

مروری بر سنتز، خواص و کاربردهای پلی فورانهای رسانا

A Review on Conducting Polyfurans Synthesis, Properties and Their Applications

عباس قلی پورشیلايين^۱، علی اکبر انتظامی^۲

۱- شرکت داروسازی زکریای تبریز؛ ۲- دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر

دریافت: ۷۴/۱۲/۸، پذیرش: ۷۵/۷/۲۵

چکیده

در این بازنگری روشهای سنتز پلی فوران از راههای شیمیایی، الکتروشیمیایی و بین لایه‌ای و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی این ماده مرور شده است. در میان این روشها، پلیمر شدن الکتروشیمیایی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است، زیرا پلیمر را می‌توان به صورت فیلمی با ضخامت کنترل شده روی الکتروود، ضمن خود دوپه شدن، مستقیماً سنتز کرد و علاوه بر آن، محصولی با رسانندگی زیاد و نظم فضایی بیشتر بدست آورد. عیب عمده الکتروپلیمر شدن فوران از طریق جفت شدن آندی، بالا بودن پتانسیل اکسایش آن است ($1/8 - 2/5 V$ نسبت به الکتروود شاهد Ag/AgCl). بنابراین، سعی شده است که برای تهیه پلی فورانها از راه دیگری غیر از پلیمر شدن آندی، نظیر پلیمر شدن کاتدی ۵،۲- دی بروم فوران، پلیمر شدن آندی ترفوران (با پتانسیل اکسایش حدود $1/5 V$) و پلیمر شدن اکسایشی-کاهش بین لایه‌ای ترفوران در میزبان FeOCl عمل شود.

کوپلیمرهای مختلفی از فوران همراه با کاهش پتانسیل آندی سنتز شده‌اند که شرح داده خواهند شد. در میان کاربردهای متعدد پلی فوران، با توجه به حساسیت رسانایی آن نسبت به رطوبت، کاربرد این پلیمر به عنوان حسگر رطوبت پیشنهاد شده است.

واژه‌های کلیدی: فوران، سنتز الکتروشیمیایی، پلیمر رسانا، پلی فوران، الکتروپلیمر شدن

Key Words: furan, electrochemical synthesis, conductive polymer, polyfuran, electropolymerization

مقدمه

با کشف رسانایی الکتریکی پلیمرهای آلی و خواص دیگر آنها، افق جدیدی در علم مواد به روی جهانبیان گشوده شده است. در حال حاضر، سنتز موادی که بطور همزمان واکنش پذیری پلیمرهای معمولی را نشان می‌دهند و در عین حال خواص الکتریکی فلزات یا نیمه رساناها را دارند، توجه صنایع و آزمایشگاههای تحقیقاتی را به خود جلب کرده است و امروزه در بسیاری از موارد نظیر باتریهای پرشدنی، باتریهای خورشیدی، وسایل نورالکترونیکی و حسگرها بکار می‌روند [۱].
نخستین پلیمر رسانا (SN) توسط والادکا [۲] عرضه شد که

رسانندگی آن برابر $10^3 S/cm$ بود. پس از آن پلیمرهای رسانای جدید دیگری به روش شیمیایی تهیه شدند، از جمله: پلی استیلن [۳]، پلی پارافینیلن [۴] و پلی پارافینیلن وینیلن [۵] که رسانندگی آنها در حدود $10^{-4} S/cm$ است. نکته جالب توجه اینکه با دوپه کردن می‌توان رسانایی آنها را به میزان قابل توجهی افزایش داد.

در این میان بیشترین کارها چه عملی و چه نظری روی پلی استیلن صورت گرفته، لیکن به دلیل عدم کارایی این ماده از نظر خواص مکانیکی و شیمیایی درخور کاربردهای تکنولوژیکی زیادی نبوده است.

کاتدی ۵،۲- دی برموفوران با استفاده از کاتالیزور $\text{Ni}(\text{bipy})^{2+}$ بدست آورده است. در این روش، محلهای اتصال ۵،۲ به کمک طیفسنجی طیفسنجی IR تجزیه عنصری و طیفنمایی جرمی تایید شده است. حداقل درجه پلیمر شدن این پلی فوران ۱۰۰ است. فیلمهای پلیمری را می توان از راه غوطه ورسازی در محلول I_۲ با حلال CH_2Cl_2 و در دمای 20°C رسانا ساخت. عیب پلیمر یادشده این است که فقط در مقادیر جزئی از طریق پوشاندن سطح الکترود کار تشکیل می شود، چون تمایل ذاتی این فرایند، تولید پلیمر دوپه نشده است.

کاناتریدیس [۱۰] به منظور اصلاح فرایند الکترولپلیمر شدن و تامین شرایط آندی تلامیم، از ترفوران به عنوان مونومر استفاده کرد، چون ترفوران بطور قابل ملاحظه ای دارای پتانسیل اکسایش کمتری نسبت به خود فوران است (تقریباً $1/5 \text{ V}$). عملاً، پتانسیل اکسایش ترفوران باید شرایط پلیمر شدن ملایمتری را فراهم سازد و پلیمری با کیفیت خوب تولید کند. همچنین در این روش، با افزایش گزینش پذیری جفت α,α' تمایل به حلقه گشایی کاهش می یابد (بواسطه کاهش فعالیت الیگومر اکسیدشونده) و در نتیجه مقدار کمی فیلم پایدار بدست می آید. روش دیگر تهیه پلی فوران، قرار دادن بین لایه ای مونومر در پیکره میزان است [۱۱].

در چند سال اخیر روی کوپلیمر شدن مشتقات فوران با پیرول، تیوفن، فیلن و وینیلن مطالعات زیادی صورت گرفته است که در بخشهای بعد به اختصار به آنها اشاره خواهد شد. از آنجا که رنگ پلی فوران در حالت دوپه شده و دوپه نشده متفاوت است، می توان از آن به عنوان ابزار نورالکترونیکی بهره گرفت. همچنین، به دلیل برگشت پذیری بودن تغییرات رسانندگی الکتریکی پلی فوران نسبت به رطوبت هوا، کاربرد پلی فوران به عنوان حسگر رطوبت پیشنهاد شده است [۸].

بحث

در این بخش ضمن بررسی اجمالی پلیمر شدن شیمیایی فوران، روشهای مختلف الکترولپلیمر شدن آندی و کاتدی فوران و مشتقات آن به تفصیل بحث می شود.

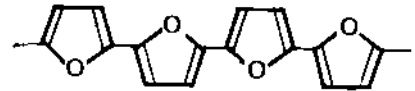
پلیمر شدن شیمیایی

پلیمر شدن شیمیایی فوران و مشتقات آن را گاندینی [۱۲] بدقت بازنگری کرده است. اسیدهای برونشند-لوری، برای پلیمر شدن کاتیونی فوران و آلکیل فورانها آغازگرهایی موثرند. محصولات و مکانیسمهای متفاوتی برای این نوع پلیمر شدن ارائه شده است. مثلاً، ایشیگاکو و همکارانش [۱۳، ۱۴] فقدان حلقه های فوران و وجود واحدهای $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ و $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ و گروههای

از چند سال گذشته ترکیبات پلی هتروآروماتیک مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند، زیرا این ترکیبات رسانندگی الکتریکی زیاد، پایداری شیمیایی خوب و همچنین واکنش پذیری مناسبی دارند. برای اولین بار، کاناوازا و همکارانش [۶] به روش الکترولپلیمری پلیمر رسانای جدیدی از پیرول بدست آوردند که دارای رسانندگی 10^2 S/cm بود. در حقیقت، این پلیمر متعلق به دسته جدیدی از پلیمرهای رساناست که از طریق الکتروشیمیایی سنتز می شوند. از جمله این پلیمرها می توان به پلی پیرول (PPY)، پلی تیوفن (PTh)، پلی فوران (PFU)، پلی سلنوفن، پلی ایندول و پلی آزولن اشاره کرد.

در ناجور حلقه های پنج عضوی، دو الکترون غیر پیوندی ناجور اتم علاوه بر چهار الکترون π در تشکیل سیستم آروماتیک شرکت می کنند، بنابراین زنجیرهای مزدوج و خواص الکتریکی و نوری پلیمرهای حاصل از آنها بشدت تحت تاثیر الکترونگاتیوی ناجوراتم واقع می شود.

با اینکه روی پلی پیرول، پلی تیوفن و مشتقات آنها تحقیقات زیادی صورت گرفته، ولی پلی فوران به دلیل مشکلات موجود در تهیه یک پلیمر مزدوج مورد توجه کمتری واقع شده است. در اثر پلیمر شدن شیمیایی فوران به کمک کاتالیزور اسیدی، فیلمهای نازک و شکننده ای تولید می شود که درجه مزدوج بودن پلیمر در آن کم است. این پلیمر، دارای واحدهای فوران هیدروژن دار شده مختلفی است و نمی توان آن را به حالتی با رسانندگی زیاد دوپه کرد. میزان حلقه گشایی فوران در شرایط شیمیایی بکار رفته طی سنتز به دلیل خصلت آروماتیکی کمتر (انرژی بیشتر) آن در مقایسه با پیرول و تیوفن بیشتر است، بنابراین ساختار پلی فوران حاصل با ساختار مورد انتظار زیر سازگاری نداشت:



۱

برای نخستین بار پلی فوران مزدوج را توریلون [۷] و بعدا کانتو [۸] از جفت شدن آندی فوران در حلال استونیتریل بدست آوردند، ولی نتایج حاصل ناقص یکدیگرند. از سوی، توریلون گزارش کرده است که رسانندگی پلی فوران همانند PTh و PPY برابر $10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$ در دمای معمولی است و از طرفی کانتو رسانندگی پلی فوران را در حدود $10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$ بدست آورده است. البته، ساختار پلیمر بدست آمده توسط توریلون با روشهای طیفنمایی یا الکتروشیمیایی کاملاً مشخص نشده است. با وجود این، در هر دو حالت یادشده برای جفت شدن آندی ولتاژ بالایی لازم است ($1/8 - 2/5 \text{ V}$) نسبت به الکترود Ag/AgCl در آزمایش کانتو که باعث اکسایش برگشت ناپذیر پلیمر می شود. از سوی دیگر، زوتی [۹] پلی فوران خنثی را از راه کاهش

با مقدار هیدروژن اضافی در تجزیه شیمیایی جدول ۱ سازگاری دارد. همچنین، با توجه به جذبه‌های موجود در 3500 و 1700 cm^{-1} ، وجود گروه‌های -OH و -C=O - حاصل از شکستن حلقه‌های فوران پیش‌بینی می‌شود. تجزیه عنصری و رسانندگی الکتریکی پلیمرهای بدست آمده از روشهای مختلف در دمای معمولی در جدول ۱ خلاصه شده است.

برای زنجیرهای مزدوج نسبت مولی H اساساً بیشتر از مقدار نظری آن یعنی ۲ است و همان‌طور که قبلاً ذکر شد، دلیل آن هیدروژن‌دار شدن تعدادی از حلقه‌های فوران است.

پلی‌فوران تهیه شده، با ۲ درصد مولی I_4 در دمای معمولی، دوپه شده و دارای رسانندگی الکتریکی 10^{-11} S/cm است. دوپه کردن مجدد با I_4 تاثیر زیادی در رسانندگی آن ندارد.

با توجه به رسانندگی خیلی کم پلیمر و نداشتن خواص مکانیکی مناسب برای کاربرد، بتدریج روشهای شیمیایی جای خود را به روشهای الکتروشیمیایی دادند.

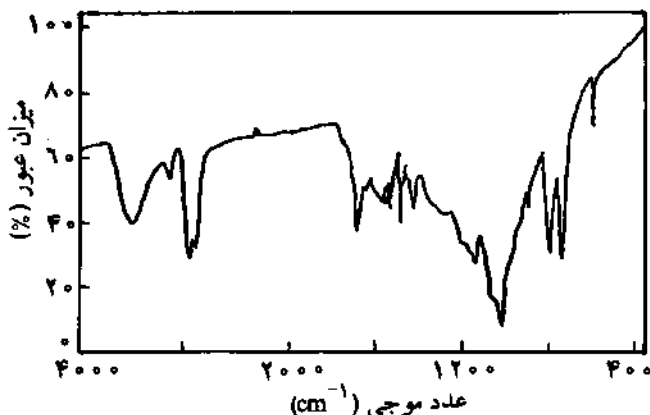
پلیمر شدن الکتروشیمیایی

الکتروپلیمر شدن آندی فوران به روش توریلون

در سال ۱۹۸۲ توریلون و گارنیر [۷] سنتر الکتروشیمیایی پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن، پلی‌فوران، پلی‌آزولن و پلی‌ایندول را گزارش کردند.

سنتر الکتروشیمیایی پلی‌فوران روی الکتروود پلاتین در پیل دو الکترودی حاوی محلول 10^{-2} M فوران و 10^{-1} M از الکترولیت حامل $\text{N(Bu)}_4\text{BF}_4$ در حلال استونیتریل انجام می‌گیرد و محیط دارای 10^{-2} M آب است. قبل از پلیمر شدن باید محلول را بوسیله گاز آرگون به مدت ۱۵ دقیقه گاززدایی کرد، زیرا وجود اکسیژن در محلول باعث تشکیل پلیمرهایی با رسانندگی کم می‌شود. پتانسیل اکسایش مونومرهای پیرول، تیوفن و فوران و همچنین نتایج تجزیه عنصری و رسانندگی الکتریکی پلیمرهای مربوط در جدول ۲ خلاصه شده است.

نتایج بدست آمده از طیف نمایی نورالکترونی پرتو ایکس (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) نشان می‌دهند که در ساختار پلی‌فوران هیچ بار مثبتی روی اتم O وجود ندارد، بلکه این بار روی زنجیر پلیمر پخش شده است. همچنین، با این روش وجود یون



شکل ۱ - طیف IR فیلم پلی‌فوران حاصل از پلیمر شدن توده با I_4 [۱۵]

هیدروکسیل را در ساختار پلیمر پیشنهاد کرده‌اند.

در سال ۱۹۸۷ کانگ [۱۵] طی مقاله‌ای پلیمر شدن شیمیایی فوران را با استفاده از هالوژنها گزارش کرده است که با جزئیات بیشتری بررسی می‌شود. سنتر شیمیایی پلی‌فوران به دو طریق انجام می‌شود:

- پلیمر شدن توده که در آن تحت گاز نیتروژن، هالوژن را مستقیماً به مونومر می‌افزایند.

- پلیمر شدن در حلالهای بی‌پروتون آلی که با افزودن هالوژن به فوران محلول در استونیتریل تحت گاز نیتروژن انجام می‌گیرد.

در هر دو حالت، راندمان واکنش حدود ۵۰ درصد بوده و پلیمر بدست آمده به صورت نامحلول و به رنگ قهوه‌ای سوخته است. در ضمن، فیلمهای حاصل از جداره ظرف واکنش نیمه شفاف بوده و ترد و شکننده‌اند.

در طیف جذبی UV-vis پلیمر، پیکی قوی در 350 nm و پیک جذبی دنباله‌داری در ناحیه IR نزدیک مشاهده می‌شود. در شکل ۱ طیف IR فیلم پلی‌فوران حاصل از پلیمر شدن توده مونومر با I_4 نشان داده شده است. در این طیف ارتعاشات مربوط به حلقه آروماتیک در $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش C-H آروماتیک در 3100 cm^{-1} نشان دهنده وجود حلقه‌های فوران است. همچنین، وجود جذب C-H آلیفاتیک نسبتاً قوی نشانه حلقه‌های هیدروژن‌دار شده است و این نتایج

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و رسانندگی الکتریکی پلی‌فورانهای تهیه شده با هالوژنها [۱۵]

| رسانندگی الکتریکی در 27°C ، (S/cm) | ترکیب شیمیایی (بهنجار شده با $\text{C}=4/0$) | محیط پلیمر شدن (در 27°C) | کمپلکس پلیمر |
|---|---|--|---------------------------|
| 10^{-11} | $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_{11/2}(\text{I}_2)_{0.02}$ | در توده مونومر | I_2 - پلی‌فوران |
| 10^{-11} | $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_{11/1}(\text{I}_2)_{0.02}$ | CH_3CN | I_2 - پلی‌فوران |
| $< 10^{-12}$ | $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_{11/2}(\text{Br}_2)_{0.02}$ | CH_3CN | Br_2 - پلی‌فوران |

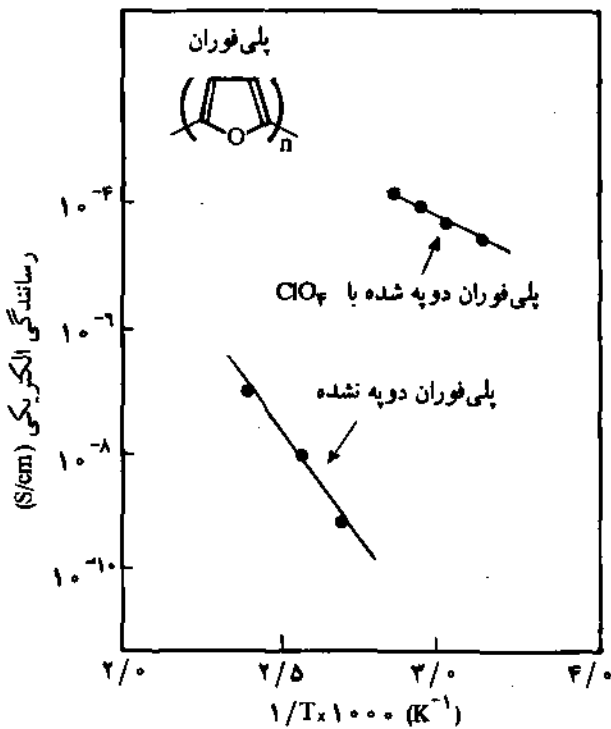
جدول ۲ - نتایج رسانندگی الکتریکی و تجزیه عنصری پلیمرهای حاصل از پیرو، تیوفن و فوران [۷].

| رسانندگی الکتریکی (S/cm) ۳۰۰ K | پتانسیل اکسایش (SCE) (V) | درصد عناصر | ترکیب |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------|
| ۲۰-۱۰۰ | ۰/۸ | ۷۴(C+H+N), ۲۶(Cl+O) | پیرو |
| ۱۰-۱۰۰ | ۱/۶ | ۷۵(C+H+N), ۲۵(Cl+O) | تیوفن |
| ۱۰-۸۰ | ۱/۸۵ | ۷۴(C+H+N), ۲۶(B+F) | فوران |

می توان از طریق الکتروشیمیایی با بکار بردن قطبیت معکوس نسبت به حالت ستر از پلیمر خارج کرد.

برای اندازه گیری رسانندگی الکتریکی فیلمهای با ضخامت چند میکرون، هر دو روش کاونده دو مکانی و چهار مکانی را بکار می برند [۸]. شکل ۲ وابستگی رسانندگی الکتریکی فیلمهای پلی فوران دوپه شده با ClO_4^- (به مجرد رشد فیلم) و دوپه نشده را نسبت به عکس دما در حلال نشان می دهد.

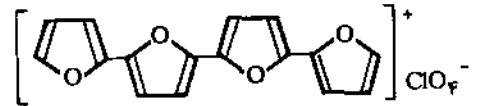
رسانندگی الکتریکی پلی فوران دوپه نشده مشابه پلی پیرو و پلی تیوفن در دمای معمولی و تحت حلال، تقریباً حدود 10^{-11} S/cm است. اما، رسانندگی الکتریکی پلی فوران دوپه شده در حلال و در دمای معمولی حدود 10^{-5} S/cm بدست می آید که کمتر از پلی پیرو و پلی تیوفن است [۸]. رسانندگی حاصل بمراتب از مقدار بدست آمده



شکل ۲ - منحنی رسانندگی الکتریکی پلی فوران دوپه شده و دوپه نشده با ClO_4^- نسبت به عکس دما [۸].

مخالف BF_4^- در رسوب پلیمر تایید شده است.

با توجه به نتایج این تجزیه عنصری بالا پیشنهاد می شود که ساختار پلیمر دارای چهار واحد مونومری است [۷]. این داده ها ما را به پیشنهاد ساختار زیر برای پلی فوران راهنمایی می کند:



۲

پلیمر بدست آمده در حلالهای آلی معمولی نامحلول است و تا دمای حدود 30°C در مقابل گرما مقاومت نشان می دهد. رسانندگی پلیمر با استفاده از کاونده چهار مکانی در دمای معمولی برابر 10^{-8} - 10^{-10} S/cm اندازه گیری شده است.

اکسایش الکتروشیمیایی فوران منجر به تشکیل پلیمر رسانا می شود. این پلیمر را می توان به صورت فیلمهای نازک یا به شکل رسوب ضخیم با رسانندگی زیاد بدست آورد. این پلیمر در برابر هوا پایدار است، بطوری که می توان آن را در کاربردهای متنوعی مصرف کرد.

الکتروپلیمر شدن آندی فوران به روش کانتو

در سال ۱۹۸۴ کانتو و همکارانش [۸] طرز تهیه الکتروشیمیایی فوران را با دقت بیشتری گزارش کرده اند. محلول واکنش با حل کردن فوران ($0/2 - 0/3$ mol/L) در حلالی مناسب مانند بنزونیتریل بدست می آید. بین دو الکترود (مثلاً آند: شیشه رسانا و کاتد: صفحه نیکل) غوطه ور در محلول واکنش یاد شده، پتانسیل الکتریکی $1/8 - 2/5$ V اعمال می شود. محلولهای دیگری در حلالهای استونیتریل، پروپیلن کربنات، DMF، نیتروبنزن و تتراهیدروفوران و الکترولیتهای حامل LiClO_4 ، NaAsO_4 ، NaPF_6 و LiBF_4 مطالعه شده اند. بهترین نتایج از الکترولیت حامل AgClO_4 و حلال بنزونیتریل بدست می آید. پلیمر شدن موکدا در غیاب اکسیژن و آب انجام می شود. فیلم پلی فوران مستقیماً بر سطح آند تشکیل می شود و مثلاً در حالت بالا، دارای دوپه کننده پذیرنده ClO_4^- به موازات رشد فیلم است. عامل دوپه کننده را

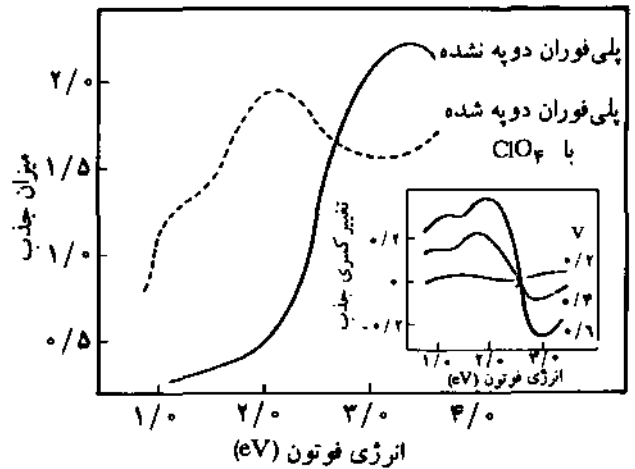
حالت‌های انرژی را در شکاف ممنوع (forbidden gap) انرژی نشان می‌دهد. پهنای خط ESR پلی‌فوران با دوپه کردن از ۱۰/۸ G در حالت دوپه نشده به ۲/۵ G در حالت دوپه شده کاهش می‌یابد و سیگنال نوع گوسی با دوپه شدن به شکل لورنتزی تبدیل می‌شود. این حقایق نشان می‌دهند که مشابه با پلیمرهای رسانای دیگر، دوپه کردن موجب تولید حامل‌های متحرکی می‌شود که سبب افزایش رسانندگی پلیمر می‌گردند.

الکتروپلیمر شدن آندی ترفوران

در سال ۱۹۹۳ کاناتریدیس و همکارانش [۱۰] به منظور اصلاح فرایند الکتروپلیمر شدن و تامین شرایط آندی ملایم، ترفوران را به عنوان مونومر انتخاب کردند، زیرا پتانسیل اکسایش ترفوران بطور قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با خود فوران کمتر بود (در حدود ۱/۵ V). در این شرایط جفت α, α' گزینش‌پذیری زیادی دارد. در عین حال، با کاهش فعالیت الیگومر اکسید شونده، تمایل به حلقه‌گشایی کاهش می‌یابد در نتیجه انتظار می‌رود که پلیمر بدست آمده کیفیت خوبی داشته باشد.

در عمل فیلم پلی‌فوران از اکسایش الکتروشیمیایی ترفوران در پیل سه الکترودی با پوشش پتانسیل بین ۱/۰۰ V - (نسبت به SCE) تهیه می‌شود. فیلم پلیمر روی الکترود پلاتین یا الکترود شفاف نوری TIO (tin-doped indium oxide) با استفاده از الکترود کمکی Pt و الکترود شاهد کالومل اشباع (SCE) رشد می‌کند. محلول بکار رفته برای الکتروپلیمر شدن حاوی ۰/۰۲ M ترفوران و ۰/۰۵ M الکترولیت حامل [نمک‌های تترابوتیل آمونیوم (TBA^+) با آنیونهای ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BF_4^- و PF_6^-] در حلال استونیتریل است که به کمک آرگون گاز زدائی شده است. فیلم‌های بدست آمده صاف و یکپارچه بوده ولی ترد و شکننده‌اند. فیلم حاصل بر سطح الکترود پلاتین براق است، ولی فیلم بدست آمده بر سطح منتهی به محلول تیره رنگ است.

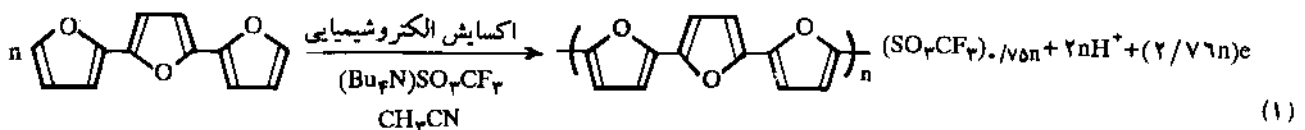
پلی‌فوران بدست آمده در حلال‌هایی نظیر نیتروبنزن، پروپیلن کربنات، استونیتریل، کلروفرم، تراهدروفوران و آب حل نمی‌شود. پلی‌فوران دوپه شده بر سطح الکترود بوسیله کاهش کاتدی فیلم به حالت خنثی تبدیل می‌شود که همان شکل دوپه نشده آن است. سپس، فیلم بدست آمده بطور پیوسته با مقادیر زیادی از حلال شستشو داده شده و در حلال خشک می‌شود [۱۰].



شکل ۳- طیف جذبی پلی‌فوران دوپه شده و دوپه نشده. شکل داخلی: تغییر طیفی کسری مقدار جذب بوسیله دوپه کردن الکتروشیمیایی در محلول $AgClO_4$ /استونیتریل (جذب حالت دوپه شده منهای جذب حالت دوپه نشده) [۸].

توسط توریلون کمتر است. اعتقاد بر این است که این اختلاف از وابستگی شدید رسانندگی پلی‌فوران دوپه شده به رطوبت هوا ناشی می‌شود و توریلون، رسانندگی را در شرایطی بدست آورده که پلیمر بطور عمده تحت تاثیر رطوبت و فشار اتمسفر بوده است. البته، ممکن است این افزایش رسانندگی ناشی از تفاوت‌های دیگری نظیر، طول زنجیر مزدوج، شکل‌شناسی فیلم یا غلظت دوپه کننده باشد. در ضمن، در مقایسه با پلی‌تیوفن و پلی‌پیرول احتمال دارد که طول زنجیر مزدوج پلی‌فوران خیلی کوتاهتر باشد، یا اینکه فیلم از نواحی رسانندگی زیاد و کم تشکیل شده باشد. در نتیجه، محدود شدن رسانندگی بوسیله ناحیه با رسانندگی کم موجب کاهش رسانندگی پلیمر می‌شود. در شکل ۳ طیف جذبی پلی‌فوران در حالت‌های دوپه شده و دوپه نشده نشان داده شده است.

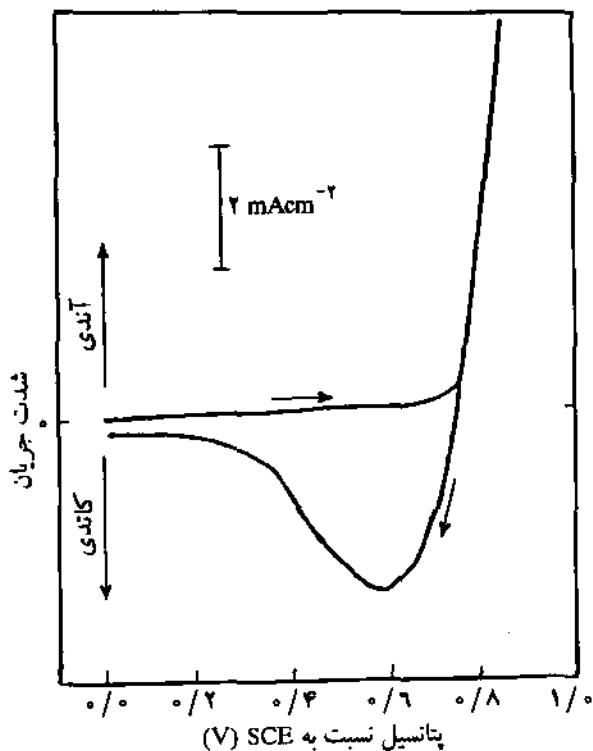
از روی طیف جذبی، شکاف انرژی پلی‌فوران به اندازه ۲/۷ eV ارزیابی می‌شود. نصف این مقدار با انرژی فعالسازی رسانندگی تاریک (dark conductivity) توافق خوبی دارد و این نشان دهنده ویژگی ذاتی نیمه‌رسانا بودن پلی‌فوران خنثی است. همچنین، تغییر طیفی کسری مقدار جذب پلی‌فوران در الکترولیت بوسیله دوپه کردن الکتروشیمیایی در شکل ۳ بررسی شده است، که بروشنی تعدادی از



جدول ۳- تغییرات پتانسیل‌های آندی، کاتدی و پتانسیل میانگین، و همچنین تغییرات سطح دوپه شدن و رنگ پلی فورانهای حاصل با تعویض نوع آنیون دوپه کننده [۱۰].

| رنگ (شکل اکسید شده) | سطح اکسایش | پتانسیل میانگین $E_{1/2} = (E_{ap} + E_{cp}) / 2$ | پتانسیل کاتدی $E_{cp}(V)$ | پتانسیل آندی $E_{ap}(V)$ | الکترولیت (آنیونها) |
|------------------------|------------|--|------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| سبز | ۰/۲۵ | ۰/۳۲ | ۰/۳۰ | ۰/۳۴ | $CF_3SO_3^-$ |
| قهوه‌ای متمایل به سبز | ۰/۲۴ | ۰/۳۴ | ۰/۳۲ | ۰/۳۶ | BF_4^- |
| نارنجی متمایل به قرمز | ۰/۰۸ | ۰/۵۷ | ۰/۵۴ | ۰/۶۰ | ClO_4^- |
| قهوه‌ای | ۰/۰۵ | ۰/۷۲ | ۰/۷۰ | ۰/۷۴ | PF_6^- |

۰/۳۲ V بدست می‌آید. منحنی شدت جریان پیک، i_p (بر حسب mA/cm^2) نسبت به سرعت‌های پوشش تا 140 mV/s در شکل ۵ ب نشان داده شده است و همان‌طور که دیده می‌شود تغییرات خطی است. براساس یک رشته محاسبات استوکیومتری، وجود چهار حلقه فوران به ازای خروج یک الکترون از پیکره پلیمر ثابت شده است. اندازه‌گیریهای SEM نشان می‌دهد که تعویض آنیون دوپه کننده موجب تغییرات گسترده‌ای در شکل‌شناسی سطح فیلمها می‌شود و در رشد پلیمر نقش بسزایی دارد. در ضمن، چگالی فیلم پلی فوران در محدوده $1/35 - 1/31 \text{ g/cm}^3$ است.

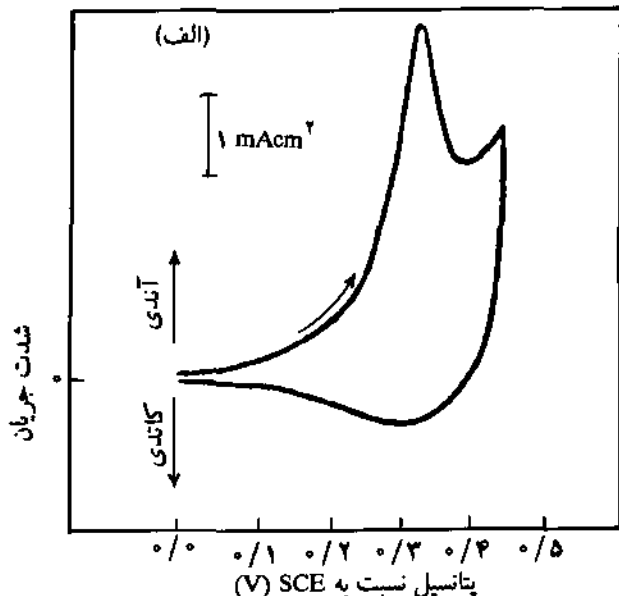
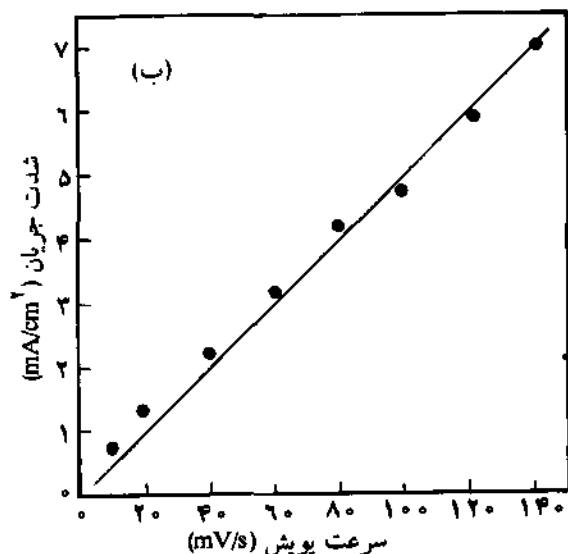


شکل ۴- منحنی شدت جریان در برابر پتانسیل ستر پلی فوران [۱۰].

پلی فوران تهیه شده بوسیله محققان قبلی، به دلیل اعمال شرایط نسبتاً حاد، خواص طیف‌نمایی ماده غیر مزدوجی را نشان می‌دهد. مثلاً، پلیمر شدن الکتروشیمیایی فوران نیازمند پتانسیل بیش از ۳ V (نسبت به SCE) است، در حالی که این پتانسیل آن قدر زیاد است که می‌تواند محیط واکنش را اکسید کرده و حتی پلیمر حاصل بر سطح الکتروود را تجزیه کند. به همین دلیل، در اینجا با انتخاب ترفوران به عنوان مونومر عملاً پتانسیل اعمال شده به محدوده‌ای کشانده شده است که براحتی سیستمهای مزدوج آن را تحمل می‌کنند. همچنین، پلیمر شدن بی‌فوران در پتانسیلی صورت می‌گیرد که هنوز برای پلیمر خیلی زیاد است، در حالی که کوآتروفوران تحمل پلیمر شدن وسیعی را دارد [۱۶]. پلی فوران بر طبق معادله ۱ از راه الکتروشیمیایی ستر می‌شود. در شکل ۴ منحنی شدت جریان به پتانسیل ستر پلی فوران روی الکتروود پلاتین در حلال استونیتریل حاوی 0.02 M ترفوران و 0.05 M از $TBACF_3SO_3$ نشان داده شده است. اگر پتانسیل از صفر تا 0.75 V پوشش شود، شدت جریان در حد پایینی قرار می‌گیرد، ولی وقتی پتانسیل الکتروود به بالای 0.75 V می‌رسد، جریان آندی بشدت افزایش می‌یابد و بعد از چند ثانیه پایدار می‌شود.

رنگ پلیمر دوپه شده با تغییر آنیون دوپه کننده طی الکتروپلیمر شدن تغییر می‌کند (جدول ۳). این موضوع نشان می‌دهد که ساختار پلیمر، با تعویض آنیون دوپه کننده به مقدار زیاد تحت تاثیر واقع می‌شود. بهترین محصول با بلندترین زنجیر مزدوج و با استفاده از $CF_3SO_3^-$ تولید می‌شود.

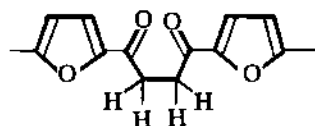
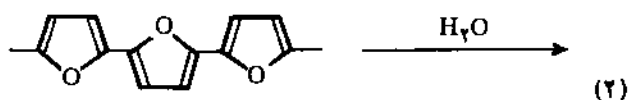
ولتاموگرام چرخه‌ای فیلمی به ضخامت 50 nm از پلی فوران روی الکتروود پلاتین در حلال استونیتریل در شکل ۵ الف نشان داده شده است. ولتاموگرام چرخه‌ای پلی فوران دارای یک پیک آندی در 0.34 V و یک پیک کاتدی در 0.30 V است و بطور قابل توجه، یک آندی از یک کاتدی تیزتر است. همچنین، پهنای پیک باریک در نصف ارتفاع 50 mV نشان دهنده توزیع نسبتاً باریک و یکپارچه طول زنجیر مزدوج در پلیمر است. از روی پتانسیل پیکهای آندی و کاتدی، پتانسیل میانگین لازم برای تشکیل حالت دوپه شده پلیمر برابر



شکل ۵- (الف) ولتاموگرام چرخه‌ای پلی فوران، (ب) منحنی شدت جریان بر حسب سرعت پویش [۱۰].

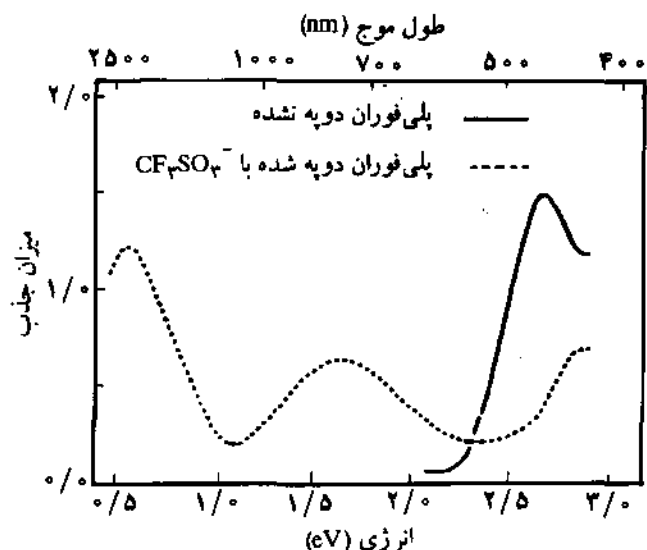
کم بودن درصد زنجیر مزدوج در پیکره پلیمر، به دلیل پیوندهای عرضی، حلقه گشایی، ناپایداری آنیون-رادیکالها یا حتی به کم بودن وزن مولکولی پلیمر حاصل مربوط شود. معلوم شده است که رسانندگی الکتریکی پلی فوران حاصل با افزایش دما کاهش می‌یابد که این ویژگی مشابه نیمه رساناهاست.

پلی فوران نسبت به پلی تیوفن و پلی پیرول، بویژه در حالت دوپه شده، از لحاظ شیمیایی ناپایدار است و حلقه آن بوسیله حمله هسته‌خواههایی نظیر دوپه کننده یا آب براحتی باز می‌شود (معادله ۲).



الکتروپلیمر شدن کاتدی ۵،۲-دی برموفوران

در سال ۱۹۹۰، زوتی و همکارانش [۹] پلیمر شدن کاتدی ۵،۲-



شکل ۶- طیف UV-vis پلی فوران [۱۰].

طیف جذبی UV-vis شکل دوپه نشده و دوپه شده پلی فوران با $CF_3SO_3^-$ در شکل ۶ نشان داده شده است. پیکهای جذبی پهن مربوط به انتقال الکترون بین ترازهای $\pi-\pi^*$ است.

در شکل ۷ نمودار ترازهای انرژی پلی فوران دوپه شده با $CF_3SO_3^-$ نشان داده شده است. شکاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایینترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) به اندازه ۲/۳۰ eV است. در شکاف انرژی دو حالت بی‌پلارون تشکیل می‌شود که در دو تراز ۰/۵۶ و ۱/۶۰ eV نسبت به تراز والانس قرار گرفته‌اند. در ضمن بی‌پلارونها وظیفه ذخیره‌سازی بار را در پلی فوران دارند.

رسانندگی پلی فوران در حالت دوپه نشده $10^{-11} S/cm$ است. بیشترین رسانندگی الکتریکی پلیمر در حالت دوپه شده با دوپه کننده $CF_3SO_3^-$ برابر $2 \times 10^{-3} S/cm$ است. کم بودن رسانندگی می‌تواند به

جدول ۴ - نتایج تجزیه عنصری پلی فوران حاصل از سه روش مختلف [۹].

| پلیمر | C(%) | H(%) | Cl(%) | Br(%) |
|-------|-------|------|-------|-------|
| PFu۱ | ۶۵/۹۷ | ۵/۵۹ | ۱/۸۵ | - |
| PFu۲ | ۴۶/۶۳ | ۳/۰۵ | ۷/۰۲ | - |
| PFu۳ | ۶۳/۱۶ | ۳/۲۸ | - | ۱/۵۲ |

PFu۱: پلی فوران حاصل از اکسایش فوران خالص، PFu۲: پلی فوران حاصل از اکسایش فوران در حلال استونیتریل و PFu۳: پلی فوران بدست آمده از کاهش ۵،۲- دی برموفوران.

پلی پیرول است. این واکنش پلیمر شدن عمدتاً بطور الکتروشیمیایی آغاز می‌شود، ولی با توجه به اینکه جفت شدن آندی موجب خروج پروتونها می‌گردد و فوران مستعد پلیمر شدن کاتالیز شده با اسید است، پیشنهاد می‌شود که جفت شدن اکسایشی فوران، پلیمر شدن غیراکسایشی آن را به جلو می‌اندازد.

با توجه به طیف IR پلیمر در شکل ۸ الف این نتیجه‌گیری تایید می‌شود، بطوری که در این طیف، پیک قوی حاصل از کشش CH آلیفاتیک در 2900 cm^{-1} و پیک ضعیف حاصل از کشش CH آروماتیک در 3100 cm^{-1} بخوبی این موضوع را نشان می‌دهد. به علاوه، وجود پیکی قوی در 1700 cm^{-1} نشان دهنده وجود گروه کربونیل حاصل از حلقه‌گشایی گسترده در پلیمر است.

بطور کلی، طیف IR نشان می‌دهد که تعداد واحدهای مونومر (شکل ۹ الف) در زنجیر پلیمر حداقل است و بیشتر واحدهای دی‌هیدروفوران (ب) و تراهیدروفوران (ج) و همچنین حلقه‌های باز شده (د) وجود دارند.

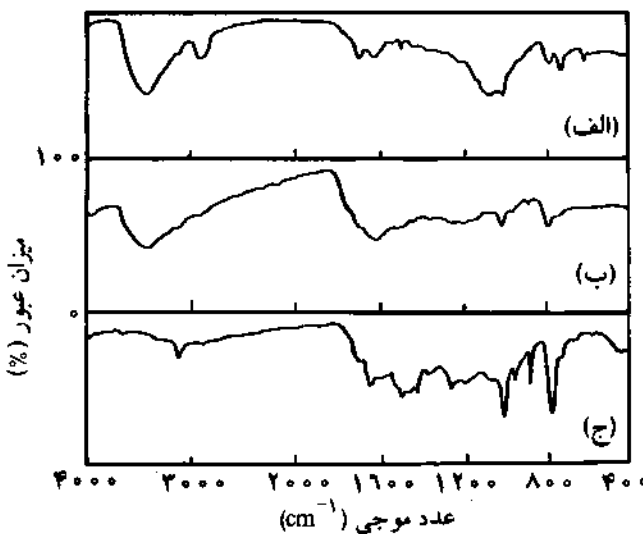
همان‌طور که از یک ساختار نامنظم و زنجیرهای مزدوج کوتاه

دی برموفوران (DBF) را در مجاورت کمپلکس نیکل گزارش کردند. ابتدا ۵،۲- دی برموفوران طبق روش اصلاح شده تهیه می‌شود [۱۷]. آزمایشهای الکتروشیمیایی در یک پیل سه الکترودی در محلول گاززدایی شده از 0.1 M تریاوتیل آمونیوم پرکلرات (TBAP) در استونیتریل انجام می‌شود.

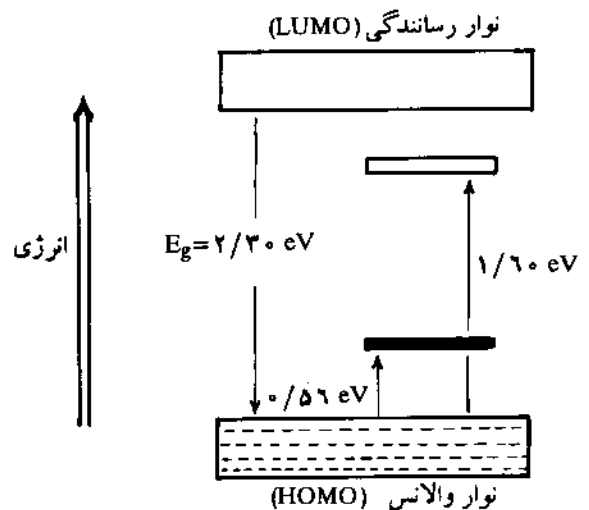
در اینجا ستر پلی فوران به هر دو طریق کاهش دی برموفوران و اکسایش فوران گزارش شده است. چون فوران به اندازه کافی قطبی است و می‌تواند مقادیر زیادی از الکترولیت حامل را در خود حل کند، بنابراین پلیمر شدن فوران خالص نیز انجام شده است.

برای ستر پلی فوران بوسیله جفت شدن آندی فوران خالص، محلول 0.05 M از TBAP در فوران، در پیل دو الکترودی بین صفحات پلاتین با اعمال پتانسیل 1.0 V الکترولیز می‌شود و شدت جریان به آهستگی با تشکیل رسوب قهوه‌ای تیره رنگ در سطح آندافت می‌کند و در انتها فیلم چسبنده تیره برقی به ضخامت $20\text{ }\mu\text{m}$ حاصل می‌شود.

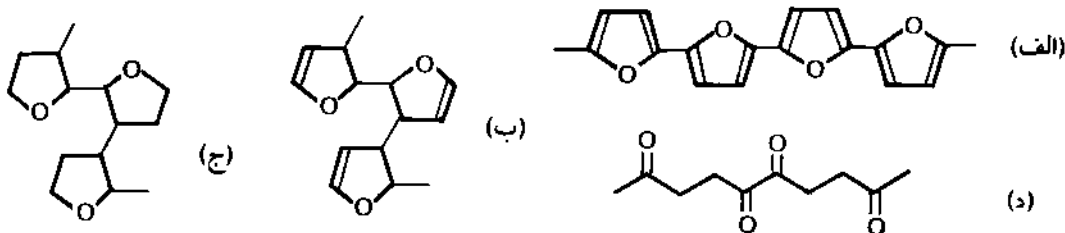
از نتایج تجزیه عنصری پلیمر حاصل که در جدول ۴ نشان داده شده است فرمول خام $C_4H_4O(ClO_4)_{0.3}$ بدست می‌آید که مشابه



شکل ۸ - طیف IR پلی فوران حاصل از (الف) اکسایش فوران خالص، (ب) اکسایش فوران در استونیتریل، (ج) کاهش ۵،۲- دی برموفوران در استونیتریل [۹].



شکل ۷ - نمودار ترازهای انرژی پلی فوران دوپه شده با $CF_3SO_3^-$ [۱۰].



شکل ۹- قطعات مختلف در ساختار پلی‌فوران: (الف) منظم و (ب، ج، د) نامنظم [۹].

اصلی را در ۷۵۸ و 1020 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به تغییر شکل CH و C-O-C حلقه فوران است و وجود کشش CH آروماتیک در 3100 cm^{-1} بدون وجود هیچ پیکی در محدوده $2900 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ مشخص کننده تولید پلی‌فوران پلی‌مزدوج است.

از نتایج تجزیه عنصری پلیمر حاصل پس از استخراج نیکل (جدول ۴) معلوم می‌شود که نسبت C:H برابر ۴:۲/۵ بوده و به مقدار نظری آن نزدیکتر است. از سوی دیگر، چون نسبت مولی برم خیلی کم است درجه پلیمر شدن بیش از ۱۰۰ برای آن پیش‌بینی می‌شود. مکانیسم تشکیل پلی‌فوران را می‌توان به صورت معادله‌های ۳ تا ۸ خلاصه کرد.

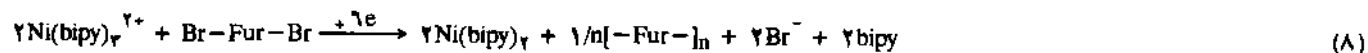
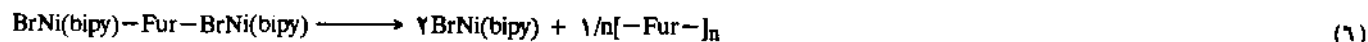
طیف الکترونی پلی‌فوران حاصل، جذب ماکسیممی در ۴۲۰ nm دارد که از روی آن شکاف انرژی برابر با ۲/۲ eV بدست می‌آید. از نظر شکاف انرژی (۲/۲ eV) نسبت به ۲/۰ eV برای پلی‌تیوفن) و پتانسیل یونش (۷۹ V) در مقایسه با ۰/۸ V برای پلی‌تیوفن نسبت به الکتروود شاهد (SCE) پلی‌فوران حاصل خیلی شبیه پلی‌تیوفن است.

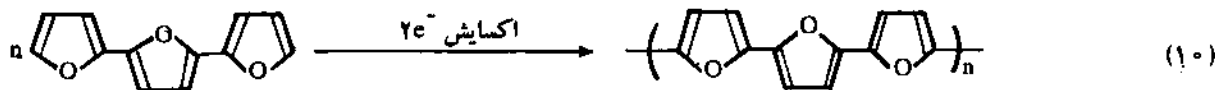
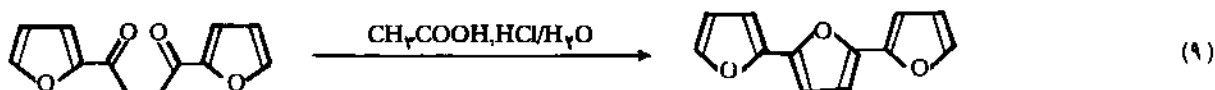
پلی‌فوران خنثای حاصل، یک ماده نارساناست و رسانندگی الکترونیکی آن از طریق دوپه کردن برگشت‌پذیر با AsF_6^- به حدود

انتظار می‌رود، رسانندگی الکترونیکی پلیمر حاصل برابر $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ بدست می‌آید.

در روش دوم، رسوب پلی‌فوران از طریق جفت شدن آندی فوران در حلال استونیتریل در یک پیل سه الکترودی با بکار بردن پتانسیل اکسایش بالاتر از ۲ V در سطح الکتروود کار تشکیل می‌شود. نتایج تجزیه عنصری این پلیمر نشان می‌دهد که نسبت C:H برابر ۴:۱/۳ بوده و محصول حاوی آنیون بیشتری است. این نتایج نشان دهنده کاهش شدید درصد پلیمر شدن کاتالیز شده با اسید است. طیف IR پلیمر، نسبت بالاتری از پیکهای 3100 و 2900 cm^{-1} را (۱:۱) در مقایسه با پلیمر حاصل از پلیمر شدن آندی فوران خالص نشان می‌دهد، بنابراین وجود حلقه‌های آروماتیک بیشتر در پلیمر تایید می‌شود. در هر صورت، تناوب زنجیرها در پلیمر به گونه‌ای است که پلیمر از نظر الکتروشیمیایی غیرفعال است و قادر نیست بطور برگشت‌پذیر به شکل خنثی و اکسید شده خود تبدیل شود. همچنین رسانندگی الکترونیکی پلیمر حاصل برابر $9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ اندازه‌گیری شده است.

الکترولیز DBF در مجاورت دو اکی والان $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$ در پتانسیل ۲/۰ V- تولید رسوب سیاه رنگ زیادی می‌کند که پس از شستشو به جسم قرمز قهوه‌ای رنگ نامحلول در حلالهای آلی معمولی، تبدیل می‌شود. طیف IR پلیمر حاصل (شکل ۸ ج) پیکهای



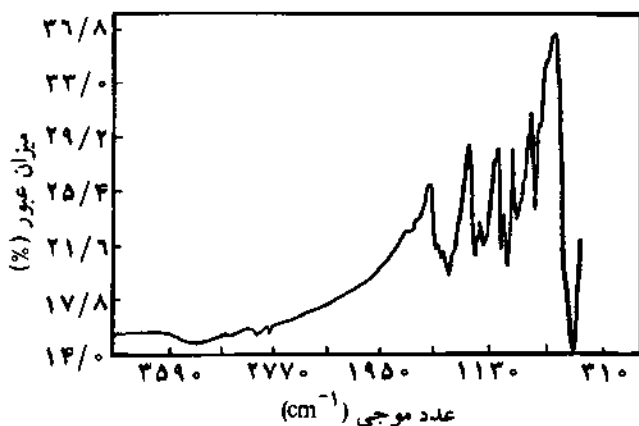


بین لایه‌ای در FeOCl مناسب می‌شوند. ترفوران به دلیل حجم بزرگتر نسبت به پیرول و ۲، ۲- بی تیوفن با FeOCl واکنش کندتری می‌دهد. اگر ترفوران را با FeOCl در حلال متانول در یک لوله سرسته در دمای 100°C گرمادهم، قرار گرفتن در فضای بین لایه‌ها صورت می‌گیرد، ولی در صورتی که این ترکیب در استونیتریل رفلکس شود، به دلیل حجم بودن، سینتیک واکنش فوق‌العاده کند است و واکنش انجام نمی‌گیرد. طیف FTIR ترکیب PFu/FeOCl در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این طیف دارای جذبهایی از قسمت آلی پلیمر و FeOCl است. جذبهایی FTIR پلی‌فوران حاصل از پلیمر شدن شیمیایی توده، PFu/FeOCl ترکیب بین لایه‌ای و پلیمر استخراج شده از ترکیب PFu/FeOCl برای مقایسه در جدول ۵ داده شده است.

رسانندگی الکتریکی قرصهای مثرکم شده از ترکیب بین لایه‌ای در دمای معمولی در محدوده 10^{-3} - 10^{-4} S/cm بوده و از نظر گرمایی رفتار فعال شده‌ای را نشان می‌دهد. رسانندگی کم این ماده نسبت به مواد مشابه نظیر پلی‌پیرول و بی تیوفن، احتمالاً به دلیل کوتا‌تر بودن طول زنجیر پلی‌فوران از مقدار پیش‌بینی شده است.

کوپلیمرهای برپایه فوران

همان طور که قبلاً اشاره شد یکی از مشکلات ناشی از پلیمر شدن آندی



شکل ۱۰ - طیف FTIR ترکیب PFu/FeOCl [۱۱]

۱۰^{-۳} S/cm می‌رسد. متأسفانه، با این روش پلی‌فوران دوپه شده به طریق الکتروشیمیایی بدست نمی‌آید، بطوری که نمی‌توان مقایسه درستی بین رسانندگی الکتریکی پلی‌فوران حاصل از روش کاتدی با روش آندی بعمل آورد. در هر حال، مشاهده می‌شود که رسانندگی پلی‌فوران دوپه شده با AsF_6 شدیداً در مجاورت رطوبت افزایش می‌یابد و به $0/1$ S/cm می‌رسد. اگرچه این رفتار غیر عادی است، ولی مشابه با پلی‌فورانی است که بوسیله جفت آندی تولید می‌شود. وابستگی شدید رسانندگی dc پلیمر به وجود آب، نشان دهنده این است که مکانیسم رسانایی دیگری غیر از سیستم مزدوج در آن دخالت دارد.

نتیجه جالب در پلیمر شدن فوق این است که، علی‌رغم منظم بودن پلیمر، که روش جفت شدن آن را دیکته می‌کند، رسانندگی شکل اکسید شده آن نسبتاً کم است.

الکتروپلیمر شدن ترفوران به روش پلیمر شدن بین لایه‌ای

در سال ۱۹۹۱ کاناتریدیس و همکارانش [۱۱] پلیمر شدن اکسایشی بین لایه‌ای ترفوران را در پیکره میزبان بررسی کردند. FeOCl یکی از مناسبترین میزبانها برای پلیمر شدن اکسایشی - کاهشی بین لایه‌ای تعداد زیادی از مولکولهای آلی است. پلیمر شدن پیرول ۲، ۲- بی تیوفن و آنیلین به روش قرار گرفتن در فضای بین لایه‌ای این میزبان قبلاً گزارش شده است [۱۸، ۱۹]. اشاره می‌شود که هنوز مکانیسم فرایند پلیمر شدن بین لایه‌ای بخوبی درک نشده است. در این زمینه، فقط رفتار پلیمر شدن اکسایشی - کاهشی بین لایه‌ای الیگومرهای فوران در FeOCl بررسی شده است.

ترفوران بر طبق معادله ۹ بدست می‌آید و اکسایش آن مطابق با معادله ۱۰ صورت می‌گیرد.

از نتایج تجزیه عنصری پلی‌فوران حاصل فرمول $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_x\text{FeOCl}$ برای آن پیشنهاد می‌شود که در آن x بین ۰/۷۵ - ۰/۶۷ است. خود فوران در FeOCl به دلیل پتانسیل اکسایش زیاد وارد نمی‌شود. پتانسیل اکسایش - کاهش ترفوران و ترفوران در حدود ۱/۳ و ۱/۰ V نسبت به SCE است. این مقادیر به حد کافی کوچک‌اند، بطوری که این مواد برای پلیمر شدن الکتروشیمیایی

جدول ۶- رسانندگی الکتریکی فیلمهای PFV با تغییر نوع دوپه کننده [۲۰].

| نوع دوپه کننده | رسانندگی الکتریکی (S/cm) |
|---|--------------------------|
| I ₄ | ۳۶ |
| FeCl ₄ | ۲۵ |
| (PF ₆ ⁻) الکتروشیمیایی | ۴ |
| هوا | ۱۰ ^{-۴} |

پلی (۵،۲)-فوریلن وینیلن)

برای نخستین بار کوپلیمر ترکیب ۴ توسط کاسمل و همکارانش [۲۰] از طریق واکنش تراکمی سنتز شده است. با این روش فقط کوپلیمری نامنظم با جرم مولکولی کم بدست می‌آید که در اثر دوپه شدن رسانندگی کمی دارد (۱۰^{-۳} - ۱۰^{-۲} S/cm).

السن بامر و همکارانش [۲۱] سنتز پلی (۵،۲)-فوریلن وینیلن)، PFV را با استفاده از یک پیش پلیمر قابل حل در آب بر طبق طرح ۱ ارائه داده‌اند. رسانندگی الکتریکی PFV با استفاده از دوپه کننده‌های پذیرنده در جدول ۶ آمده است. با توجه به این جدول، دوپه PFV نشده در اتمسفر هوا رسانندگی نسبتاً کمی دارد، ولی به محض اینکه با پذیرنده‌ها دوپه شود رسانندگی آن شدت افزایش می‌یابد. به علت کم بودن انرژی رزونانس حلقه فوران، خواص الکترونی PFV شباهت زیادی به پلی‌استیلن استخلاف شده دارد، مثلاً PFV مشابه پلی‌استیلن تا حدودی به وسیله اکسیژن هوا دوپه می‌شود. ولی، به دلیل وجود استخلاف دارای ناجوراتم یا حلقه‌های آروماتیک، هر دو شکل دوپه نشده و دوپه شده برخلاف PFV پلی‌استیلن به مدت طولانی در هوا پایدارند.

پلی (تراس-۲،۱-دی (۲-فوریل) اتیلن)

بطور کلی این کوپلیمر (PDEF) به دو طریق شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه می‌شود.

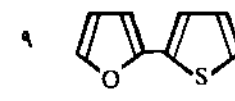
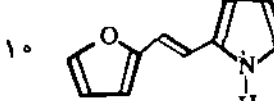
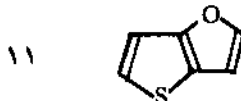
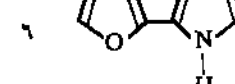
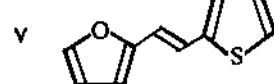
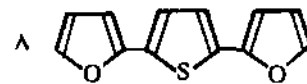
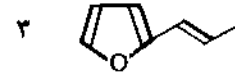
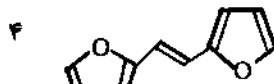
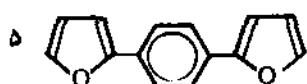
پلیمر شدن شیمیایی DFE (ساختار ۵): این نوع پلیمر شدن بوسیله

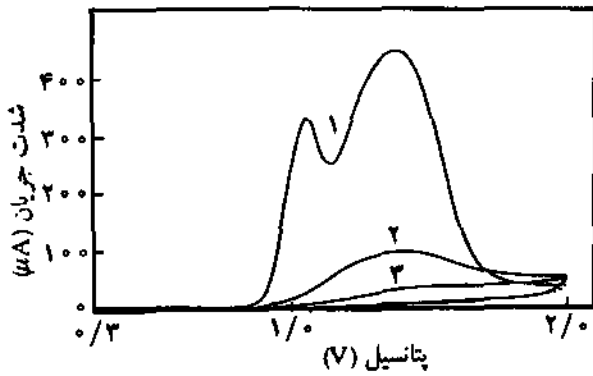
جدول ۵- مقایسه اعداد موجی بر حسب cm⁻¹ طیفهای FTIR ترکیب بین لایه‌ای PFu/FeOCl، پلی‌فوران حاصل از پلیمر شدن توده و پلی‌فوران استخراج شده از ترکیب PFu/FeOCl [۱۱].

| ترکیب بین لایه‌ای PFu/FeOCl | پلی‌فوران حاصل از پلیمر شدن توده | پلی‌فوران استخراج شده از ترکیب PFu/FeOCl |
|-----------------------------|----------------------------------|--|
| m, 1527 | m, 1527 | m, 1524 |
| m, 1492 | m, 1499 | m, 1492 |
| s, 1429 | s, 1450 | s, 1429 |
| s, 1231 | s, 1238 | s, 1231 |
| s, 1175 | s, 1182 | s, 1175 |
| w, 1084 | w, 1084 | w, 1084 |
| s, 1049 | s, 1055 | s, 1048 |
| s, 999 | vs, 1006 | s, 999 |
| s, 922 | s, 939 | m, 929 |
| m, 879 | m, 872 | m, 879 |
| vw, 818 | - | w, 823 |
| s, 774 | vs, 774 | s, 781 |
| w, 684 | w, 682 | w, 731 |
| - | - | vs, 464 |

فوران، زیاد بودن پتانسیل اکسایش آن در مقایسه با سیستمهای حلقوی مشابه است. با توجه به اینکه افزایش سیستم الکترونی π، یکی از روشهایی است که جهت کاهش پتانسیل اکسایش مونومرها بکار می‌رود، در چند سال اخیر سعی شده است از مشتقات فوران که پتانسیل اکسایش آنها نسبت به خود فوران کمتر است استفاده شود.

بدین منظور کوپلیمر شدن تعداد زیادی از مشتقات فوران گزارش شده‌اند که مهمترین آنها بصورت ساختارهای ۳ تا ۱۱ نشان داده شده است. در ادامه بحث سه نوع کوپلیمر به عنوان نمونه با توضیحات بیشتری توصیف خواهند شد.





شکل ۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول $10^{-2} M$ از DFE در حلال استونیتریل و $0.1 M$ از TBAP [۲۳].

آمده است. با توجه به این شکل، برای جلوگیری از اکسایش اضافی برگشت‌ناپذیر پلیمر، پتانسیل اکسایش را نباید از $1.15 V$ (نسبت به $Ag/AgCl$) افزایش داد. ابقای حلقه‌های فوران را می‌توان از روی طیف IR انعکاسی (شکل ۱۲) اثبات کرد.

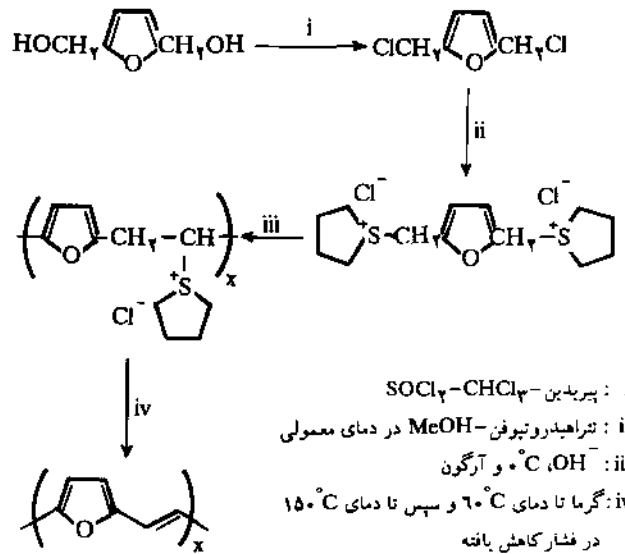
در طیف UV-vis جذب ماکسیمم از $310 nm$ در حالت کاهش یافته به $345 nm$ در حالت اکسیدشده تغییر مکان می‌دهد. این تغییر مکان جذب ماکسیمم شکل اکسید شده، به اندازه $35 nm$ نمی‌تواند مربوط به حالت‌های پلارون یا بی‌پلارون باشد، بلکه تشکیل سطوح کینوئیدی در زنجیر می‌تواند موجب این تغییر مکان کوچک شود. رسانندگی الکتریکی PDFE با استفاده از الکترودهای موسوم به الکترودهای دونواری در محل تشکیل پلیمر حدود $10^{-5} S/cm$ اندازه‌گیری شده است.

پلی‌فورانیل فینیل

در این گزارش الکتروپلیمر شدن یک رشته ترکیبات استخلاف‌دار از ۴،۱-بیس (۲- فورانیل) بنزن در مجاورت الکترولیتهای حامل مختلف بررسی شده است [۲۴]. در صورتی که الکتروپلیمر شدن در مجاورت ClO_4^- انجام شود، رسانندگی پلیمر حاصل در محدوده S/cm $0.1 - 1.0$ قرار می‌گیرد. انرژی انتقالهای $\pi-\pi^*$ (شکاف انرژی) در محدوده $2.5 - 3.2 eV$ است.

کاربرد پلی‌فوران به عنوان حسگر رطوبت هوا

بعضی از کاربردهای ممکن برای چند پلیمر رسانای مهم در جدول ۷ خلاصه شده است. بطور کلی، پلی‌فوران به عنوان پلیمر رسانای جدید،



طرح ۱ [۲۰].

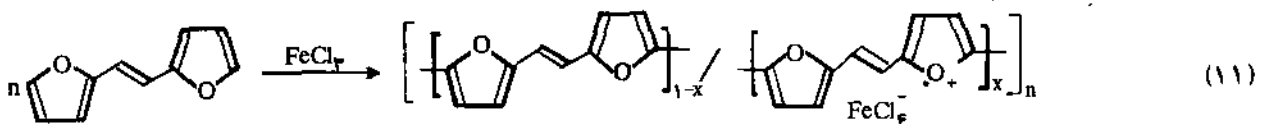
عوامل اکسیدکننده‌ای انجام می‌شود که اساساً باید دارای دو خصیلت باشند: (۱) پتانسیل اکسایش حاصل از آنها برای اکسایش ترکیب آروماتیک کافی باشد و (۲) یون مخالفی که از عامل اکسیدکننده تشکیل می‌شود، برای ساختار پلیمر مفید باشد.

در صورتی که واکنش پلیمر شدن را با عوامل اکسیدکننده متفاوت با تغییر زمان و دمای واکنش در حلالهای مختلف انجام دهیم، مناسبترین شرایط برای پلیمر شدن با اکسیدکننده $FeCl_3$ در حلال CH_3CN به نسبت مولی ۱:۶ از اکسیدکننده و مونومر پس از ۱۶ ساعت بهمزدن مخلوط واکنش در دمای معمولی حاصل می‌شود [۲۲].

بطور نمونه پلیمر شدن DFE با اکسیدکننده $FeCl_3$ بر طبق معادله ۱۱ صورت می‌گیرد که در شرایط یادشده رسانندگی الکتریکی پلیمر حاصل $2 \times 10^{-5} S/cm$ خواهد بود.

پلیمر شدن الکتروشیمیایی DFE: این نوع پلیمر شدن منجر به سنتز PDFE می‌شود که قابلیت اکسایش-کاهش دارد. این واکنش در یک پیل سه الکترودی در دورن حلالهایی چون استونیتریل، بنزونیتریل، نیترومتان و پروپیلن کربنات در مجاورت الکترولیتهای حاملی مانند، تترابوتیل آمونیم، تترافلوروبورات و لیتیم پرکلرات صورت می‌گیرد. رنگ فیلم پلیمر در حالت کاهش یافته برنزی و در حالت اکسیدشده آبی است [۲۳].

نمونه‌ای از ولتاموگرام چرخه‌ای تشکیل PDFE در شکل ۱۱



جدول ۷- تعدادی از پلیمرهای رسانا و کاربردهای ممکن برای آنها [۲۵].

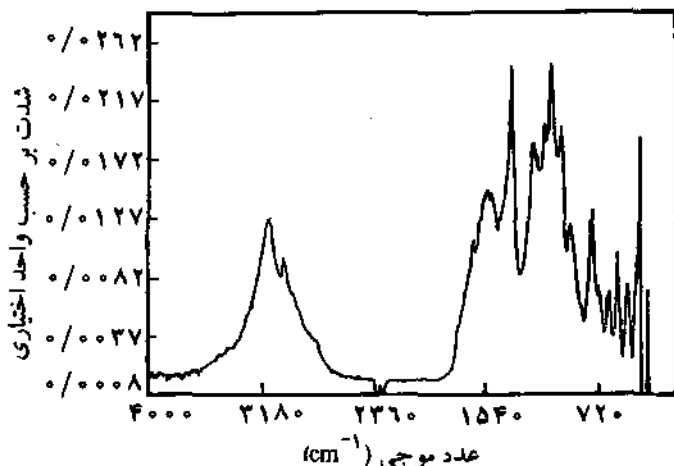
| کاربردهای ممکن | رسانندگی الکتریکی (S/cm) | ساختار شیمیایی | پلیمر |
|--|--------------------------|----------------|------------------|
| باتریهای پرشدنی، باتریهای نوری، حسگرهای گازی، شناساگرهای شیمیایی، آشکارسازهای تابش، دیود شاتکی، ضدالکتریسته ساکن، رهاسازی مواد کپسول شده، سلولهای خورشیدی، زیست‌تکنولوژی، وسایل نورالکترونیکی. | ۱۰ ^۵ | | پلی استیلن |
| باتریهای پرشدنی، تراکم‌کننده‌ها، صفحات مدار چاپی، حسگرهای گازی، حسگر پتانسیومتری گلوکوز، آبکاری با برق، دیود شاتکی، وسایل الکتروصوتی، پرکننده‌ها، چسب، پوششهای شفاف، محافظهای الکترومغناطیسی، پیلهای الکترونورشییمیایی، ترانزیستورهای اثر-میدانی، نورکاتالیزورها، تثبیت‌کننده‌های فیزیولوژیکی، ابزار نورالکترونیکی، منسوجات رسانا. | ۱۰۰۰ | | پلی پیرول |
| باتریهای پرشدنی، ابزار نمایش، پرکننده، ترانزیستورهای اثر-میدانی، ابزار نورالکترونیکی، دیود شاتکی، حسگر گازی، نورکاتالیزورها. | ۱۵۰ | | پلی تیوفن |
| باتریهای پرشدنی، ابزار الکترورننگی، ابزار شناساگر و زیست حسگرها. | ۵ | | پلی آزیلین |
| باتریهای پرشدنی، پرکننده‌ها، نورکاتالیزورها. | ۵۰۰ | | پلی (پارافینیلن) |

می‌گیرند، بسیار حساستر است. حسگرهایی که اساس آنها تغییر مقاومت الکتریکی است، بطور عمده از نوع سرامیکی‌اند که اکسیدهای فلزی

کاربردهای محدودی در صنعت دارد، از جمله به علت تغییر رنگ پلی‌فوران از قهوه‌ای مایل به زرد در حالت دوپه نشده به قهوه‌ای تیره در حالت دوپه شده می‌توان از آن مانند یک وسیله نورالکترونیکی استفاده کرد [۲۶، ۲۷].

با توجه به حساسیت شدید رسانندگی الکتریکی پلی‌فوران به رطوبت، کاربرد این پلیمر به عنوان حسگر رطوبت پیشنهاد شده است [۸]. همان‌طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، مقاومت الکتریکی پلی‌فوران رسانا با افزایش رطوبت کاهش می‌یابد.

در رطوبت زیاد، رسانندگی الکتریکی به حدود ۱ S/cm در دمای معمولی می‌رسد. دلیل اثر رطوبت بدرستی مشخص نیست، ولی پیشنهاد شده که رطوبت باعث کاهش سد انرژی می‌شود یا اینکه نقش نوعی حامل بار را بازی می‌کند. با توجه به این اثر می‌توان حسگر جدیدی را پیشنهاد کرد. زیرا، در این حالت رسانندگی بطور برگشت پذیر تغییر می‌کند. چنین به نظر می‌رسد که این ماده نسبت به حسگرهای مرسوم که از تغییر مقاومت الکتریکی بوسیله رطوبت بهره



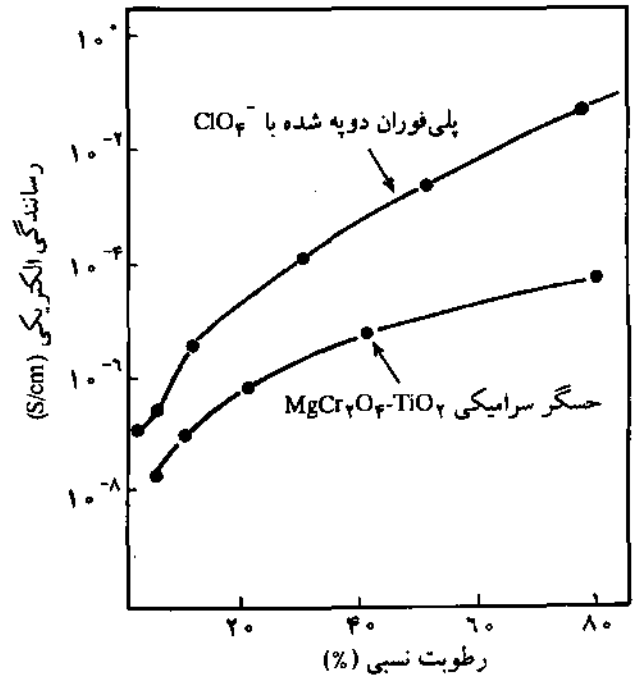
شکل ۱۲- طیف IR انعکاسی فیلم در حالت کاهش یافته PDEF [۲۳].

عیب عمده پلی فوران نسبت به ناجور حلقه‌های مشابه این است که نیازمند پتانسیل زیادی است تا در واکنش‌های الکتروپلیمر شدن آندی شرکت کند، بطوری که این پتانسیل زیاد، حلال واکنش و حتی پلیمرهای تشکیل شده را تهدید می‌کند. به همین دلیل، در چند سال اخیر سعی شده است از روشهایی بجز اکسایش مستقیم فوران نظیر الکتروپلیمر شدن ترفوران و تترافوران و کاهش کاتدی مشتقات فوران استفاده شود. در حال حاضر، کوپلیمر شدن فوران با سایر ترکیبات، به دلیل ایجاد شرایط ملائمت، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. چون ساختار مزدوج زنجیرهای پلی فوران ضعیف بوده، شکاف انرژی آن زیاد است و تشکیل ترازهای پلارون و بی پلارون در برخی حالتها با شک و تردید بیان می‌شود و در نتیجه رسانندگی این پلیمر نسبت به ترکیبات مشابه کمتر است.

چنانچه روزی بتوان پلی فوران را با روشهای ساده از فوران یا مشتقات آن که به آسانی بدست می‌آیند بصورت مزدوج و منظم تهیه کرد، مسلماً با توجه به اینکه پلی فوران نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر نظیر پلی استیلن بمراتب پایدارتر است، از آن در کاربردهای متعددی می‌توان استفاده کرد.

مراجع

- 1 (a) Nigrey P. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651, 1981;
(b) Tani T. et al., *Solid State Commun.*, **33**, 449, 1980; (c) Yoshino K. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L 198, 1984.
- 2 Waladka V. V., Labes M. M. and Perlstein J. H.; *Phys. Rev. Lett.*; **31**, 1139, 1973.
- 3 McDiarmid A. G. and Heeger A. J.; *Synth. Met.*; **1**, 101, 1980.
- 4 Ivory D. M. et al.; *J. Chem. Phys.*; **71**, 1979.
- 5 Wenk G. E. et al.; *Polymer*, **20**, 1441, 1979.
- 6 Kanazawa K. K. et al.; *Synth. Met.*; **1**, 329, 1980.
- 7 Tourillon G. and Garnier F.; *J. Electroanal. Chem.*; **135**, 173, 1982.
- 8 Ohsawa T., Kaneto K. and Yoshino K.; *Jpn. J. Appl. Phys.*; **23**, L 633, 1984.
- 9 Zotti G. et al.; *Synth. Met.*; **36**, 337, 1990.
- 10 Glenis S., Kanatzidis G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **115**, 12519, 1993.
- 11 Wu C. G. et al.; *Synth. Met.*; **41/43**, 797, 1991.
- 12 Gandini A.; *Adv. Polym. Sci.*; **25**, 47, 1977.



شکل ۱۳ - وابستگی مقاومت الکتریکی پلی فوران نسبت به رطوبت [۸]

ZnO و Fe_3O_4 ، الکترولیتهای جامد معدنی مثل LiCl و حسگرهای پلیمری تزریق شده با کربن از آن جمله‌اند. عموماً این حسگرها، بویژه در رطوبتهای کم، حساسیت کمتری دارند. برای مقایسه یک نمونه از حسگر سرامیکی در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

سایر پلیمرهای رسانا با رسانندگی نسبتاً کم نیز می‌توانند به عنوان حسگرهای رطوبت بکار گرفته شوند. هم‌اکنون مطالعات بیشتری در این زمینه در جریان است.

نتیجه گیری

فوران نسبت به مونومرهای نظیر تیوفن و پیرول بمراتب ارزانتر است و سمیت کمتری دارد، بنابراین سنتر پلی فوران رسانا مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر، به علت کم بودن انرژی رزونانس فوران، پلیمرهای حاصل، بویژه چنانچه از راه پلیمر شدن شیمیایی تهیه شده باشند، دارای نظم فضایی کمتری بوده و اکثراً با پدیده‌هایی نظیر حلقه گشایی، هیدروژن دار کردن و حمله هسته دوستی برخی از واکنشگرها همراه‌اند که در نهایت موجب از بین رفتن سیستم مزدوج زنجیرهای پلیمر می‌شوند. در مورد فوران و اکثر مونومرها، روشهای پلیمر شدن الکتروشیمیایی به دلیل ایجاد ساختار منظم و مزدوج برتری دارند.

- 182, 3419, 1981.
- 21 Jen K. Y., Jow T. R. and Eisenbaumer R. L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **112**, 1987.
- 22 Kossmehl G. A. and Greczmiel T.; *Makromol. Chem.*; **193**, 335, 1992.
- 23 Kossemehl G. A. and Greczmiel T.; *Makromol. Chem.*; **195**, 3655, 1994.
- 24 Reynolds J. R. et al.; *Macromolecules*; **26**, 2095, 1993.
- 25 Skotheim T. A.; *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*; **2**, Brookhaven National Laboratory; Upton, New York.
- 26 Yoshino K. and Inuishi Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.*; **22**, L 157, 1983.
- 13 Ishigaki A., Shono T. and Hachihama Y.; *Kogyo Kagaku Zasshi*; **66**, 119, 1963.
- 14 Hachihama Y., Shono T. and Ishigaki A.; *Technol. Rep. Osaka Univ.*; **13**, 481, 1963.
- 15 Kang E. T. and Neoh K. G.; *Eur. Polym. J.*; **23**, 719, 1987.
- 16 Leung W. Y. and LeeGoff E.; *Synth. Commu.*; **19**, 787, 1989.
- 17 Prugh J. D., Huitric A. C. and McCarty W. C.; *J. Org. Chem.*; **29**, 1991, 1964.
- 18 Kanatzidis M. G. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **109**, 37978, 1987.
- 19 Kanatzidis M. G. et al.; *Adv. Mater.*; **2**, 364, 1990.
- 20 Kossmehl G. A. and Yaridjanian A.; *Macromol. Chem.*;