

## Chemical Synthesis of Conducting Polythiophene

آقای ناصر ارسلانی، دکتر علی اکبر انتظامی

### مقدمه

پلیمرهای رسانای الکتریسیته عموماً به دوروش الکتروشیمیایی و شیمیایی تهیه می‌شوند، که هر یک از این روشها محاسن و معایبی دارند. محاسن روش الکتروشیمیایی عبارت‌اند از: خالص بودن پلیمر، تولید یک مرحله‌ای پلیمر به‌طور مستقیم در سطح الکترود و امکان جداسازی پلیمر از روی آن، کنترل میزان پلیمر شدن و امکان تغییر ماهیت الکترولیت که تغییرات عمده‌ای را در میزان رسانایی و شکل‌شناسی (*morphology*) فیلمهای پلیمر ایجاد می‌کند. از معایب این روش می‌توان ناچیز بودن بهره و واکنش و عدم امکان کنترل ساختار به هنگام رشد زنجیرهای پلیمری را نام برد. در روش شیمیایی، امکان کنترل ساختار به هنگام پلیمر شدن با انتخاب مونومر مناسب و بهره و واکنش بیشتر از مزایا و آلوده بودن پلیمر حاصل و چند مرحله‌ای بودن فرایند تولید از معایب این روش است. روشهای شیمیایی تهیه پلیمرهای رسانا بر اساس اکسایش مونومر ماهیتی

واژه‌های کلیدی:

پلی تیوفن، پلیمرهای رسانا، پلیمر شدن فاز گازی، دوپه شدن

پلی تیوفن رسانا با اکسایش بخارات تیوفن در سطح تماس با محلول حاوی اکسید کننده با غلظت معین در محلول سولفوریک اسید و پرکلریک اسید با غلظت مشخص تهیه شده است. اکسید کننده‌های به کار رفته عبارت‌اند از:  $H_2SeO_4, AgNO_3, Fe_2(SO_4)_3$  رسانندگی (هدایت) الکتریکی این پلیمر با روش دوپیل *two-probe*\* اندازه گیری شده و برای رسانندگی مقدار  $10^{-4} \times 212$  به دست آمده است. رسانندگی پلیمر تهیه شده در اثر دوپه کردن با بخارات  $10^{-6} \times 7/6$  الزایش می‌یابد.

### Key Words:

Polythiophene, Conducting polymers, Gas phase polymerization, Doping.

این مقاله در پنجمین کنگره شیمی و مهندسی شیمی ایران به صورت کامل ارائه گردیده است.

مشابه با روشهای الکتروشیمیایی دارند. زیرا در روشهای الکتروشیمیایی، اکسایش مونومر در سطح الکتروود و به دنبال آن رشد زنجیر، تشکیل پلیمر را موجب می‌گردد و در روشهای شیمیایی نیز مونومر با اکسنده مناسب اکسید می‌شود و زنجیرها در همان شرایط رشد پیدا می‌کنند. بیشتر کارهای پژوهشی در این زمینه بر روی بنزن و هتروآروماتیکها به‌ویژه پیرول به کمک اکسنده‌های مناسب انجام گرفته است. بنزن در حضور آهن (III) کلراید ( $FeCl_3$ ) یا مولیبدن (V) کلراید ( $MoCl_5$ )، پلی پارافینیلن تولید می‌کند، که یک پلیمر رساناست [1,2]. در اثر تماس بخارات پیرول با اکسنده‌هایی نظیر نمکهای آهن (III) نیترات، سولفات و کلراید، پلی‌پیرول پودری شکل به دست می‌آید. در حین انجام این فرایند، واکنش پلیمر شدن و دپه شدن همزمان انجام می‌گیرد که آنیون موجود در اکسنده به کار رفته به صورت یون مخالف دپه شونده است [3]. اکسنده‌هایی نظیر کلر ( $Cl_2$ )، برم ( $Br_2$ ) و ید ( $I_2$ ) واکنش پلیمر شدن و دپه شدن همزمان را موجب می‌گردند که در این مورد افزایش هالوژن به زنجیر پلیمر مشاهده شده است [4]. گاردینی (Gardini) فیلمهای پلی‌پیرول را با انجام واکنش در سطح تماس بنزن و آب تهیه کرده است، رسانندگی این پلیمر در محدوده  $30 - 1 S/cm$  است [5]. پلیمر شدن پیرول بدون کاربرد سیستم حلال از طریق تماس ماتریس اشباع شده‌ای از یک نمک آهن (III) با بخارات پیرول نیز گزارش شده است [6]. محمّدی و همکارانش تهیه پلی‌پیرول را بر روی پایه مسطحی با تماس مرحله‌ای آهن (III) کلراید ( $FeCl_3$ ) و پیرول و نیز با استفاده از هیدروژن پروکسید ( $H_2O_2$ ) به عنوان اکسنده مورد بررسی قرار داده‌اند [7]. پلی‌پیرول به شکل پودر و فیلم در سطح تماس آب و تولوئن در حضور اکسنده‌هایی نظیر نقره (I) نیترات ( $AgNO_3$ )، آهن (III) کلراید ( $FeCl_3$ )، آهن (III) نیترات ( $Fe(NO_3)_3$ ) و مس (II) نیترات ( $Cu(NO_3)_2$ ) تهیه شده است. رسانندگی این پلیمرها به صورت پودر فشرده برابر  $2/8 S/cm$  و به صورت فیلم برابر  $2/7 \times 10^{-2} S/cm$  است [8].

پلی‌تیوفن رسانا را می‌توان همانند پلی‌پیرول با استفاده از اکسنده‌های مناسب تهیه کرد، ولی به دلیل پتانسیل اکسایش بالای  $**$  مونومر تیوفن، مراکز بسیار فعالی در مرحله انتشار به‌وجود می‌آیند که باعث ایجاد بی‌نظمی در زنجیرهای پلیمر می‌شوند. در یک مورد بخارات تیوفن در سطحی که با  $FeCl_3$  آغشته شده است، پلیمر شده و کامپوزیت‌های همگن و ناهمگنی به دست آمده‌اند که رسانندگی آنها در محدوده  $10^{-12} - 10^{-11} S/cm$  است. رسانندگی این کامپوزیتها در اثر تماس با بخارات ید به  $6 \times 10^{-5} S/cm$  افزایش یافته است [9].

#### بخش تجربی

برای انجام واکنش پلیمر شدن و تشکیل فیلم پلیمر در سطح تماس محلول، گاز نیتروژن با دبی مشخص بخارات تیوفن را به سطح محلول اسیدی اکسنده می‌رساند. با توجه به هسته دوستی ضعیف آنیونهای مخالف

پرکلرات و سولفات از سولفوریک اسید و پرکلریک اسید استفاده می‌شود. قبل از تماس بخارات تیوفن با سطح محلول باید تمام قسمت‌های سیستم با گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شود. بسته به نوع اکسنده و غلظت اسیدهای به کار رفته ابتدا فیلم پلیمری تشکیل می‌شود که با ادامه واکنش پلیمر شدن به پودر سیاه رنگی تبدیل می‌گردد. پودر پلیمر را پس از شستشو با آب و سپس متانول، در حلال خشک می‌کنیم و برای اندازه‌گیری رسانندگی و بررسیهای زیر قرمز انتقال فوریه (FTIR)، گرما وزن سنجی (TG)، (Thermal Gravimetry) و رویش دیفرانسیلی گرماسنجی (DSC)، (Differential Scanning Calorimetry) بکار می‌بریم.

در اندازه‌گیری رسانندگی از روش two-probe استفاده شده است.

در این روش قرصی با جرم مخصوص اشباع  $***$  از پودر پلیمر تهیه و به شکل هندسی معینی تبدیل می‌گردد. سپس این قرص از دو انتها به یک منبع ولتاژ جریان مستقیم (D.C.) و یک آمپرسنج متصل می‌شود. آمپرسنج که به‌طور سری به نمونه وصل شده است، میزان جریان متناسب با ولتاژ اعمال شده را ثبت می‌کند. تمام مواد شیمیایی به کار رفته از کارخانه‌های مرک (Merk) آلمان خریداری شده است.

#### بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیتی که تعیین غلظت مطلوب اسید دارد، محلولهایی با غلظت معین از اسیدها را به‌طور جداگانه و بدون حضور اکسنده به ظرف پلیمر شدن منتقل می‌کنیم و بخارات تیوفن را با سطح محلول تماس می‌دهیم. در غلظتهای بالای اسید به محض تماس بخارات تیوفن با سطح خارجی محلول، تغییر رنگ سریعی در محل تماس مشاهده و با گذشت زمان بر شدت رنگ افزوده می‌شود و در نهایت یک لایه جامد در آنجا تشکیل می‌گردد. این لایه جامد را جدا کرده با آب و متانول شستشو می‌دهیم و در حلال خشک می‌کنیم. با کاهش غلظت اسید تغییر رنگ در سطح تماس محلول با سرعت کمتری انجام می‌گیرد و ضخامت لایه جامد نیز کاهش می‌یابد. تغییرات رنگ مشاهده شده مربوط به تشکیل مونومرها، دیمرها و الیگومرهای پروتون‌دار شده تیوفن است که پس از شستشوی ماده جامد با آب و متانول، محصول به صورت الیگومرهای تیوفن جدا می‌شود. جدول ۱ سرعت تغییر رنگ سطح محلول که معرف سرعت انجام واکنشهای پروتون‌دار شدن مونومر و تشکیل دیمر و الیگومرهای تیوفن است را در غلظتهای مختلف اسید نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که در غلظتهای بالای  $14M$  سولفوریک اسید و غلظتهای بالای  $10/5M$  پرکلریک اسید واکنشهای الیگومر شدن انجام می‌گیرد. طیفهای UV نمونه‌های جامد که در غلظتهای  $18M$  سولفوریک اسید و  $11/6M$  پرکلریک اسید جداسازی شده‌اند در حلال متانول ثبت گردیده‌اند ( $\lambda_1 = 243 nm$  و  $\lambda_2 = 214/2 nm$  در سولفوریک اسید و  $\lambda = 225 nm$  در پرکلریک اسید). این طول موجهای جذب نشانگر الیگومرهای تیوفن می‌باشند. در غلظتهای پایینتر از  $11/5M$  سولفوریک اسید و  $8/7M$

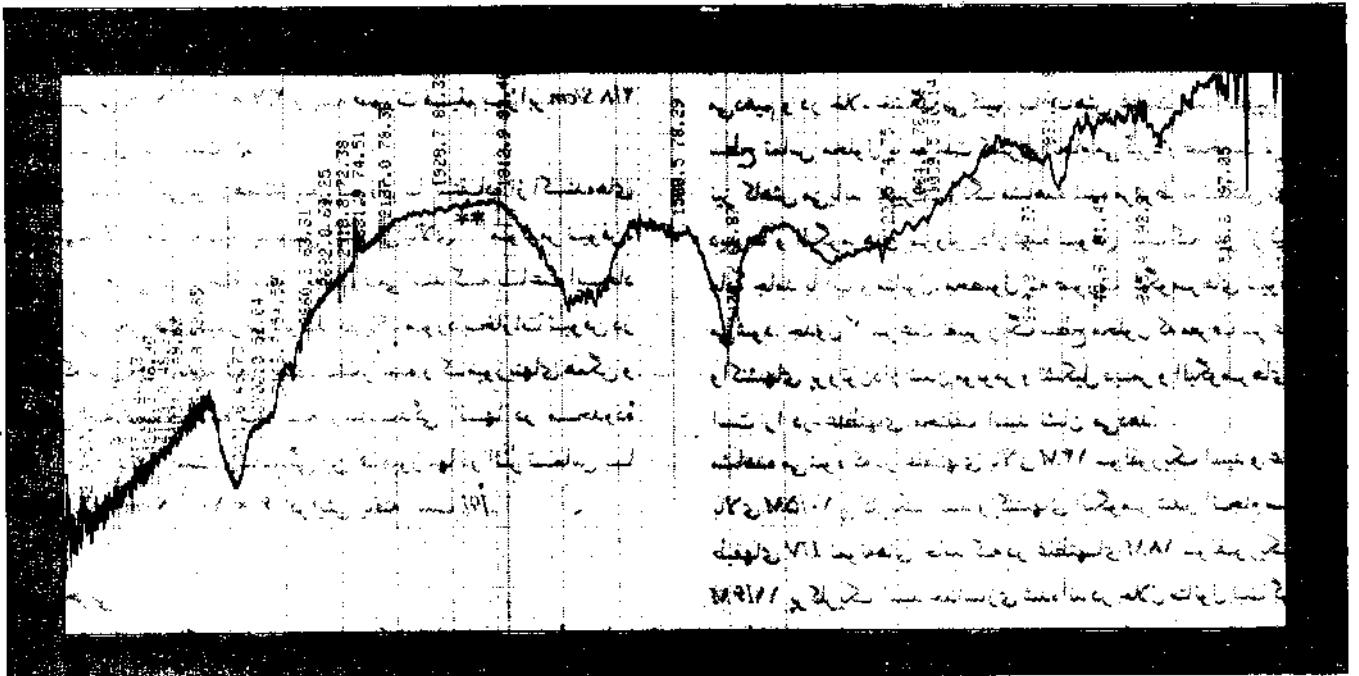
سولفوریک اسید	تغییر رنگ سریع به قیومیت	۱۸
	۲ تا ۵ دقیقه	۱۶۱۲
	۱۵ تا ۲۰ دقیقه	۸۳۸
	بدون تغییر رنگ	۱۱۵
پرکلریک اسید		
	تغییر رنگ سریع به قیومیت	۱۱۱۶
	۲ تا ۳۰ دقیقه	۸۰۴
	بدون تغییر رنگ	۸۷

پرکلریک اسید، واکنش الیگومر شدن انجام نمی‌گیرد. بنابراین غلظتهای مناسب جهت انجام واکنش پلیمر شدن در مورد سولفوریک اسید ۱۲M-۱۱/۵ و برای پرکلریک اسید ۱۰/۵M-۸/۷ است. انتخاب نوع اکسنده بستگی به نوع حلال و پتانسیل اکسایش، اکسنده در همین حلال دارد. با توجه به این محدودیتها تنها تعداد معدودی از اکسنده‌ها می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از الکتروپلیمر شدن تیوفن در پرکلریک اسید و سولفوریک اسید اکسنده‌هایی نظیر  $Fe_2(SO_4)_3$ ،  $H_2SeO_6$  و  $AgNO_3$  که به ترتیب پتانسیلهای اکسایش ۰/۷۷، ۰/۷۴ و ۰/۸۰ ولت نسبت به الکترواستاندارد هیدروژن (SHE) دارند، می‌توانند واکنشهای مطلوبی را در محیطهای کاملاً اسیدی برای تولید پلی تیوفن انجام دهند [10].

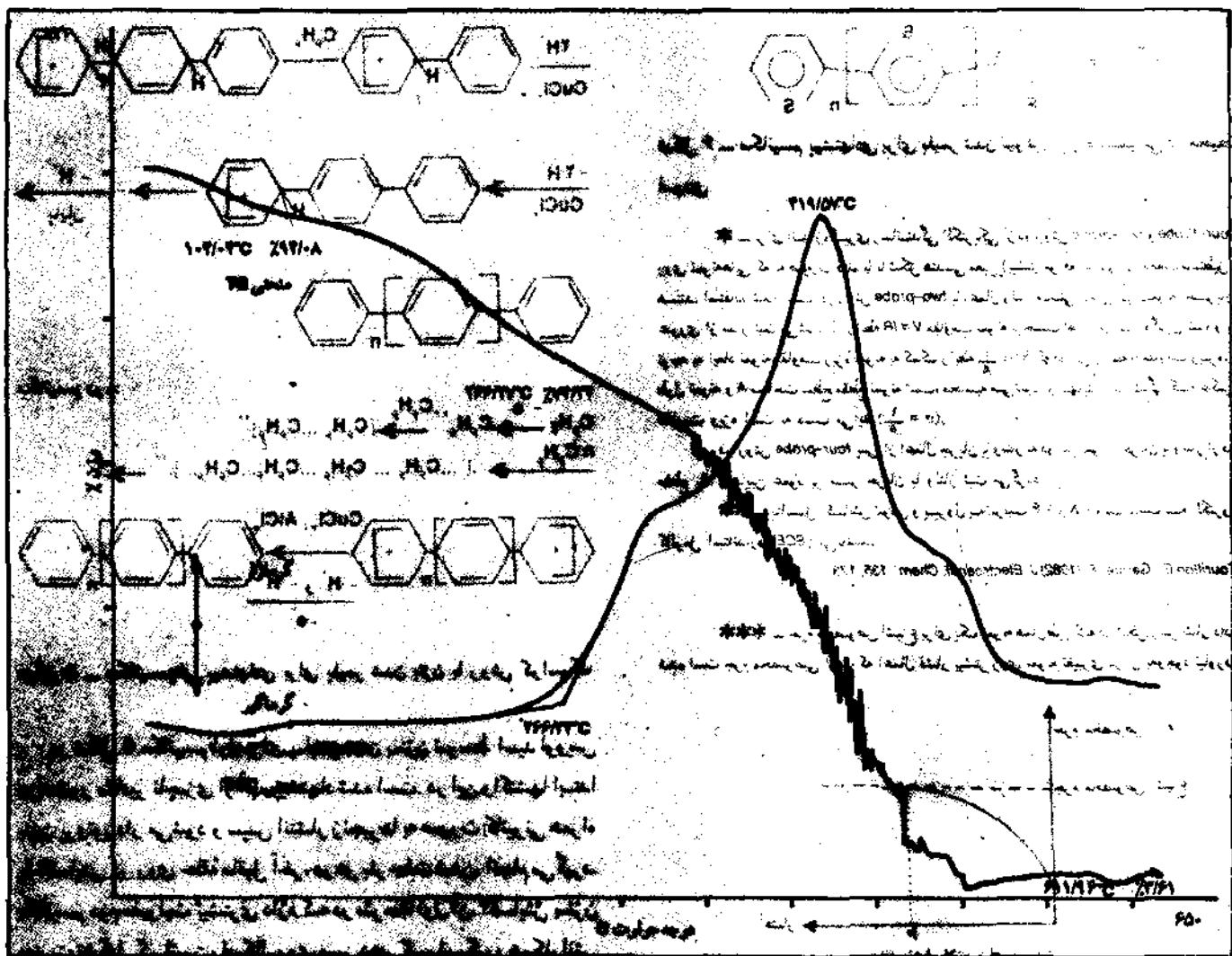
طیفهای FTIR پلی تیوفنهای تهیه شده با اکسندهای متفاوت نوارهای جذبی در محدوده‌های یکسانی نشان می‌دهند (۳۳۰۰، ۳۱۰۰، ۱۴۰۰، ۱۱۰۰ و حدود  $800\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به وجود واحدهای مونومر تیوفن برای ارتعاشهای خمشی و کششی C-H حلقه آروماتیک و  $3470\text{ cm}^{-1}$  -  $3300$  مربوط به O-H است)، ولی این نوارها پهن‌اند و گویای بی‌نظمی ساختاری در پلیمرها می‌باشند. به‌عنوان نمونه طیف FTIR پلی تیوفن تهیه شده در سولفوریک اسید و آهن (III) سولفات به‌عنوان اکسنده نشان داده شده است (شکل ۱).

نمودارهای روبش دیفرانسیلی گرماسنجی (DSC) برای تعدادی از پلیمرهای تهیه شده به علت نداشتن تغییرات آنتالپی در محدوده دمایی پایینتر از دمای تخریب، که می‌توانست معرف وجود نظم در زنجیرهای پلیمر باشد، دلیلی بر بی‌شکل بودن پلیمرهاست. نمودارهای TG و DSC برای پلی تیوفن تهیه شده در سولفوریک اسید و در حضور آهن (III) سولفات به‌عنوان اکسنده در شکل ۲ نشان داده شده است.

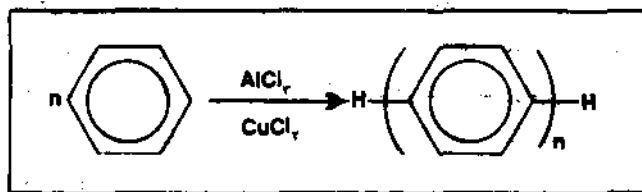
با توجه به رسانندگی پلیمر که برابر  $3/2 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$  و در محدوده نیمه رساناهاست، وجود سیستم  $\pi$  مزدوج در آن اثبات می‌شود، ولی عدم نظم کافی در طول زنجیرها موجب کاهش رسانندگی الکتریکی شده است. تماس این پلیمرها با بخارات پد رسانندگی الکتریکی را تا حدود ۲۵۰ برابر افزایش می‌دهد، که این امر دلیلی دیگر بر وجود سیستم  $\pi$  مزدوج در این پلیمرهاست. بی‌نظمی زنجیر پلیمر دور از انتظار نیست. با توجه به فعالیت بالای واسطه‌های تیوفن پروتون‌دار شده و کاتیون رادیکال تیوفن در مقایسه با مولکولهای دیگر نظیر پیرول و آنیلین (شکل ۳)، یک سری واکنشهای فرعی انجام می‌گیرد. واکنش با هسته دوستانه موجود در



شکل ۱ - طیف FTIR پلی تیوفن تهیه شده در سولفوریک اسید ۱۲/۸ حاوی آهن (III) سولفات به غلظت ۰/۵ M

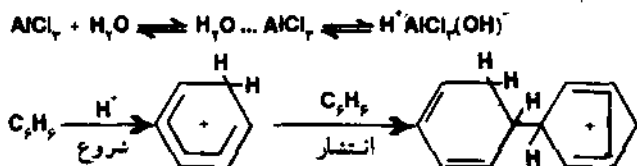


شکل ۲ - نمودارهای TG و DSC پلی تیوفن تهیه شده در سولفوریک اسید ۱۲٪ M حاوی آهن (III) سولفات به غلظت ۰.۰۱۰۵M در دمای تخریب پلیمر ۲۶۶/۳۳C است

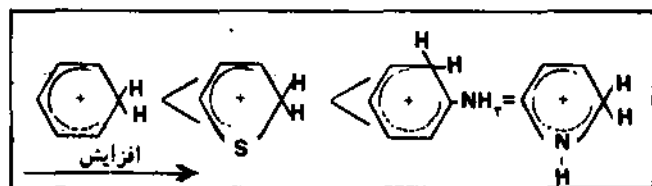


شکل ۴ - پلیمر شدن بنزن در حضور اسید لوویس و اکسنده

دو مکانیسم متفاوت برای پلیمر شدن بنزن ارائه شده است (شکل ۵). مکانیسم اول:

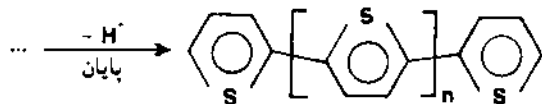


محیط و جفت شدن در موقعیتهای  $\alpha$  و  $\beta$  از جمله واکنشهای فرعی است که به پلیمر بی نظیم منجر می شود.



شکل ۳ - ترتیب افزایش پایداری آروماتیکهای پروتوندار

کواسیک (Kovacic) و کاپریکیس (Kyrikis) پلیمر شدن بنزن را در حضور آلومینیم کلراید ( $\text{AlCl}_3$ ) و مس (II) کلراید ( $\text{CuCl}_2$ ) در دمای معمولی مطالعه کرده اند (شکل ۴) [11].



شکل ۶ - مکانیسم پیشنهادی برای پلیمر شدن تیوفن از راه شیمیایی در محیط اسیدی

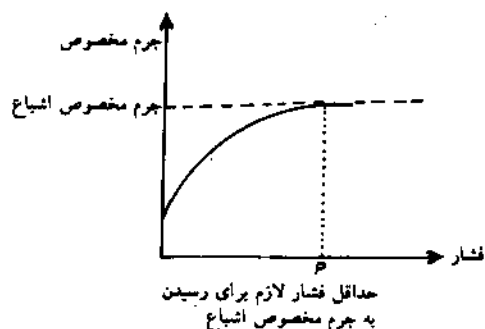
\* - برای اندازه گیری رسانندگی الکتریکی از دو روش *two-probe* و *four-probe* روی نمونه‌هایی که به صورت فیلم یا با شکل هندسی معین (بیشتر مواضع به صورت مکعب مستطیل) هستند، استفاده شده است. در روش *two-probe* با اعمال ولتاژ معینی به دو سر نمونه، جریان عبوری از مدار ثبت می‌شود. از رابطه  $V = IR$  مقاومت نمونه بر حسب اهم ( $\Omega$ ) اندازه‌گیری شده و با توجه به ابعاد نمونه مقاومت ویژه نمونه به کمک رابطه  $R = \rho \frac{l}{A}$  که در این رابطه  $\rho$  مقاومت ویژه،  $l$  طول نمونه و  $A$  مساحت سطح مقطع نمونه است، محاسبه می‌شود. و نهایتاً رسانندگی که عکس مقاومت ویژه است به دست می‌آید ( $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ).

در روش *four-probe* پس از اعمال جریان یا ولتاژ به دو سر نمونه، جریان یا ولتاژ از دو مقطع بالا و پایین عمود بر مسیر جریان یا ولتاژ ثبت می‌گردد.

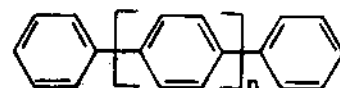
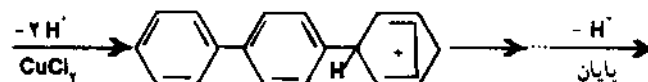
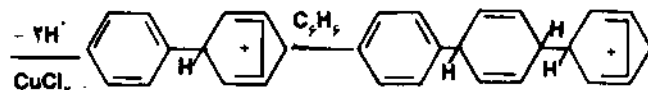
\*\* - بتانسیل اکسایش تیوفن و پیرول به ترتیب ۱/۶ و ۱/۸ ولت نسبت به الکتروود کاتولم استاندارد (SCE) می‌باشند.

Tourillon G., Garnier F. (1982) *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173.

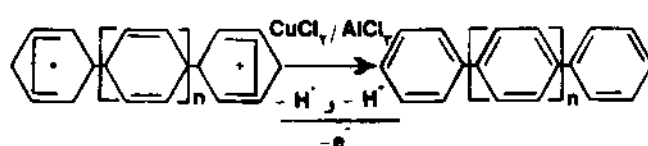
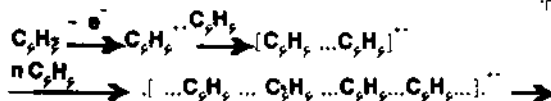
\*\*\* - جرم مخصوص اشباع برای یک نمونه همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شده است جرم مخصوصی است که اعمال فشار بیشتر روی نمونه تغییری در آن به وجود نیاورد.



- [1] Kovacic P., Lange R.M. (1963) *J. Org. Chem.*, 28, 968.
- [2] Teraoka F. (1980) *J. Makromol. Sci. Phys.*, B18, 713.
- [3] Armes S.P. (1987) *Synth. Met.*, 20, 365.
- [4] Kang E.T., Neoh K.G., Tan T.C., Ong Y.K. (1987) *J. Makromol. Sci., Chem.*, A24, 631.
- [5] Bocchi V., Gardini G.P. (1986) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 148.
- [6] Ojio, T., Miyata S. (1986) *Polym. J.*, 18, 95.
- [7] Mohammadi A., Hassan M.A., Liedberg B., Lundstvom I., Salaneq W.R. (1986) *Synth. Met.*, 14, 189.
- [8] Chao T.H., March J. (1988) *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 26 (30), 743.
- [9] Sougimoto R., Gu H.B., Hayashi S., Yoshino K. (1987) *Synth. Met.*, 18, 247.
- [10] Entezami A., Arsalani N., in Press *J. Sci. I.R. IRAN.*
- [11] Kovacic P., Kyrikis A. (1962) *Tetrahedron Letters*, 467, (1963) *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 454.



مکانیسم دوم:



شکل ۵ - مکانیسمهای پیشنهادی برای پلیمر شدن بنزن با روش کواسیک

در شکل ۵ مکانیسم اول برای پلیمر شدن بنزن توسط اسید لوویس در حضور مقادیر ناچیزی از آب، پیشنهاد شده است. در این واکنشها ابتدا بنزن پروتون‌دار می‌شود و سپس انتشار زنجیرها به صورت کاتیونی همراه با اکسایش در روی حلقهٔ ماقبل آخر، در هر بار جفت شدن، انجام می‌گیرد. مکانیسم دوم مقبولیت بیشتری دارد که در مرحلهٔ اول آن، اکسایش بنزن جهت تشکیل کاتیون رادیکال روی می‌دهد. کواسیک و همکارانش پیشنهاد می‌کنند که این کاتیون رادیکالها مکانیسمی برای تجمع سریهای بعدی مولکولهای بنزن جهت تشکیل کمپلکسهای است که با خصلت کاتیون رادیکالی در تمام حلقه‌ها منتشر می‌شوند. از آنجا که واسطه‌های تیوفن پایدارتر از واسطه‌های بنزن می‌باشند، به نظر می‌رسد که مکانیسم اول شکل ۵ برای تیوفن مقبولتر باشد (شکل ۶). نکتهٔ مهم این است که در مورد تهیه پلیمرهای رسانا از تیوفن و مشتقات آن با روش پلیمر شدن شیمیایی باید تحقیقات گسترده‌تری انجام گیرد تا بتوان با اطمینان بیشتر مطالبی دربارهٔ مکانیسم نحوه تشکیل فیلمهای با رسانندگی بالا بیان کرد.

