การเติมหมู่แทนที่บนคาร์บอนหรือซัลเฟอร์อะตอมของอนุพันธ์พอลิไทโอฟีน

นายพีรยสถ์ สมจินดา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN : 974-14-1993-7

SUBSTITUTION ON CARBON OR SULFUR ATOM OF DERIVATIZED POLYTHIOPHENES

Mr. Peerayost Somchinda

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 2005

ISBN : 974-14-1993-7

Thesis Title	Substitution on Carbon or Sulfur Atom of Derivatized Polythiophenes
By	Mr. Peerayost Somchinda
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph D.
Thesis Coadvisor	Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, 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 Yongsak Sritana-anant, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

พีรยสถ์ สมจินดา : การเติมหมู่แทนที่บนคาร์บอนหรือซัลเฟอร์อะตอมของอนุพันธ์พอลิไทโอฟีน (SUBSTITUTION ON CARBON OR SULFUR ATOM OF DERIVATIZED POLYTHIOPHENES) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์; อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร. วรวรรณ พันธุมนาวิน; 99 หน้า. ISBN : 974-14-1993-7.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเพิ่มหมู่แทนที่ลงบนอนุพันธ์ไทโอฟีนและพอลิไทโอฟีน โดยปฏิกิริยาที่ศึกษา คือ เอซิลเลชัน โบรมิเนชัน เอส-เอริลเลชัน และ เอส-เมทิลเลชัน ปฏิกิริยาเอซิลเลชันด้วยอะเซทิลคลอไรด์ บนไทโอฟีนได้สารผสมหลายชนิดที่ไม่สามารถแยกและระบุชนิดได้ ผลจากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์พบว่าอาจมีโปรตอนของหมู่อะเซทิลปะปนอยู่บ้างในของผสม ปฏิกิริยาเดียวกันบนพอลิไทโอฟีนได้ของแข็งสีน้ำตาลที่ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายใดๆ และพบหมู่อะเซทิลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคอินฟราเรดเสปกโทรสโกปี ปฏิกิริยาโบรมิเนชันที่ ใช้เอ็นโบรโมสักซินิไมด์ ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาบนไทโอฟีน คือ 2,5-ไดโบรโมไทโอฟีน ปฏิกิริยาบนพอลิไทโอฟีน ได้ของแข็งน้ำตาลที่ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายใดๆ ปฏิกิริยาบนพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) ได้พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน)ที่มีหมู่แทนที่โบรโมที่ตำแหน่งที่ 4 ปฏิกิริยาเอส-เอริลเลชันที่ผ่านการจับเบนไซน์อินเตอร์มีเดียตไม่ประสบผลสำเร็จกับสารตั้งต้นทุกประเภท ส่วนปฏิกิริยาเอส-เอริลเลชันที่ใช้เกลือไดเฟนิลไอโอโดเนียม บนพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟีน) พบค่าการดูดกลืนแสงของตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ความยาวคลื่น 700 นาโนเมตร ปฏิกิริยาเอส-เมทิลเลชัน ใช้เมทิลไอโอไดด์ บนไทโอฟีนได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากการตรวจสอบด้วยโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์เสปกโทรสโกปี

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต พีรยสถ์

ปีการศึกษา 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4672358223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: CONDUCTIVE POLYMER/POLYTHIOPHENE/POLY(3-HEXYLTHIOPHENE)

PEERAYOST SOMCHINDA: SUBSTITUTION ON CARBON OR SULFUR ATOM OF DERIVATIZED POLYTHIOPHENES. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. YONGSAK SRITANA-ANANT, Ph.D., THESIS COADVISOR: ASST. PROF. WORAWAN BHANTHUMNAVIN, Ph.D., 99 pp. ISBN : 974-14-1993-7.

This research studied the incorporation of substituents on thiophene and polythiophene derivatives. The reactions under investigation were bromination, acylation, *S*-arylation, and *S*-methylation. The acylation with acetyl chloride onto thiophene was found to give mostly unseparable and unidentifiable mixture. The ^{1}H NMR spectrum of the mixture indicated some signals that could correspond to protons of acetyl group. The acetylation of polythiophene yielded insoluble brown solid, which could be characterized only by the presence of acetyl carbonyl peak in IR spectroscopy. The bromination using *N*-bromosuccinimide (NBS) obtained deep red liquid of 2,5-dibromothiophene. The bromination on polythiophene gave insoluble brown solid while the reaction on poly(3-hexylthiophene) successfully gave the 4-subsitututed product. The *S*-arylation through trapping of benzyne intermediate did not yield the products with all tested substrates. The *S*-arylation using diphenyliodonium salts on poly(3-hexylthiophene) obtained insoluble black solid with absorption at 700 nm. The *S*-methylation using methyl iodide on thiophene yielded the desired product verified by ^{1}H-NMR spectroscopy.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Peerayost

Academic year 2005 Advisor's signature

Co-advisor's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

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

Many thanks go to Assistant Professor Dr. Thumnoon Nhujak, Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim for use of HP 8453 UV-Visible spectrophotometer, and Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol for Waters 600E Gel Permeation Chromatograph.

Also many thanks 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, two brothers and others for their love, kindness and support throughout my entire study.

CONTENTS

Page

LIST OF FIGURES

Figures Page

Figures Page

Figures Page

Figures Page

Figures Page

LIST OF TABLES

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVIATIONS

[o]	: oxidation
°C	: degree celsius
µL	: microliter
µmol	: micromole
A	: absorbance
$AlCl_3$	: aluminium chloride anhydrous
$CDCl_3$	: deuterated chloroform
$CHCl_3$	: chloroform
CH_2Cl_2	: dichloromethane
CH_3COOH	: acetic acid
cm^{-1}	: per centimeter
$FeCl_3$	: ferric chloride
g	: gram
GPC	: gel permeation chromatography
HH	: head to head
h	: hour
HT	: head to tail
IR	: infrared spectrophotometer
M_n	: number average molecular weight
M_w	: weight average molecular weight
MeOH	: methanol
MeI	: methyl iodide
mg	: milligram
min	: minute
mL	: milliliter
mmol	: millimole
$NaHCO_3$	: sodium hydrogen carbonate
NBS	: *N*-bromosuccinimide
nm	: nanometre

NMR	: nuclear magnetic resonance spectroscopy
P3AT	: poly(3-alkylthiophene)
P3HT	: poly(3-hexylthiophene)
ppm	: part per million
PT	: polythiophene
TFA	: trifluoroacetic acid
THF	: tetrahydrofuran
TT	: tail to tail
UV	: ultra-violet