

พอลิเมอร์เซชันแบบสถานะของแข็งของอนุพันธ์ 3,4-ไดออกซีไทโอฟีน



นางสาวกัณฑุทัย เมืองไทร

1779190877

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5372530823

SOLID STATE POLYMERIZATION OF 3,4-DIOXYTHIOPHENE DERIVATIVES

Miss Kantaruethai Muangsai



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

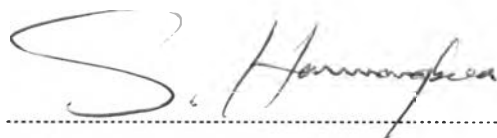
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

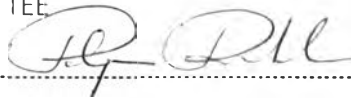
Thesis Title	SOLID STATE POLYMERIZATION OF 3,4-DIOXYTHIOPHENE DERIVATIVES
By	Miss Kantaruethai Muangsai
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.

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

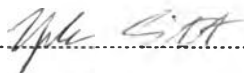


..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

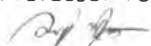
THESIS COMMITTEE



..... 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.)



กัณฑ์ชัย เมืองไทร : พอลิเมอร์เซชันแบบสถานะของแข็งของอนุพันธ์ 3,4-ไดออกซีไทโอฟีน . (SOLID STATE POLYMERIZATION OF 3,4-DIOXYTHIOPHENE DERIVATIVES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์, 99 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์อนุพันธ์ชนิดใหม่ของ 3,4-ไดแอลคอกซีไทโอฟีน ที่ปรับเปลี่ยนโครงสร้างมาจาก 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน จากการศึกษาพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์ของไดเอทิล 3,4-ไดแอลคอกซีไทโอฟีน-2,5-ไดคาร์บอกซีเลต 5 ชนิด จากสารตั้งต้นไดไฮดรอกซีได้ในปริมาณ 9.4-61.1% และมีเพียงอนุพันธ์ไวนิล-3,4-เอทิลีนที่สามารถเปลี่ยนเป็นไดคาร์บอกซิลิกแอซิดในปริมาณ 92.5% ปฏิกริยาดีคาร์บอกซีเลชันได้ไทโอฟีนมอนอเมอร์ในปริมาณ 59.5% ปฏิกริยาฮาโลจีเนชันด้วยเอ็นโบรโมซัคซินไมด์และไพริดีเนียม ไตรโบรไมด์ ได้ผลิตภัณฑ์ไดโบรโมไทโอฟีนและอนุพันธ์เตตระโบรโมไทโอฟีนในปริมาณ 96.0% และ 23.7% ตามลำดับ แล้วนำอนุพันธ์ที่ได้มาทำการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีนด้วยปฏิกริยาออกซิเดทีฟพอลิเมอร์เซชันของไทโอฟีนมอนอเมอร์และการพอลิเมอร์เซชันโดยใช้ความร้อนของไดโบรโมไทโอฟีนได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิไทโอฟีนที่มีโครงสร้างลักษณะเดียวกันในปริมาณ 72.2% และ 68.4% ตามลำดับ ในขณะที่เตตระโบรโมไทโอฟีนสามารถเกิดการพอลิเมอร์เซชันโดยใช้ความร้อนในสถานะของแข็งได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ในปริมาณ 45.4% และได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลายเหล่านี้ด้วยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิล และไออาร์ สเปกโทรสโคปี

1779190677

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต กัณฑ์ชัย เมืองไทร
 ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5372530823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: POLYTHIOPHENE / SOLID STATE POLYMERIZATION / THIOPHENE /
CONDUCTING POLYMERS

KANTARUETHAI MUANGSAI: SOLID STATE POLYMERIZATION OF 3,4-DIOXYTHIOPHENE DERIVATIVES. ADVISOR: ASST. PROF. YONGSAK SRITANA-ANANT, Ph.D., 99 pp.

New 3,4-dialkoxythiophene derivatives were synthesized based on structural modifications of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). Five derivatives of diethyl 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylate were prepared from dihydroxy precursor in 9.4-61.1% yields. Only the vinyl-3,4-ethylene derivative could be hydrolyzed to the corresponding dicarboxylic acid in 92.5% yield. Decarboxylation provided the thiophene monomer in 59.5% yield. Halogenation of thiophene monomer with N-bromosuccinimide (NBS) and pyridinium tribromide provided dibromothiophene and tetrabromothiophene derivative in 96.0% and 23.7% yields, respectively. Oxidative polymerization of thiophene monomer and thermal polymerization of dibromothiophene supposedly gave the structurally similar polymer in 72.2% and 68.4% yields, respectively. The tetrabromothiophene could be thermally polymerized in solid state to obtain polymer in 45.4% yield. Characterizations of these resulting insoluble polymers were performed by UV-Vis and IR spectroscopy.



Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Kantarue Thai Muang Sai

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 member of the thesis committee, Prof. Pattarapan Prasassarakich, Assist. Prof. Varawut Tangpasuthadol, and Assist. Prof. Rattaporn Thonggoom for their valuable comments and suggestions.

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 for their encouragement, understanding and support throughout the entire study.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF SCHEMES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Conducting polymers.....	1
1.2 Historical background of conducting polymers.....	2
1.3 Organic versus Inorganic semiconductors.....	4
1.4 Band theory of conjugated polymers.....	5
1.5 Doping process.....	7
1.5.1 Chemical doping.....	8
1.5.2 Electrochemical doping.....	8
1.6 Solitons, polarons and bipolarons	9
1.7 Structural design and synthetic methodologies for low band gap materials	10
1.8 Polythiophene.....	10
1.9 Synthesis of polythiophene.....	11
1.9.1 Electrochemical polymerization.....	11
1.9.2 Oxidative coupling polymerization	12
1.9.3 Grignard coupling and other chemical polymerization	14
1.9.4 Solid state polymerization.....	15
1.10 Literature reviews	19
1.11 Objective	24
CHAPTER II EXPERIMENTAL	25



	Page
2.1 Chemicals	25
2.2 Instruments and equipments	26
2.3 Monomer synthesis	27
2.3.1 Ethyl chloroacetate 1	27
2.3.2 Diethyl thiodiglycolate 2	27
2.3.3 Diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate 3	28
2.3.4 Diethyl 2-oxo-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate 4j... 29	29
2.3.5 Diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine-5,7-dicarboxy-late 4k	29
2.3.6 Diethyl 3-((3-(dimethylamino)quinoxalin-2-yl)oxy)-4-hydroxy-thiophene- 2,5-dicarboxylate 4l.....	30
2.3.7 Diethyl thieno[3',4':5,6][1,4]dioxino[2,3- <i>b</i>]quinoxaline-1,3-dicarboxy-late 4m.....	31
2.3.8 Diethyl thieno [3',4':5,6] [1,4] dioxino [2,3- <i>c</i>] [1,2,5]thiadiazole-5, 7- dicarboxylate 4n	32
2.3.9 Diethyl 2-(1,2-dibromoethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine-5,7- dicarboxylate 4p	33
2.3.10 2-Vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid 5k.....	34
2.3.11 2-Vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine 6.....	34
2.3.12 5,7-Dibromo-2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine 7	35
2.3.13 5,7-Dibromo-2-(1,2-dibromoethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine 8	36
2.4 Polymer synthesis.....	37
2.4.1 Oxidative polymerization of 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4] dioxine 6	37
2.4.2 Thermal polymerization of 5,7-Dibromo-2-vinyl-2,3-dihydrothieno [3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine 7.....	38
2.4.3 Solid state polymerization of 5,7-Dibromo-2-(1,2-dibromoethyl)- 2,3dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine 8.....	38



	Page
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	40
3.1 Scope of the investigation	40
3.2 Monomer synthesis	42
3.2.1 Ethyl chloroacetate 1	42
3.2.2 Diethyl thioglycolate 2.....	43
3.2.3 Diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate 3	43
3.2.4 Diethyl 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylates 4.....	44
3.2.5 3,4-Dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid 5	53
3.2.6 3,4-Dialkoxythiophene derivative 6.....	54
3.2.7 Brominations of thiophene derivatives	55
3.2.7.1 5,7-Dibromo-2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin 7.....	55
3.2.7.2 5,7-Dibromo-2-(1,2-dibromoethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4] dioxin 8.....	56
3.3 Polymer synthesis.....	57
3.3.1 Oxidative polymerization of compound 6	57
3.3.2 Thermal polymerization of compound 7	58
3.3.3 Solid state polymerization of compound 8.....	59
CHAPTER IV CONCLUSION	61
REFERENCES	64
APPENDIX.....	71
VITA.....	99



LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 The delocalized π system of conjugated polymers	2
1.2 Structure of some conjugate polymers	3
1.3 Simple band picture explaining the difference between an insulator, a semiconductor and a metal	6
1.4 Electrochemical polymerization of thiophene	12
1.5 The oxidative coupling reaction of 3-alkylthiophene by FeCl_3	13
1.6 The McCullough method for the regiospecific synthesis of poly(3-alkylthiophene)	14
1.7 Solid-state polymerization of 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (DBEDOT)	15
1.8 Synthesis of dihalo-3,4-ethylenedioxythiophene monomers	16
1.9 Mechanism of the initiation of SSP of DBEDOT	17
1.10 Synthesis of the monomer and polymer	18
1.11 Structure of EDOT and oligo(oxyethylene)diEDOT	19
1.12 Structure of VDOT and dimer of VDOT	20
1.13 Structure of EDOT, EDTM and EDTMSHA	20
1.14 Structure of 1,3-disubstituted ProDOT derivatives	21
1.15 Synthesis of polydioxythiophenes by direct C-H arylations	22
1.16 Chemical oxidative and solid-state polymerization of EDTT	23
3.1 Synthesis diagram of diethyl 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylates	41
3.2 The expected products from Table 3.1	47
3.3 Structure of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid	54
3.4 UV absorption spectra of solid poly(2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4] dioxine)	58
3.5 UV absorption spectra of solid poly(2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4] dioxine)	59
3.6 UV absorption spectra of solid poly(2-(1,2-dibromoethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>][1,4]dioxine)	60
4.1 Synthesis diagram of diethyl 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylates	62



Figure	Page
4.2 Synthesis diagram of thiophene monomer	62
4.3 Synthesis diagram of polythiophene derivatives	63



LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 Stability and processing attributes of some conducting polymers	4
1.2 Typical properties of solitons, polarons and bipolaron	9
1.3 Conductivity data of SSP-PEDOT	17
3.1 Various conditions for the synthesis of compound 4	45
3.2 Various conditions for the synthesis of compound 4k	49
3.3 Various conditions for the synthesis of compound 4m	50
3.4 Various conditions for the synthesis of compound 4n	51
3.5 Various conditions for the synthesis of compound 4p	52



LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
3.1 Reagents and conditions: i) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, acetone, 80 °C, 3 h; ii) NaOEt, 0.5 h, $(\text{CO}_2\text{Et})_2$, reflux, 2.5 h, conc. HCl; iii) alkyl halides reagent, reflux; iv) NaOH, EtOH, reflux; v) Cu_2O , quinoline, DMSO, reflux	42
3.2 Synthesis of compound 1	43
3.3 Mechanism of Hinsberg reaction	44
3.4 Hydrolysis of diethylester derivatives 4	53
3.5 Decarboxylation of the diacid compound 5k	55
3.6 Synthesis of compound 7	55
3.7 Synthesis of compound 8	56
3.8 Oxidative polymerization of compound 6	57
3.9 Thermal polymerization of compound 7	58
3.10 Solid state polymerization of compound 8	59



LIST OF ABBREVIATIONS

ACN	: acetonitrile
cm ⁻¹	: unit of wavenumber (IR)
CH ₂ Cl ₂	: dichloromethane
Cu ₂ O	: cuprous oxide
°C	: degree Celsius
¹³ C NMR	: carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
d	: doublet (NMR), day (s)
dec.	: decompose
DBEDOT	: 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene
DMAP	: 4-(dimethylamino)pyridine
DMF	: <i>N,N</i> -dimethyl formamide
DMSO	: dimethyl sulfoxide
DMSO- <i>d</i> ₆	: hexadeuterated dimethyl sulfoxide
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
EtOH	: ethanol
equiv	: equivalent (s)
FeCl ₃	: anhydrous ferric chloride
g	: gram (s)
h	: hour (s)
¹ H NMR	: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
HCl	: concentrated hydrochloric acid
Hz	: hertz (s)
IR	: infrared spectroscopy



J	: coupling constant
K_2CO_3	: potassium carbonate
m	: multiplet (NMR)
M	: molar (s)
$MgSO_4$: anhydrous magnesium sulfate
min	: minute
mL	: milliliter (s)
mmol	: millimole (s)
mp.	: melting point
MS	: mass spectrometry
m/z	: mass per charge ratio (s)
Na	: sodium metal
NaH	: sodium hydride
NaOH	: sodium hydroxide
Na_2SO_4	: anhydrous sodium sulfate
NBS	: <i>N</i> -bromosuccinimide
NMP	: <i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone
nm	: nanometer (s)
ppm	: parts per million (unit of chemical shift)
PEDOT	: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PTSA	: <i>p</i> -toluenesulfonic acid
q	: quartet (NMR)
rt	: room temperature
s	: singlet (NMR)

st	: stretching vibration (IR)
SSP	: solid-state polymerization
t	: triplet (NMR)
TEA	: triethylamine
THF	: tetrahydrofuran
TLC	: thin layer chromatography
UV-Vis	: ultra-violet and visible spectroscopy
δ	: chemical shift
λ_{max}	: maximum wavelength

