

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۳۷۵ - ۲۰۱۳



دانشکده  
گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایاننامه:  
جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد (رشته شیمی آلی)

عنوان:  
تهیه ترکیبات  $N$  - استخلافی از پلی آنیلین با ریز ساختار نانو توسط واکنشهای باز  
شدن حلقه

اساتید راهنما  
دکتر علی اکبر انتظامی  
دکتر کاظم دیندار صفا

استاد مشاور  
دکتر عزیز شهریسا

پژوهشگر  
لیلا شادی دیزناب

۱۳۸۹ / ۳ / ۲۲

اطلاعات مدرک علمی بزرگ  
تاریخ ثبت ۱۳۸۹

دی ۸۸

۱۳۸۱۷۴



دانشکده  
گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایاننامه:  
جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد (رشته شیمی آلی)

عنوان:  
تهیه ترکیبات  $N$  - استخلافی از پلی آنیلین باریز ساختار نانو توسط واکنشهای باز  
شدن حلقه

اساتید راهنما  
دکتر علی اکبر انتظامی  
دکتر کاظم دیندار صفا

استاد مشاور  
دکتر عزیز شهریسا

پژوهشگر  
لیلا شادی دیزناب

تقدیم به :

یار و یاور همیشگی زندگی ام  
پدر و مادر دلسوز و فداکارم

که از هیچ کوششی فروگذار نبوده اند

تقدیم به :

همسر عزیز و مهربانم

به پاس زحمات بی دریغش

تقديم به :

برادر مهربان و دلسوزم

تقدیم به :

استاد گرانقدر و فرزانه ام  
دکتر علی اکبر انتظامی

و با تشکر از زحمتهای و راهنمایی های  
بی دریغشان در طول دوران تحصیلی

تقدیم به :

استاد ارجمند جناب آقای دکتر صفا که  
همواره از راهنمایی های ایشان بهره برده ام



## با تقدیر و تشکر از:

- استاد راهنمای فرزانه و بزرگوارم جناب آقای دکتر علی اکبر انتظامی که افتخار شاگردی در محضر ایشان را داشته و از آموزه های علمی و اخلاقی ایشان بهره برده ام کمال تشکر و قدر دانی را دارم.
- استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر صفا که از رهنمودهای علمی و اخلاقی ایشان برخوردار بوده ام.
- استاد ارجمندم جناب آقای دکتر شهرپسا که امر مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشته اند.
- استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مصطفوی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند.
- استاد گرانقدر جناب آقای دکتر نمازی که در طول دوران تحصیل همواره از رهنمودهای ارزنده و کمالات اخلاقی ایشان بهره مند بوده ام.
- ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر نمازی، مدیریت محترم گروه شیمی آلی جناب آقای دکتر صفا، معاونت محترم آموزشی جناب آقای دکتر خانداری و معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نیایی.
- دوستان خوبم در آزمایشگاه پلیمر، خانمها: فتیحی، غیبی، تاج خلیلی، قربانی، آقای رحمانی و دیگر دوستانم.
- کادر محترم آموزش، دبیرخانه، کتابخانه دانشکده، کارمندان و کارکنان بخش اداری، زیراکس، انبار مواد و ... .

نام خانوادگی: شادی دیژناب		نام: لیلیا	
عنوان پایان نامه: تهیه ترکیبات $N$ - استخلافی از پلی آنیلین با ریز ساختار نانو توسط واکنشهای باز شدن حلقه			
اساتید راهنما: دکتر علی اکبر انتظامی-دکتر کاظم دیندار صفا			
استاد مشاور: دکتر عزیز شهریسا			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی	
مقطع تحصیلی: شیمی		تاریخ فارغ التحصیلی: دی ۸۸	
دانشگاه: تبریز		گرایش: آلی	
تعداد صفحات: ۸۵		دانشگاه: تبریز	
کلیدواژه ها: پلی آنیلین، نانو ذرات، واکنشهای باز شدن حلقه، بوتان سالتون، $D_4$ ، $D_3$ ، کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینواتانول، دودسیل برومید			
<b>چکیده:</b>			
<p>در کار پژوهشی حاضر پلی آنیلین در مقیاس نانو به دو روش سنتز گردید. در روش بین دو فاز، از دو فاز آلی و آبی استفاده می گردد و در روش رقت که با تغییر غلظت آنیلین و نسبت منومر به آغازگر، پلی آنیلین نانو در اندازه های مختلف سنتز می شود. سپس واکنشهای باز شدن حلقه ترکیبات سالتونی و سیلوکسانی روی پلی آنیلین نانو مورد مطالعه قرار گرفت. واکنش پلی آنیلین با بوتان سالتون در محیط خشک، بدون رطوبت و تحت گاز آرگون انجام گرفت و باز شدن حلقه سالتون و گرافت آن به روی پلی آنیلین با طیف FT-IR، مطالعات DSC و TGA به اثبات رسید. همچنین واکنش باز شدن حلقه ترکیبات سیلوکسانی <math>D_4</math> و <math>D_3</math> در محیط خشک و زیر اتمسفر آرگون مورد مطالعه قرار گرفت و صحت انجام آنها با طیف FT-IR، مطالعات DSC و TGA تأیید گردید. در ادامه روی فرم لکوآمرالدین، اثر استخلاف گروه مزوزنی (<math>C_6-C_6-Br</math>) مورد بررسی قرار گرفت و تشکیل پلی آنیلین <math>N</math>- استخلافی با مزوزن فوق به اثبات رسید. در ادامه این تحقیقات، کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول با نسبتهای مختلف سنتز گردید و تحت واکنش با دودسیل برومید قرار گرفت. استخلاف این گروه هم از طریق نیتروژن آمینی و هم اکسیژن اتیلی انجام پذیرفت، که با مطالعه طیف FT-IR و DSC کوپلیمرهای حاصله و مقایسه با کوپلیمرهای اولیه، گرافت ترکیب ۱۸ کربنه به آن به اثبات رسید. نتایج حاصله از DLS، نشان می دهد که تمام ترکیبات بجز کوپلیمرها که از روش کلاسیک سنتز شده اند نانو می باشند.</p>			

DMSO

دی متیل سولفوکسید

DMF

دی متیل فرم آمید

THF

تترا هیدرو فوران

D<sub>3</sub>

هگزا متیل سایکلو تری سیلوکسان

D<sub>4</sub>

اکتا متیل سایکلو تترا سیلوکسان

NaH

سدیم هیدرید

عنوان.....صفحه

### فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱- پلیمرهای رسانا.....۱
- ۲-۱- مکانیزم رسانایی.....۲
- ۱-۲-۱- مکانیزم رسانایی الکتریکی در پلیمرها.....۳
- ۲-۲-۱- سولیتون، پلارون و بی پلارون در پلیمرهای رسانا.....۵
- ۳-۱- فرآیند دوپینگ در پلیمرهای هادی.....۸
- ۱-۳-۱- روشهای دوپینگ.....۸
- ۴-۱- پلی آنیلین و مشتقات آن.....۹
- ۱-۴-۱- روشهای سنتز پلی آنیلین.....۱۰
- ۲-۴-۱- پلیمریزاسیون آنیلین در مقیاس نانو با روش رقت.....۱۱
- ۳-۴-۱- مکانیزم پلیمریزاسیون آنیلین.....۱۲
- ۱-۳-۴-۱- مکانیزم پلیمریزاسیون کاتیون رادیکالی آنیلین.....۱۲
- ۲-۳-۴-۱- مکانیزم پلیمریزاسیون کاتیونی آنیلین.....۱۳
- ۵-۱- فرآیند دوپینگ در پلی آنیلین.....۱۶
- ۱-۵-۱- دوپینگ اکسایشی.....۱۶
- ۲-۵-۱- دوپینگ پروتونی.....۱۶

۱۹.....	۳-۵-۱- دوپینگ شبه پروتونی.....
۱۹.....	۶-۱- مروری بر کاربردهای پلی آنیلین.....
۲۱.....	۷-۱- روشهای بهبود فرایندپذیری پلی آنیلین.....
۲۱.....	۱-۷-۱- تهیه کوپلیمرهای مختلف پلی آنیلین.....
۲۱.....	۲-۷-۱- تهیه مشتقات استخلافدار پلی آنیلین.....
۲۴.....	۳-۷-۱- تهیه مخلوط پلیمر- پلی آنیلین.....
۲۴.....	۴-۷-۱- استفاده از اسیدهای آلی پروتونی.....
۲۵.....	۸-۱- واکنشهای باز شدن حلقه.....
۲۵.....	۱-۸-۱- سالتونها.....
۲۵.....	۲-۸-۱- سیلوکسانها.....
۲۶.....	۹-۱- کریستال مایع.....
۲۷.....	۱۰-۱- ۲- آنیلینو اتانول و کوپلیمریزاسیون آن.....

## فصل دوم: مواد و روشها

- ۲۹..... ۱-۲- مواد شیمیایی
- ۲۹..... ۲-۲- دستگاهها و تجهیزات بکار گرفته شده.....
- ۲۹..... ۳-۲- خالص سازی.....
- ۳۰..... ۴-۲- سنتز پلی آنیلین به روش بین دو فاز.....
- ۳۰..... ۵-۲- سنتز پلی آنیلین به روش رقت.....
- ..... ۱-۵-۲- سنتز پلی آنیلین به روش رقت با نسبت مولی ۱:۱ منومر به
- ..... ۳۱..... آغازگر.....
- ..... ۱-۱-۵-۲- سنتز پلی آنیلین با مقدار ۲ میلی لیتر از منومر
- ..... ۳۱..... اولیه.....
- ..... ۲-۱-۵-۲- سنتز پلی آنیلین با مقدار ۰,۵ میلی لیتر از منومر
- ..... ۳۱..... اولیه.....
- ..... ۲-۵-۲- سنتز پلی آنیلین به روش رقت با نسبت مولی ۱:۲ منومر به
- ..... ۳۱..... آغازگر.....
- ..... ۳-۵-۲- سنتز پلی آنیلین به روش رقت با نسبت مولی ۱:۳ منومر به
- ..... ۳۲..... آغازگر.....
- ..... ۴-۵-۲- سنتز پلی آنیلین به روش رقت با نسبت مولی ۱:۴ منومر به
- ..... ۳۲..... آغازگر.....
- ..... ۶-۲- سنتز پلی آنیلین  $N$ - استخلافی با گروه بوتان
- ..... ۳۲..... سالتون.....
- ..... ۷-۲- سنتز پلی آنیلین  $N$ - استخلافی با گروه های
- ..... ۳۳..... سیلوکسانی.....

۳۳.....	۲-۷-۱- سنتز پلی آنیلین $N$ - استخلافی با $D_4$
۳۳.....	۲-۷-۲- تهیه لکو امرالدین از امرالدین باز.
۳۴.....	۲-۷-۳- سنتز پلی آنیلین $N$ - استخلافی با $D_3$
۳۴.....	۲-۸-۱- سنتز پلی آنیلین $N$ - استخلافی با گروه مژونیک (۱- برومو-۶-۴- هگزوکسی بی فنیل
۳۴.....	۴-۴- اکسی) هگزان
۳۵.....	۲-۹-۲- تهیه کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول
۳۵.....	۲-۹-۱- تهیه کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول با نسبت ۵۰:۵۰
۳۵.....	۲-۹-۲- تهیه کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول با نسبت ۲۰:۸۰
۳۵.....	۲-۹-۳- تهیه کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول با نسبت ۸۰:۲۰
	۲-۱۰- سنتز ترکیبات استخلافی از کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینواتانول با اکتا دسیل
۳۶.....	برومید
	۲-۱۰-۱- سنتز ترکیبات استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینواتانول (۵۰:۵۰) با اکتا دسیل
۳۶.....	برومید
	۲-۱۰-۲- سنتز ترکیبات استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینواتانول (۲۰:۸۰) با اکتا دسیل
۳۶.....	برومید
	۲-۱۰-۳- سنتز ترکیبات استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینواتانول (۸۰:۲۰) با اکتا دسیل
۳۶.....	برومید

## فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳۸-۱-۳- بررسی سنتز پلی آنیلین به روش بین دو فاز.....
- ۳۹-۱-۱-۳- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین سنتز شده به روش بین دو فاز.....
- ۴۰-۱-۳-۲- ساختار پلی آنیلین در فرم عایق و هادی.....
- ۴۰-۱-۳-۳- تغییرات ساختاری به هنگام دوپینگ.....
- ۴۱-۱-۳-۴- بررسی هدایت در پلی آنیلین.....
- ۴۱-۱-۳-۵- بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین تهیه شده به روش بین دو فاز.....
- ۴۲-۲-۳- بررسی سنتز پلی آنیلین به روش رقت.....
- ۴۲-۱-۲-۳- بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین تهیه شده در شرایط مختلف به روش رقت.....
- ۴۲-۳-۳- بررسی سنتز پلی آنیلین  $N$ -استخلافی با استفاده از واکنشهای باز شدن حلقه.....
- ۴۶-۱-۳-۳- بررسی سنتز پلی آنیلین  $N$ -استخلافی بوسیله بوتان سالتون.....
- ۴۶-۱-۱-۳-۳- بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین  $N$ -استخلافی با بوتان سالتون.....
- ۴۷-۲-۱-۳-۳- بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین  $N$ -استخلافی با بوتان سالتون.....
- ۴۸-۳-۱-۳-۳- بررسی نتایج مطالعات DSC نمونه پلی آنیلین  $N$ -استخلافی با بوتان سالتون.....
- ۴۹-۳-۱-۳-۳- بررسی نتایج مطالعات DSC نمونه پلی آنیلین  $N$ -استخلافی با بوتان سالتون.....



۳-۳-۱-۴-بررسی نتایج مطالعات TGA نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با بوتان سالتون.....	۵۰
۳-۳-۱-۵-بررسی هدایت در نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با بوتان سالتون.....	۵۱
۳-۳-۲-بررسی سنتز پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی بوسیله D <sub>4</sub> .....	۵۱
۳-۳-۲-۱-بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>4</sub> .....	۵۲
۳-۳-۲-۲-بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>4</sub> .....	۵۳
۳-۳-۲-۳-بررسی نتایج مطالعات DSC نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>4</sub> .....	۵۴
۳-۳-۲-۴-بررسی نتایج مطالعات TGA نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>4</sub> .....	۵۵
۳-۳-۲-۵-بررسی هدایت در نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>4</sub> .....	۵۶
۳-۳-۳-بررسی سنتز لکوامرالدين از امرالدين با.....	۵۶
۳-۳-۱-بررسی طیف FT-IR لکوامرالدين.....	۵۶
۳-۳-۴-بررسی سنتز پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی بوسیله D <sub>3</sub> .....	۵۷
۳-۳-۴-۱-بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>3</sub> .....	۵۸
۳-۳-۴-۲-بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با D <sub>3</sub> .....	۵۹

۳-۳-۳-۳ بررسی نتایج مطالعات DSC نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با	D <sub>3</sub> .....
۶۰.....	
۳-۳-۳-۴ بررسی هدایت در نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با	D <sub>3</sub> .....
۶۰.....	
۳-۳-۴ بررسی سنتز پلی آنیلین <i>N</i> - استخلافی با گروه مزوزنیک (۱- برومو -۶- (۴-)	هگزوکسی- بی فنیل- ۴'- اکسی) هگزان.....
۶۱.....	
۳-۳-۴-۱ بررسی طیف FT-IR پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی مزوزن(C <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -Br).....	۶۱.....
۳-۳-۴-۲ بررسی اندازه ذرات پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی مزوزن(C <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -Br).....	۶۲.....
۳-۳-۴-۳ بررسی نتایج مطالعات DSC نمونه پلی آنیلین <i>N</i> -استخلافی با	مزوزن(C <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -Br).....
۶۳.....	
۳-۳-۵ بررسی تهیه کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینو اتانول با نسبت های	مختلف.....
۶۳.....	
۳-۳-۵-۱ طیف FT-IR کوپلیمرهای آنیلین و ۲- آنیلینو اتانول با نسبت های	مختلف.....
۶۴.....	
۳-۳-۵-۲ بررسی هدایت کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینو اتانول با نسبت های مختلف.....	۶۶.....
۳-۳-۵-۳ بررسی نتایج مطالعات DSC کوپلیمر آنیلین و ۲- آنیلینو اتانول با نسبت های	مختلف.....
۶۶.....	
۳-۳-۶ بررسی سنتز ترکیبات استخلافی از کوپلیمر آنیلین- ۲- آنیلینو اتانول با اکتا دسیل	برومید.....
۶۸.....	
۳-۳-۶-۱ ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین- ۲- آنیلینو اتانول (۵۰: ۵۰) با اکتا دسیل	برومید.....
۶۸.....	

۳-۶-۱-۱-طیف FT-IR ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۵۰: ۵۰) با اکتا دسیل برومید.....	۶۸
۳-۶-۱-۲-بررسی نتایج مطالعات DSC ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۵۰: ۵۰) با اکتا دسیل برومید.....	۶۹
۳-۶-۱-۳-بررسی هدایت ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۵۰: ۵۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۰
۳-۶-۲-۱-طیف FT-IR ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۲۰: ۸۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۰
۳-۶-۲-۲-بررسی نتایج مطالعات DSC ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۲۰: ۸۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۱
۳-۶-۲-۳-بررسی هدایت ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۲۰: ۸۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۲
۳-۶-۳-۱-طیف FT-IR ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۸۰: ۲۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۳
۳-۶-۳-۲-بررسی نتایج مطالعات DSC ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۲۰: ۸۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۴
۳-۶-۳-۳-بررسی هدایت ترکیب استخلافی کوپلیمر آنیلین-۲- آنیلینو اتانول (۲۰: ۸۰) با اکتا دسیل برومید.....	۷۵
منابع.....	۷۹

## فهرست شکل ها

- ۱-۱ ساختار برخی پلیمرهای مزدوج در شکل خشتی آنها..... ۲
- ۲-۱ ترازهای انرژی الیگومرها و تفاوت در انرژی بین ترازها برای  $\pi$ های متفاوت (تعداد واحدهای منومر)..... ۳
- ۳-۱ ۳دیگرام تئوری نوار در اجسام عایق؛ نیمه رسانا و رسانا..... ۵
- ۴-۱ فرم های سیسوئید و ترانسوئید پلی استیلن..... ۶
- ۵-۱ نمایش شمایی سولیتون در ترانس پلی استیلن..... ۷
- ۶-۱ نمودار حالت های پلارونی و بی پلارونی پلیمرهای هادی الکتریسیته..... ۷
- ۷-۱ حالت های اکسایشی گوناگون پلی آنیلین..... ۱۰
- ۸-۱ فرم های رزونانسی کاتیون رادیکال..... ۱۲
- ۹-۱ مکانیزم پلیمریزاسیون کاتیونی آنیلین در محلول اسیدی..... ۱۵
- ۱۰-۱ فرم های رزونانسی پلی آنیلین در دوپینگ پروتونی..... ۱۸
- ۱۱-۱ دوپینگ شبه پروتونی امرالدین باز توسط نمکهای MX..... ۱۹
- ۱۲-۱ انواع مزوفاز میله مانند..... ۲۶
- ۱-۳ طیف پلی آنیلین امرالدین باز..... ۳۹
- ۲-۳ نتایج اندازه گیری ذرات پلی آنیلین تهیه شده به روش بین دو فاز..... ۴۲
- ۳-۳ نتایج اندازه گیری ذرات پلی آنیلین تهیه شده به روش رقت با مقدار ۲ میلی لیتر آنیلین اولیه..... ۴۳
- ۴-۳ نتایج اندازه گیری ذرات پلی آنیلین تهیه شده به روش رقت با مقدار ۱ میلی لیتر آنیلین اولیه..... ۴۳
- ۵-۳ نتایج اندازه گیری ذرات پلی آنیلین تهیه شده به روش رقت با مقدار ۰,۵ میلی لیتر آنیلین اولیه..... ۴۴