

ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی هومو و کوپلیمر آنیلین/پیرول الکتروستنتز شده بوسیله

رادیکال DPPH

نفیسه حاجی عبدالله^۱، علی پارسا^{۱*}، حسین انارکی اردکانی^{۱*}، حسین جلالی جهرمی^۱

^۱ گروه شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۲۴ تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۱۹

چکیده

آنتی اکسیدان‌ها مولکول‌هایی هستند که قابلیت آهسته کردن یا جلوگیری از اکسید شدن سایر مولکول‌ها را دارند. نقش و اثرات سودمند آنتی اکسیدان‌ها در مقابل بسیاری از بیماری‌های انسانی و فساد مواد غذایی که ناشی از فساد اکسایشی می‌باشند در سالهای اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق، سنتز هومو و کوپلیمر آنیلین و پیرول بر روی نوک مداد گرافیتی در محلول استیک اسید شامل الکترولیت حامل پاراتولوئن سولفونیک اسید (PTSA) به روش ولتامتری چرخه‌ای انجام یافته و توانایی آنها بر حذف رادیکال آزاد ۲،۲-دیفنیل-۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH) مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته است. نتایج دلالت بر آن داشت که پلی آنیلین الکتروستنتز شده در مهار رادیکال DPPH از توانایی بیشتری برخوردار بوده که می‌تواند به دلیل الکتروستنتز حالت اکسایشی (کنفیگوراسیون) فرم رسانای پلی آنیلین (Emeraldine Salt (ES)) باشد که توانایی حذف درصد بیشتری از رادیکال‌های DPPH را داشته است. همچنین با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مشخص گردید که افزایش حلقه‌ی آنیلینی در زنجیره پلیمر باعث کاهش مقاومت انتقال بار شده لذا افزایش خاصیت احیاکنندگی را دربرداشته است. ساختار و مورفولوژی هومو و کوپلیمر الکتروستنتز شده آنیلین و پیرول به وسیله SEM و FTIR تأیید شده است.

کلمات کلیدی: پلیمرهای رسانا، فعالیت آنتی اکسیدانی، کوپلیمر آنیلین/پیرول، رادیکال آزاد DPPH.

۱- مقدمه

شواهد بیوشیمیایی، زیستی و بالینی فراوان وجود دارد که نشان می‌دهد واکنش اکسایشی ناشی از رادیکال‌های آزاد در ایجاد بیماری‌های مختلف، تسریع فرایند پیری و فساد مواد غذایی دخالت دارند. به دلیل خاصیت آنتی اکسیدان‌ها در ممانعت از اثرات رادیکال آزاد در ایجاد بیماری‌ها و فساد مواد غذایی، نقش و اثر آنتی اکسیدان‌ها مورد توجه محققین، پزشکان و عموم مردم قرار گرفته و مطالعات ارزیابی ظرفیت آنتی اکسیدانی یکی از متداول‌ترین موضوعات مورد بررسی در سالهای اخیر بوده است [۱] و [۲].

از لحاظ عملکرد می‌توان آنتی‌اکسیدان‌ها را به انواع آنتی‌اکسیدان‌های ممانعت‌کننده، آنتی‌اکسیدان‌های مهارکننده، بازسازی‌کننده و تعمیرکننده تقسیم‌بندی نمود. آنتی‌اکسیدان‌هایی که مهارکننده‌ی رادیکال‌های آزاد می‌باشند یکی از مهمترین انواع آنتی‌اکسیدان‌ها هستند. آنتی‌اکسیدان‌های مهارکننده از طریق مهار رادیکال آزاد عمل می‌نمایند، به این طریق که یا اتم هیدروژن اهدا می‌کنند یا الکترون انتقال می‌دهند. روش‌های تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی نیز براین اساس در دو گروه، دسته بندی می‌شوند: روش انتقال‌اتم‌هیدروژن و روش انتقال‌الکترون. در روش انتقال‌اتم‌هیدروژن، آنتی‌اکسیدان و سوبسترا بر سر واکنش با رادیکال هیدروکسیل تولید شده از تجزیه حرارتی ترکیبات آزو با یکدیگر رقابت می‌کنند. روش انتقال‌الکترون، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی را در کاهش رادیکال آزاد که با تغییر رنگ همراه است اندازه می‌گیرد که رنگ براساس غلظت آنتی‌اکسیدانی موجود در محیط تغییر می‌کند. روش‌های تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی براساس ساز و کار انتقال اتم هیدروژن شامل پارامتر مجموع به دام انداختن رادیکال آزاد توسط آنتی‌اکسیدان ((Total Radical Trapping Antioxidant Parameter (TRAP)، ظرفیت جذب رادیکال اکسیژن ((Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) و براساس ساز و کار روش انتقال‌الکترون شامل آنتی‌اکسیدان احیاکننده آهن ((Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP)، روش احیا رادیکال آزاد (1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl (DPPH)) می‌باشد [۱ و ۳-۶]. پلی‌فنول‌ها در رژیم‌های غذایی به عنوان مسئول سلامتی بدن شناخته می‌شوند، چرا که این ترکیبات به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل که با رادیکال‌های آزاد واکنش می‌دهند نقش آنتی‌اکسیدانی ایفا می‌کنند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات توسط ارزیابی و توانایی جذب رادیکال‌های آزاد اندازه‌گیری می‌گردد. این سنجش همچنین برای تشخیص خاصیت آنتی‌اکسیدانی پلیمرهای رسانا که خواص مشابه‌ای با پلی‌فنول‌ها دارند به کار می‌رود [۲ و ۷ و ۸].

از جمله شاخه‌های نوپای علم شیمی که گسترش و پیشرفت بسیار چشمگیری داشته، شیمی پلیمر است که اغلب به‌عنوان موادی با خاصیت الاستیک و غیر رسانا کاربرد بسیار زیادی داشته است. پلیمرهای هادی که خصلت عبور جریان الکتروسیسته را از خود نشان می‌دهند باب جدیدی از این علم است که در چند سال اخیر توجه دانشمندان بسیاری را به خود معطوف کرده‌اند. با انتخاب مونومرهای مناسب و با ایجاد برخی تغییرات در ساختار پلیمری می‌توان خصلت هدایت الکتریکی را در آن‌ها به‌وجود آورد که علاوه بر خصلت پلیمری خوب، خصلت هدایت را نیز از خود نشان دهند [۹-۱۲].

کوپلیمرها نیز به دنبال پلیمرها مورد تحقیق و آزمایش قرار گرفته‌اند و هدایت آن‌ها گاهی از تک‌تک هموپلیمرها بیشتر و خواص پلیمری بهتری را نشان داده‌اند. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که در زنجیره آن‌ها مونومرهای متفاوت به‌صورت اتفاقی توزیع شده‌اند. ساختار هر کوپلیمر به روش و شرایط سنتز بستگی دارد [۱۳-۱۶].

یکی از روش‌های ساده و آسان برای تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی استفاده از رادیکال آزاد DPPH است. رادیکال DPPH دارای الکترون جفت نشده بر روی یکی از اتم‌های پل نیتروژنی است و می‌تواند یک الکترون و یا رادیکال هیدروژن قبول کند و به یک

مولکول خنثی و پایدار تبدیل شود. پایه و اساس این روش این است که رادیکال DPPH به عنوان پذیرنده الکترون از یک مولکول اهداءکننده (آنتی اکسیدان) عمل می کند که در نتیجه آن DPPH° احیاء و مولکول پایدار DPPH_2 تشکیل می شود. طی واکنش، DPPH با دریافت یک اتم هیدروژن از یک آنتی اکسیدان احیاء می شود. رادیکال آزاد این ترکیب، رنگ بنفش تیره تولید می کند که با احیاء شدن از شدت جذب آن کاسته و به رنگ زرد تغییر رنگ می دهد. قدرت آنتی اکسیدانی به درصد کاهش رنگ ارغوانی تیره اولیه به رنگ زرد بستگی دارد که هر چه تعداد گروه های هیدروکسیل حلقه فنیل آنتی اکسیدان، بیشتر باشد تعداد اتم هیدروژن بیشتری برای واکنش با DPPH° و در نتیجه پایدار کردن آن وجود دارد [۱۷-۱۹].

در این تحقیق الکتروسنتز هومو و کوپلیمر آنیلین و پیرول در استیک اسید ۱ مولار شامل الکترولیت حامل پارا تولوئن سولفونیک اسید انجام و پس از سنتز، مورفولوژی، ساختار و ماهیت فیزیکی و شیمیایی هومو و کوپلیمر الکتروسنتز شده از روی طیف های FT-IR و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. سپس با استفاده از دستگاه UV-Vis به بررسی اثر آنتی اکسیدانی هومو و کوپلیمر الکتروسنتز شده بر روی رادیکال آزاد DPPH در طول موج ۵۱۶ نانومتر پرداخته شده است. همچنین جهت بررسی کمی و کیفی فرایندهای الکتروشیمیایی در فیلم پلیمرهای رسانا و توجیه خاصیت آنتی اکسیدانی، از طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آنیلین (Aniline (Ani)) با فرمول مولکولی $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ تحت فشار کم در اتمسفر نیتروژن تقطیر شده و مایع بی رنگ حاصل با درصد خلوص ۹۹/۹٪، جرم مولکولی $93/13 \text{ g/mol}$ و دانسیته $1/0.217 \text{ g/ml}$ و پیرول (Pyrrole (Py)) با فرمول $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ تحت فشار کم در اتمسفر نیتروژن تقطیر شده و مایع بی رنگ حاصل با درصد خلوص ۹۹/۹٪، جرم مولکولی $67/09 \text{ g/mol}$ و دانسیته $0/97 \text{ g/ml}$ در دمای ۵ درجه ی سلسیوس نگهداری شده است. نمک آلی پاراتولوئن سولفونیک اسید (PTSA) با فرمول مولکولی $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ و درصد خلوص ۹۸٪، جرم مولکولی $190/22 \text{ g/mol}$ و استیک اسید (CH_3COOH) با درصد خلوص ۹۵٪، جرم مولکولی $60/05 \text{ g/mol}$ و دانسیته $1/0.49 \text{ g/cm}^3$ ، نیز بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند. از رادیکال آزاد DPPH با فرمول مولکولی $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_8$ و جرم مولکولی $394/32 \text{ g/mol}$ ، درصد خلوص ۹۹٪ و دانسیته $1/4 \text{ g/cm}^3$ ، متانول (CH_4O) با درصد خلوص ۹۸٪، جرم مولکولی $32/04 \text{ g/mol}$ و دانسیته $0/79 \text{ g/cm}^3$ جهت بررسی اثر آنتی اکسیدانی استفاده شد. از پتاسیم فریک سیانید با فرمول مولکولی $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$ ، جرم مولکولی $329/24 \text{ g/mol}$ با شکل ظاهری، بلورهای قرمز تیره و پتاسیم فرو سیانید با فرمول مولکولی $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_4$ ، جرم مولکولی $368/35 \text{ g/mol}$ با شکل ظاهری، بلورهای زرد روشن خریداری شده از (Shanghani No.1 Reagent Factory, China) استفاده گردید.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

دستگاه پتانسیواستات و گالوانواستات مدل (Ivium Technologies, Netherlands)، ساخت کشور هلند، جهت الکتروسنتر و بررسی اثر الکتروکاتالیتیکی و امیدانس اسپکتروسکوپی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات الکتروشیمیایی در یک سل دست‌ساز سه الکترودی معمولی انجام گرفت. از نوک مداد گرافیتی ۱/۸ میلی‌متری ساخت (Staedtler Lumograph, Germany) به‌عنوان الکتروود کار و از الکتروود Pt به‌عنوان الکتروود شمارشگر در برابر الکتروود Ag/AgCl به‌عنوان الکتروود رفرنس (که با قرار دادن یک سیم نقره در محلول اشباع پتاسیم کلراید به همراه یک الکتروود پلاتین و اتصال آن‌ها به منبع جریان DC و اعمال ولتاژ ۱/۶ تا ۱/۸ ولت به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه تهیه شده)، در سنتز الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-visible مدل Cary ساخت کشور ژاپن جهت بررسی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی استفاده شد. از دستگاه FTIR مدل Bruker Tensor 27 ساخت کشور آلمان به منظور بررسی و شناسایی طیف‌های پلیمر سنتز شده استفاده شد. از دستگاه انتشار میدان میکروسکوپ الکترون روبشی SEM یا FESEM مدل KYKY-EM3200 ساخت کشور چین برای توپوگرافی سطح و شناسایی پلیمر سنتز شده استفاده شد.

۲-۳- روش کار

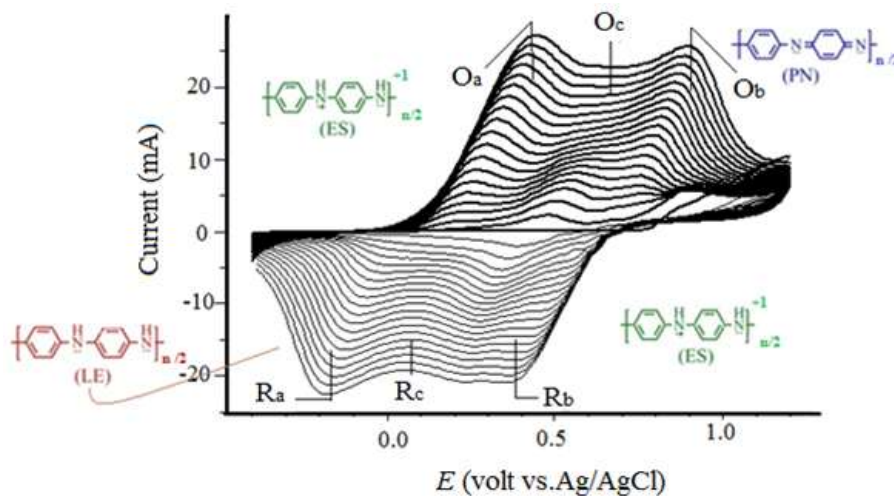
الکتروسنتر هومو و کوپلیمر آنیلین و پیروول در سطح کامپوزیت گرافیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول متشکل از ۵۰ میلی‌مولار آنیلین و پیروول، ۱ مولار استیک‌اسید (مدیوم) و ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید (الکترولیت حامل) توسط روش ولتامتری چرخه‌ای در پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت با سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی الکتروود کار مورد بررسی قرار گرفت. محلول ۰/۰۰۰۸ مولار DPPH در متانول آماده شد و حداکثر جذب در ۵۱۶ نانومتر بعد از ۳۰ دقیقه با قرار گرفتن در معرض ۰/۰۱ گرم پلی‌آنیلین، پلی‌پیروول و کوپلیمر آنیلین/پیروول بدست آمد. ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیواستات و گالوانواستات مدل (Ivium Technologies, Netherlands) به‌وسیله کامپیوتر مجهز به Ivium Soft انجام شد. طیف‌های امیدانس اسپکتروسکوپی هومو و کوپلیمر آنیلین و پیروول الکتروسنتر شده در ۱ مولار استیک‌اسید شامل ۰/۰۰۱ مولار فرو/فریک سیانید پتاسیم در محدوده پتانسیل ۰/۵ ولت و محدوده فرکانس ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz توسط دستگاه مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین

شکل ۱ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۵۰ میلی‌مولار آنیلین در ۱ مولار استیک‌اسید شامل ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید بر روی نوک مداد گرافیتی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت تا ۲۰ سیکل و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. در محیط استیک‌اسید، رادیکال کاتیون‌های آنیلین که در ابتدای اکسیداسیون تولید شده‌اند در فرایند پلیمریزاسیون با

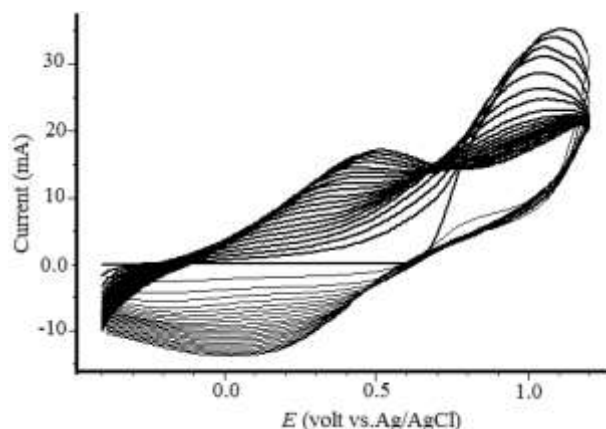
هم جفت شده و حالت‌های اکسایشی (کنفیگوراسیون‌های) متفاوتی از پلی‌آنیلین که به پتانسیل اعمالی بستگی دارد را ایجاد می‌نماید. این حالتها در خواص پلی‌آنیلین مؤثرند. سه زوج پیک در محدوده پتانسیلی -0.4 تا $1/2$ ولت مشاهده می‌شود. اولین زوج پیک در محدوده -0.2 تا 0.3 ولت (O_a/R_a) مربوط به تبدیل حالت‌های اکسایشی (Leucoemeraldine) LE به ES (Emeraldine Salt) است. زوج دوم در محدوده پتانسیل 0.6 ولت (O_b/R_b) به واسطه اکسیداسیون حالت‌های ES به PN (Pernigraniline) است. زوج پیک‌ها در محدوده 0.3 تا 0.6 ولت (O_c/R_c) به تخریب محصولات هیدروکینون به کوئینون مربوط می‌شوند [۱۴ و ۲۰].



شکل ۱. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای به دست آمده از الکتروپلیمریزاسیون آنیلین در استیک اسید 1 مولار شامل 0.1 مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید در محدوده پتانسیل -0.4 تا $1/2$ ولت با سرعت اسکن 100 میلی‌ولت بر ثانیه تا 20 سیکل

۳-۲- سنتز الکتروشیمیایی پلی‌پیرول

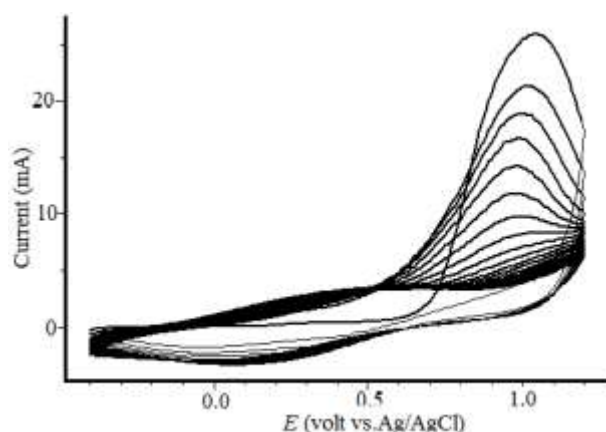
شکل ۲ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای 50 میلی مولار پیرول در 1 مولار استیک اسید شامل 0.1 مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید بر روی نوک مداد گرافیتی، در محدوده پتانسیل -0.4 تا $1/2$ ولت تا 20 سیکل و سرعت اسکن 100 میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. معمولاً ولتامتری چرخه‌ای پیرول و خانواده پیرول پیک بارزی برای حالت‌های اکسایشی ندارد و تنها از پیک سنتز برای تفسیر خصوصیات الکتروشیمیایی آن‌ها استفاده می‌شود. در ولتاموگرام سنتز پلی‌پیرول، در چرخه‌های ابتدایی یک پیک از حالت‌های اکسایشی دیده می‌شود که در چرخه‌های بعدی ناپدید می‌شود، گزارش شده که این پیک مربوط به ناخالصی‌های بستر کامپوزیت است [۲۱ و ۲۲].



شکل ۲. ولتاموگرامهای چرخه‌ای به دست آمده از الکتروپلیمریزاسیون پیرول در استیک اسید ۱ مولار شامل ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه تا ۲۰ سیکل

۳-۳- سنتز الکتروشیمیایی کوپلیمر آنیلین / پیرول

شکل ۳ ولتاموگرامهای چرخه‌ای ۵۰ میلی مولار پیرول و آنیلین در ۱ مولار استیک اسید شامل ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید بر روی نوک مداد گرافیتی، در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت تا ۲۰ سیکل و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. مرحله اول فرایند کوپلیمریزاسیون، با اکسیداسیون آندی دو مونومر متفاوت شروع می‌شود که این دو می‌توانند جذب سطحی الکتروود شده یا در محلول به شکل رادیکال کاتیون ظاهر شوند. سرعت نسبی اکسیداسیون مونومرها به طبیعت هر مونومر، پتانسیل کوپلیمریزاسیون، جنس و شکل ظاهری الکتروود بستگی دارد. در مرحله دوم، واکنش اتصال رادیکال کاتیون‌ها به یکدیگر جهت تشکیل کوپلیمرها اتفاق می‌افتد [۱۴ و ۲۰].



شکل ۳. ولتاموگرامهای چرخه‌ای به دست آمده از الکتروکوپلیمریزاسیون آنیلین و پیرول از ۵۰ میلی مولار آنیلین و ۵۰ میلی مولار پیرول در استیک اسید ۱ مولار شامل ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

۳-۴- آنالیز ساختار

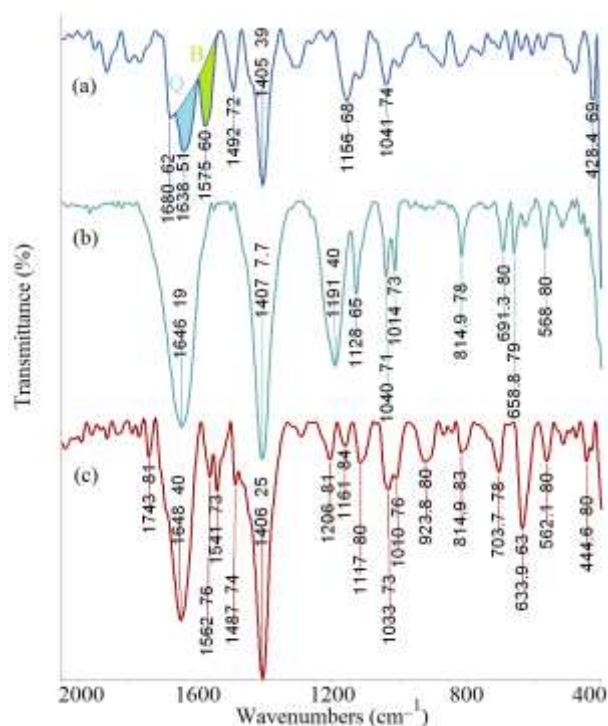
شکل ۴ a طیف FT-IR پلی آنیلین الکترو سنتز شده در محدوده $4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ در حضور استیک اسید حاوی ۰/۱ مولار PTSA را نشان می‌دهد. حضور باند کششی ارتعاشی C-C در محدوده 1638 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حلقه‌های

کینوئیدی (Q) و بنزونوئیدی (B) پلیمر است. درحالی که باند کششی C-N در محدوده 1492 cm^{-1} و 1405 cm^{-1} متعلق به حالت اکسایشی فرم رسانای پلی آنیلین (ES) است. باندهای جذبی مشاهده شده در محدوده 1156 cm^{-1} تا 1032 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حلقه‌های آروماتیک داخل صفحه‌ای و خارج از صفحه‌ای پیوند C-H است. علاوه بر این، انتگرال زیر سطح طیف‌ها در جهت بررسی درجه‌ی اکسایش (نسبت Q/B) پلی آنیلین و اثبات پلیمریزاسیون فیلم پلیمری ارزیابی می‌شود. هرچه این نسبت به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده‌ی فرم رسانای پلی آنیلین الکتروسنتر شده است، بنابراین فرم کاهش‌یافته‌ی پلی آنیلین (fully reduced) با نسبت صفر ($Q/B=0$)، فرم پروتوآمالدین (protoemeraldin) با نسبتی بین ۰/۵ تا ۱- $Q/B=0.5$ (1) و فرم نیمه اکسایش یافته (partially oxidized) با نسبت یک ($Q/B=1$) و فرم کاملاً اکسایش یافته (fully oxidized) با نسبتی بیشتر از ۱ ($Q/B>1$) است [۲۰ و ۲۳]. الکتروپلیمریزاسیون پلی آنیلین در حضور الکترولیت حامل PTSA با نسبت تقریبی $Q/B\sim 1$ نشان‌دهنده فرم نیمه اکسایش یافته پلی آنیلین است که بیانگر حالت پایدارتری از پلیمر به علت وجود حلقه‌های بنزونوئیدی و کینوئیدی است.

شکل ۴b طیف FT-IR پلی‌پیرول الکترو سنتر شده در محدوده $400-2000\text{ cm}^{-1}$ در حضور استیک‌اسید حاوی ۰/۱ مولار PTSA را نشان می‌دهد. باند جذبی مشاهده شده در 1646 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی کششی C-C در ساختار حلقه پیرول است. باند جذبی دیگری در 1407 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی کششی C-N در ساختار حلقه پیرول است. باند جذبی 1298 cm^{-1} به تغییر شکل C-H و N-H ارتعاشی داخل صفحه نسبت داده می‌شود. باند جذبی در حدود $1100-1250\text{ cm}^{-1}$ که ماکزیمم آن در 1191 cm^{-1} است مربوط به ارتعاش زیاد حلقه پیرول است. پیکی در ناحیه 1040 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل C ارتعاشی خارج از صفحه حلقه مشاهده شده است. همچنین پیک دیگری در ناحیه جذبی 815 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل خارج صفحه C-H حلقه مشاهده شده است. در ناحیه‌های 691 cm^{-1} و 610 cm^{-1} باندهای جذبی مشاهده شده به ترتیب مربوط به تغییر شکل C-C خمشی و C-H ارتعاشی خارج از صفحه حلقه پیرول است [۲۲].

شکل ۴c طیف FT-IR کوپلیمر آنیلین/پیرول الکتروسنتر شده در محدوده $400-2000\text{ cm}^{-1}$ در حضور استیک‌اسید حاوی ۰/۱ مولار PTSA را نشان می‌دهد. شکل پیک‌ها دلالت بر مشارکت مونومرهای آنیلین و پیرول در تشکیل کوپلیمر دارد. پیک 1206 cm^{-1} مربوط به وجود پلی آنیلین است و پیک‌های کششی C-C در 1541 cm^{-1} و پیک ارتعاشی C-H در 1033 cm^{-1} وجود پلی پیرول را اثبات می‌کند. پیک 923 cm^{-1} را می‌توان به حلقه‌ی آروماتیک خارج از صفحه‌ای C-H پلی پیرول نسبت داد. باندهای کششی C-N در طول موج 1250 cm^{-1} مشاهده می‌شود اگرچه در کوپلیمر مشاهده نشده و در عدد موجی پایین‌تر 1206 cm^{-1} مشاهده می‌شود. با توجه به طیف حاصله می‌توان نتیجه گرفت زمانی که دو مونومر متفاوت به صورت کوپلیمر درمی‌آیند اگرچه

طیف حاصل بسیار به طیف هومو پلیمرهای به دست آمده از هر یک از مونومرها نزدیک است اما ترکیب ساده‌ای از طیف‌هایشان نمی‌باشد.

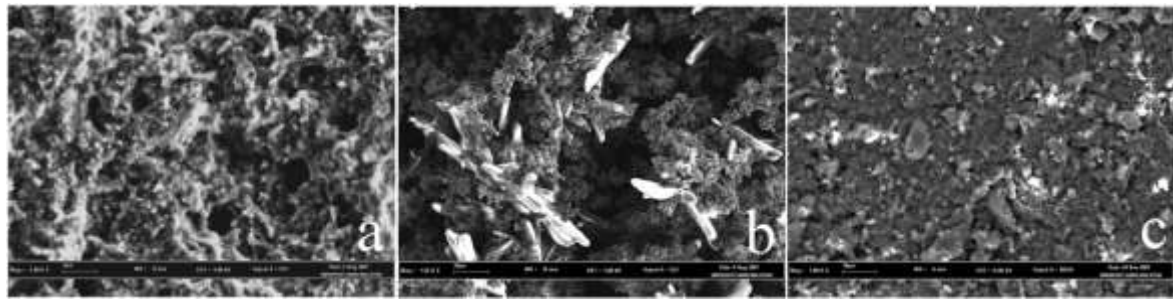


شکل ۴ - طیف FT-IR در محدوده $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ حاصل از (a) پلی آنیلین، (b) پلی پیرول و (c) کوپلیمر آنیلین/پیرول الکترو سنتز شده در حضور ۱ مولار استیک اسید حاوی ۰/۱ مولار PTSA

۳-۵- آنالیز مورفولوژی

متغیرهای آزمایشی از قبیل الکترولیت حامل، حلال و روش به کاررفته برای سنتز پلیمر تأثیر زیادی روی ساختار پلیمر حاصله دارند. بسیاری از محققان، رابطه بین این متغیرها و ساختار پلیمر را به دلیل تأثیرات بسیاری که روی خواص الکتریکی و مکانیکی فیلم می‌گذارند، مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۱ و ۲۴ و ۲۵]. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترون روبشی دلالت بر مورفولوژی‌های مختلف الکترو سنتز فیلم‌های هومو و کوپلیمر آنیلین/پیرول در حضور الکترولیت حامل پاراتولون سولفونیک اسید دارد.

شکل ۵ تصاویر SEM (a) پلی آنیلین با ساختار توده‌ای، (b) کوپلیمر آنیلین/پیرول با ساختار خوشه‌ای و (c) پلی پیرول الکترو سنتز شده با ساختار گرانولی در ۱ مولار استیک اسید شامل ۰/۱ مولار پاراتولون سولفونیک اسید را نشان می‌دهد.

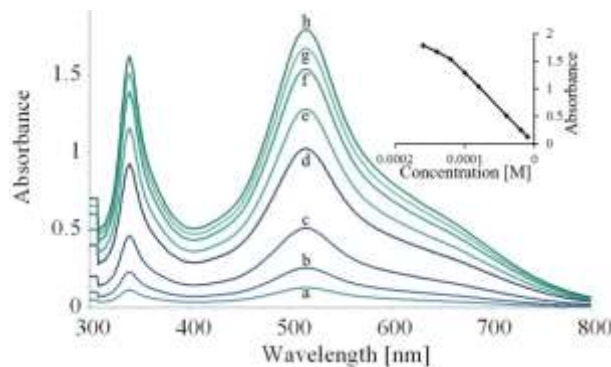


شکل ۵- تصویر SEM حاصل از (a) پلی آنیلین، (b) کوپلیمر آنیلین/پیرول و (c) پلی پیرول الکترو سنتز شده در ۱ مولار استیک اسید شامل ۰/۱ مولار پاراتولوئن سولفونیک اسید بر روی گرافیت در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۲ ولت

۳-۶- بررسی اثر آنتی اکسیدانی هومو و کوپلیمر آنیلین و پیرول الکترو سنتز شده بر رادیکال آزاد DPPH

رادیکال DPPH به دلیل داشتن الکترون منفرد، یک رادیکال پایدار است که محلول متانولی آن دارای رنگ بنفش است و بیشترین جذب نوری را در ۵۱۵-۵۲۰ نانومتر نشان می دهد. در حضور آنتی اکسیدان، این تک الکترون می تواند به جفت الکترون تبدیل شود. نسبت به تعداد الکترون دریافتی، جذب وابسته به غلظت کاهش می یابد [۱۷].

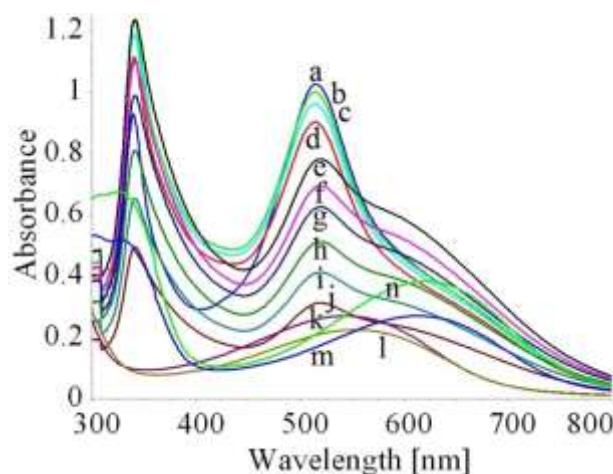
شکل ۶ منحنی تغییرات جذب بر حسب غلظت رادیکال DPPH را در طول موج ۵۱۶ نانومتر نشان می دهد. همانطور که مشهود است با افزایش غلظت رادیکال از 1×10^{-5} مولار (شکل ۶a) به 12×10^{-5} مولار (شکل ۶f) افزایش جذب بر حسب غلظت خطی بوده و از قانون بیر-لامبرت تبعیت می نماید منتهی این قانون در غلظتهای بالاتری از رادیکال (14×10^{-5} و 16×10^{-5} شکل h و ۶g) صادق نیست.



شکل ۶- طیفهای UV-Vis مربوط به تغییرات جذب بر حسب غلظت رادیکال DPPH در طول موج ۵۱۶ نانومتر. غلظتها از a تا h به ترتیب: 1×10^{-5} ، 2×10^{-5} ، 4×10^{-5} ، 8×10^{-5} ، 10×10^{-5} ، 12×10^{-5} ، 14×10^{-5} و 16×10^{-5} مولار

شکل ۷ طیفهای UV-Vis مربوط به کاهش ۱۰ میلی لیتر از 8×10^{-5} مولار رادیکال DPPH را که به مدت ۳۰ دقیقه در معرض مقادیر متفاوتی (۰/۰۴ تا ۰/۳۵ گرم) از پلی آنیلین الکترو سنتز شده قرار گرفته است را نشان می دهد. با افزایش مقدار پلی آنیلین، حذف رادیکال DPPH فزونی یافته لذا با کاهش جذب همراه است (از طیف شکل ۷b تا ۷n). احیای رادیکال با اکسایش حالت اکسایشی رسانای ES پلی آنیلین به حالت اکسایشی غیررسانای PN همراه است. تشکیل حالت اکسایشی غیررسانای PN پلی آنیلین از طیف شکل ۷e به بعد مشهود است چرا که ظهور باند جذبی پهن در ۶۰۰ نانومتر که بواسطه انتقالات

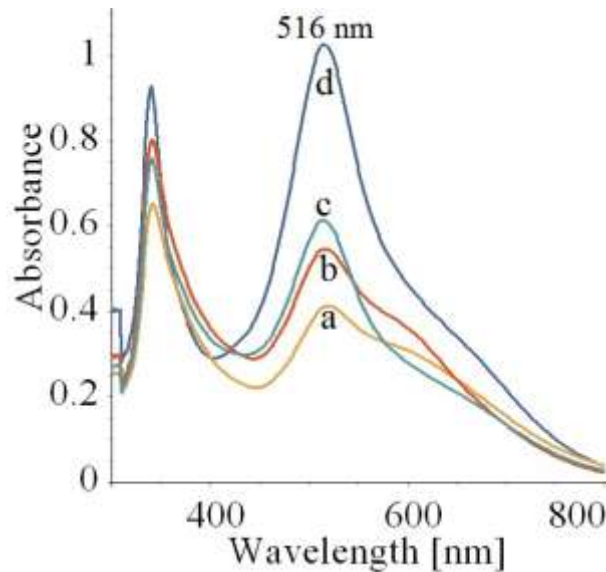
الکترونی $\pi^* \rightarrow n$ است دلالت بر تشکیل حلقه‌های کینوئیدی در زنجیره پلیمر می‌باشد [۲۶]. با افزایش مقدار پلی آنیلین (طیف شکل ۷k تا ۷n)، وجود باند جذبی در ۶۰۰ نانومتر، مانع از بررسی دقیق کاهش جذب رادیکال در طول موج ۵۱۶ نانومتر می‌شود. اگر چه در مقادیر کمتری از پلی آنیلین هم، کاهش جذب با مقدار اضافه شده از پلی آنیلین چندان خطی نیست که این به دلیل نوع اتصال منومرها و عدم توزیع یکنواخت آنها در زنجیره پلیمر می‌باشد [۲۷]. البته تغییر در pH، نوع اسید و الکترولیت حامل تاثیر بسزایی بر نوع حالت اکسایشی پلی آنیلین الکتروستنتز شده دارد که به نوبه خود باعث کاهش یا افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی خواهد شد [۱۷ و ۲۰ و ۲۷]. آزمایشات انجام شده دلالت بر این دارد که مقادیر متفاوتی از پلی پیروول و کوپلیمر هم، مانند پلی آنیلین موجب حذف بیشتری از رادیکال DPPH می‌شود. منتهی ظهور باندهای جذبی پلی پیروول و کوپلیمر اکسایش یافته که با افزایش مقدار آنها مشهودتر است مانع از رصد دقیق کاهش جذب رادیکال در طول موج ۵۱۶ نانومتر می‌شود (همانند پلی آنیلین) لذا بدلیل عدم صحت در اندازه‌گیری دوز مناسب از پلیمر جهت حذف کامل رادیکال، به ارائه نتایج پلی آنیلین بسنده شده است.



شکل ۷- طیف‌های UV-Vis مربوط به محلول 8×10^{-5} مولار رادیکال DPPH در معرض مقادیر متفاوتی از پلی آنیلین الکتروستنتز شده از a تا n به ترتیب: ۰/۰، ۰/۰۰۴۰، ۰/۰۰۵۵، ۰/۰۰۶۵، ۰/۰۰۸۰، ۰/۰۱۰۰، ۰/۰۱۵۰، ۰/۰۲۰۰، ۰/۰۲۵۰، ۰/۰۳۰۰ و ۰/۰۳۵۰ گرم

طیف‌های UV-Vis شکل ۸ مربوط به کاهش ۱۰ میلی‌لیتر از 8×10^{-5} مولار رادیکال DPPH را که به مدت ۳۰ دقیقه در معرض ۰/۰۱ گرم از: (a) پلی آنیلین (b) کوپلیمر آنیلین/پیروول و (c) پلی پیروول الکتروستنتز شده در حضور الکترولیت حامل PTSA قرار گرفته است را نشان می‌دهد. ماکزیمم جذب رادیکال DPPH در ناحیه ۵۱۶ نانومتر است. فعالیت آنتی‌اکسیدانی هومو و کوپلیمر آنیلین و پیروول الکتروستنتز شده در حضور کسر مولی متفاوت از مونومرها، به توانایی هومو و کوپلیمر الکتروستنتز شده جهت حذف رادیکال آزاد، با کاهش آن و اکسایش هومو و کوپلیمر بستگی دارد. طیف‌ها، نشان‌دهنده‌ی کاهش شدت جذب DPPH در ناحیه ۵۱۶ نانومتر در الکتروستنتز پلی آنیلین در حضور پاراتولوئن سولفونیک اسید است و حاکی از آن است که پلی آنیلین الکتروستنتز شده در حضور PTSA در مهار رادیکال DPPH از توانایی بیشتری برخوردار است که می‌تواند به دلیل الکتروستنتز

حالت اکسایشی ES پلی آنیلین در حضور الکتروولیت حامل PTSA باشد، لذا درصد بیشتری از رادیکال‌های DPPH را مهار می‌کند؛ بنابراین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی پلی آنیلین الکترو سنتز شده در حضور PTSA بر رادیکال آزاد DPPH بیشتر است.

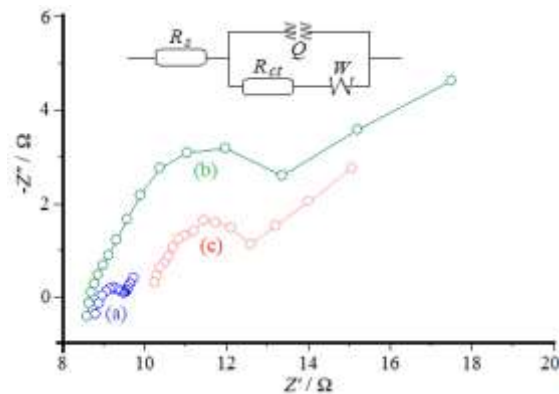


شکل ۸- طیف‌های UV-Vis مربوط به محلول 5×10^{-5} مولار رادیکال DPPH (d) در عدم حضور (a,b,c) در حضور 0.1 گرم هومو و کاپلیمر الکترو سنتز شده (a): پلی آنیلین (b): کاپلیمر آنیلین/پیرول (c): پلی پیرول

۳-۷- اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی پلیمرهای رسانا و کامپوزیت‌ها کاربرد دارد. این روش مبتنی بر اعمال پتانسیل و دریافت پاسخ به شکل جریان است؛ و می‌تواند اطلاعات واضحی در مورد فرایندهایی که در ماتریکس پلیمر اتفاق می‌افتد را نشان دهد، همچنین یک روش قابل اطمینان برای استخراج اطلاعات در مورد ویژگی‌های الکتروشیمیایی سیستم‌های الکتروشیمیایی از جمله ظرفیت لایه دوگانه، فرایند انتقال بار، مقاومت محلول و امپدانس واربرگ است. انتقال بار و مبادله الکترون در سطح منافذ و مناطقی که اکسیداسیون در سطح الکتروود رخ می‌دهد، اتفاق می‌افتد و امپدانس به صورت مجموعه‌ای از مقاومت‌های حقیقی (Z') و موهومی (Z'')، خواص مشترک الکتروود/الکتروولیت را مشخص می‌کند [۲۳ و ۲۸].

شکل ۹ منحنی نایکوئیستی امپدانس اسپکتروسکوپی الکتروود اصلاح شده با: (a) پلی آنیلین، (b) پلی پیرول و (c) کاپلیمر آنیلین/پیرول الکترو سنتز شده در 0.1 مولار فرو/فریک سیانید پتاسیم در پتانسیل 0.5 ولت، در محدوده فرکانس 100 تا 100000 هرتز را نشان می‌دهد.



شکل ۹- منحنی نایکوئیست امپدانس اسپکتروسکوپی (a) پلی آنیلین، (b) پلی پیروول و (c) کوپلیمر آنیلین/پیروول الکترو سنتز شده در ۰/۰۰۱ مولار فرو/فریک سیانید پتاسیم، در پتانسیل ۰/۵ ولت و محدوده فرکانس 100 KHZ تا 100 Hz

مطابق شکل ۹a و ۹b افزایش بیشتر جریان مشاهده شده در الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی آنیلین باعث کاهش مقاومت انتقال بار (۱۰ اهم)، و کاهش جریان مشاهده شده در الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی پیروول باعث افزایش مقاومت انتقال بار (۱۶/۳ اهم) می‌شود؛ زیرا هر چه مقاومت انتقال بار برای پلیمر کمتر باشد انتقال بار بیشتری رخ می‌دهد و منجر می‌شود که انتقالات ردوکس برای پلیمر هادی آسان تر شود. یکی از پارامترهای مهم دیگر در EIS ظرفیت لایه دوگانه‌ای است که در سطح مشترک الکترود/الکترولیت شکل می‌گیرد و دارای ویژگی تبادل الکترون است. طبق محاسبات، ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی آنیلین از همه بیشتر و دارای تبادل الکترون بیشتر، و ظرفیت لایه دوگانه الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی پیروول از همه کمتر و دارای تبادل الکترون کمتری است. در مدار معادل ترسیم شده در شکل ۹، پارامتر (Constant Phase Element (CPE)) Q به جای C_{dl} استفاده شده است [۲۹]. از طرفی امپدانس واربرگ فرایند نفوذ یون‌ها را نشان می‌دهد. هر چه امپدانس واربرگ (Z_w) در سطح لایه دوگانه کمتر باشد، پدیده نفوذ در سطح الکترود بهتر صورت می‌گیرد و بار بیشتری انتقال خواهد یافت [۲۵ و ۲۸]. لذا با توجه به امپدانس واربرگ به دست آمده در آزمایش (جدول ۱) که برای الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی آنیلین [۴۲ $1/\Omega \sqrt{\text{Hz}}$]، برای الکترود گرافیت اصلاح شده با پلی پیروول [۸۹ $1/\Omega \sqrt{\text{Hz}}$] و برای الکترود گرافیت اصلاح شده با کوپلیمر آنیلین/پیروول [۶۰ $1/\Omega \sqrt{\text{Hz}}$] است، تأییدی بر نفوذ بهتر یون‌ها به سطح الکترود اصلاح شده با پلی آنیلین نسبت به سطح الکترود اصلاح شده با پلی پیروول است. پارامتر N بیانگر درجه ناهمواری سطح الکترود اصلاح شده می‌باشد که هر چه دارای خلل و فرج بیشتری باشد انتقال الکترون کمتری از سطح پلیمر صورت می‌گیرد. اعداد به دست آمده در جدول ۱ دلالت بر سطح هموارتر پلی آنیلین و در نتیجه انتقال الکترون بهتر آن است.

جدول ۱- نتایج حاصل از طیف امپدانس اسپکتروسکوپی برای فیلم‌های هومو و کوپلیمر آنیلین و پیروول

	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	$W / \Omega^{-1} \text{Hz}^{0.5}$	Q / F	N
PAni	8.8	1×10^1	4.2×10^1	1.5×10^{-3}	2.5×10^{-1}
Ppy	8.6	1.63×10^1	8.9×10^1	9.4×10^{-6}	5.1×10^{-1}
Poly Ani/py	10.3	1.35×10^1	6×10^1	8.2×10^{-6}	4.1×10^{-1}

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق الکتروسنتز هومو و کوپلیمر آنیلین و پیرول در حضور الکترولیت حامل پاراتولوئن سولفونیک اسید در استیک اسید انجام گردید و پس از سنتز اثر آنتی اکسیدانی این ترکیبات بر روی رادیکال آزاد DPPH بررسی شد. ساختار و ماهیت فیزیکی و شیمیایی پلیمر الکتروسنتز شده از روی طیف‌های به دست آمده از FT-IR و SEM هومو و کوپلیمر آنیلین/پیرول الکتروسنتز شده مورد بررسی و اثبات شد. سپس با استفاده از دستگاه UV-Vis به بررسی اثر آنتی اکسیدانی هومو و کوپلیمر آنیلین و پیرول پرداخته شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد آنیلین الکتروسنتز شده در حضور پاراتولوئن سولفونیک اسید ظرفیت آنتی اکسیدانی بیشتری نسبت به پیرول و کوپلیمر آنیلین/پیرول الکتروسنتز شده در حضور پاراتولوئن سولفونیک اسید دارد که می‌تواند به دلیل انتقال الکترون راحت‌تر پلی آنیلین نسبت به ساختارهای دیگر باشد که می‌تواند با کاهش بیشتر جذب رادیکال DPPH در $\lambda_{\max} = 516$ nm همراه باشد.

۵- مراجع

- [1] A. C. Martins, L. Bukman, A. M. Vargas, É. O. Barizão, J. C. Moraes, J. V. Visentainer and V. C. Almeida, *Food Chem.* **138** (2013) 574.
- [2] S. Dudonné, X. Vitrac, P. Coutiere, M. Woillez and J.-M. Mérillon, *J. Agric. Food. Chem.* **57** (2009) 1768.
- [3] A. Gliszczyńska-Świgło, *Food Chem.* **96** (2006) 131.
- [4] J. Cheng, X. Chen, S. Zhao and Y. Zhang, *Food Chem.* **168** (2015) 90.
- [5] R. Raudonis, L. Raudone, V. Jakstas and V. Janulis, *J. Chromatogr. A* **1233** (2012) 8.
- [6] R. Tabaraki and F. Ghadiri, *J. of Applied Chemistry* **10** (2016) 19.
- [7] K. I. Berker, K. Güçlü, İ. Tor and R. Apak, *Talanta* **72** (2007) 1157.
- [8] S. E. Çelik, M. Özyürek, K. Güçlü and R. Apak, *Talanta* **81** (2010) 1300.
- [9] N. Sahiner and S. Demirci, *React. Funct. Polym.* **105** (2016) 60.
- [10] H. Gómez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos and A. Kumar, *J. Power Sources* **196** (2011) 4102.
- [11] J. Jang, *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2006) pp. 189.
- [12] A. Eftekhari and R. Afshani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44** (2006) 3304.
- [13] M. Ates, *Prog. Org. Coat.* **71** (2011) 1.
- [14] A. Parsa and S. Ab Ghani, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) E105.
- [15] L. Zhang and J. Lian, *J. Electroanal. Chem.* **611** (2007) 51.
- [16] A. Bhattacharya and B. N. Misra, *Prog. Polym. Sci.* **29** (2004) 767.
- [17] A. Parsa and S. A. Salout, *J. Electroanal. Chem.* **760** (2016) 113.

- [18] M. E. Letelier, A. Molina-BerrÃos, J. Cortés-Troncoso, J. Jara-Sandoval, M. Holst, K. Palma, M. Montoya, D. Miranda and V. González-Lira, *Toxicology in Vitro* **22** (2008) 279.
- [19] M. Mohadjerani and K. Pakzad, *J. of Applied Chemistry* **7** (2013) 45.
- [20] A. Parsa, M. Sadeghi, M. Maleki, S. Parhizkar and S. Ab Ghani, *Electrochim. Acta* **127** (2014) 34.
- [21] L. Hostert, G. de Alvarenga, M. Vidotti and L. F. Marchesi, *J. Electroanal. Chem.* **774** (2016) 31.
- [22] G. Liang, L. Zhu, J. Xu, D. Fang, Z. Bai and W. Xu, *Electrochim. Acta* **103** (2013) 9.
- [23] C.-C. Hu and C.-H. Chu, *J. Electroanal. Chem.* **503** (2001) 105.
- [24] P. Xu, X. J. Han, C. Wang, B. Zhang and H. L. Wang, *Synth. Met.* **159** (2009) 430.
- [25] L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen and H. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **544** (2003) 121.
- [26] A. Parsa and S. Ab Ghani, *Polymer* **49** (2008) 3702.
- [27] A. Parsa and S. Ab Ghani, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2856.
- [28] W.-C. Chen, T.-C. Wen, C.-C. Hu and A. Gopalan, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1305.
- [29] M. Zolfaghari, A. Arab and A. Asghari, *J. of Applied Chemistry* **13** (2019) 37.