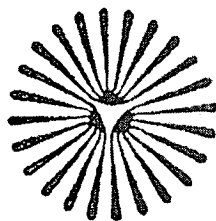


١٥٤٣٣٢

بسمه تعالی  
دانشگاه پیام نور



دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی، گرایش شیمی آلی

عنوان

سنتز مشتقات پلی تیوفن ها و بررسی خواص آنها

اساتید راهنما

دکتر مهدی فروزانی

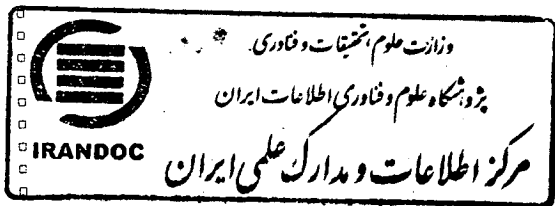
دکتر محمود نیکخو امیری

مؤلف

فرحناز ارحمی کلکناری

پاییز ۱۳۸۹

۱۳۹۰/۱/۱۷



۱۵۴۳۳۲



دانشگاه پیام نور  
استان مازندران  
باسمه تعالی

شماره :  
تاریخ : ..... / ..... / .....  
پیوست :

## << تصویب نامه پایان نامه >>

نام و نام خانوادگی : فرحناز ارحمی کلکناری

رشته : شیمی آلی

مرکز : ساری

عنوان پایان نامه : سنتز مشتقات پلی تیوفن و بررسی خواص آنها

نمره : ۱۸/۵ حمید وسم درجه ارزشیابی : عالی

تاریخ دفاع : ۸۹/۸/۱۹

اعضای هیأت داوران:

امضاء	مرتبۀ علمی	هیأت داوران	نام و نام خانوادگی
	استادیار مرکز ساری	استاد راهنما	۱- آقای دکتر مهدی فروزانی
	استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد جویبار	استاد راهنما	۲- آقای دکتر محمود نیکخو امیری
	دانشیار دانشگاه مازندران	استاد داور	۳- سرکار خانم دکتر سکینه اصغری
	استادیار مرکز ساری	نماینده گروه آموزشی	۴- سرکار خانم دکتر ریحانه راهنما

۱۳۹۰/۱/۱۷

ساری ، بیست متری اول  
دانشگاه پیام نور مرکز ساری  
کد پستی: ۴۸۱۸۸۵۸۵۶۵  
تلفن: ۰۱۵۱-۳۲۵۸۹۶۱  
۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۲  
۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۳  
نمابر : ۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۰  
آدرس اینترنت:  
www.sari..mpnu.ac.ir

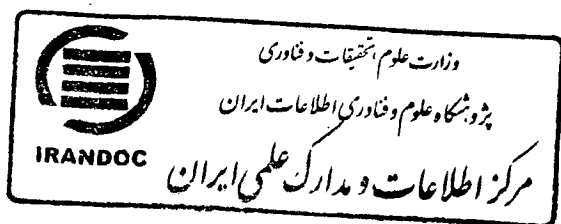
تقدیم به اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر فروزانی و جناب آقای دکتر امیری،

همسر فداکار و دختر نازنینم،

پدر و مادرم

که در این راه من را تنها گذاشتند

و من را در امور یادگیری و روشهای مقابله با مشکلات یاری نمودند.

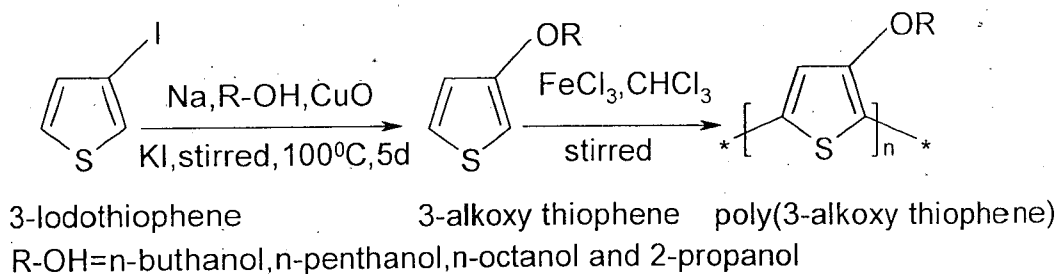
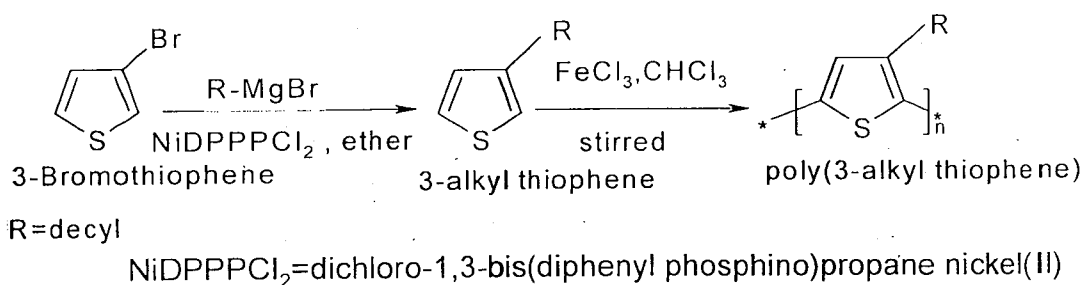


بر خود لازم می دانم از زحمات بی دریغ و بی شائبه ی استادان گرانقدرم، جناب آقایان دکتر  
فروزانی و دکتر امیری تشکر و سپاسگزاری کرده، توفیق روز افزون آنان را از درگاه خداوند متعال  
خواستارم.

همچنین از تمامی اساتیدی که در دوره کارشناسی ارشد روشنگر راه من بودند سپاسگزارم و از  
استاد گرامی جناب آقای دکتر تاجبخش، دکتر بهرامی فر که در دوره کارشناسی ارشد در محضر  
آنها بودم قدردانی کرده و برای آنها آرزوی سعادت و بهروزی از درگاه خداوند منان را دارم. از  
تمام کسانی که به عنوان هیأت علمی، مربی و کارمند، بنده را در پیمودن این راه یاری نمودند،  
همچنین دانشجویان دانشگاه پیام نور ساری، از صمیم قلب سپاسگزارم.

## چکیده:

پلیمرهای ترکیبات پلی تیوفن ها، به عنوان پلیمرهای هدایتی هستند، که در ساخت مواد الکترونیکی به کار می روند. در جریان این پروژه، ابتدا یک مونومر تیوفنی که در مکان ۳- دارای استخلاف آلکیلی (دی کایل) می باشد و چند مونومر تیوفنی که در مکان ۳- دارای استخلاف آلکوکسی مانند (۳- اکتیل اوکسی تیوفن)، (۳- پنتوکسی تیوفن) و (۳- بوتوکسی تیوفن) می باشد از طریق واکنش استخلاف هسته دوستی ساخته شده که سپس این مونومرها پلیمر شدند. ترکیبات پلی (۳- دی کایل تیوفن) و چند مشتق پلی (۳- آلکوکسی تیوفن) ها از طریق واکنش کوپلاژ اکسیدی با آهن (III) کلرید سنتز شده اند. تلاش برای ساختن واحدهای مونومر برای واکنشهای پلیمریزسیون با ۳- برموتیوفن و ۳- یدوتیوفن آغاز شد. ترکیبهای مربوطه به وسیله روشهای اسپکتروسکوپی  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$ ، GC / MS و IR شناسایی می شوند.



کلمات کلیدی: سنتز مشتقات، ۳- دی کایل تیوفن، ۳- آلکوکسی تیوفن، پلی (۳- دی کایل تیوفن)،

پلی (۳- آلکوکسی تیوفن)، بررسی، خواص

۱.....	فصل اول: پلیمرها و بررسی خواص و کاربرد آنها
۲.....	۱-۱- مقدمه
۴.....	۱-۲- سنتز پلیمرهای $\pi$ - مزدوج شده
۴.....	۱-۲-۱- پلی تیوفن
۸.....	۱-۲-۱-۱- پلی تیوفن های با جهت گیری منظم
۸.....	۱-۲-۲-۱- جفت شدن آلی فلزی
۱۲.....	۲-۲-۲-۱- سنتز الکتروشیمیایی
۱۶.....	۲-۲-۳-۱- جفت شدن اکسیدی اکسیدی
۱۶.....	۳-۱- مطالعات هدایت کنندگی پلی تیوفن ها
۱۷.....	۴-۱- تعیین ساختار تیوفن ها
۱۸.....	۵-۱- اثرات استخلافها در مکان- ۲ در تیوفن
۱۹.....	۶-۱- اثرات استخلافها در مکان- ۳ در تیوفن
۲۱.....	۷-۱- سنتز $\beta$ - بروموتیوفن ها از هالوتیوفن ها با آمیدهای فلزی
۲۲.....	۸-۱- بررسی خواص پلی تیوفن بوسیله هالیدهای فلزی واسطه بعنوان کاتالیست
۲۳.....	۱-۸-۱- مقایسه هدایت کنندگی فیلم پلی تیوفن الاستیکی و غیر الاستیکی
۲۵.....	۹-۱- اثرات استخلاف استر و طول زنجیر آلکیل بر روی خواص پلی تیوفن ها
۲۷.....	۱۰-۱- پلی (۳- آلکوکسی تیوفن ها)
۲۷.....	۱-۱۰-۱- ثبات یک حالت هدایتی پلی (۳- آلکوکسی تیوفن) ها
۲۷.....	۱-۱۰-۱-۱- پلی (۳- آلکوکسی تیوفن ها) یی با جهت گیری منظم
۲۷.....	۱-۱۰-۲- پلیمریزاسیون اکسایشی
۳۱.....	۱-۱۰-۳- ویژگی پلیمرهای پلی (۳- آلکوکسی تیوفن) ها
۳۱.....	۱-۱۰-۳-۱- پایداری حالت اکسید شده

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۲	فصل دوم: بخش تجربی
۳۳	۲-۱- دستگاه ها و مواد مورد استفاده
۳۴	۲-۳- تهیه مونومر برای پلیمر ۳- دی کایل تیوفن
۳۴	۲-۱-۲- تهیه ۳- دی کایل تیوفن (3-decyl thiophene)
۳۵	۲-۱-۱-۲- پلیمریزاسیون مونومر
۳۶	۲-۲-۱-۲- تهیه پلیمر ۳- دی کایل تیوفن [poly (3-decyl thiophene)]
۳۷	۲-۳- روش عمومی تهیه مشتقات پلی (۳- آلکوکسی تیوفن)ها
۳۸	۲-۱-۳- روش تهیه مونومر ۳- اوکتیل اکسی تیوفن
۳۹	۲-۲-۳- روش تهیه مونومر ۳- پنتوکسی تیوفن
۳۹	۲-۳-۳- روش تهیه مونومر ۳- بوتوکسی تیوفن
۴۰	۲-۴-۳- روش تهیه مونومر ۳- ایزو پروپوکسی تیوفن
۴۱	۲-۴- پلیمریزاسیون ۳- اوکتیل اوکسی تیوفن
۴۲	۲-۵- پلیمریزاسیون ۳- پنتوکسی تیوفن
۴۳	۲-۶- پلیمریزاسیون ۳- بوتوکسی تیوفن
۴۳	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۴	۳-۱- بحث و نتیجه گیری
۴۴	۳-۲- اهداف و موضوعات مورد بحث
۴۴	۳-۳- قسمت اول: مونومر (۳- دی کایل تیوفن)
۴۵	۳-۱-۳- قسمت دوم: پلی (۳- دی کایل تیوفن)
۵۰	۳-۴- قسمت سوم: مشتقات ۳- آلکوکسی تیوفن ها
۵۳	۳-۱-۴- قسمت چهارم: پلیمرهای (۳- آلکوکسی تیوفن)ها
۵۵	۳-۵- نتیجه گیری
۵۶	منابع و مراجع مورد استفاده
۶۱	اطلاعات طیفی ترکیبات



- شکل (۱). جفت شدن مناسب و نامناسب حلقه های تیوفن..... ۴
- شکل (۲). مکانیزم پلیمریزاسیون تیوفن ..... ۵
- شکل (۳). انواع جفت شدن های احتمالی در پلی تیوفن ها ..... ۶
- شکل (۴). جفت شدن مطلوب و نامطلوب حلقه های تیوفن ..... ۷
- شکل (۵). روش سنتزی پلی آلکیل تیوفن ها به روش جفت شدن آلی فلزی ..... ۹
- شکل (۶). سنتز فضا گزین پلی آلکیل تیوفن ها به روش (مکلوک و دیگران) ..... ۹
- شکل (۷). واکنش جفت شدن گرینارد برای سنتز تیوفن های ۳- استخلاف شده ..... ۱۰
- شکل (۸). سنتز فضا گزین پلی آلکیل تیوفن ها به روش (ریکی و دیگران) ..... ۱۱
- شکل (۹). واکنش جفت شدن سوزوکی برای دادن تیوفن استخلاف شده ..... ۱۱
- شکل (۱۰). سنتز ۳- بوریک اسید تیوفن از ۳- برمو تیوفن ..... ۱۱
- شکل (۱۱). مکانیزم پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی تیوفن ..... ۱۲
- شکل (۱۲). سنتز پلی (۳- آلکیل تیوفن ها) ی فضا گزین ..... ۱۳
- شکل (۱۳). مکانیزم پلیمریزاسیون تیوفن ۳- استخلاف شده با عامل اکسنده  $FeCl_3$  ..... ۱۴
- شکل (۱۴). روش یوشینو برای سنتز پلی تیوفن های ۳- استخلاف شده ..... ۱۵
- شکل (۱۵). پلی تیوفن کاملاً الاستیک شده ی حاوی دو قطب ..... ۱۶
- شکل (۱۶). سولفور زدایی رنه نیکل در تعیین ساختار تیوفن های ۳- استخلاف شده ..... ۱۷
- شکل (۱۷). طیف جذبی یک فیلم (a) و یک محلول پلی (3- هگزیل تیوفن) (b) ..... ۲۳
- شکل (۱۸). رابطه هدایت کنندگی پلی (۳-هگزیل تیوفن) در برابر غلظت ید ..... ۲۴
- شکل (۱۹). روش تهیه پلی تیوفن دارای استخلاف استر ..... ۲۵
- شکل (۲۰). نمودار تغییرات فواصل زنجیر بیرونی PAETs در برابر طولهای زنجیر آلکیلی ..... ۲۶
- شکل (۲۱). مقایسه پروتون زدایی پلی (۳- آلکیل تیوفن) و پلی (۳- آلکوکسی تیوفن) ..... ۲۷
- شکل (۲۲). پلیمریزاسیون (۳- آلکوکسی تیوفن)ها ..... ۲۸
- شکل (۲۳). سنتز مونومرها و Pol 1-3 ..... ۲۹
- شکل (۲۴). سنتز (۳- دی کایل تیوفن) ..... ۳۴
- شکل (۲۵). سنتز پلیمر (۳- دی کایل تیوفن) ..... ۳۵
- شکل (۲۶). سیستم سوکسیله (soxhlet) ..... ۳۷

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- 
- شکل (۲۷). روش عمومی سنتز پلی (۳-آلکوکسی تیوفن) ها ..... ۳۷
- شکل (۲۸). سنتز (۳- ایزوپروپوکسی تیوفن) ..... ۴۱
- شکل (۲۹). سنتز تیوفن ۳- آلکیل استخلاف شده از ۳- برم تیوفن ..... ۴۴
- شکل (۳۰). تهیه پلیمر از مونومر تیوفن ۳- آلکیل استخلاف شده ..... ۴۵
- شکل (۳۱). ساختار هموزن پلی (۳- آلکیل تیوفن) ها ..... ۴۷
- شکل (۳۲). سنتز مونومرهای دارای استخلاف آلکوکسی بر روی تیوفن ..... ۵۰
- شکل (۳۳). سنتز چند پلیمر ۳- آلکوکسی استخلاف شده ..... ۵۳

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

---

۲۲	جدول (۱). واکنشهای برموتیوفن ها با آمیدهای فلزی
۴۵	جدول (۲). ویژگیهای پلی (۳-دی کایل تیوفن) در دو دمای متفاوت
۴۶	جدول (۳). ویژگیهای ترکیبات (1-3)
۴۷	جدول (۴). طیف سنجی جرمی (۳-دی کایل تیوفن)
۴۹	جدول (۵). انحلال پذیری پلی ۳-دی کایل تیوفن
۵۱	جدول (۶). ویژگیهای ترکیبات (4)، (5)، (6)، (7) و (8)
۵۴	جدول (۷). ویژگیهای ترکیبات (9)، (10) و (11)
۵۴	جدول (۸). انحلال پذیری پلیمرهای (9)، (10) و (11)

## فصل اول

پلیمرها و بررسی خواص و کاربرد آنها

## ۱-۱ مقدمه

پلیمرهای مزدوج شده به نظر می‌رسند اجزای مهمی در پایه ریزی الکترونیک‌ها بر روی مواد آلی باشند. هم‌اکنون تعدادی کاربردها موجود هستند و حجم قابل ملاحظه‌ای از کارتجاری در جریان هست. این چشم انداز درخشان رشد فزاینده در تلاشهای پژوهشی بر روی این مواد در دو دهه‌ی گذشته هم از نظر علمی [۱] و هم از نظر صنعتی منجر شده است. این مساله از نامستقر شدن الکترون تنهای  $\pi$ - پیوندهای پشتی  $\pi^1$ - مزدوج شده نتیجه شده است، که سبب جذب نوری و خواص نوری غیر خطی شده است و آنها را مجاز می‌کند به این که هدایت کننده‌های الکتریکی خوبی باشند و بویژه زمانی که اکسیده یا کاهیده شوند. اکسیداسیون و کاهش معمولاً به عنوان ماده‌ی دوپینگ<sup>۲</sup> اشاره می‌شوند. این خواص ممکن است به موادی با یک کاربرد عملی متنوع [۳,۲] همچون فرایند سیگنال نوری و ذخیره اطلاعات و مواد جانشین برای باتری‌ها و وسایلی برای تبدیل انرژی خورشیدی منجر شود. وسایلی که بر اساس الکترولومینسانس<sup>۳</sup> هستند هم چنین یک میدان انبساطی جالبی را فراهم می‌کنند [۴]. بنابراین، الکترونیک‌ها با بکاربردن پلیمرها به عنوان نیمه‌هدایت‌گرها در ترانزیستورهای اثر میدان (FET)<sup>۴</sup> و دیودهای سدی Scottky و غیره به عنوان یک نتیجه‌ای از کارهای اصلاح شده از این مواد آلی هستند. بهر حال، گسترش این کاربردها احتمالاً توسط قابلیت پایداری پایین در برابر شرایط محیطی و فقدان عملکرد اغلب مواد پلی‌مزدوج محدود شده است. در نتیجه، تلاشهای قابل ملاحظه‌ای در فرایند تهیه‌ی مولکولهایی با قابلیت عملکرد و پایداری پیشرفته انجام شده است، و این فعالیتها موادی با خواص ویژه‌ی بالایی تهیه کرده است.

<sup>1</sup> - backbones

<sup>2</sup> - doping

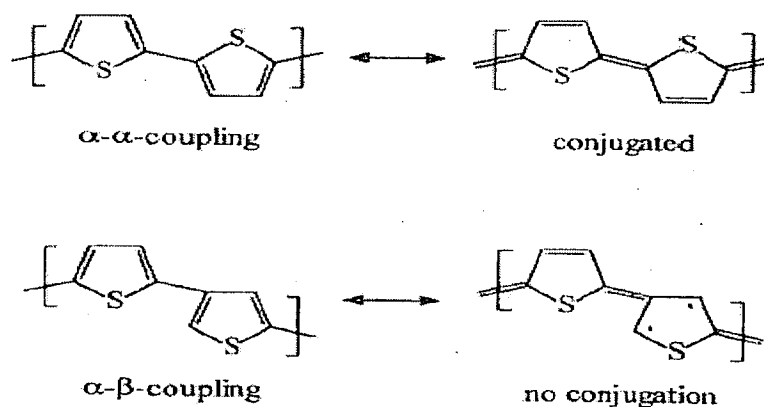
<sup>3</sup> - electroluminescence

<sup>4</sup> - field-effect transistors

چندین گروه از مولکولهای پلی مزدوج شده، یا از مولکولهای با وزن مولکولی بالا (پلیمرها) یا از مولکولهایی با وزن مولکولی نسبتاً پایین (اولیگومرها)<sup>۱</sup>، سنتز و مطالعه شده اند. پلی تیوفن ها، پلی پیرولفا و پلیمرهای دیگر با اتم های هترو در زنجیر اصلی پلیمر، همچون پلی آنیلین، مهمترین گروهها در بین پلیمرهای هتروسیکلیک با مزدوج شدگی - $\pi$  گسترش یافته هستند. عموماً انحلال ناپذیری و قابلیت برهم کنش این پلیمرها، در گذشته، مشکلاتی را برای شمیدان ها و هم برای کاربردهای احتمالی ایجاد کرده اند. قابلیت عملکرد پلی استیلن ها، پلی فنیلین ها و پلی (فنیلین وینیلین) ها با بکاربردن پلیمرهای پیشرو<sup>۲</sup> قابل حل انجام شده است و وارد کردن زنجیرهای جانبی حل شونده یک نقشه راهبردی موفقیت آمیز را برای غلبه کردن بر مشکلات فرایند، برای مثال، پلی تیوفن ها تهیه کرده است. در مورد پلی (فنیلین وینیلین) ها چسبیدن زنجیرهای جانبی نه تنها ویژگی انحلال پذیری را افزایش می دهد، اما هم چنین خواص الکترونیکی آنها را تغییر می دهد. برای بدست آوردن موادی با خواص هوشمندانه، به تغییرپذیری بالای الکترون  $\pi$ ، هم درون مولکولی و هم برون مولکولی نیاز هست. تغییرپذیری درون مولکولی به طول مزدوج شدگی مؤثر بستگی دارد. شکل (۱) با شرایط قبلی روشن ترین و دقیق ترین تکنیکها را برای سنتز مواد مزدوج شده را نشان می دهد. راه دیگر این که، مرتب شدن می تواند توسط تغییرات ماکروسکوپیک مواد، برای به صف کردن زنجیرهای پلیمری انجام بشود. یک طول شش برابری از یک نمونه ی پلی (۳- اوکتیل تیوفن) یک افزایش ۸۰۰ برابری را در هدایت کنندگی تولید می کند [۵].

<sup>۱</sup> - oligomers

<sup>۲</sup> - precursor



شکل (۱). جفت شدن مناسب و نامناسب حلقه های تیوفن

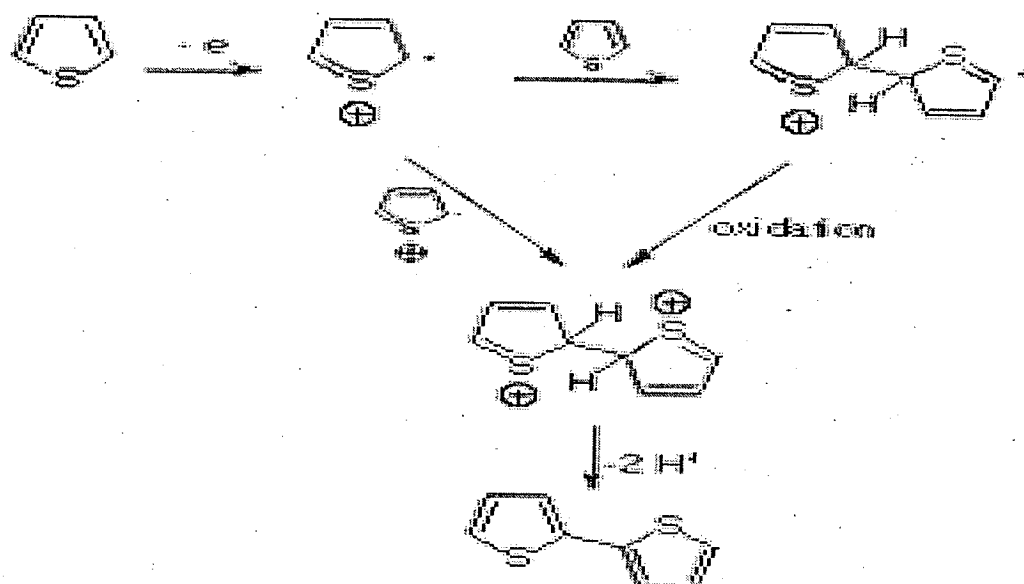
## ۱-۲-۲- سنتز پلیمرهای $\pi$ - مزدوج شده

### ۱-۲-۱- پلی تیوفن

سنتز پلی تیوفن اولین بار در ۱۸۸۳ توصیف شده است. از شستن بنزن با سولفوریک اسید بعد از واکنش بیشتر با سولفوریک اسید یک ماده ی نامحلول تهیه شد [۶]. اولیگومریزاسیون تیوفن بدست آمده توسط فسفریک اسید منجر به تشکیل تریمر شد [۷]. این تا پیش از سال ۱۹۸۰ نبود و بهر حال هیچ ماده ی پلیمری بدون ابهام بدست آورده نشده بود. بعداً اولین بار توسط یاماموتو<sup>۱</sup> [۸] و لاین<sup>۲</sup> [۹]، بوسیله کاربرد نوعی از جفت کردن گرینارد ۲،۵- دی برم تیوفن سنتز شد. تعداد وسیعی از مقالات درباره سنتز و خواص پلی تیوفن ها انجام شده است مطابق شکل (۲). پلی تیوفن ها خواص مناسبی همانند قابلیت پایداری هم در حالت خنثی و هم در حالت اکسید شده تحت شرایط جوی نشان می دهند، تعدادی نتایج از دانش ترکیبی برای تهیه ی پلی تیوفن و مشتقات آنها مطالعه شده است [۱۰].

<sup>۱</sup> - Yamamoto

<sup>۲</sup> - Lin



شکل (۲). مکانیزم پلیمریزاسیون تیوفن

بطور کلی مهمترین کاربردهایی که از این نوع پلیمرها قابل تصور هست: این پلیمرها به عنوان پلیمرهای هدایتی هستند، که در الکترودهای باتری قابل شارژ، وسایل الکتروکرومیک، سنسورها (حسگرها)ی شیمیایی ونوری، دیودهای نشر کننده ی نور، تقویت کننده ی میکرو الکتریکی، مواد نوری غیر خطی وساخت سل های آلی خورشیدی و وسایل الکترونیکی دیگر به کار می روند. مشکلات اولیه درباره ی نقایص ساختاری و انحلال پذیری توجه بیشتری را در جریان تحقیق پلی تیوفن به خود جلب کرده است، وتعدادی محلولهای جالب کشف شده اند. مزدوج شدگی طولانی در پلی تیوفن هایی هست که احتمالاً حلقه های مونومر تیوفن در مکانهای ۲،۵ یا یکدیگر جفت می شوند. متأسفانه، کوپلاژهای ۲،۴ و ۲،۳ می توانند به همان خوبی انجام شوند. این کوپلاژهای نامطلوب زمانی کشف شده اند که پلیمرها توسط روش پلیمریزاسیون الکترو(اکسایشی) تهیه شده اند. این منجر به این نتیجه گیری شده است که در طول پلیمریزاسیون هم پتانسیل اکسیداسیون مطلق مکان- $\alpha$  و هم تفاوت پتانسیل اکسیداسیون بین مکان  $\alpha$  و  $\beta$  کاهش می یابد همان طور که تعداد

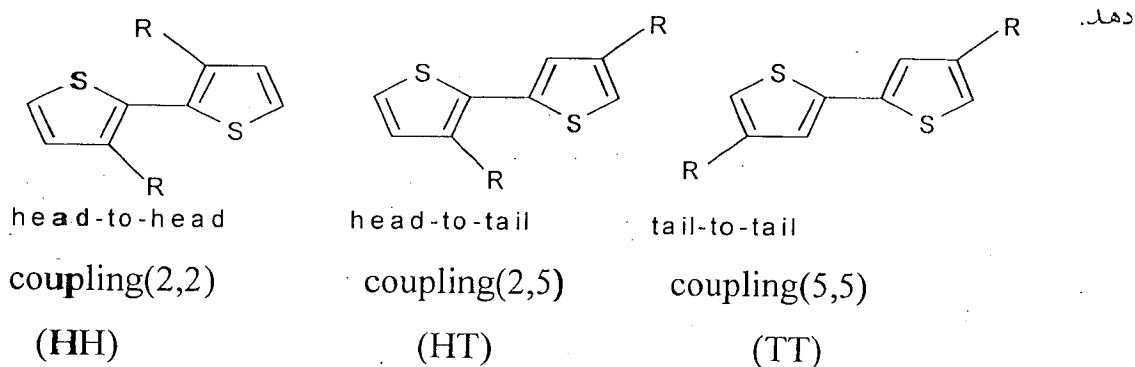


حلقه ها افزایش می یابند [۱۱] تشکیل حلقه های تیوفنی متصل شده ی  $\alpha$  و  $\beta$  مزدوج شدگی را تفسیر می کند و در نتیجه مواد نامرغوب را افزایش خواهد داد. پلی تیوفن ها، همانند ترکیبات پلی آروماتیک دیگر، نامحلول در حلالهای آلی هستند که نتیجه ساختار صلب آنها است. این انحلال ناپذیری و مشکلات مربوط همچون قابلیت عملکرد آنها با وارد کردن زنجیرهای جانبی انعطاف پذیر در یک مکان -  $\beta$  ی آنها مرتفع شد. انحلال پذیری مناسب با بکاربردن تیوفن هایی با یک زنجیر جانبی آلکیلی شامل بیش از سه واحد کربنی در هر واحد تکرار شونده بدست آورده می شود [۱۲].

بهر حال، در پلی تیوفن های ۳- استخلاف شده چندین نمونه کوپلاژ احتمالی وجود دارند؛

ایزومرهای سر به سر<sup>۱</sup>، سر به دم<sup>۲</sup> و دم به دم<sup>۳</sup> [۱۳، ۱۴] در شکل (۳) نشان داده شده است.

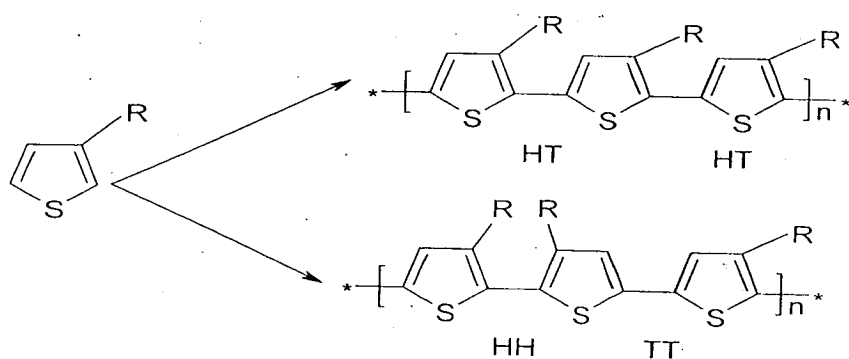
جفت شدن (HH) بطور فضایی برای مسطح بودن نامناسب است و بطور قابل ملاحظه ای سبب از دست دادن مزدوج شدگی می شود و در حالیکه جفت شدنهای سر به دم تنها یک اثر محدود کننده را بر مزدوج شدگی نشان می دهد. این تفاوت ویژه در مسطح بودن بین جفت شدنهای سر به سر و سر به دم، اختلاف را در توازن بین انرژی رزونانس و ممانعت فضایی در پلی هترو سیکلها نشان می



شکل (۳). انواع جفت شدنهای احتمالی در پلی تیوفن ها

<sup>1</sup> - head-to-head  
<sup>2</sup> - head-to-tail  
<sup>3</sup> - tail-to-tail

این تفاوت ویژه در مسطح بودن بین جفت شدنهای سر به سر و سر به دم، اختلاف را در توازن بین انرژی رزونانس و ممانعت فضایی در پلی هترو سیکلها نشان می دهد. از نظر ساختاری یک آرایش هموزن (HT) خواص نوری و الکترونیکی مواد را اصلاح خواهد کرد، چون هر نقصی در (HT) مطلوب موجب یک دافعه ی سخت بین استخلافها می شود و بنابراین یک چرخش زنجیر مزدوج شده سبب از دست رفتن مزدوج شدگی موثر می شود مطابق با شکل (۴).



شکل (۴). جفت شدن مطلوب و نامطلوب حلقه های تیوفن

### ۱-۱-۲-۱- پلی تیوفن های با جهت گیری منظم<sup>۱</sup>

پلی تیوفن های با جهت گیری منظم، نشان داده اند که قابلیت بلوری شدن آنها با نظم فضایی افزایش داده می شود و احتمالاً قابلیت بلوری شدن زنجیرهای جانبی، اساسی برای خواص نوری است. برای پلیمرهایی با جهت گیری نامنظم<sup>۲</sup> طول زنجیر اُپتیمال<sup>۳</sup> زنجیرهای جانبی آلکیل برای خواصی همانند هدایت کنندگی و قابلیت نوری غیر خطی معین شده است به این که در محدوده ی

<sup>۱</sup> - regioregular  
<sup>۲</sup> - regiorandom  
<sup>۳</sup> - Optimal

۷ تا ۹ اتم کربن باشند [۱۵]؛ قابلیت هدایت کنندگی پلی تیوفن با جهت گیری منظم قابل کشش<sup>۱</sup> با

یک زنجیر جانبی n-dodecyl از پلیمر استخلاف شده ی [n-octyl] بیشتر است [۱۶].

حتی خود-تراکمی<sup>۲</sup> در فیلمهای نازک درمورد پلی تیوفن های استخلاف شده با جهت گیری منظم

مشاهده شده است. بعلاوه برای انحلال پذیری بیشتر، وارد شدن زنجیرهای جانبی در مکان- ۳ و یا

مکان- ۴ هم چنین سرعت جفت شدن  $\alpha$  و  $\beta$  را کاهش می دهد، چون یکی از مکان های -  $\beta$  قبلاً

اشغال شده است [۱۷, ۱۸]. کاربرد مونو مرهای ۳، ۴- دو استخلاف شده، بهر حال، از دست رفتن

حلقه های تیوفنی مسطح برای استخلافهای آلکیلی را نتیجه می دهد، که منجر به ایجاد تنها

کوپلاژهای سر به سر می شود [۱۹].

برای تهیه ی پلی تیوفن ها سه مسیر مهم بکار برده شده است و به عنوان: جفت شدن آلی فلزی،

جفت شدن اکسیدی و سنتز الکتروشیمیایی. اینها در بخشهای ۱-۲-۲-۱ تا ۳-۲-۲-۱ در زیر بحث

خواهند شد.

### ۱-۲-۲-۱ جفت شدن آلی فلزی<sup>۳</sup>

جفت شدن عرضی<sup>۴</sup> کاتالیز شده بانیکل و پالادیم یک ترکیب آلی فلزی با یک اورگانو هالید یک

روش مشهور برای جفت کردن حلقه های هتروسیکلی [۲۰] هست. مشتقات آلی منیزیم دار بطور

وسیع در سنتز پلی تیوفن ها بکار برده شده اند، با وجود این که یک تعدادی از گونه های

اورگانومتالیک فراهم بودند [۲۱]. واکنش دی برمو تیوفن با منیزیم و بعداً پلیمریزاسیون تحت عمل

کاتالیست نیکل در ۱۹۸۰ توصیف شده است، با یک بهره ی ۴۰ تا ۶۰ درصد که بر دی برمو تیوفن

<sup>1</sup> - doped

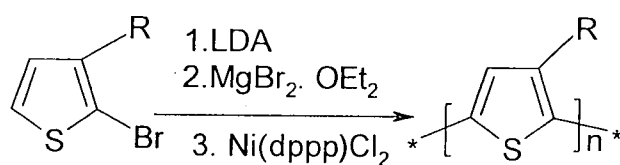
<sup>2</sup> - self-assembly

<sup>3</sup> - organometallic

<sup>4</sup> - cross-coupling

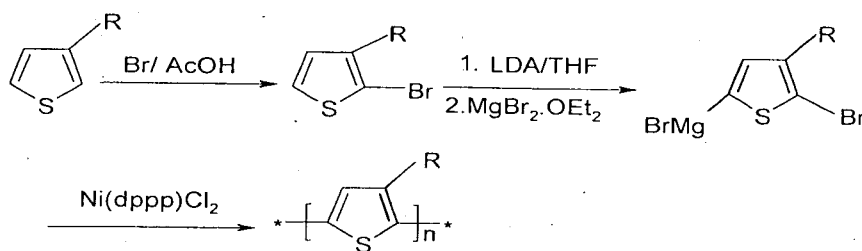
پایه ریزی شده است [۸, ۹]. راندمان به بالای ۹۳٪ با بکار بردن ۲, ۵- دی یدو تیوفن<sup>۱</sup> و  $Ni(dppp)Cl_2$  به عنوان کاتالیست پیشرفت کرده است [۲۲].

پلی تیوفن های ۳- آلکیل استخلاف شده با وزن های مولکولی متغیر از ۲۵۰۰ تا ۱۸۰۰، توسط این روش به عنوان یک روش خوب سنتز شده اند، اگر چه ساختارهای بدست آمده همگی با جهت گیری نامنظم هستند [۲۳, ۲۴]. این جهت گیری نامنظم توضیح داده شده است به این که باید ناشی از نا همگونی مخلوط گرینیارد یدید باشد، که شامل بیس- گرینیارد<sup>۲</sup>، دی یدو و دو ترکیب مونویدو- مونو- گرینیارد می باشد [۲۵]. پلیمر با جهت گیری منظم توسط مکلوک<sup>۳</sup> و دیگران [۱۶, ۲۶, ۲۷] بدست آمده است مطابق شکل (۵).



شکل (۵). روش سنتزی پلی آلکیل تیوفن ها به روش جفت شدن آلی فلزی

سنتز مشابه دیگری از پلی آلکیل تیوفن ها به روش مکلوک و دیگران مطابق با شکل (۶) بدست آمده است [۲۸].



شکل (۶). سنتز فضا گزین پلی آلکیل تیوفن ها به روش (مکلوک و دیگران)

- <sup>۱</sup> - 2,5-diiodothiophene
- <sup>۲</sup> - dichloro-1,3-bis(diphenylphosphino)propan nickel(II)
- <sup>۳</sup> - bis- Grignard
- <sup>۴</sup> - McCullough