

بررسی دوپه شدن پلی آنیلین با اسیدهای آلی به وسیله طیف بینی ناحیه مرئی و فرابنفش

Studies on the Doping of Polyaniline with Organic Acids by UV-Vis Spectroscopy

زینب ساجدی فردقلی بگلو، حسن نمازی، علی اکبر انتظامی*

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پلیمر، کدپستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۲/۴/۷، پذیرش: ۸۲/۸/۲۸

چکیده

در این کار پژوهشی، دوپه شدن پلی آنیلین با اسیدهای کایرال کامفور سولفونیک، تارتاریک و مندلیک بررسی شده است. ظاهر شدن پیکهای جذبی در محدوده ۸۰۰nm و از بین رفتن پیکهای جذبی در محدوده ۶۰۰nm نشان می دهد که هر سه اسید قابلیت دوپه کردن پلی آنیلین را دارند. جابه جایی محل پیکهای جذبی به طول موجهای کوتاهتر در مورد کامفور سولفونیک اسید و تارتاریک اسید نسبت به مندلیک اسید نشان دهنده برهم کنش قویتر آن دو اسید با ساختار پلی آنیلین است. همچنین، با قویتر شدن قدرت اسیدی، پیک ناحیه ۸۰۰nm تیزتر می شود.

واژه های کلیدی

دوپه شدن، پلی آنیلین،
پلیمرهای رسانا،
کامفور سولفونیک اسید، مندلیک اسید

Key Words

doping, polyaniline,
conductive polymers,
camphorsulfonic acid, mandelic acid

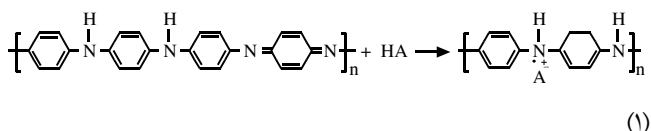
مقدمه

محیطی نظیر اکسیژن و آب نشان می دهد. از لحاظ گرمایی نیز پلی آنیلین ماده ای پایدار است بطوری که شکل بازامرالدین آن تا 420°C پایدار است. پلی آنیلین از جمله پلیمرهای رسانای بی نظیری است که رسانایی الکتریکی آن با درجه اکسایش زنجیر اصلی و پروتون دار شدن

پلی آنیلین تقریباً از صد سال پیش شناخته شده است. اما، برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ مک دیارمید [۱] و همکارانش کشف کردند که پلی آنیلین دارای خاصیت رسانایی الکتریکی است. علاوه بر خواص رسانایی الکتریکی، پلی آنیلین پایداری خوبی در برابر عوامل

*مسئول مکاتبات، پیام نگار: aaentezami@yahoo.com

در واکنش ۱ ساختار گسترده پلی آنیلین دوپه شده با CSA^- نشان داده شده است:

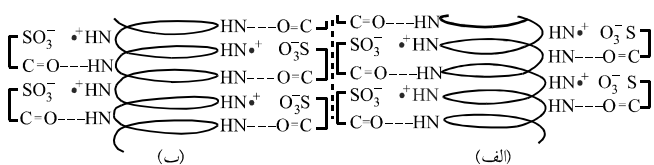


طرح ۱ ساختار مارپیچی پلی آنیلین دوپه شده با دو انانتیومر جداگانه CSA^- را نشان می دهد.

عامل اساسی در ایجاد بی تقارنی در ساختار پلی آنیلین، پیوند الکترواستاتیک گروه سولفونات یون CSA^- با مرکز NH^+ و پیوند هیدروژنی گروه کربونیل یون CSA^- با مرکز NH زنجیر پلیمر است که در نتیجه ساختار مارپیچی حلزونی در زنجیرهای پلیمری ایجاد می شود [۵]. برای بررسی عمل دوپه کردن و حذف دوپه کننده از طیف بینی UV-Vis و برای بررسی کایرالیتهی در پلیمر کایرال از طیف بینی دورنگ نمایی دورانی (circular dichroism, CD) استفاده می شود. در طیف بینی UV-Vis هر یک از فیلمهای الف و ب طرح ۱، که به روش پلیمر شدن الکتروشیمیایی روی الکتروود رشد یافته اند، دو پیک جذبی در نواحی ۴۱۰ و ۸۰۰nm ظاهر می شود که دال بر ایجاد پلیمر در شکل دوپه شده امرالدین است [۵].

در طیف CD این فیلمها دوپیک جذبی قوی در ۴۴۵ و ۷۸۰nm ظاهر می گردد که شدت آنها برای هر دو فیلم الف و ب طرح ۱ یکسان است. ولی، این پیکها برای فیلم الف تصویر آینه ای آنها در فیلم ب است و ناشی از وجود آنیونهای کایرال CSA^- نیست، چون پیک جذبی این آنیون در ۲۹۰nm ظاهر می شود [۵].

پلی آنیلین براحتی در واکنش دوپه شدن و حذف دوپه کننده با اسید و باز شرکت می کند. زمانی که پلی آنیلین با اسید کایرال نظیر (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید دوپه و سپس عامل دوپه کننده به وسیله باز خارج گردد با دور شدن آنیون دوپه کننده، پلی آنیلین ساختار کایرال خود را حفظ می کند. این پلی آنیلین کایرال تنها با یک انانتیومر از مخلوط راسمیک اسید آمینه برهم کنش می کند. با نشان دادن لایه ای نازک از پلی آنیلین کایرال دوپه زدایی شده روی دانه های سیلیکا و پر کردن آن در



طرح ۱ - ساختار مارپیچی کایرال پلی آنیلین دوپه شده با دو انانتیومر جداگانه: (الف) CSA^+ و (ب) CSA^- .

قابل کنترل است. همچنین، تغییر رنگ متفاوتی را با توجه به درجه اکسایش و pH محیط نشان می دهد [۱].

پلی آنیلین در سه حالت اکسیدی، لکو امرالدین، امرالدین و پر نیگر آنیلین موجود است. لکو امرالدین حالت کاملاً کاهیده (تمام اتمهای نیتروژنی به شکل آمین است) و پر نیگر آنیلین حالت کاملاً اکسید شده (تمام اتمهای نیتروژنی به شکل ایمین است) و در امرالدین، نسبت این دو شکل حدود ۵/۰ است. با استفاده از لکو امرالدین نارسانای الکتریکی، امرالدین رسانای الکتریکی با اکسایش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بدست می آید، اما با اکسید شدن بیشتر مرحله کاهش دومی نیز رخ می دهد که طی آن پر نیگر آنیلین نارسانای الکتریکی حاصل می شود [۲].

واکنشهای اکسایش و کاهش که منجر به تبدیل شدن این شکلها به یکدیگر می شود، دوپه شدن اکسایشی نامیده می شود. این واکنشها می تواند به روش شیمیایی یا الکتروشیمیایی رخ دهد. همچنین، پلیمر شدن اکسایشی آنیلین منجر به ایجاد پلی آنیلین امرالدین رسانا می شود [۲].

زمانی که شکل نیمه اکسید شده، یعنی باز امرالدین (EB)، کاملاً پروتون دار می شود رسانایی آن از 10^{-8} Scm^{-1} در شکل بازی به 10^2 Scm^{-1} در شکل نمک امرالدین (ES) افزایش می یابد. این واکنش که در آن تعداد کل الکترونهای پیکره پلیمر تغییر نمی کند، دوپه شدن پروتونی نامیده می شود [۳]. این افزایش رسانایی الکتریکی که در اثر تماس شکل باز امرالدین پلی آنیلین با محلول اسیدی ایجاد می شود، در واقع نوعی جدید از p- دوپه شدن در پلیمرهای رساناست. دوپه شدن مزبور شامل افزودن پروتون به پیکره پلیمر به جای اکسید شدن جزئی سیستم π است که در مورد سایر پلیمرهای رسانا واقعیت دارد [۴]. از جالب توجه ترین بحثها در زمینه دوپه شدن پلی آنیلین، دوپه شدن با اسیدهای کایرال است که منجر به ایجاد ساختار کایرال در پلی آنیلین می شود [۵].

اولین گزارشها در زمینه پلیمرهای رسانا مربوط به پلی تیوفن با یک استخلاف کایرال در موقعیت سه نسبت به اتم گوگرد و پلی پیرول با استخلاف کایرال روی نیتروژن یا در موقعیت سه نسبت به اتم نیتروژن است. با وجود گروههای استخلافی کایرال روی حلقه تیوفن و پیرول، در نهایت ساختار کایرال در چند حلقه ای ناجور ایجاد می شود [۶، ۷]. اما در سال ۱۹۹۳ مجیدی [۸] و همکارانش نشان دادند، زمانی که شکل باز امرالدین پلی آنیلین با (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید (HCSA) دوپه می گردد فعالیت نوری در ساختار پلی آنیلین بوجود می آید.

زمانی که پلی آنیلین در مجاورت یک اسید کایرال نظیر (+) یا (-) کامفور کامفور سولفونیک اسید سنتز می شود بی تقارنی درشت مولکولی ایجاد می شود. این بی تقارنی ناشی از اتصال آنیونهای کامفور سولفونات (CSA^-) به مراکز NH و NH^+ سه واحد دیمری تکراری در طول زنجیر پلیمر است.

کایرال دوپه شده با (+) - کامفور سولفونیک اسید بود، که برای بدست آوردن شکل بازی امرالدین پودر یاد شده در ۲۰۰ mL محلول آمونیاک ۳ درصد همزده و سپس با متانول و آب شسته شد و در دمای ۵۰°C در ۵۰ون و پس از آن در خلأ دینامیک خشک شد.

دوبه کردن پلی آنیلین با L(+)- یا D(-)- مندلیک اسید

حدود 2×10^{-4} g از پلی آنیلین سنتز شده به شکل بازامردین در ۲/۲ mL از NMP حل شده و این محلول صاف شد و در هر آزمایش ۰/۲ mL از این محلول در سل UV قرار گرفت.

محلول ۲/۳۸ M از D(-) و L(+)- مندلیک اسید در حلال NMP تهیه شد و حجمهای متفاوتی از آن به سل UV منتقل و با حلال NMP به حجم ۲/۵ mL رسانده شد و جذب در ناحیه ۳۰۰-۹۰۰ nm ثبت گردید.

دوبه کردن پلی آنیلین با D(-)- تارتاریک اسید

حدود 2×10^{-4} g از پلی آنیلین به شکل بازامردین در ۲/۲ mL از NMP حل و محلول حاصل صاف شد و در هر آزمایش ۰/۲ mL از این محلول در سل UV قرار گرفت.

محلول ۱/۲ M از D(-)- تارتاریک اسید در NMP تهیه و در هر آزمایش مقادیر مختلفی از آن وارد سل شد و به حجم ۲/۵ mL رسانده شد و جذب در ناحیه ۳۰۰-۹۰۰ nm ثبت گردید.

دوبه کردن پلی آنیلین با (+) و (-) - کامفور سولفونیک اسید

برای دوبه کردن پلی آنیلین با (+) و (-) - کامفور سولفونیک اسید حدود 2×10^{-4} g پلی آنیلین به شکل بازامردین را در ۴/۲ mL از NMP حل کرده و محلول بدست آمده صاف شد. در هر آزمایش ۰/۲ mL از این محلول در سل UV قرار گرفت و محلول 2×10^{-4} M از (+) یا (-) - کامفور سولفونیک اسید در حلال NMP تهیه شد و حجمهای متفاوتی از آن به سل منتقل و به حجم نهایی ۲/۵ mL رسانده شد و جذب در ناحیه ۳۰۰-۹۰۰ nm ثبت گردید.

نتایج و بحث

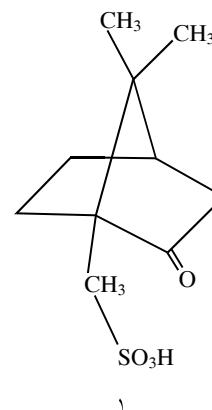
مقدار معینی پلی آنیلین امرالدین بازی در NMP حل شده و با افزایش مقادیر مختلف از محلول D(-) یا L(+)- مندلیک اسید طیف UV-Vis آن در ناحیه ۳۰۰-۹۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با L(+)- یا D(-)- مندلیک اسید را در حلال

ستون کروماتوگرافی، جداسازی انانتیومرهای L و D از مخلوط راسمیک DL- فنیل آلانین انجام می‌شود [۹،۱۰]. در این کار پژوهشی، دوبه شدن پلی آنیلین با اسیدهای کایرال (+) و (-) - کامفور سولفونیک اسید، D(-) و L(+)- مندلیک اسید و D(-)- تارتاریک اسید به وسیله طیف بینی UV-Vis بررسی می‌شود.

تجربی

مواد و دستگاهها

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: (+) و (-) - کامفور سولفونیک اسید (ساختار ۱) از شرکت فلوکا، N- متیل پیرولیدون (NMP) از شرکت ریدل، L(+)- مندلیک اسید، D(-)- مندلیک اسید (C₆H₅CHOHCOOH) و D(-)- تارتاریک (C₄H₆O₆) اسید از شرکت مرک.

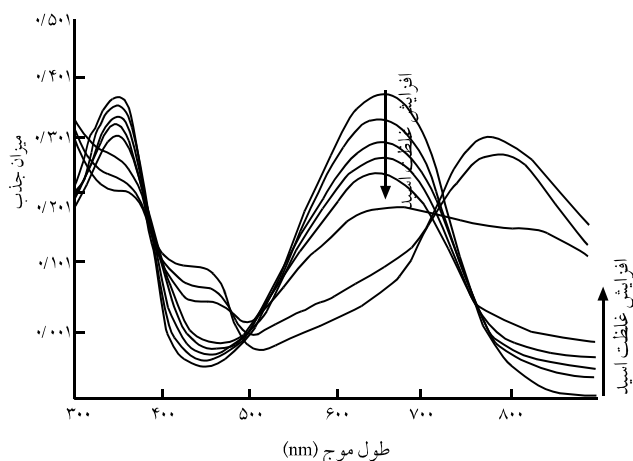


دستگاه DR شیماتسو مدل ۱۲۰۰-۰۲ برای برداشت طیف UV-Vis نمونه‌ها به شکل محلول در حلال NMP بکار گرفته شد.

روشها

سنتز پلی آنیلین کایرال به روش شیمیایی

حدود ۰/۲ mL (۲/۲ mmol) آنیلین دوبار تقطیر شده در ۲۰ mL (+) - کامفور سولفونیک اسید ۱ M حل شده و به یک بالن دو دهانه منتقل شد. ۱/۱۵g (۵ mmol) آمونیوم پرسولفات به عنوان اکسیدکننده و آغازگر واکنش پلیمر شدن در ۱۰ mL (+) - کامفور سولفونیک اسید ۱ M حل و در اتمسفر آرگون بتدریج به محتویات بالن افزوده شد. محتویات بالن در دمای محیط و اتمسفر آرگون بمدت ۸ h همزده شد. سپس، رسوب سیاه پلی آنیلین کایرال صاف و برای حذف لیگومرها چند مرتبه با آب مقطر شسته شد. پودر سیاه رنگ حاصل نمک امرالدین پلی آنیلین



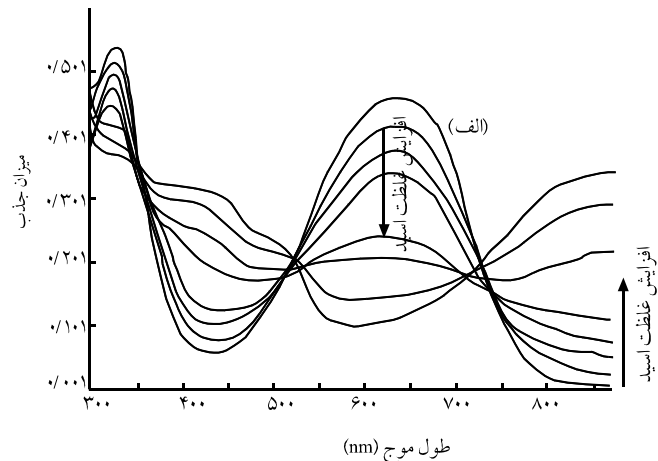
شکل ۳- طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با D(-)-تارتاریک اسید در حلال NMP.

به پلارونها ظاهر و بر شدت نوار ۸۵۰-۸۳۰ nm مربوط به بی پلارونها افزوده می شود. در پروتون دارشدن کامل، نوار جذبی ناحیه ۶۴۰-۶۳۰ nm کاملاً ناپدید می شود که دلیل این امر کاهش حلقه های کینوئیدی است.

روند افزایش جذب پلی آنیلین دوپه شده در طول موج ۸۳۰ nm و کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۳۰ nm همزمان با افزایش L(+) یا D(-) مندلیک اسید در شکل ۲ نشان داده شده است. سرعت افزایش جذب پلی آنیلین در طول موج ۸۳۰ nm و کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۳۰ nm نشان می دهد که در محدوده غلظت ۰/۸۰-۰/۹۵ mol/L از L(+) یا D(-) مندلیک اسید عمل دوپه شدن با سرعت زیادی رخ می دهد.

در ادامه این کار پژوهشی، پلی آنیلین امرالدین بازی در حلال NMP حل شد و طیف UV-Vis آن در ناحیه ۳۰۰-۹۰۰ nm با افزایش D(-)-تارتاریک اسید مورد بررسی قرار گرفته است.

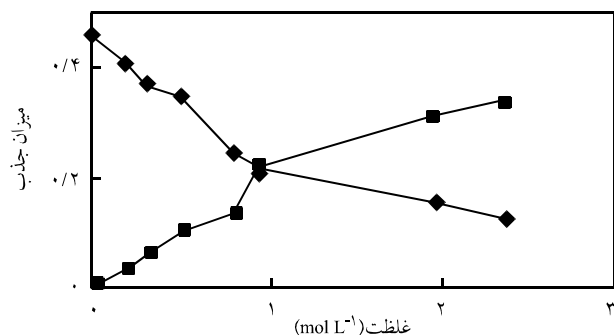
در شکل ۳ طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با D(-)-تارتاریک اسید آمده است. این طیف نشان می دهد که با افزایش تارتاریک اسید از شدت نوار جذبی ۶۳۵ nm مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ کاسته شده و نوارهای جدیدی در ۴۴۰ و ۷۶۰ nm ظاهر می شود. روند افزایش جذب پلی آنیلین در طول موج ۷۶۰ nm و کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۳۵ nm با افزایش D(-) تارتاریک اسید در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می شود که سرعت کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۳۵ nm و افزایش جذب پلی آنیلین در طول موج ۷۶۰ nm با هم متناسب و هماهنگ است و بیشترین بخش دوپه شدن در غلظت ۰/۷۰-۰/۹۶ mol/L انجام می گیرد.



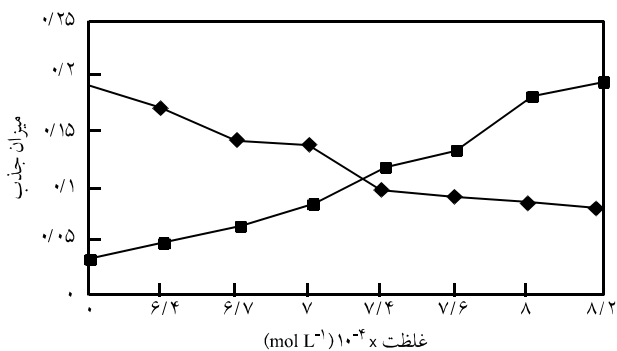
شکل ۴- طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با L(+) یا D(-) مندلیک اسید در حلال NMP.

NMP نشان می دهد. منحنی مربوط به شکل بازی پلی آنیلین (منحنی الف) ماکسیمم جذبی در ناحیه ۳۳۰-۳۲۰ nm مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ بنزوئیدی و نوار جذبی در ناحیه ۶۴۰-۶۳۵ nm مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ برانگیخته کینوئیدی را نشان می دهد [۱۱].

با افزودن L(+) یا D(-) مندلیک اسید، از شدت نوار جذبی در ناحیه ۶۴۰-۶۳۵ nm کاسته شده و اتمهای نیتروژن در گروه ایمین پروتون دار می شوند. اتم نیتروژن و حلقه کینوئیدی همجوار آن تبدیل به کاتیون رادیکال شبه کینونی می شوند که این امر موجب ایجاد نوار جدیدی در ناحیه ۸۵۰-۸۳۰ nm مربوط به بی پلارونها می شود [۱۱]. با ادامه افزایش اسید، شدت نوارهای جذبی مربوط به حلقه بنزوئیدی و کینوئیدی کاهش می یابد. با افزایش اسید، مرتباً از شدت نوار جذبی در ناحیه ۶۴۰-۶۳۰ nm کاسته شده و نوار جدیدی در ۴۳۵-۴۵۰ nm مربوط



شکل ۵- تغییرات جذبی پلی آنیلین دوپه شده با افزایش L(+) یا D(-) مندلیک اسید: (■) افزایش جذب در طول موج ۸۳۰ nm و (◆) کاهش جذب در طول موج ۶۳۰ nm.



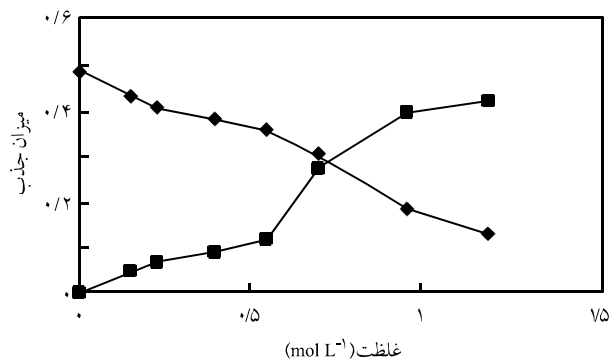
شکل ۶ - تغییرات جذبی پلی آنیلین با افزایش (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید: (■) افزایش جذب در طول موج ۷۹۵nm و (◆) کاهش جذب در طول موج ۶۵۰nm.

افزوده شده و نوار جدیدی در ۴۴۵ nm ظاهر می شود و مرتباً از شدت نوار جذبی ۶۵۰ nm کاسته شده و بر شدت نوار ۴۴۵ nm مربوط به پلارونها و ۷۹۵ nm مربوط به بی پلارونها افزوده می شود.

روند افزایش جذب پلی آنیلین در طول موج ۷۹۵ nm و کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۵۰ nm همزمان با افزایش غلظت (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید در شکل ۶ نشان داده شده است.

با توجه به نمودارهای UV-Vis دوپه کردن پلی آنیلین با سه اسید (+) L و (-) D-مندلیک اسید، (+) و (-) کامفور سولفونیک اسید و (-) D-تارتاریک اسید و روند افزایش جذب پلی آنیلین در طول موج ۸۵۰-۷۹۰ nm مربوط به پلارونها و نیز کاهش جذب پلی آنیلین در طول موج ۶۵۰-۶۳۰ nm مربوط به حلقه های کینوئیدی همزمان با افزایش غلظت اسیدهای یاد شده در حلال NMP معلوم می گردد که هر سه اسید قابلیت دوپه کردن پلی آنیلین را دارند. اما، روند کاهش جذب پلی آنیلین در محدوده ۶۳۵-۶۳۰ nm و افزایش جذب پلی آنیلین در محدوده ۷۹۰-۷۵۰ nm غلظت ماکسیمم اسیدها در دوپه کردن پلی آنیلین نشان می دهد که کامفور سولفونیک اسید به دلیل وجود یک گروه سولفونیک یون شده قدرت دوپه کنندگی زیادی نسبت به دو اسید دیگر دارد و در غلظتهای پایین تر از دو اسید دیگر قادر به دوپه کردن پلی آنیلین امرالدین است. همچنین، تارتاریک اسید به دلیل قدرت اسیدی بالاتر ($pK_a=2/93$) نسبت به مندلیک اسید ($pK_a=3/36$) از قدرت دوپه کنندگی زیادی برخوردار بوده و در غلظتهای پایین تر از مندلیک اسید قادر به دوپه کردن پلی آنیلین امرالدین است.

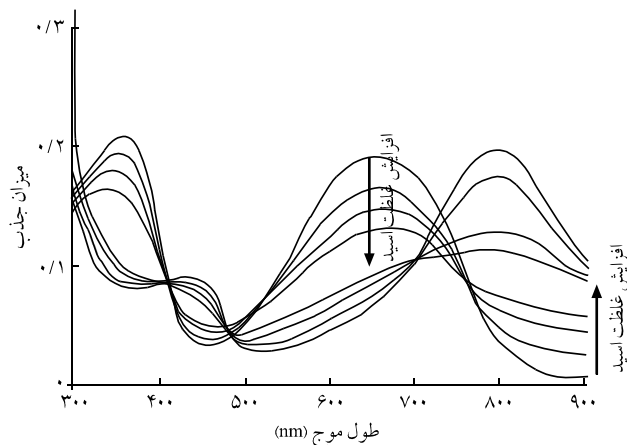
در شکل ۱ که مربوط به دوپه شدن پلی آنیلین با D(-) یا L(+)-مندلیک اسید است، ملاحظه می شود نوار مربوط به ناحیه ۸۲۰-۷۹۰ nm به حالت پهن ظاهر شده است. اما، نوار مربوط به این ناحیه در مورد



شکل ۴ - تغییرات جذبی پلی آنیلین با افزایش (-) D-تارتاریک اسید: (■) افزایش جذب در طول موج ۷۶۰nm و (◆) کاهش جذب در طول موج ۶۳۵nm.

در ادامه کار، پلی آنیلین امرالدین بازی در حلال NMP حل شد و طیف UV-Vis آن در ناحیه ۹۰۰-۳۰۰ nm با افزایش پیوسته (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید را نشان می دهد که شکل بازی پلی آنیلین (پلی آنیلین دوپه زدایی شده) ماکسیمم جذبی در نواحی ۳۵۵ nm و ۶۵۰ nm دارد.

با افزودن اسید، از شدت نوار جذبی ۶۵۰ nm مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ بنزوئیدی کاسته شده و نوار جدیدی در ناحیه ۷۹۵ nm مربوط به بی پلارونها ظاهر می شود. با افزایش اسید، مرتباً از شدت نوار جذبی در ۶۵۰ nm مربوط به انتقالات برانگیخته کینوئیدی و نوار جذبی در ۳۵۵ nm مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه بنزوئیدی کاسته می شود. با افزودن مقادیر بیشتری از اسید بر شدت نوار جذبی ۷۹۵ nm



شکل ۵ - طیف UV-Vis پلی آنیلین دوپه شده با (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید.

با باز، یونهای کامفور سولفونات خارج شده است و ساختار کایرال در پلی آنیلین القا می شود. اما، بعد از عمل دوپه کردن با انانتیومرهای (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید هیچ گونه تفاوتی بین طیفهای UV-Vis این دو انانتیومر مشاهده نمی شود.

برای بررسی اثر زمان بر میزان دوپه کردن پلی آنیلین با یک اسید ضعیف نظیر L(+)- مندللیک اسید، در آزمایش مربوط به دوپه شدن پلی آنیلین با این اسید، طیف UV-Vis محلول پلیمر و L(+)- مندللیک اسید مربوط به آخرین حد دوپه شدن یعنی محلول با غلظت ۲/۳۸ M از L(+)- مندللیک اسید بعد از یک روز و پانزده روز ثبت گردید و با طیف مربوط به این غلظت مقایسه شد.

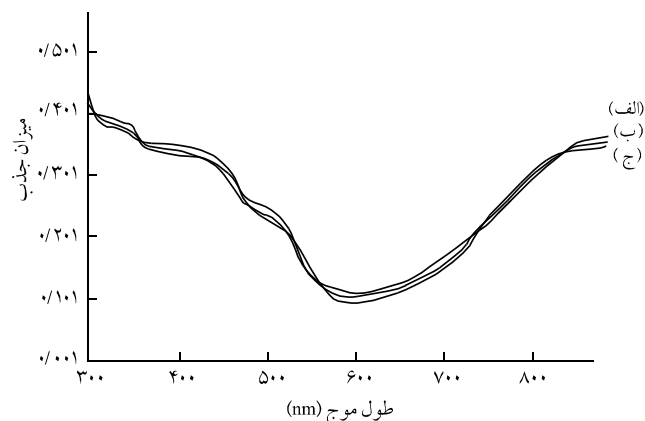
شکل ۷ طیف UV-Vis محلول پلیمر و L(+)- مندللیک اسید با غلظت ۲/۳۸ M بلافاصله بعد از دوپه کردن (الف) و بعد از یک روز (ب) و پانزده روز (ج) بعد از آن را نشان می دهد.

همان طور که در این شکل ملاحظه می شود، مقدار جذب در نواحی ۶۳۰ و ۸۳۰ nm تغییر محسوسی نیافته است. بنابراین، معلوم می شود که ماکسیمم حد دوپه کردن در همان لحظات اولیه اختلاط پلیمر و اسید انجام شده و گذشت زمان اثر چندانی بر میزان دوپه کردن پلی آنیلین به وسیله L(+)- مندللیک اسید نداشته است.

همچنین، با توجه به شکل ۱ ملاحظه می شود که طیف UV-Vis دو انانتیومر D(-) و L(+)- مندللیک اسید با هم یکسان اند. در شکل ۵ نیز طیف UV-Vis دو انانتیومر (+) و (-) کامفور سولفونیک اسید نیز با هم یکسان اند که دال بر این است که در غلظتهای یکسان قدرت دوپه کنندگی پلی آنیلین با دو انانتیومر مختلف یک اسید مشابه بوده و فقط طیف UV-Vis مربوط به دوپه کردن پلی آنیلین با یکی از انانتیومرها ذکر شده است.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، ابتدا پلی آنیلین کایرال در مجاورت (+) کامفور سولفونیک سنتز شد و به کمک باز به شکل امرالدین بازی تبدیل شد. سپس، با اسیدهای کایرال (+) و (-) کامفور سولفونیک، D(-)- تارتاریک اسید و D(-) و L(+)- مندللیک اسید دوپه شد. مشاهده شد که با افزایش قدرت اسیدی، قدرت دوپه کنندگی اسید نیز افزایش یافت. در ضمن، تفاوتی در قدرت دوپه کردن انانتیومرهای مختلف (+) و (-) کامفور سولفونیک و همچنین در انانتیومرهای مختلف D(-) و L(+)- مندللیک اسید ظاهر نشد و گذشت زمان در میزان دوپه کردن بی اثر بود.



شکل ۷- طیف UV-Vis محلول پلیمر و L(+)- مندللیک اسید با غلظت ۲/۳۸ M (الف) بلافاصله بعد از دوپه کردن، (ب) بعد از یک روز و (ج) بعد از پانزده روز.

ترکیب D(-)- تارتاریک اسید (شکل ۳) و (+) یا (-) کامفور سولفونیک اسید (شکل ۵) تیزتر است که ظاهراً دلیلی بر کم بودن قدرت دوپه کنندگی D(-) یا L(+)- مندللیک اسید است. بنابراین، با قویتر شدن قدرت اسیدی، قدرت دوپه کردن نیز افزایش می یابد. این امر، با قدرت و غلظت اسید و نیز می تواند با ضریب خاموشی (ε) ارتباط داشته باشد. همچنین، ماکسیمم جذب مربوط به انتقالات در ناحیه ۷۹۰-۸۳۰ nm در مندللیک اسید در ناحیه ۸۴۰ nm و برای تارتاریک اسید در ۷۶۰ nm ظاهر شده است.

ظاهراً تارتاریک اسید با داشتن دو گروه اسیدی برهم کنش بیشتری با زنجیرهای پلیمری ایجاد کرده و از چرخش حلقه ها نسبت به هم و مسطح شدن آنها برای جابه جایی الکترونیهای π، جلوگیری می کند. از این رو، جذب به سمت طول موجهای کوتاهتر و یا انرژیهای بیشتر صعود می کند. در مجاورت کامفور سولفونیک اسید برهم کنش اسید با زنجیر از راه یک گروه SO₃⁻ و پیوند هیدروژنی با گروه کربونیل ایجاد می شود و ماکسیمم جذب تا حدی به سمت انرژیهای بیشتر پیش می رود. اما، در مندللیک اسید به دلیل ساختار ویژه آن، که هر دو گروه کربوکسیل و هیدروکسی روی یک کربن قرار گرفته اند، هر مولکول فقط با یکی از این گروهها با زنجیرهای پلی آنیلین برهم کنش ایجاد کرده است، به همین دلیل، در صورتبندی زنجیر پلی آنیلین چندان دخیل نیست و همپوشانی الکترونی π راحتتر رخ می دهد و ماکسیمم جذب به سمت طول موجهای بلندتر جابجا می شود.

همچنین، با توجه به شکل ۵ با وجود این که پلی آنیلین در مجاورت انانتیومر (+) ترکیب کایرال کامفور سولفونیک اسید سنتز شده و سپس

مراجع

1. Bodalia R., Stern R., Batich C. and Duran R., Synthesis and Polymerization of 2-Alkylanilines, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2123-2127, 1993.
2. Gospodinova N. and Terlemezyan L., Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1443-1484, 1998.
3. Coloman Ph., Folch S. and Gruger A., Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases, *Macromolecules*, **32**, 3080-3092, 1999.
4. Huang W.S., Humphrey B.D. and Mac Diarmid A.G., A Novel Conducting Polymer, *J. Chem. Soc., Farady Trans. 1*, **82**, 2385-2400, 1986.
5. Syed A.A., Kane-Maguire A.P.K., Majidi M.R., Pyne S.G. and Wallace G.G., Influence of the Chiral Dopant Anion on the Generation of Induced Optical Activity in Polyanilines, *Polymer*, **38**, 2627-2631, 1997.
6. Chen F., Akhtar P., Kane-Maguire L.A.P. and Wallace G.G., Synthesis and Characterization of Chiral Conducting Polymers Based on Polypyrrole, *Aust. J. Chem.*, **50**, 939-945, 1997.
7. Kotkar D., Joshi V. and Ghosh P.K., Towards Chiral Metals, Synthesis of Chiral Conducting Polymers from Optically Thiophene and Pyrrole Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 917-918, 1988.
8. Majidi M.R., Kane-Maguire L.A.P. and Wallace G.G., Chemical Generation of Optically Active Polyaniline via the Doping of Emeraldine Base with (+)- or (-)- Camphorsulfonic Acid, *Polymer*, **36**, 3597-3599, 1995.
9. Guo H., Knobler M.Ch. and Kaner B.R., A Chiral Recognition Polymer Based on Polyaniline, *Synth. Metals*, **101**, 44-47, 1999.
10. Kaner R.B., Knobler Ch.M. and Guo H., Chiral Recognition Polymer and its Use to Separate Enantiomers, *US Pat. 6,265,615*, July 24, 2001.
11. Chen Sh. A. and Lin L.Ch., Polyaniline Doped by the New Class of Dopant, Ionic Salt: Structure and Properties, *Macromolecules*, **28**, 1239-1245, 1995.