

پلی (۲،۵-پیریدین دی-ایل): پلیمری رسانا، انحلال پذیر با پایداری گرمایی

Poly (2,5-Pyridine diyl): An Electrically Conducting, Soluble and Thermally Stable Polymer

واژه‌های کلیدی:

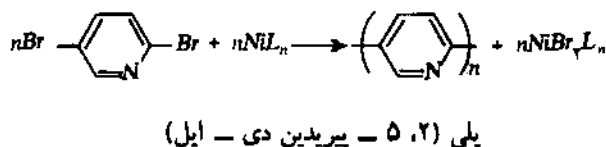
۲، ۵-پیریدین دی-ایل، رسانایی الکتریکی، انحلال پذیر، پایدار گرمایی، پلی (آریلنها)

ترجمه: نوسین سجانی
مجله علوم و تکنولوژی پلیمر

چکیده

پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) یک پلی (آریلن) است که خواص نوری، الکترو-مغناطیسی، گرمایی و شیمیایی آن بررسی می‌شود. پلی (آریلنها) دارای سیستم مزدوج π در طول زنجیر پلیمرند و در اثر دوپه شدن خواص رسانایی نشان می‌دهند. پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) در اثر کاهش الکتروشیمیایی، خواص رسانایی الکتریکی نشان می‌دهد و به رسانای نوع n تبدیل می‌گردد. این پلیمر در حلالهای آلی و نیز در فرمیک اسید و هیدروکلریک اسید حل می‌شود و انحلال پذیری آن مستقل از درجه پلیمر شدن است. تجزیه گرمائزنی، TGA، این پلیمر نشان می‌دهد که این ترکیب تا دمای ۳۳۰°C پایداری گرمایی دارد.

بعد از جداسازی ۶۰ تا ۹۵ درصد است). نتایج تجزیه ای با ساختاری موافق است که با تعدادی واحدهای برمدار شده انتهایی (۰.۳ تا ۲/۵ درصد Br بسته به شرایط تهیه) مشخص می‌شود. طیفهای زیر قرمز و NMR (¹H و ¹³C) پلیمر برای ساختار زیر معقول می‌باشد و طیف زیر قرمز آن شبیه طیفی است که از یک محلول کمپلکس برمو (برموپیریدیل) نیکل، که به روش الکتروشیمیایی روی یک فیلم نشانده شده است، به دست می‌آید [5].
معادله:



پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) که طبق معادله بالا تهیه می‌شود در فرمیک اسید و هیدروکلریک اسید انحلال پذیر است. در مورد اخیر، انحلال پذیری ظاهراً به دلیل تشکیل نمک پیریدینیوم پلیمر است. ولی، نتیجه تبخیر محلول فرمیک اسید، بازیایی پلیمر اولیه است (که از مطالعه طیفهای زیر قرمز مشخص می‌شود) و نشان می‌دهد که برهم کنش اسید-بازین پلیمر و فرمیک اسید قوی نیست. به هنگام حل شدن پلیمر در فرمیک اسید، هیچ تغییر رنگی مشاهده نمی‌شود. انحلال پذیری پلیمر عملاً مستقل از درجه پلیمر شدن است. از آنجا که پلیمر در حلالهای آلی حل می‌شود، اطلاعات مهمی را می‌توان از مطالعه محلولهای مربوط به دست آورد.

مطالعات پراکندگی نور نشان می‌دهد که وزن مولکولی پلیمر ۱۷۰۰ ± ۴۰۰ است که این مقدار بستگی به درجه پلیمر شدن (۲۲ ± ۵) دارد. همچنین مطالعات پراکندگی نور نشان می‌دهد که:

پلی (آریلنها) نظیر پلی (p-فنیلن)، به دلیل وجود سیستم مزدوج π در طول زنجیر پلیمر و پایداری گرمایی زیاد، توجه شیمیدانان پلیمر را به خود جلب کرده اند [1, 4]. این پلیمرها، چنانچه توسط یک الکترون پذیر یا الکترون دهنده دوپه شوند [3, 4]، خواص رسانایی نشان می‌دهند. با وجود خواص فیزیکی و شیمیایی جالب این پلیمرها، ماهیت بازی آنها به طور کامل روشن نشده است و کاربردهای صنعتی این مواد به علت انحلال ناپذیریشان در حلالها، محدود شده است. اینک، خواص نوری، الکترومغناطیسی، گرمایی و شیمیایی یک پلی (آریلن)، به نام پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل)*، توصیف می‌شود. مطالعه این پلیمر به درک بهتر خواص فیزیکی و شیمیایی پلی (آریلنها) کمک می‌کند.

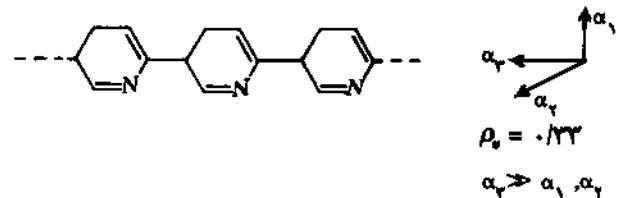
پلیمر به این ترتیب ساخته می‌شود که در اثر واکنش ۲، ۵-دی برموپیریدین با کمپلکس نیکل صفروالانسی (۱/۰ تا ۱/۱ مول بر ۱/۰ مول ۲، ۵-دی برموپیریدین)، هالوزن زدایی و پلیمر شدن ۲، ۵-دی برموپیریدین روی می‌دهد و پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) زرد روشن به دست می‌آید. کمپلکسهای گوناگون نیکل صفروالانسی مانند Ni(PPh₃)₄ که در آن PPh₃ تری فنیل فسفین است) و یک مخلوط ۱:۱ بیس (۱، ۱-سیکلو اکتادی ان) نیکل و PPh₃ را می‌توان در واکنش شرکت داد (بهره

* poly (2,5-pyridinediyl)

Key Words: Poly (2, 5 - pyridinediyl), electrically conducting, soluble, thermally stable, poly (arylenes)

الف - پلیمر در فرمیک اسید ساختار خطی میله مانند دارد. ب - افزایش ضریب شکست ویژه پلیمر در فرمیک اسید (۱/۳۷ تا ۰/۵۹) نیز می‌رسد. و این افزایش قابل توجه ضریب شکست (در مقایسه با مقدار ۰/۱ تا ۰/۲) که یک پلیمر معمولاً در محلولها نشان می‌دهد [6] پلیمر را می‌توان به حضور الکترونهاست متحرک در طول سیستم مزدوج π نسبت داد.

ج - پلیمر درجهٔ واقتطش بسیار زیاد، $\rho_0 = 0.133$ در فرمیک اسید نشان می‌دهد (معمولاً درجهٔ واقتطش یک پلیمر کمتر از ۰/۲ است [7]). مقدار درجهٔ واقتطش بازتابی از ناهمسانگردی قطبش‌پذیری مولکول است، و مقدار به دست آمده به مقدار حد نظری ($\rho_0 = \frac{1}{2}$) نزدیک می‌شود. مقدار اخیر برای مولکولی محاسبه شده است [8] که قطبش‌پذیری آن در امتداد جهت محور میله (α_p) بسیار زیاد است، در حالی که قطبش‌پذیری در امتداد دو جهت دیگر (α_x و α_y) در مقایسه با محور میله (α_p) بسیار کوچک و قابل چشمپوشی است.



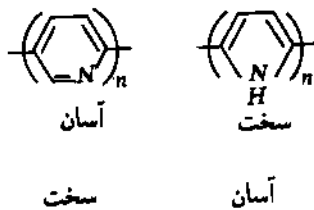
نتایج نشان می‌دهد که الکترونهاست می‌توانند به آسانی در امتداد سیستم مزدوج π حرکت کنند. محلول پلیمر در فرمیک اسید یک نوار جذبی $\pi^* - \pi$ یگانه و نسبتاً تیز در ۲۷۰ تا ۳۷۵ nm نشان می‌دهد (ε حدود ۱۸۰۰۰ به ازای هر واحد ۵،۲-پیریدین دی-سایل است). مقدار λ_{max} با مقداری که برای پلی (p-فنیلین) در حالت جامد مشاهده شده، قابل مقایسه است. مقدار λ_{max} پلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل)، وابستگی جزئی به وزن مولکولی پلیمر در گستره ۱۲۰۰ تا ۲۱۰۰ نشان می‌دهد.

کاهش الکتروشیمیایی پلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل) به صورت یک فیلم در ۲/۴۶۷ در مقابل Ag^+/Ag در محلول $[BF_4]^-$ در $[N(n-C_4H_9)_4]^+$ در تراهیدرو فوران ($0.12 mol.L^{-1}$)، روی می‌دهد. فیلم پلیمر با پراکنده ساختن محلول پلیمر در فرمیک اسید و تبخیر حلال تهیه می‌گردد. در حین کاهش، رنگ زرد روشن محلول پلیمر تبدیل به بنفش و بنفش مایل به قرمز می‌شود. یک تغییر رنگ مشابه هنگامی مشاهده می‌شود که پلیمر (به صورت پودر) با محلولی از سدیم نفتالید در تراهیدرو فوران واکنش دهد. بعد از واکنش با سدیم نفتالید، پلیمر خواص رسانایی الکتریکی نشان می‌دهد (رسانندگی در دمای اطاق حدود $10^{-1} Scm^{-1}$) است. این نتیجه از نمونه‌ای بودی به دست می‌آید که زیر فشار $400 Kg/cm^2$ متراکم شده باشد، و بیانگر این است که پلیمر به یک رسانای نوع π تبدیل شده است.

از سوی دیگر، اکسایش یا دوپه کردن نوع p پلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل)، آسان نیست. همان‌طور که در بالا اشاره شد، ولتا مسوگرام

چرخه‌ای پلیمر یک پیک فعال الکتروشیمیایی (۲/۴۶۷ - و ۲/۲۱۷ - در مقابل Ag^+/Ag که به ترتیب مربوط به مراحل اکسایش و کاهش می‌باشند) در ناحیهٔ پیمایش کاتدی می‌دهد، در حالی که پلیمر در ناحیهٔ پیمایش آنودی از نظر الکتروشیمیایی بی‌اثر است (۰ تا ۲۷ در مقابل Ag^+/Ag). این موضوع نشان می‌دهد که پلیمر توسط اکسایش الکتروشیمیایی به رسانای نوع p تبدیل نشده است. چنانچه پلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل) در معرض بخار AsF_5 قرار گیرد یا با BF_3OEt_2 واکنش دهد، به ترتیب محصولات افزایشی AsF_5 [برای مثال $(C_8H_6N_2 \cdot 0.16 AsF_5)_n$] و BF_3 تولید می‌شوند، ولی این محصولات افزایشی نارسانا می‌باشند.

این نتایج کاملاً عکس گزارشهایی است که نشان می‌دهد پلی پیرول شامل ناجور حلقه‌های پنج عضوی تکراری، به راحتی توسط اکسایش الکتروشیمیایی و دوپه شدن با الکترون‌پذیرها به رسانای نوع p تبدیل می‌شود [9, 10].



دوپه شدن نوع π (کاهش)
دوپه شدن نوع p (اکسایش)

به نظر می‌رسد که اختلاف آشکار بین خواص رسانایی الکتریکی دو پلیمر ناجور حلقه مزدوج π ، از تفاوت‌های زیر در خواص شیمیایی پیرول و پیریدین ناشی می‌شود:

الف - ناجور حلقه‌های شش عضوی، به ویژه پیریدین، به عنوان ترکیب‌های با کمبود π در واکنش‌های شیمیایی عمل می‌کنند (به طور مثال، واکنش استخلافی توسط هسته دوستها)، در حالی که پیرول به عنوان ترکیب با اضافی π رفتار می‌کند و علت آن وجود شش الکترون روی پنج اتم است [11]. این موضوع نشان می‌دهد در حالی که اضافه شدن یک الکترون به سیستم الکترونی π پیریدین آسان می‌باشد، گرفتن یک الکترون π از پیرول سهل است.

ب - زوج الکترون تنهای نیتروژن پیریدین در تشکیل سیستم شش الکترونی آروماتیک شرکت نمی‌کند (یا به طور جزئی شرکت می‌کند)، در حالی که زوج الکترون تنهای نیتروژن در پیرول ناگزیر در تشکیل سیستم شش الکترونی آروماتیک شرکت می‌کند. الکترون‌پذیرهایی مانند AsF_5 احتمالاً با زوج الکترونهاست تنهای نیتروژن بیلی (پیرول) و پلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل) برهم کنش دارند. برهم کنش اثر شدیدی بر سیستم مزدوج π بیلی (پیرول) دارد و یک مرکز با کمبود الکترون (حامل نوع p) ایجاد می‌سازد. از سوی دیگر، برهم کنش بر سیستم مزدوج π بیلی (۵،۲-پیریدین دی-سایل) اثر جزئی دارد. در مورد بیلی (p-فنیلین)، AsF_5 تنها می‌تواند از طریق الکترونهاست π حلقه فنیلین برهم کنش داشته باشد و در نتیجه یک رسانای نوع p می‌دهد.

می‌شود و در آینده در باتریهای بزرگتر و رساناها در مقیاس وسیعتر نیز کاربرد خواهند داشت.

مکانیسم احتمالی برای رسانش پلیمرهای انتخاب شده بستگی به سهولت نامتقار شدن الکترونها دارد. آلن گراهام مک دیارمید با تزریق فیلم پلی استیلین به محلول پروپیلن کربنات لیتیم پرکلرات، یک باتری انباره قابل پر شدن تولید کرده است. این باتری سبک وزن، که بار خود را برای مدت زمان طولانی نگاه می‌دارد، اساس بسیاری کاربردهای پیچیده پلیمرهای رسانا را تشکیل می‌دهد.

آلن مک دیارمید، در چهاردهم آوریل ۱۹۲۷ در مسترته نیوزیلند متولد شد. وی در سال ۱۹۴۸ لیسانس خود را از دانشگاه نیوزیلند گرفت و سپس عضویت Knapp Memorial را در دانشگاه ویسکانسین پذیرفت که از آنجا در سالهای ۱۹۵۲ و ۱۹۵۳ فوق لیسانس و دکتری خود را دریافت کرد. مک دیارمید در ۱۹۵۵ در دانشگاه کمبریج عنوان Shell Fellow را داشت که در آنجا درجه دکتری دیگری به وی اهدا شد.

وی پس از یک سال کار به عنوان مدرس دانشگاه سن اندروز (St. Andrews) عضو هیئت علمی دانشگاه پنسیلوانیا شد که در آنجا با سمت استاد تمام وقت از سال ۱۹۶۴ سرگرم کار بوده است. دکتر مک دیارمید عضو انجمن شیمی آمریکا، انجمن فاراده، انجمن شیمی انگلیس و مؤسسه شیمیدانان آمریکا (AIC) می‌باشد. وی به عنوان ویراستار اصلی مجله (Synthetic Metals) در ۱۹۸۳ کار می‌کرد.

دکتر مک دیارمید علاوه بر دریافت جایزه پیشتاز شیمی AIC در ۱۹۸۴، عضویت سلون (Sloan)، از ۱۹۵۹ تا ۱۹۶۳ و مدال سنتاری (Centenary) انجمن سلطنتی شیمی و جایزه کیپینگ (Kipping) در شیمی آلی سیلیکونی ۱۹۷۰ را دریافت کرد. وی مدرس انجمن سلطنتی شیمی، سنتینال (Centennial) سوئد و عضو دانشگاه یهودی اورشلیم بود. وی در سال ۱۹۵۴ ازدواج کرد و دارای ۴ فرزند است.

Polymer News
Vol.13, No.6 (1988)

تجزیه گرمائزنی، TGA، پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) نشان می‌دهد که این ترکیب تا 330°C پایداری گرمایی دارد. از آنجا که پلی (۲، ۵-پیریدین دی-ایل) انحلال‌پذیر، خواص جالب توجهی نشان می‌دهد، این ترکیب می‌تواند کاربردهای پیدا کند.



REFERENCES

- [1] Speight, J. G., Kovacic, P., & Koch, F. W., *Rev. Macromol. Chem.*, 1971, C 5, 295-386.
- [2] Noren, G. K., & Stille, J. K., *Macromol. Rev.*, 1971, 5, 385-430.
- [3] Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shaclette, L. W., & Baughman, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1506-7.
- [4] Wegner, G., *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, 1981, 20, 361-81.
- [5] Schavon, G., Zotti, G., & Bontempelli, G., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 194, 327-38.
- [6] E. G. Huglin, M. B., *Topics in Current Chemistry*, 1978, 77, 141-232.
- [7] E. G. Zero, K., & Aharoni, S. M., *Macromolecules*, 1987, 20, 2957-60.
- [8] Saitou, N., 'Koubunshi Butsurigaku' (in Japanese), Shoukabou, Tokyo, 1976, p 181.
- [9] Kanazawa, K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, L. A., Rabolt, J. F., & Street, G. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 854-5.
- [10] Kuwabata, K., Yoneyama, H., & Tamara, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1984, 57, 2247-53.
- [11] Newkome, G. R., & Paudler, W. W., 'Contemporary Heterocyclic Chemistry', New York: John Wiley, 1982, 93, 260.

آلن گراهام مک دیارمید Alan Graham McDiarmid

یکی از تفاوت‌های اساسی بین فلزها، نمکها و ترکیبهای آلی از جمله پلیمرها، رسانندگی الکتریکی است. از این رو نمکهای مذاب و فلزاتی چون مس به عنوان رسانا و پلیمرهای آلی مانند پلی اتیلن به عنوان عایق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با وجود این، برخی پلیمرها مانند پلی سولفور نیتريد، پلی استیلین و پلی فنیلن سولفید دوپه شده، رسانندگی الکتریکی نسبتاً خوبی دارند. امروزه از این مواد در باتریهای قلب استفاده