

2,5-ジクロロベンゾニトリルのカップリング反応による重合

磯 智昭* 田中 進**

1. 緒 言

導電性高分子の合成方法は、化学的重合法と電解重合法に大別できる。化学的重合法としては、グリニャール反応を用いた合成法がよく知られている。このほか、重合に利用できると考えられる反応に、ニッケル(0)錯体を触媒とする塩化アリールのカップリング反応がある¹⁾。

前年度までに2,5-ジクロロベンゾニトリルの電解還元重合について研究を行ったが²⁾、得られた生成物の一部にはC=O結合が存在しており、純粋な重合体は得られていない。本研究では、2,5-ジクロロベンゾニトリルのカップリング反応によるポリ(ベンゾニトリル-2,5-ジイル)の合成を試みた。また、得られた生成物の物性を調べた。

2. 実 験

2.1 カップリング反応¹⁾

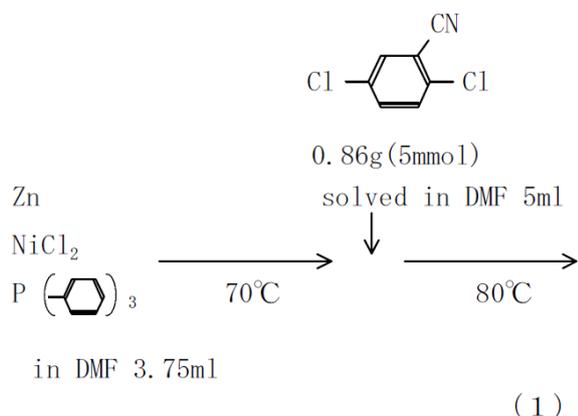
(1) 試 薬

原料モノマーの2,5-ジクロロベンゾニトリル、触媒生成用の亜鉛と塩化ニッケル(無水和物)とトリフェニルホスフィン(TPP)は市販品のまま用いた。

溶媒には、減圧蒸留したN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いた。(沸点は66.5°C/40mmHg)

(2) 反 応

- ① 亜鉛、塩化ニッケル、トリフェニルホスフィンを所定量反応器に入れた後、系内をArで置換する。
- ② 反応器内にDMF 3.75mlをシリンジで注入する。
- ③ 反応液をかくはんしながら、70°Cに設定する。
- ④ モノマー 0.86g(5mmol)をDMF 5mlに溶かし、溶液をArパージする。
- ⑤ モノマー溶液の全量を、反応器内にシリンジで注入する。
- ⑥ 反応器内を80°Cに設定して、かくはんする。



(3) 生成物の処理

- ① 反応終了後、反応液をフラスコに移し300mlのジエチルエーテルを加える。
- ② 別した沈殿を300mlのジエチルエーテルで洗浄する。
- ③ 残った固体を1N HCl 50mlで、亜鉛がなくなるまで洗浄する。
- ④ 残った固体を中性になるまで水で洗浄、次にメタノールで洗浄する。
- ⑤ 50°Cで真空乾燥する。

2.2 生成物のIRスペクトルの測定

得られた生成物は粉末であったので、KBr法によりIRスペクトルを測定した。

測定機種はPERKIN-ELMER 1720-Xである。

2.3 生成物のサイクリックボルタモグラム(CV)の測定

(1) 試 薬

支持電解質にはテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート Bu₄N⁺BF₄⁻を市販品のまま用いた。電解液の濃度は0.1mol·dm⁻³とした。

溶媒にはTHF、アセトニトリル、または炭酸プロピレン(PC)のいずれかを用いた。THFとアセトニトリルは水素化カルシウムを用いて蒸留し、PCは減圧蒸留した。

(2) 方 法

得られた生成物1mgをDMF 1mlに溶かし、この溶液0.01mlを白金電極上にキャストする。電極上の生成物重量は0.01mgである。この電極を測定に用いた。

測定の前にArパージし、測定中もArを通した。

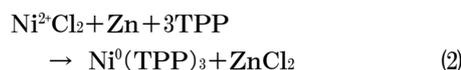
特定機種は北斗電工 HA-501、HB-104である。

3. 結果と考察

3.1 カップリング反応

実験条件と結果を表1に示す。

亜鉛、塩化ニッケル、トリフェニルホスフィン(TPP)をDMF中で攪拌しながら50°Cに保持すると、1~2分で液が赤色を帯びた。これは下式(2)の反応によるニッケル(0)錯体の生成を示すものである。



さらに加熱し70°Cになったところで、モノマー溶液をシリンジを使って注入すると、液の赤色は消え緑色を帯びた。さらに加熱を続け、80°Cで約18時間保持した。

表1 実験条件と結果

No	モノマー(g)	亜鉛(g)	塩化ニッケル(g)	トリフェニルホスフィン(g)	生成物重量(g)	収率(%)	生成物の融点(°C)
①	0.86 (5mmol)	0.5 (7.65mmol)	0.0325 (0.25mmol)	0.5 (1.9mmol)	0.2179	43.1	386~393
②	0.86 (5mmol)	1 (15.3mmol)	0.065 (0.5mmol)	1 (3.8mmol)	0.267	52.9	378~384
③	0.86 (5mmol)	0.25 (3.83mmol)	0.0163 (0.125mmol)	0.25 (0.95mmol)	0.0152	3	361~372

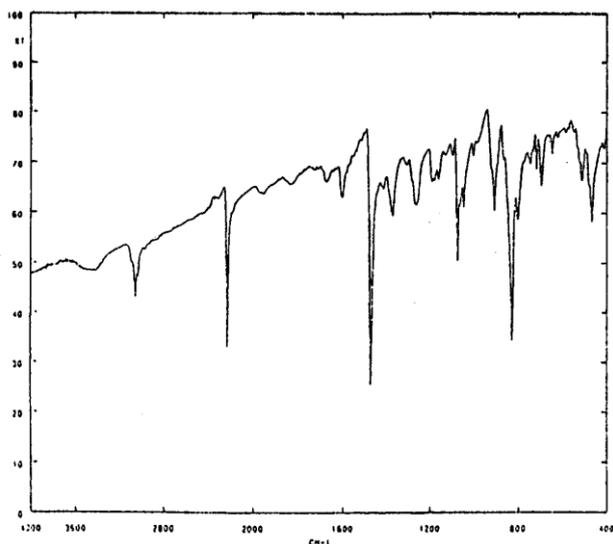


図1 実験①の生成物のIRスペクトル

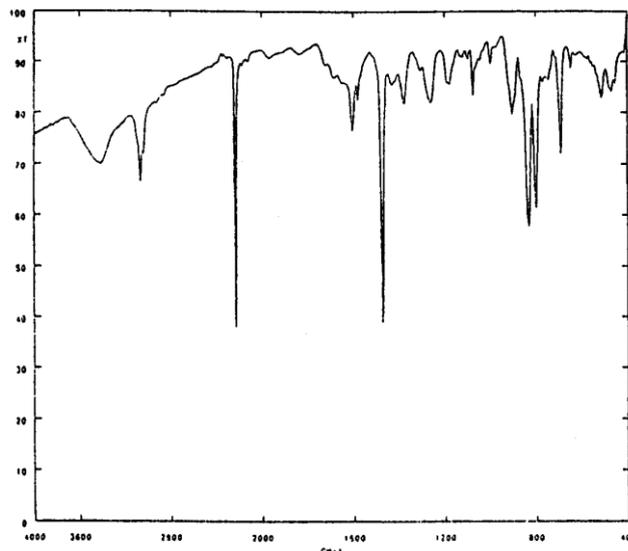


図2 実験②の生成物のIRスペクトル

反応終了後、反応物をエーテルで洗浄し塩酸で処理したところ、淡黄色の沈殿が得られた。これを洗浄し、乾燥させて重量、融点を測定した（結果を表1に示す）。各実験条件下で得られた生成物の融点は大体同じような値だったが、反応収率は試薬の添加量によりかなり異なることが確認された。

実験条件①の生成物のIRスペクトルを図1に示す。695, 1076 cm^{-1} のバンドはC-Cl、827, 907 cm^{-1} のバンドはベンゼン1,2,4-置換体、1471 cm^{-1} のバンドはベンゼン核、2228 cm^{-1} のバンドは-C≡N、3060 cm^{-1} のバンドはベンゼンのC-Hにそれぞれ帰属される。よってこの生成物はポリ（ベンゾニトリル-2,5-ジイル）であり、電解重合のポリマー₂に見られたC=O結合に帰属されるバンドはない。実験条件②の生成物のIRスペクトル（図2）は図1とほぼ一致し、①と同様に目的としたポリマーが生成したことが確認された。なお比較のため、モノマーのIRスペクトルを図3に示す。

生成物の溶解度を調べたところ、約140°Cまで加熱すると、生成物1mgはDMF 1mlまたはDMSO 1mlに溶解することが確認された。

次に、実験条件①と②で得られたポリマーの元素分析の結果を表2に示す。これより実験条件①のポリマーのC, H, N, Clの比を求めると、C:H:N:Cl ≒ 35:15:5:2となり、重合度の平均が5程度のものであることがわかる（図4-1）。一方、実験条件②のポリマーでは、

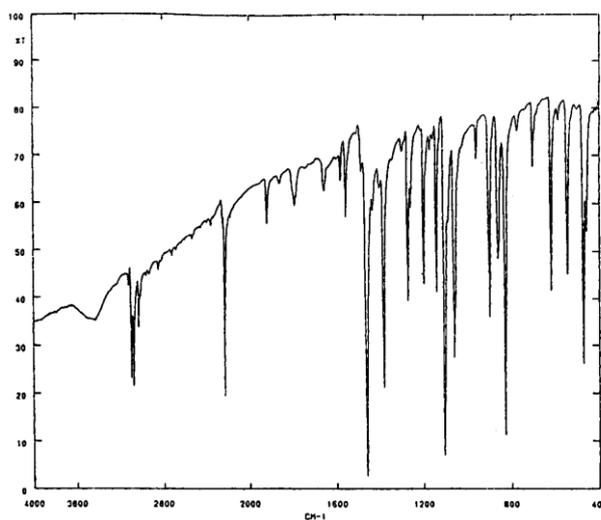


図3 モノマー（2,5-ジクロロベンゾニトリル）のIRスペクトル

C:H:N:Cl ≒ 93:45:12:2となり、重合度の平均が12程度のものであることがわかる（図4-2）。よって試薬の添加量は、生成ポリマーの重合度にも影響すると考えられる。

表2 ポリマーの元素分析結果

No	C	H	N	Cl
①	72.02	2.67	11.74	12.56
②	78.43	3.19	12.03	5.09

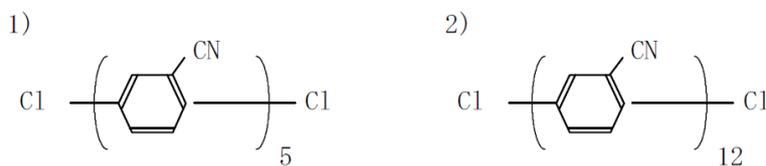


図4 ポリマーの構造式

3.2 生成物のCV

図5 にPCを溶媒に用いたときのCVを示す。還元側には約-1.7V vs Ag wire、酸化側には約 -1.4V vs Ag wire にピークが見られた。還元電位 (-1.7V vs Ag wire) 以下ではポリマーは黒色で、酸化電位 (-1.4V vs Ag wire) 以上では淡黄色であった。なお正側のCVも測定したが、ピークは見られず色の変化もなかった。図6 にアセトニトリルを溶媒に用いたときのCV (還元電位は約 -1.9V vs Ag wire、酸化電位は約 -1.7V vs Ag wire)、図7 にTHFを溶媒に用いたときの(補正した) CV (還元電位は約-1.5V vs wire、酸化電位は約 -1.1V vs Ag wire)を示す。アセトニトリルの場合、ポリマーは還元電位以下では黒色、酸化電位以上ではもとの淡黄色であったが、THFの場合は色の変化は確認できなかった。

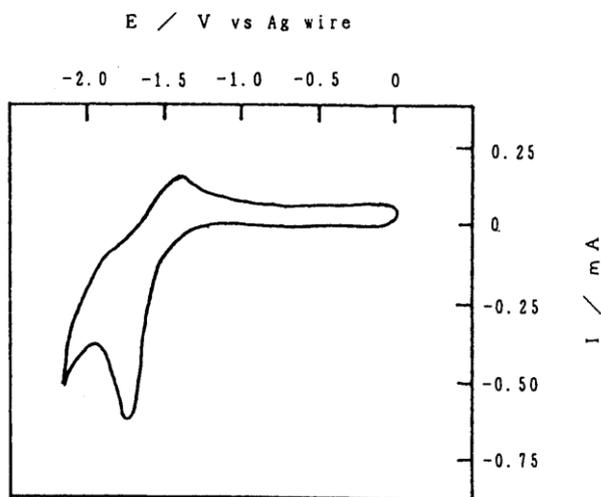


図5 ポリ(ベンゾニトリル-2, 5-ジイル)のCV (溶媒: PC)

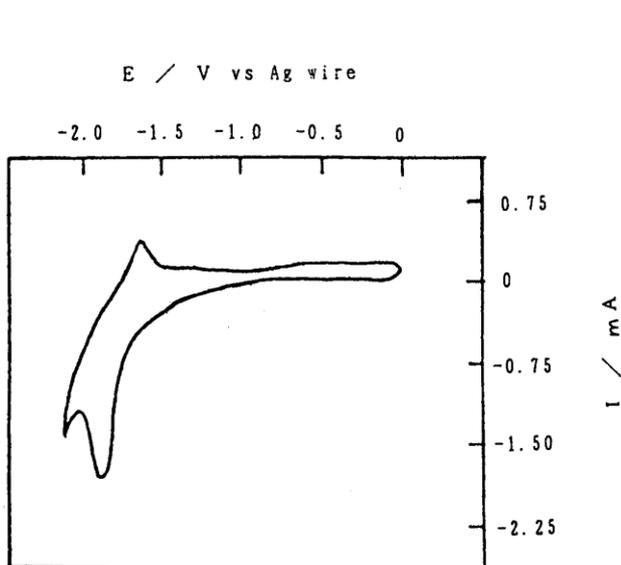


図6 ポリ(ベンゾニトリル-2, 5-ジイル)のCV (溶媒: アセトニトリル)

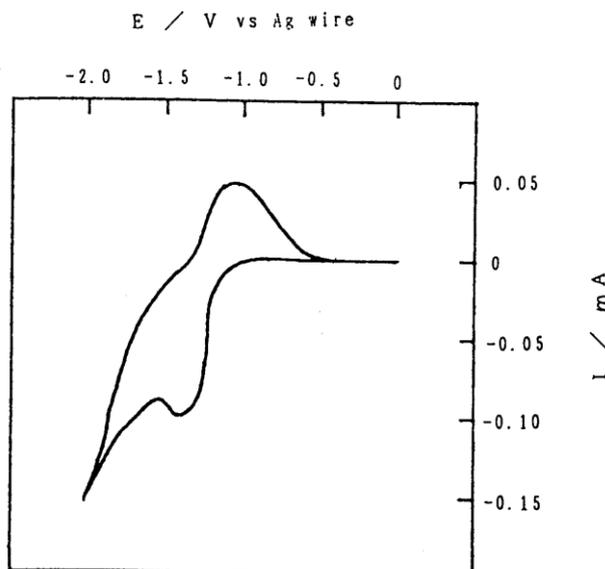
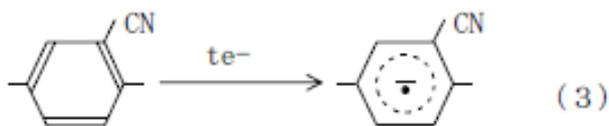


図7 ポリ(ベンゾニトリル-2, 5-ジイル)のCV (溶媒: THF)

正電位領域で変化が起こらず、還元電位以下の負電位領域で色が変化したことは、ポリマーの電子状態が変化してn型半導体化したことを示している。(式(3)参照)

これは既存の導電性高分子(ポリチオフェンなど)の多くがp型半導体化するのと対照的である。



次に、ポリ(ベンズニトリル-2,5-ジイル)がn型半導体化する場合、構成単位の何パーセントが変化するか(ドーブ率)をCVから計算した。結果、PC溶媒では18.3%、アセトニトリル溶媒では34.2%、THF溶媒では4.6%であった。以前筆者らが行った電解還元重合によるポリマーは、ドーブ率はTHF溶媒の場合約4%であり²⁾が、今回のカップリング反応によるポリマーもほぼ同じ値となった。ドーブ率

は、使用する溶媒に大きく影響されることがわかった。

4. まとめ

ニッケル(0)溶媒を用いた2,5-ジクロロベンズニトリルのカップリング反応により、ポリ(ベンズニトリル-2,5-ジイル)が得られた。このポリマーは淡黄色の粉末で、加熱によりDMFやDMSOに溶解した。またドーピングによりn型半導体になり、ドーブされた状態では黒色であった。その酸化-還元電位は溶媒により少し異なるが、還元電位が-1.9~-1.5V vs Ag wire,酸化電位が-1.7~-1.1V vs Ag wireであった。なおドーブ率は、最高で34%に達することがわかった。

5. 参考文献

- 1) I.Colon,D.R.Kelsey, J.Org.Chem.1986,51,2627
- 2) S.Tanaka,T.Iso, J.Chem.Soc.,Chem.Commun.1994,1071