

พอลิ(3,4-ไดแอลคอกซีโทโอฟิน) ที่เชื่อมต่อโดยคลิกพอลิเมอโรเซชัน



นางสาวอภิรดี พูลประภาภรณ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5372540023

LINKED POLY(3,4-DIALKOXYTHIOPHENE) VIA CLICK POLYMERIZATION

Miss Apirujee Pullprapapom



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer
Science

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2013


Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title LINKED POLY(3,4-DIALKOXYTHIOPHENE) VIA CLICK
POLYMERIZATION
By Miss Apirujee Pullprapaporn
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.)

..... Examiner
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... External Examiner
(Assistant Professor Rataporn Thonggoom, Ph.D.)

1851832287



อภิรุจี พูลประภาภรณ์ : พอลิ(3,4-ไดแอลคอกซีไทโอฟิน) ที่เชื่อมต่อกันโดยคลิกพอลิเมอไรเซชัน. (LINKED POLY(3,4-DIALKOXYTHIOPHENE) VIA CLICK POLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์, 97 หน้า.

พอลิเมอไรเซชันสายคู่ชนิดใหม่ที่ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของไทโรอะโซลและไทโอฟิน เป็นการออกแบบเพื่อปรับปรุงความเป็นระนาบของพอลิไทโอฟิน พอลิเมอไรเซชันนี้สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบคลิก ระหว่างไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอลกอฮอล์ โดยมีคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาออกซิเดชันพอลิเมอไรเซชันของหน่วยไทโอฟิน สารตั้งต้นทั้งสองชนิดคือไดเอทิล 3,4-บิส(2-โพรพิลออกซี)ไทโอฟิน-2,5-ไดคาร์บอกซีเลต (4) และ 1,5-ไดอะซิโดเพนเทน (10) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์สองครั้งได้ในปริมาณ 76% และ 83% ตามลำดับ พอลิเมอไรเซชันที่ 1 ได้จากการทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบคลิกของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดในปริมาณระหว่าง 32% พอลิเมอไรเซชันที่ 2 สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเมอไรเซชันที่ 1 ในปริมาณ 69% ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของพอลิเมอไรเซชันนี้ได้เป็นพอลิเมอไรเซชันที่ 3 ในปริมาณ 45% ปฏิกิริยาออกซิเดชันพอลิเมอไรเซชันของหน่วยไทโอฟินของพอลิเมอไรเซชันที่ 3 ให้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอไรเซชันสายคู่ชนิดใหม่ที่ต้องการในปริมาณ 72% และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างและศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอไรเซชันด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์, เอพที-ไออาร์, ยูวี-วิซิเบิล และทีจีเอ



สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอไรเซชัน ลายมือชื่อนิสิต อภิรุจี พูลประภาภรณ์

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5372540023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: CLICK CHEMISTRY / CLICK POLYMERIZATION / OXIDATIVE
POLYMERIZATION / POLYTHIOPHENE / TRIAZOLE / THIOPHENE

APIRUJEE PULLPRAPAPORN: LINKED POLY(3,4-DIALKOXYTHIOPHENE) VIA
CLICK POLYMERIZATION. ADVISOR: ASST. PROF. YONGSAK SRITANA-ANANT,
Ph.D., 97 pp.

New double strand polymer carrying both triazole and thiophene units was designed to improve co-planarity of polythiophene. It was prepared by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) click polymerization and oxidative polymerization of thiophene units. The two precursors, diethyl 3,4-bis(2-propynyloxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (4) and 1,5-diazidopentane (10), were synthesized through their corresponding double nucleophilic substitutions in 76% and 83% yields, respectively. Polymer P1 was obtained from CuAAC click polymerization between these two precursors in 32% yield. Polymer P2 could be prepared from hydrolysis of polymer P1 in 69% yield. Decarboxylation of this polymer obtained polymer P3 in 45% yield. Oxidative polymerization of the thiophene units of polymer P3 obtained the targeted double strand polymer P4 in 72% yield. Characterizations and thermal studies of the polymer were performed by NMR, FT-IR, UV-Vis and TGA techniques.



Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Apirotee Pullprapaporn

Advisor's Signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

My utmost gratitude goes to my thesis advisor, Assist. Prof. Yongsak Sritananant, for his expertise, kindness, support, and most of all, for his patience during the course of research including completing this thesis.

I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Prof. Pattarapan Prasassarakich, Assist. Prof. Varawut Tangpasuthadol and Assist. Prof. Rattaporn Thonggoom for their valuable comments and suggestions.

I would like to thank Scientific and Technological Research Equipment Centre for TGA analysis

I gratefully acknowledge the members of the research groups on the fourteenth floor, Mahamakut building for their companionship and friendship.

Finally, I would like to take this opportunity to express my sincere appreciation and thanks to my parents and Chulalongkorn University.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF SCHEMES	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 A Brief History of click chemistry.....	1
1.2 Click Chemistry Reaction Types.....	2
1.2.1 Nucleophilic Opening of Spring-Loaded Rings.....	2
1.2.2 Protecting Group Reaction.....	4
1.2.3 Cycloaddition reaction.....	4
1.2.3.1 Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC).....	6
1.3 Click Chemistry in Polymer and Materials Science.....	9
1.3.1 Polymerization via CuAAC.....	10
1.4 Advantages of Click Chemistry.....	12
1.5 Applications of Click Chemistry	12
1.6 Conductive Polymers.....	13
1.7 Band Theory.....	15
1.8 Effective conjugation length (ECL).....	15
1.9 Polythiophene	17
1.10 Synthesis of polythiophene.....	17
1.10.1 Electrochemical polymerization.....	17
1.10.2 Oxidative coupling polymerization	18
1.10.3 Other polymerization.....	20



978-1-851-83228-7

	Page
1.11 Literature reviews	21
1.12 Objectives.....	27
CHAPTER II EXPERIMENTS.....	28
2.1 Chemicals	28
2.2 Instruments and equipments.....	29
2.3 Monomer synthesis	30
2.3.2 Ethyl chloroacetate (1).....	31
2.3.3 Diethyl thiodiglycolate (2).....	31
2.3.4 Diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (3).....	32
2.3.5 Diethyl 3,4-bis(2-propynyloxy) thiophene-2,5-dicarboxylate (4)	32
2.3.6 Synthesis of diethyl-3,4-bis(2-propynyloxy)thiophene-2,5-dicarboxylic acid (5).....	33
2.3.7 Diethyl 3,4-bis(2-hydroxyethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6).....	34
2.3.8 Synthesis of 2,3-diazidoquinoxaline (7).....	35
2.3.9 Synthesis of 1,5-diazidopentane (8).....	35
2.4 CuAAC click reaction of diazide	36
2.4.1 Click reaction synthesis of 1,5-bis(4-phenyl-1,2,3-triazolyl)pentane (9)	36
2.5 Polymer synthesis.....	37
2.5.1 Click polymerization to polymer P1	37
2.5.2 Click polymerization to Polymer P2	38
2.5.3 Hydrolysis of polymer P1 to polymer P2	38
2.5.4 Decarboxylation of polymer P2 to polymer P3	39
2.5.5 Oxidative coupling polymerization of polymer P3 to double strand polymer P4.....	39
CHAPTER III RESULTS AND DISSCUSION.....	40
3.1 Monomer Synthesis.....	40
3.1.1 Synthesis of diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (3).....	41
3.1.2 Alkyne monomers synthesis.....	43



	Page
3.1.2.1 Synthesis of diethyl 3,4-bis(2-propynyloxy) thiophene-2,5-dicarboxylate (4).....	44
3.1.2.2 Synthesis of diethyl-3,4-bis(2-propynyloxy)thiophene-2,5-dicarboxylic acid (5)	45
3.1.2.3 Synthesis of 3,4-bis(2-propynyloxy)thiophene (5a).....	47
3.1.3 Azide monomers synthesis	47
3.1.3.1 Synthesis of diethyl 3,4-bis(2-hydroxyethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6)	48
3.1.3.2 Synthesis of diethyl 3,4-bis(2-(tosyloxy)ethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6a).....	49
3.1.3.3 Synthesis of diethyl 3,4-bis(2-bromoethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6c).....	50
3.1.3.4 Synthesis of 2,3-diazidoquinoxaline (7).....	51
3.1.3.5 Synthesis of 1,5-diazidopentane (8).....	52
3.2 CuAAC click reaction of diazide	53
3.2.1 Synthesis of 1,5-bis(4-phenyl-1,2,3-triazolyl)pentane (9).....	53
3.3 Polymer synthesis via click polymerization and oxidative polymerization	54
3.3.1 Synthesis of polymer P1 via click polymerization	56
3.3.2 Synthesis of polymer P2 via click polymerization	57
3.3.3 Synthesis of polymer P2 via hydrolysis of polymer P1	58
3.3.4 Synthesis of polymer P3 via decarboxylation of polymer P2	60
3.3.5 Synthesis of double strand polymer via oxidative polymerization P4.....	61
CHAPTER IV CONCLUSION	65
REFERENCES	69
APPENDICES.....	74
APPENDIX A	75
VITA.....	97



LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Structures of alkyne and azide monomers	40
3.2 Conditions for synthesis of compound 4	45
3.3 Conditions for synthesis of compound 5	46
3.4 Conditions for synthesis of compound 6	49
3.5 Conditions for synthesis of compound 8	52
3.6 Conditions for synthesis of polymer P1	56



LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1	1
1.2	2
1.3	3
1.4	3
1.5	4
1.6	5
1.7	6
1.8	7
1.9	8
1.10	10
1.11 a)	10
1.12 b)	11
1.13 c)	11
1.14 d)	11
1.15	16
1.16	16
1.17	19
1.18	21
1.19	22
1.20	23
1.21	24
1.22	25



1.23 The preparation of a conducting polythiophene polymer covalently bonded onto thiophene-terminated boron doped diamond surface.	26
2.1 The structure of monomers in this research	30
2.2 The structures of all targeted polymers	37
3.1 Synthesis of compound 3	41
3.2 Mechanism of Hinsberg reaction	42
3.3 The synthesis of compound 4 , 5 and 5a Reagents and conditions: i) propargyl bromide, K ₂ CO ₃ , DMAP, CH ₃ CN:DMF, 80 °C, 4 h; ii) NaOH, EtOH, 80 °C, 4 h; iii) Cu ₂ O, quinoline, 150 °C, 5 h.	44
3.4 Synthesis of compound 6b	48
3.5 Solid UV-vis spectra of polymer P3 and double strand polymer P4	62
3.6 DTG thermogram of double strand polymer P4	63



LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
3.1 Synthesis route of diethyl 3,4-bis(2-(tosyloxy)ethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6a)	50
3.2 Synthesis of diethyl 3,4-bis(2-bromoethoxy)thiophene-2,5-dicarboxylate (6c)	51
3.3 Synthesis of 2,3-diazidoquinoxaline (7)	51
3.4 Synthesis of 1,5-bis(4-phenyl-1,2,3-triazolyl)pentane (9)	53
3.5 Synthetic routes to double strand polymer P4	55
3.6 Synthesis of polymer P2 via click polymerization	58
3.7 Synthesis of polymer P2l	59
3.8 Synthesis of polymer P3	60
3.9 Synthesis of double strand polymer P4	61
4.1 The synthesis route of compound 4, 5 and 5a Reagents and conditions: i) propargyl bromide, K ₂ CO ₃ , DMAP, CH ₃ CN:DMF, 80 °C, 4 h; ii) NaOH, EtOH, 80 °C, 4 h; iii) Cu ₂ O, quinoline, 150 °C, 5 h.	65
4.2 Synthesis of 2,3-diazidoquinoxaline (7)	66
4.3 Synthesis of 1,5-diazidopentane (8)	66
4.4 The synthesis route of double strand polymer P4	67



LIST OF ABBREVIATIONS

BEDOT	: 5-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine
^{13}C NMR	: carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
^1H NMR	: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
cm^{-1}	: unit of wavenumber (IR)
CuAAC	: copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition
CB	: conduction band
d	: doublet (NMR), day
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
DMF	: N,N-dimethylformamide
$\text{DMSO-}d_6$: hexadeuterated dimethyl sulfoxide
equiv	: equivalent
EtOAc	: ethyl acetate
EtOH	: ethanol
g	: gram
h	: hour
HCl	: hydrochloric acid
Hz	: hertz
HOMO	: highest occupied molecular orbital
IR	: infrared spectroscopy
J	: coupling constant
LUMO	: lowest unoccupied molecular orbital
m	: multiplet (NMR)
MeOH	: methanol
min	: minute
mg	: milligram
mL	: milliliter
mmol	: millimole



1851832287

mM	: millimolar
m.p.	: melting point
m/z	: mass per charge ratio
M	: molar
MS	: mass spectrometry
M_w	: weight average molecular weight
M_n	: number average molecular weight
NaOH	: sodium hydroxide
nm	: nanometer
°C	: degree Celsius
PATAs	: poly(aroylacetylene)s
ppm	: parts per million (unit of chemical shift)
PEDOT	: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
ProDOT	: 3,4-propylenedioxythiophene
PT	: polythiophene
PTAs	: polytriazoles
PTSA	: p-toluenesulfonic acid
q	: quartet (NMR)
RT, rt	: room temperature
RAFT	: reversible addition-fragmentation transfer
s	: singlet (NMR)
st	: stretching vibration (IR)
S_N2	: nucleophilic substitution
SSP	: solid-state polymerization
S/cm	: siemens per centimeter
t	: triplet (NMR)
TLC	: thin layer chromatography
t-BuOH	: <i>tert</i> -butyl alcohol



T_d	: thermal decomposition temperature
UV-Vis	: ultra-violet and visible spectroscopy
V	: volume (mL)
VB	: valence band
δ	: chemical shift
λ_{\max}	: maximum wavelength

