

การสังเคราะห์และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์
ของพอลิไทโอฟีนที่มีหมู่ไทโอนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์



นางสาวกฤติยาภรณ์ เทพวีระ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN : 974-17-5481-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE
CONTAINING THIENYL S,S-DIOXIDE UNITS



Miss Krittiyapon Tepveera

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN : 974-17-5481-7

Thesis Title Synthesis and Electronic Properties of Polythiophene Containing
 Thienyl *S,S*-dioxide Units

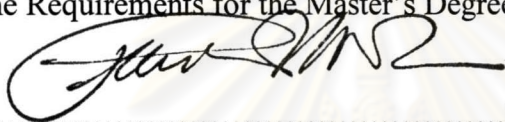
By Miss Krittiyapon Tepveera

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.

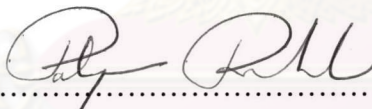
Thesis Coadvisor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.


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

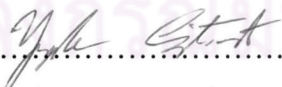

.....Dean of the Faculty of Science

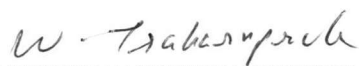
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)


Thesis committee


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


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.)


.....Thesis Coadvisor
(Yongsak Sritana-anant, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)


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

กฤติยาภรณ์ เทพวิระ: การสังเคราะห์และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของพอลิไทโอฟีนที่มีหมู่ไทอีนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์ (SYNTHESIS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE CONTAINING THIENYL S,S-DIOXIDE UNITS) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. วรวรรณ พันธุมนาวิน; อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อ.ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์; หน้า ISBN 974-17-5481-7

งานวิจัยนี้เป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีน และพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ที่มีหมู่ไทอีนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์ เป็นส่วนประกอบโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยเฟอร์ริกคลอไรด์แล้วตามด้วยออกซิเดชัน ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ชนิดของตัวออกซิไดซ์ เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และตัวทำละลาย แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค ทางสเปกโทรสโคปีต่างๆ และ สมบัติการนำไฟฟ้าโดยวิธีโพ-พอยท์ โพรบ จากการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิไทโอฟีน พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) และ ทำการออกซิไดซ์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิลที่ความยาวคลื่นที่สูงกว่าเดิม มีการศึกษาวิธีการคำนวณแบบใหม่ (เอซี-อินเด็กซ์) เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดออกซิเดชัน ในพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ผลิตภัณฑ์จากการออกซิไดซ์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/ไตรฟลูออโรอะซิติกแอซิด สามารถนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มได้และหลังจากนำมาโค้งด้วยไอของไอโอดีนพบว่ามีการนำไฟฟ้าที่ 0.60 ซีเมนส์/เซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ที่ไม่ได้ทำการออกซิไดซ์ (0.37 ซีเมนส์/เซนติเมตร)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต กฤษณา

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา W. Hale

ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม kok

447233323: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEYWORD: CONDUCTING POLYMER/POLYTHIOPHENE/POLY(3-
 HEXYLTHIOPHENE)/THIENYL S,S-DIOXIDE

KRITTIYAPON TEPVEERA: SYNTHESIS AND ELECTRONIC
 PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE CONTAINING THIENYL S,S-
 DIOXIDE UNITS. THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR
 WORAWAN BHUNTHUMNAVIN, Ph.D. THESIS COADVISOR:
 YONGSAK SRITANA-ANANT, Ph.D. pp ISBN 974-17-5481-7

This research surveyed for suitable conditions to synthesize polythiophene and poly(3-hexylthiophene) containing thienyl S,S-dioxide groups by polymerization with ferric chloride, followed by oxidation. Experimental factors under investigation included types of oxidizing agents, reaction time, temperature and solvent. The products were analyzed by various spectroscopic methods and a four-point Probe method for their conductive properties. Polythiophene and poly(3-hexylthiophene) have been successfully prepared and oxidized to obtain the end products having higher UV-visible absorption in longer wavelength region. Changes in UV-visible spectra, that corresponded to partial oxidation of poly(3-hexylthiophene), was followed by a newly proposed 'absorption-conjugation index' (AC-index) method. The product from the oxidation of poly(3-hexylthiophene) by hydrogen peroxide/trifluoroacetic acid can be prepared into film which, after being doped by iodine-vapor showed the conductivity of 0.60 S.cm^{-1} , higher than the non-oxidized poly(3-hexylthiophene) (0.37 S.cm^{-1}).

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Krittaya

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature W. Bhunthumnavin

Academic year 2003 Co-advisor's signature Yongsak

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to my advisor, Asst. prof. Dr. Worawan Bhanthumnavin, my co-advisor, Dr. Yongsak Sritana-anant for supporting me both in science and life, encouraging me throughout the course of my study. I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich; Assoc. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Dr. Varawut Tangpasuthadol, for their comments, suggestions and time to read the thesis.

I am very grateful to Assoc. Prof. Dr. Anuvat Sirivat, Ms. Datchanee Chotpattananont, Mr. Boonchoy Sunthonworajit and Ms. Piyanoot Hiamtup, of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their suggestion and the use of equipment for measuring conductivity of polymer film.

Many thanks go to Assoc. Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. Fuangfa Un-ob and Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom for UV-Visible spectrophotometer as well as fruitful suggestions on solving the research problems.

Many thanks are given to all Organic Synthesis Research Unit members for suggestions concerning experimental techniques and their kind assistance during my thesis work.

Finally, I would like to specially thank my family members: father, mother, brother, two sisters and other family members for their love, kindness and support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF SCHEMES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER I : INTRODUCTION AND THEORY.....	1
1.1 Applications of organic conducting polymers	1
1.2 Conjugated polymer: organic semiconductors.....	5
1.3 Polymer doping	7
1.4 Effective Conjugation Length (ECL)	10
1.5 Polythiophene (PT)	13
1.5.1 Synthesis of polythiophene	13
1.5.2 Substituted polythiophene	16
1.5.3 Polythiophene with thienyl <i>S,S</i> -dioxide units	22
1.6 Objectives	26
1.7 Scope of investigation.....	26
CHAPTER II : EXPERIMENTAL SECTION.....	27
2.1 Chemicals.....	27
2.2 Instrument and apparatus.....	28
2.3 Synthesis of polythiophene (PT).....	28
2.4 Synthesis of poly(3-hexylthiophene) (P3HT).....	28
2.5 Oxidation of PT.....	29

CONTENTS (Continued)

	Page
2.5.1 One-pot method.....	29
2.5.2 Consecutive method.....	29
2.6 Oxidation of P3HT.....	31
2.7 Preparation of cast film by oxidizing P3HT with H ₂ O ₂ /TFA.....	36
2.8 Polymer doping.....	36
 CHAPTER III : RESULTS AND DISCUSSION.....	 38
3.1 Synthesis of PT and P3HT.....	38
3.2 Oxidation of PT.....	41
3.2.1 One-pot method.....	41
3.2.2 Consecutive method.....	42
3.3 Oxidation of P3HT.....	42
3.3.1 Oxidation of P3HT by <i>m</i> CPBA.....	43
3.3.2 Oxidation of P3HT by H ₂ O ₂ /TFA.....	45
3.3.3 Oxidation of P3HT by other oxidizing agents.	48
3.4 Polymer doping.....	48
3.4.1 PT doped by HClO ₄	48
3.4.2 P3HT solution doped by HClO ₄	49
3.4.3 P3HT solution doped by TFA.....	49
3.5 Absorption-Conjugation-Index (AC-index).....	51
3.5.1 AC-index of oxidation of P3HT by <i>m</i> CPBA or H ₂ O ₂ /TFA.....	52
3.5.2 P3HT solution doping.....	54
3.6 Conductivity measurement.....	55
 CHAPTER IV : CONCLUSIONS	 57

CONTENTS (Continued)

	Page
REFERENCES.....	58
APPENDIX A.....	65
APPENDIX B.....	69
APPENDIX C.....	72
APPENDIX D.....	74
VITAE.....	77



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures	Page
1.1 Conductivity of various organic compounds in comparison to inorganic materials.....	3
1.2 Calculated (frontier) energy levels of oligothiophenes with $n = 1-4$ and of polythiophene. (E_g = band gap energy).....	5
1.3 Simple band picture explaining the difference between an insulator, a semiconductor and a metal.....	6
1.4 The conductivity of conducting polymers decreases with falling temperature in contrast to that of metals.....	7
1.5 A defect in polyacetylene and steric induced structural twisting in poly(3-alkylthiophene).....	11
1.6 Twisting of polythiophene.....	11
1.7 Structures of oligothiophene 1- 4.....	12
1.8 Four possible neighboring environments for a given unit in the poly(3-substituted thiophene).....	17
1.9 The effect of microstructural irregularity is to create a sterically driven twist of the thiophene rings.....	18
3.1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT	41
3.2 UV-visible spectra of poly(3-hexylthiophene) and poly(3-hexylthiophene) being oxidized by <i>m</i> CPBA at reaction time = 0, 15, 30, 45 and 60 min.....	44
3.3 UV-visible spectra of poly(3-hexylthiophene) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFA}$ oxidized poly(3-hexylthiophene) before washed by base at $t = 0, 5, 30, 60, 90, 120$ and 150 min.....	46
3.4 UV-visible spectra of poly(3-hexylthiophene) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFA}$ oxidized poly(3-hexylthiophene) after washed by 5% NaHSO_3 at $t = 0, 30, 60, 90$ and 120 min	46

LIST OF FIGURES (Continued)

Figures	Page
3.5 UV-visible spectra of poly(3-hexylthiophene) and H ₂ O ₂ /TFA oxidized poly(3-hexylthiophene) (mole ratio P3HT:H ₂ O ₂ :TFA= 1:300:10) at t = 0, 5, 30, 60, 90, 120 and 150 min	47
3.6 UV-visible spectra of poly(3-hexylthiophene) and H ₂ O ₂ /TFA oxidized poly(3-hexylthiophene) (mole ratio P3HT:H ₂ O ₂ :TFA= 1:300:40) at t = 0, 5, 30, 60, 90, 120 and 150 min.....	47
3.7 FT-IR (KBr) spectra of PT in various doping level.....	49
3.8 UV-Vis spectra of poly(3-hexylthiophene) solution doped by HClO ₄ ..	50
3.9 UV-Vis spectra of poly(3-hexylthiophene) solution doped by TFA; mole ratio P3HT: acid = 40 : 1.....	50
3.10 UV-Vis spectra of poly(3-hexylthiophene) solution doped by TFA; mole ratio P3HT: acid = 80 : 1.....	51
3.11 AC-index (310-700) (■); and AC-index (310-900) (▲) of P3HT oxidation by mCPBA.....	52
3.12 AC-index (310-700) (■); and AC-index (310-900) (▲) of P3HT oxidation by H ₂ O ₂ /TFA.....	53
3.13 AC-index (310-900) of P3HT oxidation by mCPBA (■); and by H ₂ O ₂ /TFA (▲).....	54
3.14 AC-index (300-1100) of P3HT solution doped by HClO ₄ ; mole ratio P3HT: TFA = 240 : 1.....	54
3.15 AC-index (300-1100) of P3HT solution doped by TFA; mole ratio P3HT: TFA = 40 : 1(▲); and 80 : 1 (■).....	55
A-1 FT-IR (KBr) spectrum of polythiophene	66
A-2 FT-IR (film) spectrum of poly(3-hexylthiophene)	66
A-3 The ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) of poly(3-hexylthiophene)	67
A-4 FT-IR (KBr) spectrum of the oxidized poly(3-hexylthiophene)	68
A-5 FT-IR (film) spectrum of the oxidized poly(3-hexylthiophene)	68
B-1 Conductivity measurement by four-point probe method	70

LIST OF TABLES

Tables	Page
1.1 Typical conducting polymers	2
1.2 The changes of properties upon electrical stimulation to organic conducting polymers	3
1.3 Electronic absorption and conductivities of doped oligothiophenes	13
1.4 Electrical conductivity and electrochemical and optical absorption data on thin films of HT poly(3-alkylthiophenes).....	14
1.5 Optical and the electrical properties of poly(3-alkylthiophene)	19
1.6 Optical and the electrical properties of poly(3-substituted thiophene)..	20
1.7 Optical and the electrical properties of poly(3,4-disubstituted thiophenes)	21
1.8 Maximum wavelength absorption (λ_{\max}) of <i>S,S</i> -dioxide and of the parent oligothiophene	24
1.9 Structures, and maximum wavelength absorptions (λ_{\max}) of oligothiophenes and polythiophenes with and without thienyl <i>S,S</i> - dioxide moieties	25
2.1 The amount of 65% HClO_4 used for polythiophene doping	37
3.1 Synthesis of polythiophene	38
3.2 The assignments of the IR spectrum of polythiophene	39
3.3 The assignments for the IR spectrum of poly(3-hexylthiophene).....	40
3.4 Synthesis of poly(3-hexylthiophene)	41
3.5 Oxidation of PT by one-pot method	42
3.6 Oxidation of P3HT by mCPBA	43
3.7 Oxidation of P3HT by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFA}$	45
3.8 Conductivity of PT and derivatives of PT.....	56
D-1 AC-index (310-700) and AC-index (310-900) of P3HT oxidized by <i>mCPBA</i>	75

LIST OF TABLES (Continued)

Tables	Page
D-2 AC-index (310-700) and AC-index (310-900) of P3HT oxidized by H_2O_2 /TFA (30 equivalence of TFA).....	75
D-3 AC-index (310-900) of P3HT oxidized by H_2O_2 /TFA at 10 equivalence of TFA and 30 equivalence of TFA.....	75
D-4 AC-index (300-1100) of P3HT solution doped by $HClO_4$; mole ratio P3HT: $HClO_4$ = 240 : 1.....	76
D-5 AC-index (300-1100) of P3HT solution doped by TFA; mole ratio P3HT: TFA = 40 : 1 and 80 : 1.....	76



 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Schemes	Page
1.1 Structural and electronic changes in polythiophene upon oxidative doping.	9
1.2 Acid doping in polyaniline	10
1.3 Regioselective synthesis of poly(3-alkylthiophenes)	14
1.4 The oxidative coupling reaction of 3-alkylthiophene by FeCl ₃	15
1.5 Copolymer of thiophene <i>S,S</i> -dioxide prepared by a Pd-catalyzed reaction	24



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

A	: Absorbance
CDCl ₃	: Deuterated chloroform
°C	: Degree Celsius
g	: Gram
MeOH	: Methanol
mg	: Milligram
min	: Minute
h	: Hour
d	: Day
mL	: Milliliter
mmol	: Millimole
\overline{M}_n	: Number average molecular weight
\overline{M}_w	: Weight average molecular weight
NMR	: Nuclear magnetic resonance spectroscopy
PT	: Polythiophene
P3AT	: Poly(3-alkylthiophene)
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene)
P3OT	: Poly(3-octylthiophene)
P3DDT	: Poly(3-dodecylthiophene)
PDOT	: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
UHP	: Urea Hydrogen Peroxide
TFA	: Trifluoroacetic Acid
DMSO	: Dimethylsulfoxide
TsOH	: Toluene-4-sulfonic acid
ppm	: Parts per million
q	: Quartet (NMR)
s	: Singlet (NMR)
t	: Triplet (NMR)

LIST OF ABBREVIATIONS (Continued)

THF	: Tetrahydrofuran
TMS	: Tetramethylsilane
UV	: Ultra-violet
μL	: Microliter
μg	: Microgram
S	: Siemen
[o]	: Oxidation
HH	: Head to head
HT	: Head to tail
TT	: Tail to tail
Ac	: Acetyl
AcOH	: Acetic acid
Ph	: Phenyl



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย