

新規レドックス活性ポリフェニレン誘導体の合成

(慶大理工) 西海 豊彦・樋口 昌芳・山元 公寿

Synthesis of Novel Redox-active Polyphenylene Derivatives

Toyohiko Nishiumi, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto

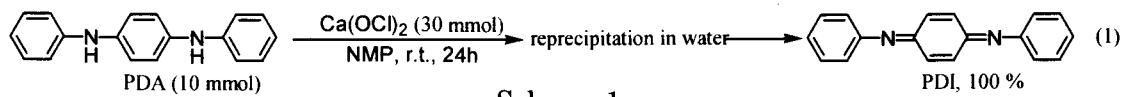
Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

1. 緒言

高いエネルギー密度を有した軽量で高速応答可能な二次電池は、小型情報端末の電源としてよりいっそう重要になっている。プロトンと電子を同時に貯蔵できる高分子は、高速応答性のプロトン電池の電極材料として理想的である。しかし、従来のポリマーではレドックス電位が低く空気中での安定性や耐熱性に問題があった。本研究ではマイケル求核反応が *N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジイミン(PDI)に生起し、チオール類等求核剤が付加することに着目し(2)、*N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン(PDA)新規耐熱性レドックス活性ポリパラフェニレンサルファイトを合成した。また、従来のクロスカップリングにより、PDA を導入したレドックス活性ポリパラフェニレンを合成した。これらのポリマーは、酸性水溶液中で安定した一段のレドックスを示した。

2. 実験方法、結果

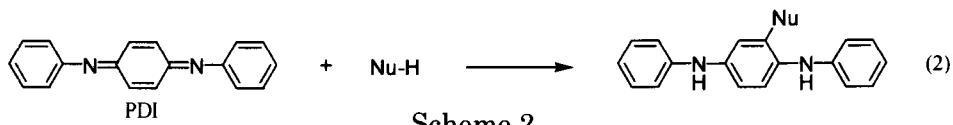
2.1 PDI の合成



Scheme 1

2.2 マイケル求核型モデル反応とモデル物質

PDI は 2 位にマイケル型求核反応を受け求核剤が付加する(Scheme 2)。



Scheme 2

2.2.1 求核剤の検討

PDI への求核反応(2)の速度は、イミンの遷移吸収スペクトル(460nm)の減少を UV-vis スペクトル測定により決定した。求核剤大過剰条件では(2)は擬一次反応とみることができ、時間 対 $-\log[\text{PDI}]/[\text{PDI}_0]$ は直線関係となつた。定量的な求核反応の進行を確認した(Fig. 1)。フェノール、アミンでは、反応の進行が確認されず、チオフェノールにおいて速やかに反応が進行することを確認した(Table 1)。

2.2.2 溶媒効果

PDI とチオフェノールとの反応の溶媒効果を確認した(Fig. 2)。結果は溶媒の双極子

モーメントとの相関が見られ、極性の大きいDMFや、NMP、では、反応速度は遅く、極性の小さなジクロロメタンがマイケル型求核付加反応の最適条件となった(Table 2)。

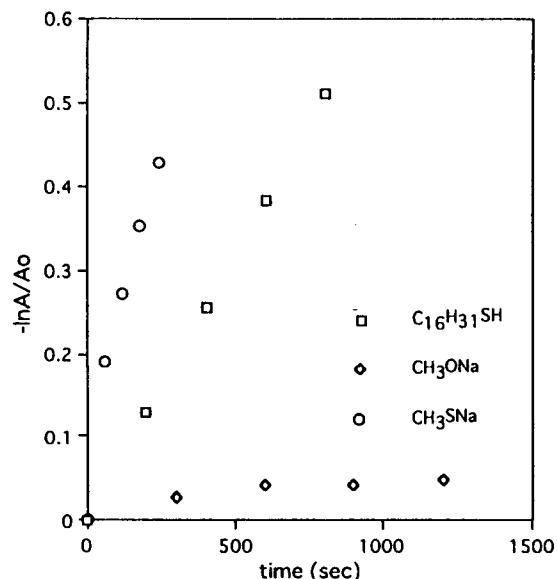


Fig. 1 付加反応における求核剤の反応性

Nu-H	k (sec ⁻¹ × 10 ⁻⁴)
thiophenol	262
hexadecyl mercaptan	2.82
aniline	—
phenol	—
methyl mercaptan	a)
sodium methoxide	50.4

a)十分速く、測定不可能

Table 1 PDI と求核剤の反応速度

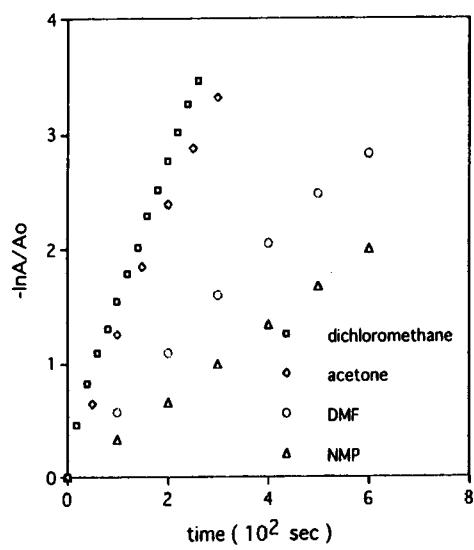
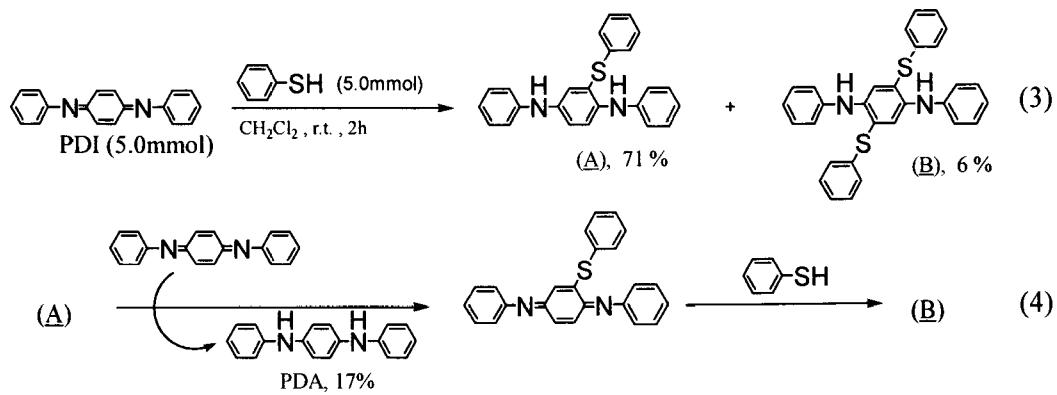


Fig. 2 求核反応における溶媒効果

solvent	k^{-1} (sec ⁻¹ × 10 ⁻³)	双極子モーメント (D)
dichloromethane	12.7	1.14
acetone	11.3	2.69
DMF	4.75	3.86
NMP	3.36	4.09

Table 2 求核剤の反応速度と溶媒効果

2.3 マイケル求核型モデル反応とモデル物質の合成



Scheme 3

PDI とチオフェノール当量を室温で攪拌すると反応は進行し片置換体(A)、両置換体(B)、およびPDAがそれぞれ単離収率で 71%, 6%, 17% 得られた。

2.4 NOESY 測定による置換位置の確認

チオフェノール 2 置換体のモデル物質(B)はチオフェノールの置換位置、2,3 位, 2,5 位, 2,6 位の 3 種類の異性体が存在し得る。単離された(B)は、NOESY スペクトル測定によりチオフェノールのプロトンと PDA のプロトンとの間に NOE が観測された (Fig. 4)。求核付加位置は主に 2, 5 位で起こると考えられる。

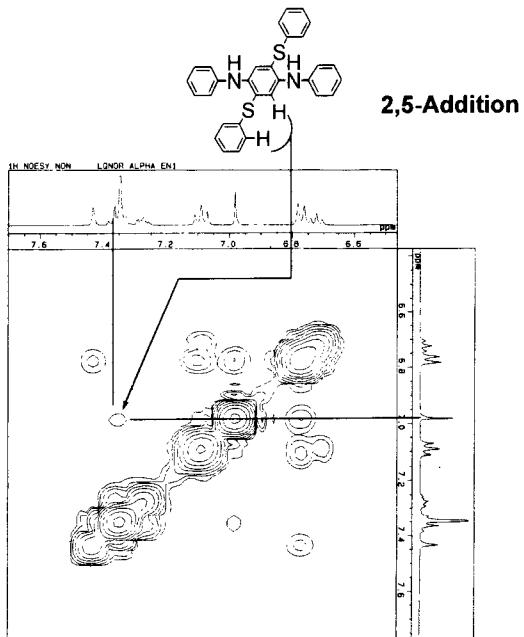
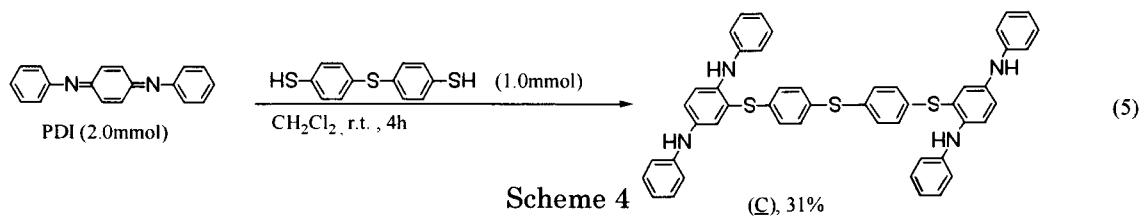


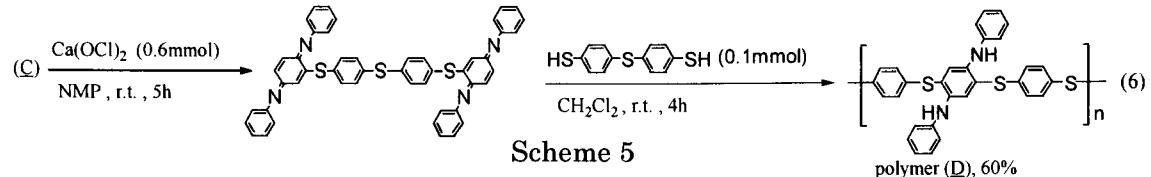
Fig. 4 2置換体(B)の¹H NOESYスペクトル(DMSO, 400MHz)

2.5 モノマーの合成



(C)は、カラムにより単離生成し収率31%で得た。

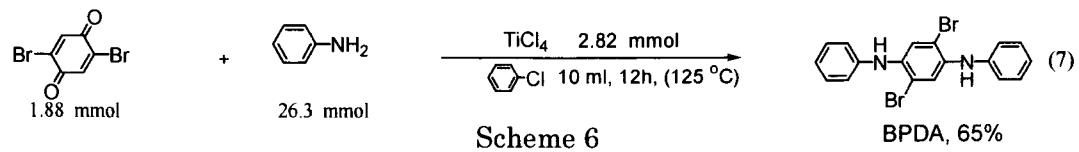
2.6 ポリマーの合成



Polymer(D)は、メタノールにより再沈処理し、収率60%で得た。

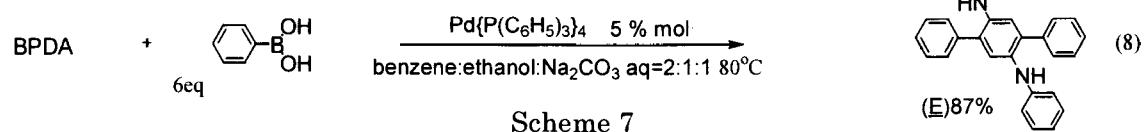
2.7 カップリング反応によるモデル物質およびポリマーの合成

2.7.1 ジブロモ PDA の合成



ジブロモ PDA はカラムクロマトグラフにより収率 65%で得た。

2.7.2 モデル物質の合成



鈴木カップリングを用いてフェニルを導入しモデル物質(E)を単離収率(87%)で得た。

2.7.3 ポリマーの合成

ポリマー(F)(G)(H)はホモカップリングまたは鈴木カップリングにより合成し、再沈処理によりそれぞれ91%, 85%, 97%で得た。

2.8 CV測定による電気化学特性

生成ポリマー(D), (G), (H)について炭素電極上にキャストして、膜のサイクリックボルタシメトリー測定を行った。それぞれのポリマーは硫酸酸性下可逆な一段のレドックスを示した。これらのポリマーのレドックス電位はpHに依存し(Fig. 5) ネルンストプロットの傾きは、0.059 V/pHと一致した。これはネルンストの式を展開していくことにより理論式と合致していることから、レドックス反応に関与する電子とプロトンが2電子2プロトンであると考えられる(Fig. 6)。

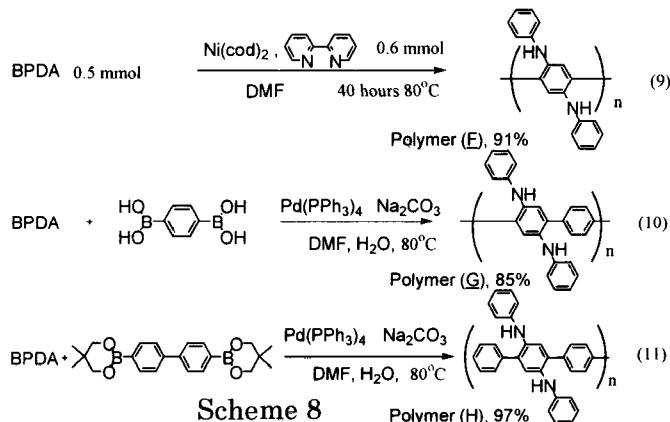
2.9 各ポリマーの分子量と特性

各ポリマーの酸性水溶液中での膜のレドックス電位をTable 3にまとめた。主鎖構造の違いにより、レドックス

電位が変化しており、フェニレンジアミン骨核のレドックス挙動が主鎖の電子状態に大きく影響を受けているといえる。

3. 結論

PDA骨核を有するポリフェニレンサルファイトおよび、ポリパラフェニレンを合成した。これらはプロトンを伴った安定なレドックスを示した。



Scheme 8

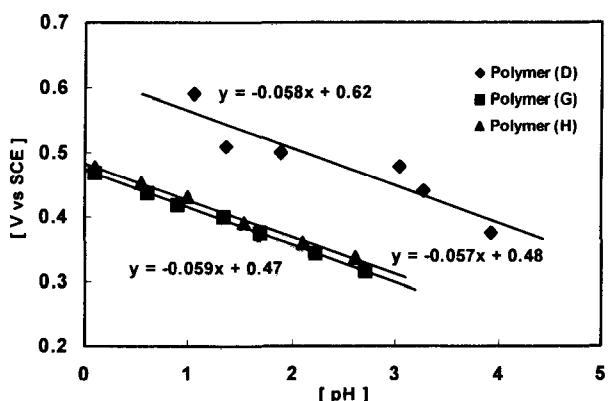


Fig. 5 各ポリマーのネルンストプロット

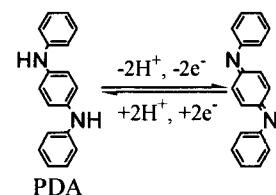


Fig. 6 レドックス機構

Obtained Polymers	Yield (%)	M_w (THF Soluble part)	E_0 in H_2SO_4 aq	λ_{max} [nm] /THF
(D)	60	2500	0.51V (pH 1.4)	301 (CH2Cl2)
(F)	91	830	0.39V (pH 1.6)	296 (CH2Cl2)
(G)	85	2600	0.40V (pH 1.6)	294
(H)	97	6300	0.42V (pH 1.6)	302
(E)	87	-	0.40V (pH 1.6)	249, 304
PDA	-	-	0.38V (pH 1.6)	

Table 3 各ポリマーの特性