

水溶液中におけるピロールの光重合の反応機構

(1990年6月12日受理)

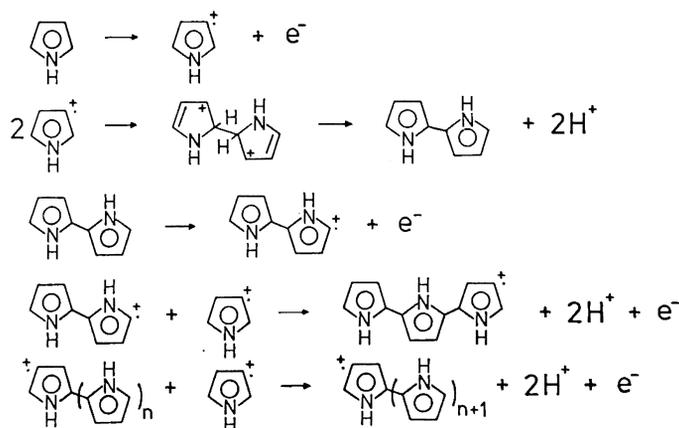
青木三奈子・石原 篤・加部利明*

ピロール水溶液を低圧水銀灯で光照射し、水溶液中でのピロールの光重合機構を調べた。光照射後の試料の吸収スペクトルには酸素が存在する場合のみ、ピロールに相当する 270 nm の吸収が現れた。また、液を酸性にして光を照射するとテルピロールに相当する 320 nm および 460 nm にピークが現れ、これらのピークの生成速度はプロトン濃度に依存した。ピロールのプロトン化反応で生成すると考えられる 2,5-ジ(2-ピロリル)ピロリジンを合成し、その酸性水溶液に光を照射すると、ピロールの酸性水溶液に光を照射したときと同様の吸収スペクトルが得られた。このことから、酸性水溶液中では、ピロールは主にプロトン化しながら重合していることが示された。また、ピロールの酸性水溶液に光を照射すると H₂ が検出されたことから、光による脱水素反応も起こっていることがわかった。以上の結果から、ピロールは酸素が存在する場合のみ環同士のカップリングが起こり、酸性条件下では光によってピロールのプロトン化反応が促進され、プロトン化重合が起こっていることが明らかになった。

1 緒 言

有機伝導性ポリマーとしてポリピロールが注目されて以来、ポリピロールに関する多様な研究が行われている¹⁾²⁾。その主な合成法は、FeCl₃などをを用いた化学酸化法³⁾や、電解重合法^{4)~6)}であり、最近では光を照射した半導体表面での電荷移動を利用した光電気化学法⁷⁾⁸⁾も報告されている。電解重合法の場合には、陽極で

ピロールが酸化されラジカルカチオンとなり、ラジカル同士のカップリングにより二量化し、この二量体が再び酸化され逐次的に重合していく機構が考えられている(図式1)⁹⁾。化学酸化法や光電気化学法でも、同様の電荷移動による重合機構が提案されている³⁾⁷⁾。しかし、ポリピロールに関する研究は、ドーパントの種類⁵⁾⁶⁾や合成条件が電気伝導率におよぼす影響⁴⁾を検討したものがほとんどである。特に光重合機構に関する研究は、以前からピロ



Scheme 1 Mechanism of electropolymerization of pyrrole

- 東京農工大学工学部物質生物工学科, 184 小金井市中町
- 1) J. H. Kaufman, O. R. Melroy, F. F. Abraham, A. I. Nazzal, *Syn. Metals.*, **18**, 19(1987).
 - 2) G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzal, K. J. Wynne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 137(1985).
 - 3) R. B. Bjorklund, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1507(1987).
 - 4) M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, *Syn. Metals.*, **14**, 289(1986).

- 5) S. Kuwabata, K. Okamoto, H. Yoneyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 2317(1988).
- 6) S. Kuwabata, K. Okamoto, O. Ikeda, H. Yoneyama, *Syn. Metals.*, **18**, 101(1987).
- 7) M. Okano, E. Kikuchi, K. Itoh, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1641(1988).
- 8) H. Yoneyama, K. Kawai, S. Kuwabata, *ibid.*, **135**, 1699(1988).
- 9) E. M. Genies, G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101(1983).

ールに光を照射すると重合物が得られる事が知られていたにもかかわらず¹⁰⁾, ほとんど報告されていない。しかし, 照射による重合は, 光を照射した部分でのみポリピロールが合成されるという長所があり, 近年目ざましく発展したレーザー技術を用いれば, ポリピロール合成における高い位置選択性が得られる可能性がある。

そこで本報では, ピロール水溶液を照射し, その光重合の反応機構を調べた。

2 実験

試薬は市販のピロール (東京化成工業, 98% 以上), 塩酸 (キンダ化学, 特級) および塩化ナトリウム (キンダ化学, 一級) を用いた。また, 2,5-ジ(2-ピロリル)ピロリジン 1 の合成には, アンモニア水 (キンダ化学, 28% 特級) およびエーテル (キンダ化学, 一級) を用い, 既報¹¹⁾の方法で合成した。すべての実験において, 溶媒にはイオン交換水を用いた。

使用直前に蒸留したピロールをイオン交換水で $2.0 \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に希釈した後, 塩酸を加えて pH を調節した。この試料 2.5 ml を石英セルに入れ, そのまま, あるいは脱気後アルゴン置換して, 10 W -低圧水銀灯で照射を行った。この際, 一定時間ごとに紫外-可視吸収スペクトルを分光光度計 (UVIDE-505 型, 日本分光工業) で測定し, ピロールの光重合に対する溶存酸素および溶液の pH の影響を調べた。

反応混合物中のピロール濃度は FID ガスクロマトグラフィー (OV-17, 1 m ガラスカラム) で測定した。

合成した 2,5-ジ(2-ピロリル)ピロリジンについても同様の実験を行った。

3 結果

3.1 酸素存在下での照射

ピロール濃度 $2.08 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の水溶液に塩酸を加えた試料と加えなかった試料, およびピロール濃度を $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ にした各試料に光を照射したときの, ピロールの減少量の経時変化を図 1 に示した。図 1 から, ピロールの減少量は pH およびピロール濃度に関係なく一定であり, また, 光量を 2 倍, 3 倍と増加させるとピロールの減少量も 2 倍, 3 倍になったことから, 本実験系ではピロールの減少速度は pH およびピロール濃度に依存せず, 光量のみ依存していることがわかる。

図 2 に, pH を 1.1 から 6.0 まで変化させて 5 時間光を照射したピロール水溶液の吸収スペクトルを示した。太線 (—) で示した 210 nm に最大吸収波長 (λ_{max}) を持つスペクトルは, ピロールの吸収スペクトルであり, pH 6.0 は塩酸を加えなかった時の pH である。照射にともなって pH 6.0 および 4.1 では 270 nm に, pH 3.0 および 1.1 では 320 nm および 460 nm に重合物のもと思われるピークが現れたが, 光を照射しなければこれらのピークは現れなかった。また, 図 1 では照射にともなってピロール濃度が減少しているにもかかわらず, 図 2 では 220 nm 付近のピークが増加していることがわかる。pH 1.0 の時の塩化

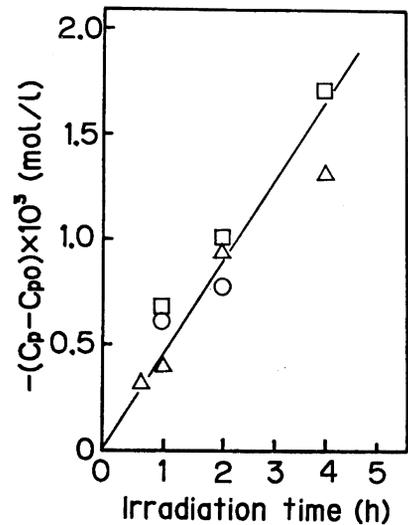


Fig. 1 Relationship between decrease in concentration of pyrrole and irradiation time

- : Initial concentration of pyrrole $1.06 \times 10^{-3} \text{ M}$, HCl free
- △ : Initial concentration of pyrrole $2.06 \times 10^{-3} \text{ M}$, HCl free
- : Initial concentration of pyrrole $2.08 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH 1.8

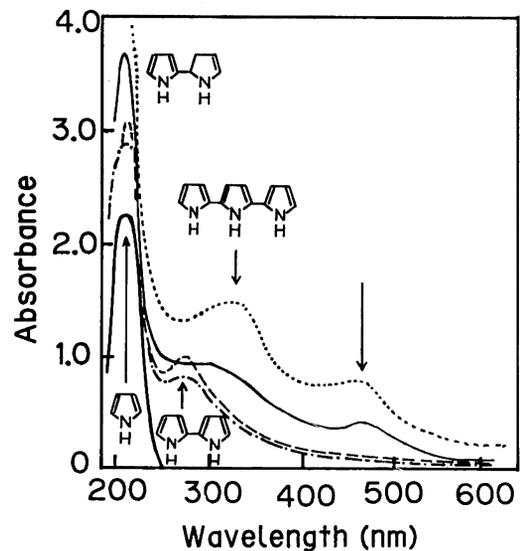


Fig. 2 Effect of pH on absorption spectra of pyrrole in water

- Concentration of pyrrole: $2.0 \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ M}$
 Irradiation time: 5 h
 : pH 1.1, — : pH 3.0, --- : pH 4.1,
 - · - : pH 6.0, — : Original spectrum

物イオン濃度 0.1 mol/l に相当する塩化物イオンを, pH 6.0 の試料に塩化ナトリウムを加えて光を照射しても, スペクトルは pH 6.0 のものと同じであった。これから, pH が低いほど照射によって可視域の吸収が大きくなるのは, 塩化物イオンの影響でなく水素イオン濃度によると思われる。

図 3 に, 塩酸を加えないで光を照射した時現れる 270 nm に吸収をもつ物質の吸光度の経時変化を示した。ピロール濃度を変え

10) H. Rapoport, N. Castagnoli, Jr., K. G. Holden, *J. Org. Chem.*, **29**, 883(1964).

11) H. A. Potts, G. F. Smith, *J. Chem. Soc., London*, **1957**, 4018.

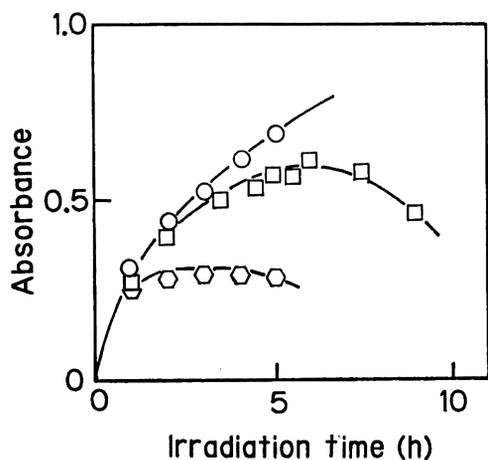


Fig. 3 Dependence of concentration of pyrrole on absorbance at 270 nm

Concentrations of pyrrole were
 ○ : 0.51×10^{-3} M, □ : 1.03×10^{-3} M,
 ○ : 2.30×10^{-3} M

ても、270 nm の吸光度の初期上昇速度は一定であったことから、ピロールの重合反応はピロール濃度ではなく光量に依存していることがわかる。

次に、プロトン濃度が反応速度におよぼす影響について調べるために、ピロール濃度を一定にし、pH を変化した試料に光を照射した。この時 460 nm のピークが pH が低い時に現れる最も長波長側のピークであった。460 nm のピークは、長時間光照射を続けると沈殿物の生成とともに吸光度が減少していったことから、重合中間体のものである。また、この濃度領域では吸光度は濃度に比例していると仮定できる。そこでこのピークの経時変化を求め (図 4)、図 4 の光照射時間 0 時間の接線の傾きからこのピークが生成する初速度 $d[\text{Absorbance}]/dt$ を求めた。この $d[\text{Absorbance}]/dt$ を pH に対してプロットすると、図 5 の白丸 (○) のように pH 4 以下では pH に一次の相関関係が得られた

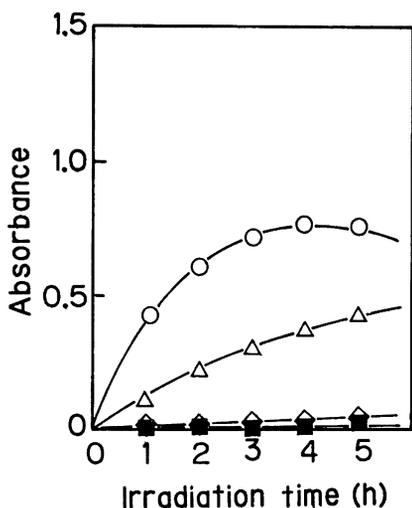


Fig. 4 Effect of pH on absorbance at 460 nm

Concentration of pyrrole : $2.0 \sim 2.1 \times 10^{-3}$ M
 ○ : pH 1.1, △ : pH 3.0, ◇ : pH 4.1,
 ■ : pH 6.0

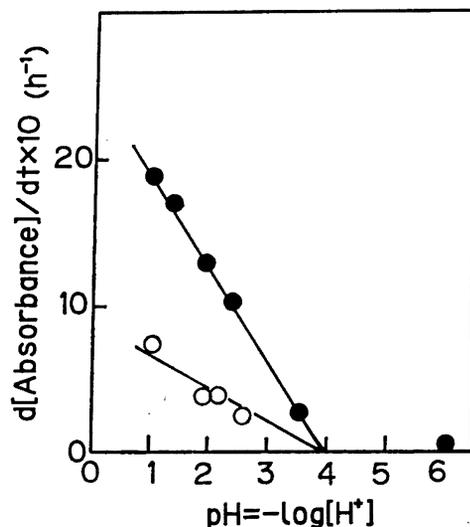


Fig. 5 Dependence of pH on $d[\text{Absorbance}]/dt$ at 460 nm

○ : in Air, ● : in Vac

ことから、重合反応速度は明らかに pH の影響を受けていることがわかる。ピロールの減少速度は pH に依存しなかったにもかかわらず、重合反応速度が pH の影響を受けるのは、ピロールがプロトン化しながら重合しているためであろう。この点は特に重要と思われるので、次に、ピロールのプロトン化反応で生成すると考えられる 2,5-ジ(2-ピロリル)ピロリジン 1 を合成し、この水溶液に光を照射して吸収スペクトルを測定した (図 6)。

図 6 において、219 nm に λ_{max} を持つ太線 (—) で示したスペクトルが 1 のものである。この試料に塩酸を加えないで光を照射すると 320 nm のみにピークが現れ、塩酸を加えて pH 1.8

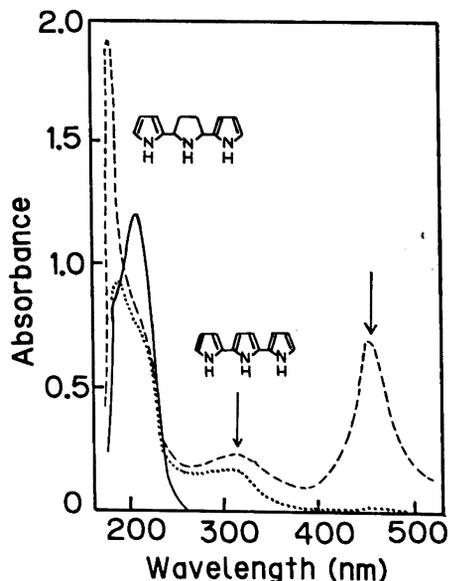


Fig. 6 Change in absorption spectra of 1 in water

Concentration of 1 : 0.71×10^{-4} M
 Irradiation time : 40 min
 --- : pH 1.8, : HCl free, — : Original spectrum

にし光を照射すると、320 nm および 460 nm にピークが現れた。しかし、光を照射しなければこれらのピークは現れなかった。このことから、320 nm は光の作用で現れ、460 nm は光とプロトンの作用によって現れるピークであることがわかる。ただし、pH 1.8 にした試料のスペクトルに見られる 180 nm の鋭いピークは塩酸のものである。この 320 nm と 460 nm のピークはピロール水溶液を酸性にして光を照射すると現れるピークと一致する。テルピロールの吸収が 320 nm にあること¹⁰⁾、また、460 nm はピロールが五〜六環重合した物質の吸収に相当すると考えられることから、ピロールはプロトンと光の相互作用でプロトン化反応を起こし、**1** を生成した後、光によって脱水素しテルピロール **3** を、またさらにプロトン化重合して 460 nm に吸収を持つ物質へ変化したと思われる。さらに光照射を続けると、沈殿の生成にともない 320 nm および 460 nm のピークを含めた紫外-可視域に吸収がなくなることから、これらの物質はより高分子な化合物へ重合していくための中間体であることがわかる。

ピロール水溶液に光を照射するとピロール濃度は図 1 のように減少していったにもかかわらず、図 2 の 220 nm 付近のピークが増加していったことから、プロトン化重合によって 220 nm 付近に吸収をもつ、共役系が連続していない **1**, **2**, **4** などの構造をした重合体が生成していることが支持される。しかし、 λ_{\max} が 219 nm である **1** は、ピロール水溶液に塩酸を加えて光を照射した試料を HPLC で分析しても検出できなかった。これは、460 nm の生成速度がピロールに光を照射した場合よりも、明らかに **1** に光を照射した場合の方が速いことから、ピロールのプロトン化反応で生成する 2-(2-ピロリン-5-イル)ピロール **2** が **1** になる過程が律速段階であるためと思われる。

3.2 脱気の効果

図 7 に、塩酸を加えた試料および加えなかった試料を十分脱気し、溶存酸素を除いた後に、光を照射したときのピロールの減少量の経時変化を示した。また pH を変化させ、脱気した試料に 4 時間光照射した時の吸収スペクトルを図 8 に示した。図 2 では pH 6.0 および 4.1 で 270 nm にピークが見られたが、脱気する

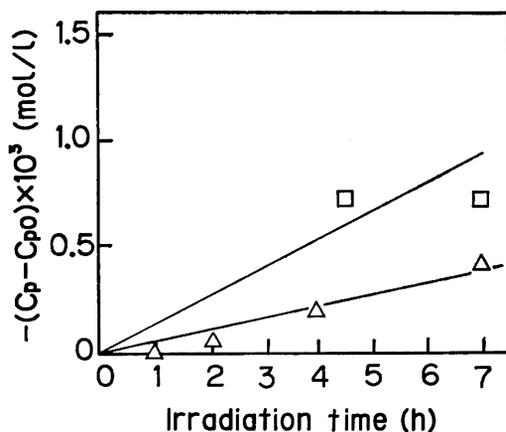


Fig. 7 Relationship between decrease in concentration of pyrrole and irradiation time

- △ : Initial concentration of pyrrole 2.12×10^{-3} M, HCl free
 □ : Initial concentration of pyrrole 2.08×10^{-3} M, pH 1.6

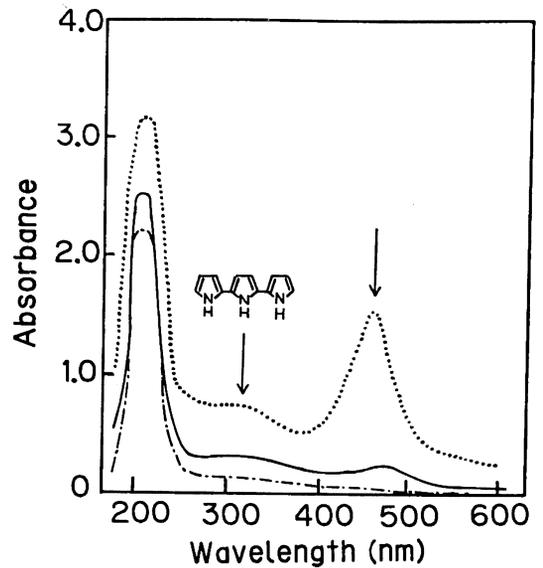


Fig. 8 Effect of pH on absorption spectra of pyrrole in water in vacuum

Concentration of pyrrole : 2.1×10^{-3} M

Irradiation time : 4 h

..... : pH 1.1, — : pH 3.5, - · - : pH 6.0

とこれらのピークは現れなかった。また塩酸を加えない場合は、脱気を行うとピロールはほとんど減少しなかった。270 nm はビピロール¹²⁾の吸収に相当することから、プロトン濃度が低い場合は、ピロールは主に酸素の作用を受けて環同士のカップリングによって重合していると思われる。

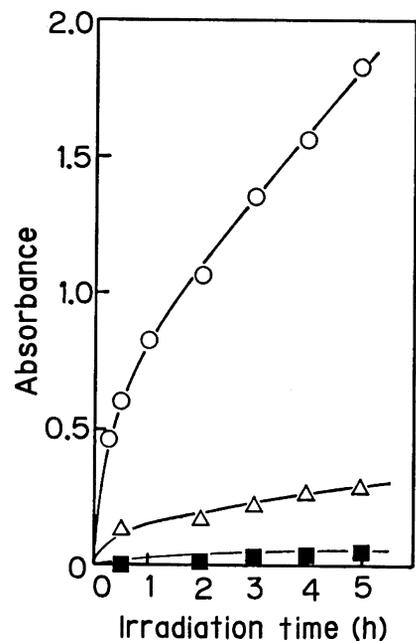
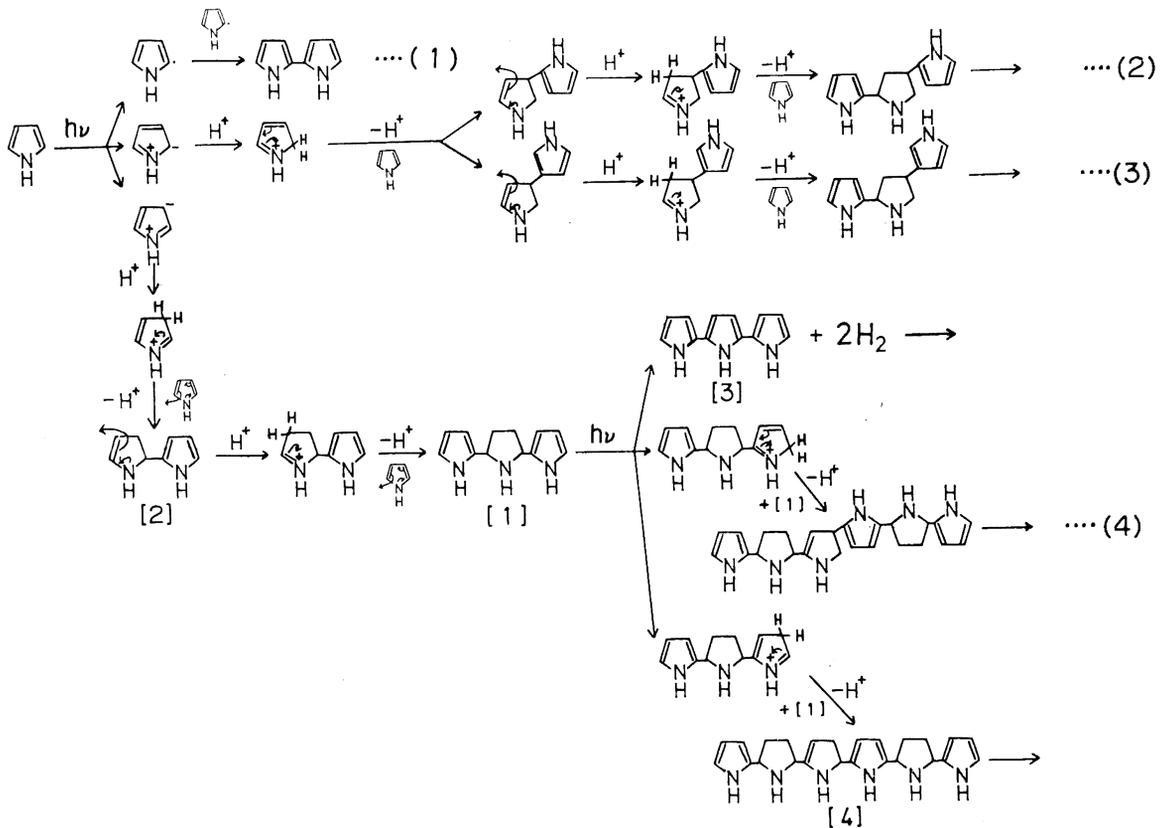


Fig. 9 Effect of pH on absorbance at 460 nm in vacuum

Concentration of pyrrole : $2.0 \sim 2.1 \times 10^{-3}$ M

○ : pH 1.1, △ : pH 3.5, ■ : pH 6.0

12) H. Rapoport, N. Castagnoli, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2178(1962).



Scheme 2 Mechanism of protonation of pyrrole by irradiation in water

脱気を行うと、塩酸を加えた試料でもピロールの減少速度は酸素がある場合よりも小さくなった。しかし図8を見ると、460 nmのピークは明らかに大きくなっている。460 nmの吸光度の経時変化(図9)から、酸素があるときと同様に460 nmの生成速度をpHに対してプロットしてみると、図5の黒丸(●)のようになった。このように、酸素がある場合よりもピロールの減少速度は小さいのに460 nmの生成速度が大きくなるのは、脱気を行うと酸素による反応がなくなるために、ピロールのプロトン化重合反応の割合が増えるためだと思われる。

4 考 察

光重合の反応機構

3.1 および3.2の結果をもとに、図式2の様な重合機構を提案して考察を進める。まず、ピロールが光によって励起される。この際、極性溶媒である水溶液中ではピロールの λ_{max} は210 nmだが、無極性溶媒のシクロヘキサン中ではこれが215 nmと長波長側にシフトしたことから、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が起こっているものと考えられる。励起したピロールは、プロトン濃度が低く、かつ酸素が存在している場合は、主に脱水素して(1)式のような環同士のカップリングによって重合していくと思われる。プロトン濃度が高くなると、プロトン濃度に応じて、励起したピロールのプロトン化する割合が増加し、1が生成する。この1が光によって脱水素してテルピロール3になり、プロトン濃度が高い場合はさらにプロトン化重合が進行していく。

また、460 nmに吸収を有する物質は共役系の連続したテルピロールよりも重合体であると考えられるから、プロトン化重合によって生成した4のような重合物が光脱水素した物質である

う。ピロール水溶液に塩酸を加えてpHを1付近にし、脱気後 N_2 置換し光を照射した試料の気体成分をTCDガスクロマトグラフィーで分析すると、検出された水素の量はピロールの反応量に対して1/500程度であり、時間とともに水素の検出量は増加していった。このように検出された水素量は、ピロールの反応量に対して大変少なかったことから、酸性水溶液中では、ピロールは光によってプロトン化重合を起こし、この重合物が光の作用で脱水素して水素を発生していると思われる。

また、この試料の光照射前後でpHを調べてみると、光照射後のpH値が反応前より上がっていた。このことから、プロトン化したピロール環が重合して脱プロトンする反応が、ピロール環がプロトン化する反応よりも遅いと思われる。このことは、1が生成する過程が律速段階であるということとも矛盾しない。

ピロール水溶液に光を照射すると最終的には赤褐色の沈殿が得られるが、塩酸を加えたピロール水溶液に光を照射すると黒色沈殿が得られ、塩酸を加えない場合とくらべて収率も大きい。しかしこの重合物は高い伝導性は示さなかった。その原因としては、水溶液中では主にピロールのプロトン化反応が起こるために共役系が連続しなかったためと思われる。また、反応経路(2)、(3)あるいは(4)式などの反応によってピロール環の α, β 結合、あるいは β, β 結合が起こっていることも考えられるが、この点に関してはまだ明確にできなかった。

5 結 論

光照射によって生成する物質の生成速度は、ピロール濃度に依存しなかったが、pHが低下するにつれて生成速度は増加した。ピロールのプロトン化反応で生成すると考えられる2,5-ジ(2-

ピロリル)ピロリジン水溶液に光照射を行うと、pH が低いときはピロール水溶液に光照射を行った時と同様のスペクトルが得られた。このことから、酸性条件下ではピロールはプロトン化しな

がら光重合していくことが示された。

(1990年4月, 日本化学会第59春季年会一部発表)

Mechanism of Photopolymerization of Pyrrole in Water

Minako AOKI, Atsushi ISHIHARA and Toshiaki KABE*

*Division of Chemical and Biological Science and Technology, Faculty of
Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology;
Nakamachi, Koganei-shi 184 Japan*

In order to study a mechanism of photopolymerization of pyrrole, pyrrole in water was irradiated by mercury lamp and the polymerization rate of pyrrole was followed by GC and UV-visible absorption spectrum. Effects of pH by adding HCl and oxygen in the solution on the rate of polymerization of pyrrole were investigated.

Without the evacuation of solution, although the rate of the decrease of pyrrole did not depend on in the concentration of pyrrole and proton, the concentration of proton affected the formation of product which had a visible absorption at 460 nm. Since the formation rate of the product increased in proportion as pH decreased, it was found that the polymerization reaction depended on pH. When 2,5-di(2-pyrrolyl)pyrrolidine which was produced by protonation of pyrrole was irradiated in the presence of HCl, the spectra were same as those of the products in pyrrole solution irradiated in the presence of HCl. Consequently, in acidic aqueous solution, pyrrole polymerized mainly by the protonation and dehydrogenation; an absorption of terpyrrole (320 nm) appeared under the irradiation of pyrrole or 2,5-di(2-pyrrolyl) pyrrolidine, and H₂ was detected by GC. In neutral aqueous solution with oxygen, an absorption of bipyrrrole (270 nm) was detected.

From these results, a mechanism of photopolymerization of pyrrole was proposed.

