

دانشگاه صنعتی شاهرود

وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه صنعتی شاهرود
حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی طرح پژوهشی:

مطالعه خواص طیفی IR و NMR مشتقات فلورومتیل پیرویل
به روش مکانیک کوانتومی تابع چگالی DFT

کد طرح ۲۲۰۱۶

حسین نیکوفرد
استادیار دانشکده شیمی

مجری:

دانشگاه صنعتی شاهرود

محل اجرای طرح:

دی ماه ۱۳۸۴

“این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ

تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۴/۱۱/۲۸ و ۸۴/۱۱/۹ می باشد“

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گردیده است و از تمام عزیزانی که در انجام این پروژه یاری نموده‌اند کمال تشکر و امتنان می‌گردد. بویژه حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود:

جناب آقای **دکتر قاسمی** ، معاونت محترم پژوهشی

جناب آقای **دکتر کرمی** مدیر محترم پژوهشی

داوران محترم طرح

همکاران محترم دانشکده شیمی

و سرکار **خانم آزادخواه** در حوزه مدیریت پژوهشی

فهرست مطالب :

ث	چکیده
ج	عنوان شکل‌ها
ح	عنوان جداول
خ	علائم و اختصارات
۱	مقدمه
۴	۱- پلیمرهای رسانای الکتریسته
۸	۱-۱- روش سنتز
۹	۱-۲- مکانیسم فرایند پلیمریزاسیون
۱۱	۲- محاسبه خواص منومرهای فلورومتیل پیروول
۱۱	۲-۱- خواص ساختمانی منومرها
۱۳	۲-۲- خواص الکترونی منومرها
۱۸	۲-۳- خواص طیف ارتعاشی منومرها
۲۰	۲-۴- خواص طیف مغناطیسی منومرها
۲۳	۳- محاسبه خواص الیگومرهای فلورومتیل پیروول
۲۳	۳-۱- استرئوشیمی پیکربندی زنجیرهای پلیمری
۲۵	۳-۲- خواص ساختمانی الیگومرها
۲۸	۳-۳- خواص الکترونی الیگومرها
۳۲	۳-۴- خواص طیف ارتعاشی الیگومرها
۳۵	۳-۵- خواص طیف مغناطیسی الیگومرها
۴۱	۴- نتیجه‌گیری
۴۶	۵- منابع

مطالعه خواص طیفی IR و NMR مشتقات فلورومتیل پیرویل به روش مکانیک کوانتومی تابع چگالی DFT

چکیده:

در این طرح بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی ساختمان هندسی، خواص الکتریکی و خواص طیفی الیگومرهای متشکل از منومرهای فلورومتیل پیرویل مورد مطالعه قرار گرفته است. به دلیل اثر الکترونی استخلاف روی حلقه پیرویل در موقعیت‌های ۳- حلقه هتروسیکل و تاثیر آن بر روی الکترونهای π - مزدوج زنجیرهای پلیمری، فعالیت الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی آنها تغییر می‌کند. از اینرو، تاثیر استخلاف‌های منو، دی و تری فلورومتیل نسبت به منومرهای مرجع پیرویل و متیل پیرویل مورد بررسی قرار گرفته است. این پژوهش با بکارگیری روش نظری کوانتومی تابع چگالی DFT و انتخاب یک مجموعه پایه مناسب در نرم افزار GAUSSIAN 98 برای محاسبه خواص طیف ارتعاشی و طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ترکیبات فوق انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهند موقعیت کربن‌های α و α' در حلقه پیرویل و همچنین در دو سر الیگومرهای آن به عنوان مراکز هسته‌زایی در فرایند الکتروپلیمریزاسیون دارای شرایط یکسانی هستند ولی با اتصال یک استخلاف فلورومتیل در موقعیت کربن‌های β و β' حلقه، این برابری از بین می‌رود. ما دریافتیم که گزینش‌پذیری پیکربندی زنجیرهای پلیمری در مرحله انتشار و رشد فرایند پلیمریزاسیون تحت تاثیر الکترون‌گاتیوی، تقارن و ممانعت فضایی استخلاف منومر قرار دارد. بررسی خواص طیف ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ شامل نفوذپذیری مغناطیسی و جابجایی شیمیایی منومر، دایمر، تریمر و تترامر فلورومتیل پیرویل، خواص ساختمانی و الکترونی این ترکیبات را تایید می‌نماید. داده‌های جابجایی شیمیایی نشان می‌دهند که فرایند هسته‌زایی در منومرها از موقعیت α ، دور از موقعیت استخلاف، شروع می‌شود در حالی که پیشرفت و ادامه رشد زنجیرهای پلیمری از موقعیت α' ، نزدیکتر به استخلاف، با احتمال بیشتری صورت می‌گیرد.

عنوان شکل‌ها:

شکل (۱-۱): فرمول ساختمانی تعدادی از واحدهای تکراری (منومرهای) پلیمرهای رسانا.

شکل (۲-۱): ساختمان و الگوی شماره‌گذاری منومرهای فلورومتیل پیرول ($X=F$ or H).

شکل (۲-۲): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' منومرهای فلورومتیل پیرول.

شکل (۲-۳): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' منومرهای فلورومتیل پیرول.

شکل (۳-۱): زنجیر چهارتایی پلی پیرول که فاقد هر گونه آرایش فضایی متفاوت است.

شکل (۳-۲): مطالعه اولیه آرایش‌های فضایی متفاوت دimer متیل پیرول به روش $HF/6-31G^*$.

شکل (۳-۳): مطالعه اولیه آرایش‌های فضایی متفاوت تترامر $PyCF_3$ به روش $HF/6-31G^*$ نشان میدهد

که پیکربندی سندئو تاکتیک، (A)، 3.39 kcal/mol پایدارتر از پیکربندی (B) است.

شکل (۳-۴): دیاگرام تغییرات ضریب کینونی، f_n ، در الیگومرهای مختلف.

شکل (۳-۵): دیاگرام فواصل انرژی بین بالاترین اربیتالهای مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اربیتالهای

مولکولی اشغال نشده الیگومرها

شکل (۳-۶): مقادیر شکاف انرژی، HLG ، (بر حسب a.u.) بین اربیتال $HOMO$ و $LOMO$ الیگومرها.

شکل (۳-۷): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' دimerهای فلورومتیل پیرول

شکل (۳-۸): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' تریمرهای فلورومتیل پیرول

شکل (۳-۹): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' تترامرهای فلورومتیل پیرول

شکل (۳-۱۰): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' دimerهای فلورومتیل پیرول

شکل (۳-۱۱): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' تریمرهای فلورومتیل پیرول

شکل (۳-۱۲): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' تترامرهای فلورومتیل پیرول

عنوان جداول:

جدول (۲-۱): پارامترهای ساختمانی بهینه شده منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۲): پارامترهای ساختمانی بهینه شده رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۳): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن‌های α ، α ، β و β' در منومرهای خنثی.

جدول (۲-۴): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن‌های α و α در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۵): چگالی اسپین بر روی کربن‌های α و α در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۶): مولفه‌های ممان دو قطبی رادیکال کاتیونها (بر حسب واحد دبا).

جدول (۲-۷): مولفه‌های قطبش پذیری منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۸): مولفه‌های قطبش پذیری رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۲-۹): خواص طیف IR منومرها شامل فرکانس‌های ارتعاشی عادی و شدت آنها (مقادیر داخل پرانتز).

جدول (۲-۱۰): فرکانس، شدت و جابجایی دو ارتعاش پیوند $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ در منومرها.

جدول (۳-۱): برخی از پارامترهای ساختمانی بهینه شده الیگومرها به روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

جدول (۳-۲): توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربن‌های α و α' رادیکال کاتیون الیگومرها.

جدول (۳-۳): اندازه بردار ممان دو قطبی الکتریکی الیگومرها (بر حسب واحد دبا).

جدول (۳-۴): تعداد و درصد فرکانس‌های پایین فلورومتیل پیرونها به همراه مقادیر محاسبه شده انرژی نقطه صفر (ZPE) آنها.

جدول (۳-۵): تغییرات فرکانس ارتعاش کششی پیوند $C-H$ در منومر، دایمر، تریمر و تترامر پیرونها به همراه جابجایی دکارتی اتم هیدروژن آنها.

جدول (۳-۶): جابجایی اتم هیدروژن در ارتعاش پیوندهای $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ الیگومرها.

علائم و اختصارات:

IR	مادون قرمز
NMR	رزونانس مغناطیسی هسته‌ای
a.u.	واحد اتمی
cp	پلیمر هادی
α	قطبش پذیری
μ	ممان دو قطبی
ν	فرکانس ارتعاشی
σ	ثابت پوشش مغناطیسی
$\Delta\sigma$	جابجایی شیمیایی
ZPE	انرژی نقطه صفر

مقدمه

امروزه پیشرفت و توسعه روش‌های طیف‌سنجی و کاربرد وسیع آنها تاثیر قابل ملاحظه‌ای در شاخه‌های مختلف علوم و فناوری داراست. در این میان، طیف سنجی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) مهمترین روش‌های طیف سنجی برای شیمیدانها محسوب می‌شوند. در حالی که طیف سنجی مادون قرمز ساختمان هندسی مولکول‌ها را توصیف می‌نماید طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای اطلاعاتی راجع به طبیعت محیط اطراف اتم‌های موجود در یک مولکول را در اختیار قرار می‌دهد. اغلب مجموع نتایج مطالعات طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای برای تشخیص ساختمان یک مولکول کافی است [۱-۳].

از سوی دیگر، به دلیل قیمت بالای دستگاه‌های طیف‌سنجی و هزینه تهیه مواد شیمیایی لازم موجب شده است تا بسیاری از مراکز تحقیق در حال توسعه از وجود چنین فناوری برخوردار نباشند. بنابر این به موازات توسعه روش‌های محاسباتی مکانیک کوانتومی و نرم‌افزارهای مربوط در پیش‌بینی خواص ساختمانی و طیفی مولکول‌ها، موجب شده تا محققین تمایل جدی به مطالعه و بررسی نظری خواص طیفی مواد داشته باشند. امروزه در زمینه طیف‌سنجی کمتر مقالاتی را می‌توان یافت که در آنها نتایج آزمایشگاهی با نتایج روش‌های نظری مقایسه نشده باشند [۴-۶].

به دلیل کاربردهای ویژه و گسترده پلیمرهای رسانای الکتریسته تحقیقات زیادی در زمینه تهیه و سنتز این مواد و بهبود خواص آنها انجام گرفته است که قریب به اتفاق تجربی و آزمایشگاهی هستند. تحقیقات نظری مبتنی بر محاسبات مکانیک کوانتومی شیوه جدیدی در مطالعه این مواد می‌باشد که در مقابل هزینه‌های بالای روشهای تجربی و دستگاهی و همچنین ریسک بالای کارهای آزمایشگاهی با این گونه مواد، ناشی از سمیت و آثار زیست محیطی آنها، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

پلاستیک‌های رسانای برق یا مواد پلیمری دارای هدایت الکتریکی برای اولین مرتبه با توصیف مکانیسم هدایت الکتریکی در پلی‌پیرول شناخته شدند. کاربرد گسترده این مواد نقش مهمی را در توسعه و

پیشرفت فناوری علمی و صنعتی مواد رسانا و نیمه رسانا نشان می‌دهد [۸، ۷]. فرایند برگشت‌پذیر باردار شدن و تخلیه الکتریکی و ظرفیت ویژه بالای پلیمرهای رسانای الکتریسته در حالت اکسیدی کاربردهای ویژه‌ای را نظیر باتری‌های قابل شارژ، ابر خازن‌ها، وسایل الکترونی، حسگرها، شناسگرها، قطعات الکترونیکی، غشاهای زیست پزشکی و غیره برای این گونه مواد امکان‌پذیر می‌سازد [۹-۱۲]. امروزه هدف اصلی از مطالعه و تهیه مواد پلیمری جدید، توسعه خواص الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی این مواد به همراه بهبود خواص مکانیکی آنها می‌باشد. افزایش رسانایی و قابلیت انحلال این مواد در حلال‌های مختلف دو ویژگی مهمی هستند که از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

همانطور که می‌دانیم خصوصیات الکتریکی و مکانیکی این دسته از مواد تحت تاثیر ساختمان هندسی و جهت گیری منومرها یا رادیکال کاتیونها در طول زنجیر پلیمری است. به همین دلیل استفاده از منومرهایی که با استخلاف‌های مناسب اصلاح شده اند بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰، ۹].

یک پلیمر رسانا دارای زنجیره‌های با سیستم π - مزدوج در طول زنجیر پلیمری است که خواص الکتریکی و ساختمانی استخلاف روی منومر می‌تواند نقش مهمی را در استقرار و یا عدم استقرار سیستم π - مزدوج پلیمر داشته باشد. در واقع، وجود استخلاف‌های مناسب در موقعیت‌های α و α' حلقه پیرول به دلیل اثر کشش - رانش بر روی الکترونهای π - حلقه، خواص الکتریکی پلیمرهای حاصل را نسبت پل پیرول تغییر می‌دهند [۱۳-۱۴].

ترکیبات پلیمری حاصل از مشتقات فلوروپیرول به دلیل داشتن خواص الکترونی و مکانیکی بهینه نسبت به سایر ترکیبات پیرول از اهمیت ویژه‌ای در خانواده پلاستیک‌های رسانای الکتریسته برخوردار هستند. در این پروژه با بکارگیری ساختمان هندسی این ترکیبات که به روش محاسبات مکانیک کوانتومی بهینه شده‌اند خواص طیف مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای آنها مورد مطالعه و بررسی نظری قرار می‌گیرد. برای این منظور با بهره‌گیری از نتایج حاصل از طرح پژوهشی ۲۲۰۱۲ توسط اینجانب بر روی منومرهای فلوروپیرول و استفاده از آنها به عنوان اطلاعات اولیه و ورودی مورد نیاز برای انجام این پروژه، محاسبات مربوط به خواص ارتعاشی و مغناطیسی این ترکیبات به همراه الیگومرهای آنها شامل دیمرها، تریمرها و تترامرها به روش نظریه تابع چگالی انجام می‌گیرد. محاسبات اولیه به کمک نرم‌افزار هایپرکم و مراحل نهایی محاسبات به کمک نرم‌افزار گوسین ۹۸ انجام گردید. در این گزارش، آشنایی با پلیمرهای

رسانای الکتريسته از نظر خواص، روش سنتز و مکانيسم فرايند پليمريزاسيون در فصل يك به طور اجمال ارائه مي‌گردد. ويژگي منومرهای فلوروپيرول و پتانسيل آنها جهت انتخاب در اين پروژه و همچنين محاسبه خواص الکتروني و ساختمانی آنها در فصل دوم گزارش آورده شده است. ما در فصل سوم با بررسی پیکربندی فضایی پایدار در اليگومرهای مختلف، نتایج محاسبات خواص طيف ارتعاشی و مغناطیسی منومرها و اليگومرهای آنها را مورد تجزيه و تحليل قرار مي‌دهيم. در فصل چهارم نیز جمع‌بندی از اثرات گروه‌های استخلافی حلقه پيرول در رفتار طيفی مشاهده شده اين ترکيبات ارائه مي‌گردد.

فصل ۱ - پلیمرهای رسانای الکتریسته

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این مواد به عنوان یک عایق در ذهن تصور می‌شد. به طوریکه کاربرد پلاستیک‌ها بعنوان یک رسانا قابل پیش بینی نبود. با این وجود بیش از دو دهه نیست که از کشف نحوه رسانا ساختن یک پلیمر می‌گذرد. مواد جدیدی که پلیمرهای رسانا نامیده می‌شوند خواص الکتریکی فلزات را با مزیت‌های پلاستیکها که در سال ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ میلادی غوغایی به پا کرده بودند در هم آمیخت [۹-۷]. چند سالی نیست که امکان ساخت موادی بعنوان فلزات آلی با هدایتی بیش از مس حاصل گردیده است. این کار عاری از زحمت نیست و عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب و هوا، کاربرد آنها را محدود ساخته است. با وجود تمامی مشکلات، باتری‌های آلی که در آنها پلیمر جانشین فلز گردیده است. هم اکنون به بازار راه یافته‌اند و افق روشنی را در این صنعت نمایان کرده‌اند. امروزه هیچ چیز نمی‌تواند مانع ورود ترانزیستورهای آلی به بازار الکترونیک و یا ساخت عصب‌های مصنوعی در پزشکی گردد [۸].

با انجام تغییراتی در پلیمرها می‌توان آنها را هادی ساخت. این مواد خواص الکتریکی فلزات را همراه با ویژگی‌های قابل توجه پلیمرها به طور همزمان دارند. برای اینکه پلیمری رسانای برق شود، مقادیر کمی از برخی مواد شیمیایی را توسط فرایندی بنام دوپه کردن^۱ وارد پلیمر می‌کنند. روش دوپه کردن پلیمرها در مقایسه با نیمه هادی‌های معمولی نظیر سیلیسیم بسیار ساده تر است.

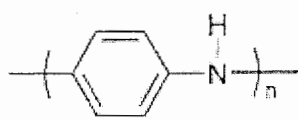
اولین پلیمر هادی در سال ۱۹۷۷ سنتز گردید و در سال ۱۹۸۱ نخستین باطری حاوی الکترودهای پلیمری مطرح گردید [۱۰]. سال ۱۹۸۷ هدایت در پلیمرهای هادی به پای مس رسید و اندکی بعد اولین باطری‌های قابل شارژ پلیمری وارد بازار گردیدند [۱۱]. پلیمرهای هادی ضمن برخورداری از خواص جالب نوری، مکانیکی، شیمیایی و علاوه بر هدایت برق، در کاربردهای که مس کارایی ندارد، موثرند. نمونه ای از آنها، عصبهای مصنوعی هستند که عملاً واکنش ناپذیرند و از اینرو می‌توان آنها را در بدن انسان به کار گرفت [۱۲].

^۱ Dopping

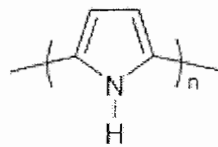
کشف پلیمرهای رسانا کاملاً اتفاقی بود. در اوایل سال ۱۹۷۰ یک دانشجوی کارشناسی ارشد در آزمایشگاه هیروکی شیراکاوا در یکی از انستیتوهای تحقیقاتی توکیو سعی داشت از گاز استیلن معمولی پلیمری به نام پلی استیلن بسازد [۱۳]. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ برای نخستین بار در سال ۱۹۵۵ سنتز شده بود اما هیچکس اطلاعات زیادی در باره آن نداشت. دانشجوی شیراکاوا به جای گرد، یک ورقه براق نقره ای تولید کرد که شبیه ورق آلومینیوم بود ولی مانند سلوفان کش می‌آمد. با نگاهی به دستور کار تهیه پلیمر، دانشجوی مذکور به اشتباه خود پی برد. او ۱۰۰۰ بار بیش از مقدار مورد نیاز، کاتالیزور افزوده بود. او واقعا پلی استیلن ساخته بود اما در ظاهر با هرگونه پلی استیلنی که قبل از آن تهیه شده بود تفاوت داشت [۱۴].

هنگامی که مک دیارمید در سال ۱۹۷۶ از آزمایشگاه شیراکاوا بازدید کرد، جستجو برای تهیه فلزات سنتزی تازه آغاز شده بود و برای این منظور پلی استیلن هدف مسلمی برای بررسی و تحقیق بود. پس از آن شیراکاوا یک سال در دانشگاه پنسیلوانیا با مک دیارمید و همکارش آلن جی هیگر به بررسی امکان به کارگیری پلیمر جدید برای منظور فوق پرداختند. این همکاری وقتی به ثمر رسید که آنها سعی کردند پلیمر را دوپه کنند [۹].

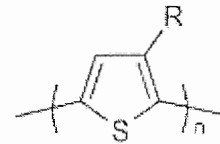
ورقه های انعطاف پذیر نقره ای به ورقه های فلزی طلایی رنگ تبدیل شدند و رسانای پلی استیلن به بیش از یک میلیارد بار افزایش یافت. پس از این کشف مشخص شد که در بسیاری از پلیمرها و مشتقات آنها با دوپه کردن این جهش انجام می گیرد و پلی استیلن ساده ترین آنها است. تمام این پلیمرها اصولاً از اتمهای کربن و هیدروژن تشکیل شده اند که در آنها واحد تکراری منومر به یکدیگر متصل شده و پلیمرها را بوجود می آورند. در شکل ۱-۱ واحدهای تکراری برای پنج نمونه از پلیمرهای رسانا نظیر پلی پیرول، پلی تیوفن، پلی آنیلین و غیره نشان داده شده است. برخی از واحدهای تکراری علاوه بر کربن و هیدروژن، اتمهای گوگرد و نیتروژن یا اکسژن دارند.



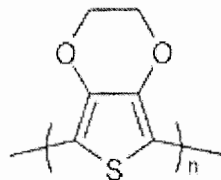
Polyaniline



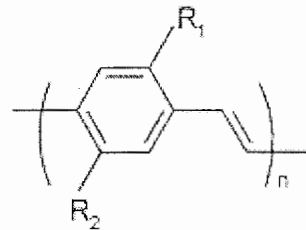
Polypyrrole



Polythiophenes



Polyethylenedioxythiophene



Poly(p-phenylene vinylene)s

شکل (۱-۱): فرمول ساختمانی تعدادی از واحدهای تکراری (مونومرهای) پلیمرهای رسانا

پلی استیلین شامل یک زنجیر کربن پیوسته است که اتم‌های کربن به صورت پیوندهای یک در میان یگانه و دوگانه به هم متصل هستند. این آرایش مزدوج در بین پلیمرهای رسانا دیده می‌شود. اگر چه در ساختار این پلیمرها تشابهاتی دیده می‌شود ولی می‌توانند خواص کاملاً متفاوتی داشته باشند. این گونه پلیمرها در مقابل حساسیت به گرما، هوا، انحلال پذیری، سهولت قالب‌گیری و همچنین قابلیت رسانایی الکتریکی بسته به نوع پلیمر و روش سنتز آن به میزان وسیعی با هم فرق دارند. پلی پارا فنیلین، پلی تیوفن و پلی پیرول، پلی آنیلین و پلی استیلین به خاطر مجموعه‌ای از خصوصیاتشان به مقدار زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلی استیلین هنوز الگوی بسپارهای رسانا محسوب می‌شود و اکثر مطالعات روی آن انجام گرفته است زیرا بیشترین رسانایی مربوط به همین پلیمر است [۱۵].

پژوهشگران باسف^۱ در آلمان اعلام کردند با دوپه کردن استیلین بسیار خالص توانسته اند ماده‌ای با یک چهارم رسانایی الکتریکی مس از نظر حجمی و دو برابر رسانایی الکتریکی مس از نظر وزنی تولید کنند. عایق‌های خوب مانند تفلون و پلی استیرین رسانایی نزدیک $10^{-18} \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارند و رساناهای خوب مانند مس و نقره رسانایی نزدیک به $10^6 \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارند. پلی استیلین باسف رسانایی در حدود $14700 \Omega^{-1}cm^{-1}$ دارد [۱۶].

^۱ BASF

از مهمترین عوامل موثر در رسانایی پلیمرها، نوع دوپه کننده و میزان جهت‌یابی^۱ و صف‌آرایی^۲ زنجیره‌های پلیمری است. به طوری که در اثر عدم تقارن و یا غیر یکنواختی، رسانایی یک زنجیر از جهتی به جهت دیگر متفاوت می‌شود، مثلاً در پلی استیلن دوپه شده، رسانایی محور زنجیر نسبت به عرض مولکول ۱۰۰۰ برابر بیشتر است. با جهت‌گیری زنجیرها، رسانایی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این کار بعد از سنتز و قبل از دوپه کردن انجام می‌گیرد [۱۷].

درجه خلوص هم در رسانایی موثر است. ناخالصی‌ها می‌توانند با ایجاد نقص‌هایی که مانع از عبور الکترونها در طول زنجیر می‌شوند در تحرک الکترونیکی مداخله کنند. همانطور که در ادامه عنوان خواهد شد روش سنتز هم بسیار مهم است چون یکنواختی و خلوص پلیمر شدیداً تحت تاثیر روش سنتز قرار دارد [۱۸].

از موارد نقص پلیمرهای هادی، پاره‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی آنهاست. عموماً پلیمرهای هادی نامحلول و غیر قابل ذوب اند و در نتیجه قالب ریزی آنها مانند پلیمرهای متداول امکانپذیر نیست. در ضمن رطوبت و هوای محیط نیز باعث تخریب آنها می‌شود که محدودیت‌هایی برای کاربرد بالقوه آنها در مجاورت هوا ایجاد می‌شود.

راه‌های مختلفی برای رفع این نقیصه ارائه شده است. یکی از این روشها، جانشین سازی اتم هیدروژن با هیدروکربن‌های بزرگتر مثل بوتیل است که اعمال آن در پلی تیوفن، انحلال پذیری آنرا در حلالهای متداول ممکن ساخته است. به علاوه، در صورتی که زنجیری شامل ۱۲ اتم کربن به هر واحدی متصل باشد پلیمر قابل ذوب خواهد بود که می‌توان آنرا تحت فرایند ریسندگی^۳ قرار داد و لیف حاصله را با ید^۴ دوپه کرد [۱۹-۲۰].

در حال حاضر بالغ بر دو دهه است که از کشف هدایت الکتریکی پلی استیلن در فرم اکسیدی می‌گذرد. نتیجه این کشف، پژوهش‌های گسترده‌ای بود که به کشف سیستم‌های جدید پلیمری با رفتاری مشابه پلی استیلن انجامید. در حالت کلی، پلیمرهایی بر پایه هیدروکربن‌های آروماتیک با وجود خواص الکتریکی و مغناطیسی بسیار جالب، از خواص نامطلوبی چون انحلال پذیری، ذوب و پایداری محدود

¹ Orientation

² Alignment

³ Spinning

⁴ Iodine

برخوردارند. بعضی از هتروسیکل ها نظیر پیرول و تیوفن را می توان به طریق الکتروشیمیایی پلیمر کرد و از آنها فیلم های هادی با پایداری به مراتب بهتر در هوا تولید نمود. علم غنی شیمی ساخت مشتقات هتروسیکل در حال حاضر به تولید پلیمرهای هادی با خواص متنوع منجر گردیده است [۲۱-۲۲].

۱-۲- روش سنتز

پلیمرهای هادی از طریق فرایندهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی سنتز و دوپه می شوند. فرایند استاندارد برای ساختن پلیمرهای رسانا، با فرایند شیمیایی ابداع شده توسط دانشجوی شیراکاوا اختلاف زیادی ندارد. پلیمریزاسیون استیلن در داخل ظرف شیشه ای که با یک کاتالیزور شیمیایی پوشیده شده، انجام می شود و در خلال ورود گاز استیلن به داخل ظرف، یک فیلم چسبنده روی شیشه شروع به رشد می کند که در عرض ۵ دقیقه یک لایه پلی استیلن دوپه نشده به ضخامت یک ورقه کاغذ جدار داخلی ظرف را می پوشاند. سپس این لایه پلیمری توسط عامل دوپه کننده نظیر محلول ید به صورت مثبت یا با محلول فلز سدیم در جیوه به صورت منفی دوپه می شود. پلیمرهایی که با روش شیمیایی تهیه می گردند پودر بسیار ریز دانه با رسانندگی پایین می باشند. مطالعه شکل شناسی این نمونه ها نشان می دهد که بر وجود فشرده بودن پودر، تداخل بین ذرات نسبتا زیاد است [۱۴].

از طریق روش های الکتروشیمیایی، سنتز و دوپه کردن پلیمر همزمان انجام می شود. در این روش، دو الکتروود فلزی را در محلولی که شامل یون دوپه کننده و منومر مورد نظر است فرو می برند. در سنتزی که طی آن دوپه کردن مثبت انجام می شود با اعمال یک پتانسیل الکتریکی، الکترون ها از منومرهایی که در سطح الکتروود مثبت قرار دارند جدا شده و در پی آن منومرها بر روی سطح الکتروود پلیمر می شوند. در طول پلیمر شدن، الکترون ها باز هم از پلیمر نوزاد بیرون کشیده می شوند که در نتیجه پلیمر بار مثبت پیدا می کند و یون های منفی دوپه کننده را از محلول جذب می نماید. بدین ترتیب لایه نازکی از پلیمر دوپه شده روی الکتروود مثبت جمع می شود که بعد آنرا جدا می کنند. درصد دوپه کردن به اندازه بار مثبتی که در پلیمر ایجاد می شود، بستگی دارد که آن نیز خود به پتانسیل اعمال شده بر روی الکتروود و غلظت ماده دوپه کننده وابسته است. با تنظیم پتانسیل و غلظت دوپه کننده می توان مقدار دوپه کننده موجود در پلیمر و در نتیجه هدایت آنرا تحت کنترل در آورد [۲۳-۲۵].

پلی استیلن و بسیاری از پلیمرهای دیگر را می‌توان پس از سنتز شیمیایی از طریق الکتروشیمیایی به شکل منفی و یا مثبت دوپه کرد. برای این منظور نوارهایی از پلیمر را به الکتروود مثبت یا منفی که در داخل محلول محتوی یون دوپه کننده فرو برده شده است، متصل می‌سازند [۲۶].

پلیمرهای تهیه شده به روش الکتروشیمیایی برخلاف روش شیمیایی شامل فیلمی با فشردگی بالا و میزان تخلخل کم و در نتیجه رسانایی بیشتر می‌باشد. روش الکتروشیمیایی تهیه پلیمرهای رسانا در مقایسه با روش های شیمیایی دارای چندین مزیت برجسته از قبیل فقدان کاتالیست، شاخه زایی مستقیم پلیمر دوپه شده بر روی سطح الکتروود (که به ویژه در کاربردهای الکتروشیمیایی مدنظر هستند)، کنترل ساده ضخامت پلیمر و امکان انجام همزمان بررسی مقدماتی از فرایند رشد پلیمر بوسیله تکنیک های الکتروشیمیایی یا اسپکتروالکتروشیمیایی می‌باشند [۲۷].

تشکیل پلیمرهای رسانا یک فرایند همگن است و هر چند تشابهاتی با رسوب شدن فلزی در سطح الکتروود دارد چون شامل مرحله هسته زایی و مکانیسم رشد یکسان هستند ولی اختلاف عمده آنها در این واقعیت است که گونه های باردار اولیه در رشد زنجیر پلیمر، ابتدا باید بوسیله اکسایش منومر در سطح آند تولید گردند. در نتیجه این عمل ممکن است واکنش های الکتروشیمیایی و شیمیایی زیادی به همراه آن رخ دهد و سبب افزایش پیچیدگی در مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون گردد [۲۸-۲۹].

۲-۲- مکانیسم فرایند پلیمریزاسیون

الکتروپلیمریزاسیون ترکیبات آروماتیک تحت یک مکانیسم واحد صورت می‌گیرند و به همین منظور مکانیسم تهیه پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی بعنوان الگویی برای این دسته از مواد در نظر گرفته می‌شود. واکنش های پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی دارای استوکیومتری الکتروشیمیایی هستند و از این نظر با واکنشهای پلیمریزاسیون مقدماتی که به صورت مستقیم و یا غیر مستقیم شروع می‌شوند و در خارج سطح الکتروود رخ می‌دهند، فرق دارند [۲۸-۲۹].

بر خلاف بسیاری از واکنش‌های الکتروسنتزی مواد آلی که محصولات حاصل، الکتروود را عایق می‌کنند محصول الکتروشیمیایی شامل یک فیلم با فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی الکتریکی می‌باشد. مکانیسم پلیمریزاسیون پیرول در اولین مرحله شامل اکسایش منومر پیرول به کاتیون رادیکال می‌باشد. زوج

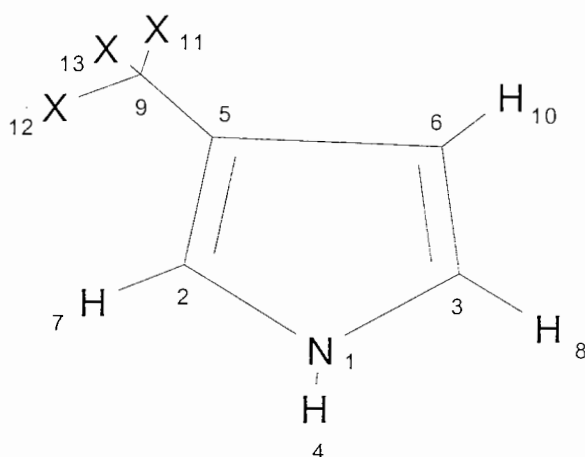
شدن رادیکال کاتیون به یک منومر خنثی، تشکیل یک دimer کاتیون رادیکال می‌دهد و در ادامه بدین صورت یک زنجیر تشکیل می‌گردد. اگر محصول فرایند شامل گونه‌های محلول باشد تشکیل زنجیر ممکن است خاتمه یابد ولی از آنجائیکه حلالیت الیگومرهای پلی‌پیرول با توسعه آنها کم می‌گردد بر روی سطح الکتروود رسوب می‌کنند و مراکز هسته‌زایی را بوجود می‌آورند. سپس این هسته‌ها از طریق زوج شدن کاتیون رادیکال های الیگومرهای رسوب شده و منومرهای فراوان در محلول که به سطح الکتروود نفوذ می‌کنند، رشد می‌یابند. بزودی جزایر در حال رشد، همپوشانی می‌کنند و فیلمی پیوسته را تشکیل می‌دهند و فیلم پلیمری بطور یکنواخت رشد پیدا می‌کند [۳۰-۳۲]. اگر فرایند الکتروپلیمریزاسیون در حلالی که منومر جذب سطحی الکتروودها می‌شود، بررسی گردد مکانیسم بطور اساسی تغییر می‌کند و فیلم یکنواختی حاصل می‌شود. در این موارد، واسطه کاتیون رادیکال با کاتیون رادیکال‌های دیگر واکنش می‌دهد و دimer و سایر الیگومرهای بالاتر را تشکیل می‌دهند [۳۳].

فصل ۲ - محاسبه خواص منومرهای فلورومتیل پیرول

همانگونه که در فصل اول بیان گردید خواص رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی متأثر از خواص واحدهای تشکیل دهنده آنها یعنی منومرها است. همچنین مشخص گردید که اولین مرحله در مکانیسم سنتز این پلیمرها از منومر، مرحله واکنش تشکیل رادیکال کاتیون از منومر، نقش اصلی را در مکانیسم و سینتیک پلیمریزاسیون پلیمرهای هادی دارد. از اینرو ما در این بخش به بررسی برخی خواص ساختمانی، الکترونی و طیفی منومرهای مورد مطالعه می پردازیم.

۲-۱- خواص هندسی منومرها

از آنجا که خواص یک مولکول رابطه نزدیکی با ساختمان هندسی آن دارد برای بررسی خواص این گونه مواد، تعیین ساختار واقعی آنها ضروری است. به منظور سهولت شناسایی متغیرهای ساختمانی، نمایش فرمول ساختمانی باز ترکیبات مورد مطالعه در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): ساختمان و نمایش عددی منومرهای فلورومتیل پیرول (X=F or H).

برای مثال، R_{ij} طول پیوند بین اتمهای مجاور i و j ، A_{ijk} زاویه بین اتمهای i و j و k ، D_{ijkl} زاویه دو وجهی بین مجموعه اتمهای ijk و اتم شماره ۱ است. لازم به یادآوری است که در تمام منومرهای مورد مطالعه و نیز در دو سر زنجیر الیگومر، اتم کربن حلقه متصل به استخلاف فلورومتیل کربن β می‌باشد بنابر این مطابق شکل ۱-۲ اتمهای $C_3(\alpha')$, $C_2(\alpha)$, $C_6(\beta')$, $C_5(\beta)$ مشخص شده‌اند.

ساختمان هندسی بهینه تمام منومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها بوسیله سطح نظری B3LYP/6-31G** محاسبه گردید. به دلیل حجم بالای متغیرهای هندسی این مواد، تنها برخی از پارامترهای طول پیوند، زوایای مسطح و زوایای دو وجهی آنها در جداول ۱-۲ و ۲-۲ به ترتیب برای منومرها و رادیکال کاتیون آنها آورده شده است. برای شناسایی این پارامترها و تغییر رفتار آنها در حضور استخلاف های مختلف، بایستی به شکل ۱-۲ مراجعه نمود.

جدول (۱-۲): پارامترهای ساختمانی بهینه شده منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**

Monomer	R ₂₁	R ₃₁	R ₈₃	R ₇₂	A ₂₁₃	A ₂₅₉	D ₅₂₁₃	D ₉₅₂₇
Pyrrole	1.3751	1.3751	1.0797	1.0797	109.78	125.7	0	0
PyCH ₃	1.3767	1.3738	1.0799	1.0799	109.54	126.5	0	0
PyCH ₂ F	1.3707	1.3773	1.0796	1.0803	109.73	126	0.218	1.4141
PyCHF ₂	1.3707	1.3764	1.0795	1.0785	109.95	125.7	0.098	-1.805
PyCF ₃	1.3682	1.3775	1.0793	1.0784	110.03	125.4	0.005	0.0036

R₂₁(C2-N1); R₃₁(C3-N1); R₈₃(H8-C3); R₇₂(H7-C2)=bond length (Angstrom)

A₂₁₃(C2-N1-C3); A₂₅₉(C2-C5-C9)= bond angle (degree)

D₅₂₁₃(C5-C2-N1-C3); D₉₅₂₇(C9-C5-C2-H7)= dihedral angle (degree)

جدول (۲-۲): پارامترهای ساختمانی بهینه شده رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Radical Cation	R ₂₁	R ₃₁	R ₈₃	R ₇₂	A ₂₁₃	A ₂₅₉	D ₅₂₁₃	D ₉₅₂₇
Pyrrole(+)	1.3631	1.363	1.0829	1.0829	109.04	124.75	0	0
PyCH ₃ (+)	1.3435	1.3861	1.0823	1.083	108.83	124.88	0	0
PyCH ₂ F(+)	1.3487	1.3803	1.0825	1.0831	109.06	126.26	0.01	-0.003
PyCHF ₂ (+)	1.3575	1.3678	1.083	1.0829	109.11	124.23	0.6379	-0.278
PyCF ₃ (+)	1.3573	1.3663	1.083	1.0834	109.29	123.91	0.0101	-0.362

R₂₁(C₂-N₁); R₃₁(C₃-N₁); R₈₃(H₈-C₃); R₇₂(H₇-C₂)=bond length (Angstrom)

A₂₁₃(C₂-N₁-C₃); A₂₅₉(C₂-C₅-C₉)= bond angle(degree)

D₅₂₁₃(C₅-C₂-N₁-C₃); D₉₅₂₇(C₉-C₅-C₂-H₇)= dihedral angle (degree)

همانطور که از جداول ۲-۱ و ۲-۲ مشخص است ساختمان هندسی منومرها و رادیکال کاتیون آنها تحت تاثیر استخلاف روی حلقه پیرویل قرار دارد به گونه ای که هرچه تقارن این مولکولها در حضور گروه استخلاف، افزایش یابد مسطح بودن^۱ منومرها افزایش و در نتیجه میزان مسطح بودن زنجیرهای پلیمری حاصل از آنها نیز افزایش می یابد. محاسبات ساختار هندسی این دسته از مولکولها نشان میدهد که منومرهایی نظیر پیرویل (Py)، متیل پیرویل (PyCH₃) و تری فلئورومتیل پیرویل (PyCF₃) به دلیل تقارن گروه استخلاف، مولکولهای مسطحی می باشند (زاویه دوجهی استخلاف با حلقه صفر است، $D \cong 0$). بنابر این بعد از مشخص شدن ابعاد بهینه این سری ترکیبات، بایستی برای محاسبه سایر خواص آنها از ساختار هندسی بهینه در محاسبات استفاده شود که در ادامه شرح داده می شود.

۲-۲- خواص الکترونی منومرها

محاسبه الگوریتم توزیع بار الکتریکی خالص بر روی هر اتم ساختار بهینه منومرها خنثی بوسیله سطح نظری B3LYP/6-31G** در جدول ۲-۳ آورده شده است. همانطور که از جدول ۲-۳ مشخص است توزیع بار الکتریکی مثبت روی کربن α' در منومر خنثی بیشتر از کربن α است. بنابر این با توجه به مکانیسم

^۱ Planarity

پلیمریزاسیون این ترکیبات که در فصل اول بیان گردید، پیش‌بینی می‌شود که مرحله آغازی پلیمریزاسیون با احتمال بیشتری از موقعیت α' که دورتر از موقعیت استخلاف است شروع شود.

جدول (۲-۳): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن‌های α ، α' ، β و β' در منومرهای خنثی

Monomers	$C_2(\alpha)$	$C_3(\alpha')$	$C_5(\beta)$	$C_6(\beta')$
Pyrrole	0.070	0.070	-0.128	-0.128
PyCH ₃	0.038	0.071	0.071	-0.152
PyCH ₂ F	0.054	0.080	0.001	-0.158
PyCHF ₂	0.064	0.079	-0.048	-0.144
PyCF ₃	0.076	0.080	-0.096	-0.139

همچنین محاسبه الگوریتم توزیع بار الکتریکی خالص و توزیع اسپین اتم‌های ساختار بهینه رادیکال کاتیون‌ها، به عنوان عامل حدواسط در مکانیسم پلیمریزاسیون این ترکیبات، در جداول ۲-۴ و ۲-۵ آورده شده است.

جدول (۲-۴): توزیع بار الکتریکی بر روی کربن‌های α و α' در رادیکال کاتیون‌ها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**

Radical Cation	N1	C2(α)	C3 (α')
Pyrrole(+)	-0.456	0.198	0.198
PyCH ₃ (+)	-0.467	0.195	0.175
PyCH ₂ F(+)	-0.468	0.198	0.184
PyCHF ₂ (+)	-0.468	0.535	0.535
PyCF ₃ (+)	-0.47	0.222	0.207

جدول (۲-۵): چگالی اسپین بر روی کربن های α و α' در رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Radical cation	N1	C2(α)	C3(α')
Pyrrrole(+)	-0.118	0.538	0.538
PyCH3(+)	-0.086	0.521	0.482
PyCH2F(+)	-0.099	0.534	0.499
PyCHF2(+)	-0.118	0.535	0.535
PyCF3(+)	-0.121	0.532	0.532

نتایج حاصل از جداول ۲-۴ و ۲-۵، نشان میدهد که موقعیت کربن های α و α' از لحاظ توزیع بار الکتریکی و اسپین در منومر پیروول برابر است ولی با اتصال یک استخلاف فلورومتیل روی حلقه پیروول این برابری از بین می رود. اختلاف بین موقعیت های α و α' برای تمام کاتیونها به تعداد اتمهای فلور در استخلاف و تقارن آنها بستگی دارد. در تمام رادیکال کاتیونها مورد مطالعه، بار الکتریکی مثبت روی کربن α بیشتر از کربن α' است در حالیکه چگالی اسپین بیشتر روی کربن α' مستقر است. این رفتار قابل انتظار است چون توزیع بار الکتریکی ناشی از بار مثبت است و چگالی اسپین ناشی از توزیع بار منفی (الکترون آزاد) است. همانطور که از جداول ۲-۴ و ۲-۵ مشخص است اندازه و تقارن هندسی گروه استخلاف تاثیر زیادی روی توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین اتمها دارد. از آنجا که چگالی بار الکتریکی کربن α در رادیکال کاتیونها فلورومتیل پیروول بیشتر از پیروول است انتظار می رود که در مرحله انتشار فرایند پلیمریزاسیون، رشد زنجیر و ادامه فرایند از موقعیت کربن α با احتمال بیشتری نسبت به موقعیت کربن α' انجام شود.

آرایش فضایی منومرها در زنجیر پلیمری، که سرعت رشد الیگومرها را در مرحله انتشار سینتیکی کنترل می کند، به مقادیر بردار ممان دو قطبی الکتریکی و جهت آنها در زنجیر پلیمری بستگی دارد. از اینرو ممان دو قطبی الکتریکی و مولفه های آن در منومرهای فلوروپیرول و رادیکال کاتیونها آنها محاسبه شده که مقادیر مربوط به رادیکال کاتیونها در جدول ۳-۶ نشان داده شده است.

جدول (۲-۷): مولفه های قطبش پذیری منومرها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Monomer	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
Pyrrole	49.162	0	50.652	0	0	18.088
PyCH3	58.081	-1.621	65.587	0	0	27.9
PyCH2F	64.578	0.298	57.142	6.135	2.168	28.88
PyCHF2	63.413	1.277	56.752	-4.019	-4.004	28.491
PyCF3	62.997	1.208	56.658	0.002	-0.001	27.568

جدول (۲-۸): مولفه های قطبش پذیری رادیکال کاتیونها بر اساس روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Radical Cation	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}
Pyrrole(+)	45.487	0	49.361	0	0	20.286
PyCH3(+)	55.992	-2.722	57.408	0	0	29.441
PyCH2F(+)	57.42	1.936	54.932	4.764	2.113	30.503
PyCHF2(+)	56.562	2.073	55.685	-3.041	-3.543	30.395
PyCF3(+)	56.82	2.217	55.685	0.004	0	30.232

محاسبات قطبش پذیری ترکیبات در جداول ۲-۷ و ۲-۸ نشان می‌دهند که عناصر قطبش پذیری مزدوج نظیر α_{xx} ، α_{yy} و α_{zz} همگی به نوع و تعداد اتم های هالوژن در استخلاف وابسته است که $q = x, y, z$ مختصات دکارتی سیستم است. همانطور که از جداول ۲-۷ و ۲-۸ مشخص است ترکیباتی با استخلاف حجیم و متقارن نظیر تری فلورومتیل قطبش پذیری کمتری دارند. این رفتار مشاهده شده قطبش پذیری، نتایج بررسی خواص ساختمانی این ترکیبات را در بخش ۲-۱ تایید می‌کند. به عبارتی دیگر، مقادیر واقعی مولفه های قطبش پذیری می‌توانند برای توصیف تقارن ساختار این ترکیبات به کار گرفته شوند.

۲-۳- خواص طیف ارتعاشی منومرها

خواص طیف مادون قرمز، *IR*، شامل شیوه‌های فرکانس عادی^۱ تمام منومرهای مورد مطالعه در این پروژه به منظور تأیید ساختمان بهینه متناظر با مینیمم سطوح انرژی پتانسیل^۲ آنها محاسبه و بررسی گردید. برای این منظور، فرکانس‌های اصلی^۳ منومرها با استفاده از ساختمان بهینه آنها در سطح نظری B3LYP/6-31G** بدست آمدند. مشخصات شیوه‌های ارتعاشی منومرها در جدول ۲-۹ خلاصه شده است.

در کلیه محاسبات مربوط به طیف ارتعاشی هر یک از منومرها فرکانس‌های مجازی مشاهده نگردید که تاییدی بر شناسایی ساختمان بهینه این ترکیبات در بخش ۲-۲ منطبق بر فاصله تعادلی منحنی‌های سطوح پتانسیل می‌باشد.

جدول (۲-۹): خواص طیف *IR* منومرها شامل فرکانس‌های ارتعاشی عادی و شدت آنها (مقادیر داخل پرانتز)

Peak	Py(cm ⁻¹)	PyCH3	PyCH2F	PyCHF2	PyCF3
1	461 (78)	103 (0)	56 (1)	40 (1)	16 (0)
2	630 (0)	259 (4)	155 (3)	166 (1)	42 (1)
3	641 (1)	323 (2)	305 (2)	190 (2)	179 (0)
4	679 (0)	432 (91)	412 (4)	371 (3)	375 (6)
5	734 (111)	638 (0)	479 (88)	465 (2)	387 (0)
6	825 (4)	639 (7)	637 (6)	489 (84)	407 (1)
7	876 (1)	644 (1)	642 (3)	557 (4)	499 (84)
8	878 (0)	682 (10)	693 (8)	631 (3)	543 (5)
9	898 (0)	764 (51)	727 (45)	641 (4)	576 (0)
10	1042 (26)	841 (7)	791 (39)	698 (15)	640 (5)
11	1076 (23)	904 (2)	851 (9)	773 (70)	689 (5)
12	1102 (8)	971 (6)	905 (2)	831 (18)	703 (25)
13	1166 (2)	1006 (5)	973 (9)	856 (14)	729 (11)
14	1180 (3)	1067 (2)	1004 (7)	907 (1)	802 (40)
15	1318 (2)	1087 (24)	1036 (103)	984 (10)	852 (7)
16	1436 (4)	1095 (14)	1087 (47)	1074 (23)	907 (1)
17	1471 (7)	1163 (4)	1100 (13)	1097 (105)	940 (43)
18	1517 (9)	1285 (4)	1163 (3)	1111 (90)	1063 (1)

¹ Normal modes

² Surface potential

³ Fundamental frequencies

19	1594 (4)	1302 (5)	1254 (1)	1124 (125)	1102 (28)
20	3248 (3)	1421 (2)	1301 (3)	1163 (0)	1159 (46)
21	3259 (6)	1433 (0)	1318 (1)	1267 (1)	1165 (183)
22	3280 (7)	1480 (10)	1430 (30)	1307 (3)	1176 (281)
23	3281 (0)	1497 (4)	1440 (11)	1392 (11)	1191 (177)
24	3689 (55)	1514 (4)	1476 (13)	1412 (108)	1284 (5)
25		1535 (8)	1521 (0)	1451 (15)	1392 (162)
26		1630 (4)	1540 (24)	1478 (14)	1442 (12)
27		3031 (48)	1623 (9)	1538 (38)	1477 (20)
28		3081 (30)	3036 (58)	1628 (18)	1543 (55)
29		3111 (24)	3080 (42)	3049 (71)	1630 (41)
30		3244 (5)	3253 (2)	3262 (1)	3267 (0)
31		3264 (3)	3268 (1)	3283 (2)	3286 (1)
32		3274 (3)	3279 (3)	3292 (0)	3294 (1)
33		3690 (58)	3687 (64)	3687 (67)	3685 (73)

از بین ۳۳ شیوه ارتعاشی عادی منومرها فقط توجه خود را روی دو شیوه کششی پیوند $C-H$ در موقعیت‌های α و α' حلقه معطوف می‌کنیم. زیرا واکنش پذیری مولکول‌ها از این دو ناحیه صورت می‌گیرد. در جدول ۱۰-۲ فرکانس، شدت و جایجایی اتم‌های هیدروژن در دو ارتعاش پیوند $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ مقایسه شده‌اند. به منظور کاهش حجم نمایش داده‌ها سعی بر این است که اطلاعات مربوط به سایر شیوه‌های ارتعاشی منومرها در یک لوح فشرده در پایان پروژه ارائه گردد.

جدول (۱۰-۲): فرکانس، شدت و جایجایی دو ارتعاش پیوند $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ در منومرها

monomers	(C-H) α					(C-H) α'				
	ν	Int.	X	Y	Z	ν'	Int'	X'	Y'	Z'
Py	3280	6.6	-0.6	0.27	0	3281	0.1	-0.55	-0.24	0
PyCH ₃	3264	3.3	0.97	-0.21	0	3274	3.2	-0.48	0.81	0
PyCH ₂ F	3279	3.2	0.47	0.88	0	3268	0.6	0.9	0.25	0
PyCHF ₂	3297	0.3	0.27	0.95	0	3283	1.9	0.74	0.39	0.05
PyCF ₃	3286	1.1	0.94	-0.28	0	3294	1.2	-0.32	0.64	0

همانطور که از جدول ۱۰-۲ مشخص است به دلیل تقارن و معادل بودن موقعیت‌های α و α' در مولکول پیروول، فرکانس ارتعاش کششی پیوند $C-H_\alpha$ و پیوند $C-H_{\alpha'}$ دارای مقدار یکسان است ولی با افزایش یک گروه استخلاف در موقعیت β ، این برابری مختل می‌شود. واضح است که ارتعاش پیوند $C-H_\alpha$ که نزدیکتر به گروه استخلافی است بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. حضور استخلاف الکترون دهنده $-CH_3$ در منومر متیل پیروول موجب کاهش فرکانس $C-H_\alpha$ و حضور استخلاف‌های الکترون کشنده شامل اتم فلور در منومرهای فلورومتیل پیروول موجب افزایش فرکانس ارتعاشی پیوند $C-H_\alpha$ نسبت به منومر پیروول می‌گردد. همچنین در هر ترکیب به طور معمول ارتعاش‌های پیوند $C-H_\alpha$ در فرکانس‌های بالاتری نسبت به پیوند $C-H_{\alpha'}$ قرار دارند.

۴-۲- خواص طیف رزونانس مغناطیسی هسته منومرها

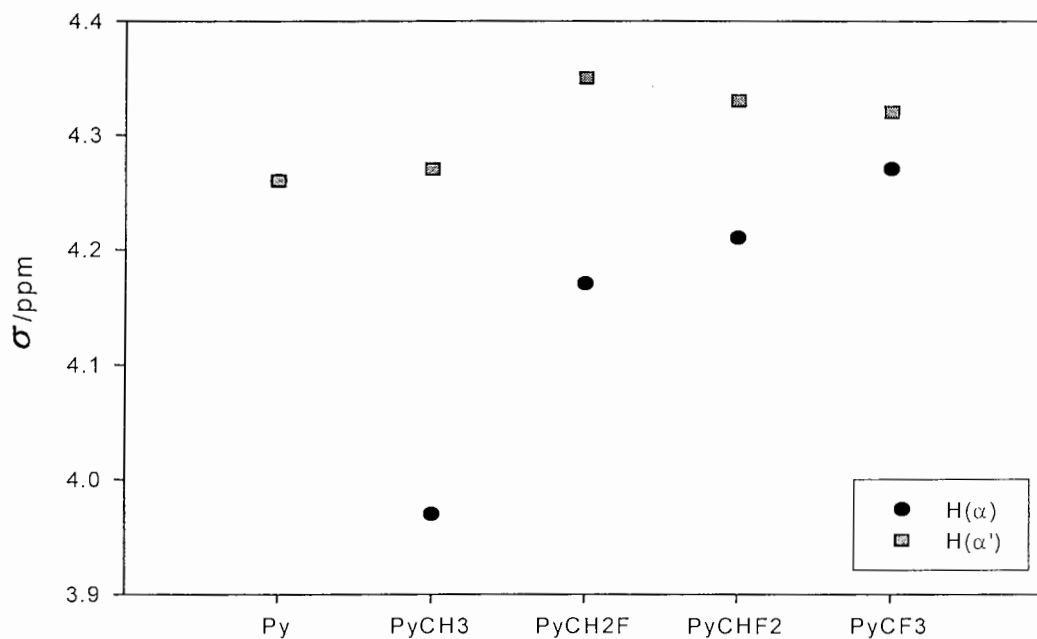
با مطالعه خواص رزونانس مغناطیسی هسته منومرها شامل ضریب نفوذپذیری مغناطیسی، ثابت پوشش و جابجایی شیمیایی^۱ اتم‌ها می‌توان اطلاعات مفیدی راجع به ساختمان آنها و نیز تاثیر جریان حلقه^۲ و نیز تخمینی از آروماتیسته فلورومتیل پیروول‌ها کسب کرد. از اینرو ثابت پوشش^۳ و جابجایی شیمیایی هسته‌های ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ ترکیبات فوق توسط سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ بر روی ساختمان بهینه آنها محاسبه گردید. پوشش مغناطیسی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک ترکیبات فوق با سه روش $CSGT$ ، $IGAIM$ و SGO که الگوریتم آنها در نرم‌افزار گوسین طراحی شده است، به دست آمدند. مقایسه ثابت پوششی هسته‌های ترکیبات فوق نشان می‌دهد که روشهای $CSGT$ و $IGAIM$ نتایج یکسانی برای تمام مولفه‌های تنسوری ثابت پوشش دارند که با نتایج روش SGO متفاوت است. بنابر این داده‌های مغناطیسی روش محاسبه $IGAIM$ برای بررسی محاسبات انتخاب شدند. در تمام موارد، ثابت‌های پوششی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک هسته‌های هیدروژن و کربن از روی مولفه‌های تنسوری آنها، σ_i ، محاسبه و جابجایی شیمیایی آنها نسبت به ترکیب مرجع تترا متیل سیلان (TMS) بدست آمد. دیاگرام جابجایی

¹ Chemical shift

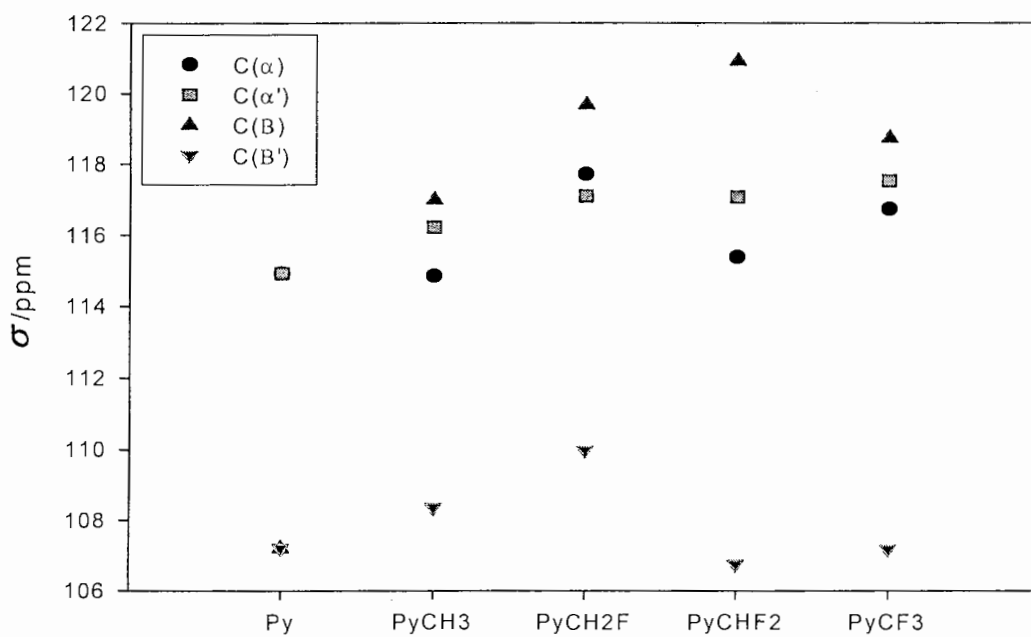
² Ring current

³ Shielding constant

شیمیایی طیف ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ شامل هیدروژن‌های α و α' و نیز کربن‌های α ، α' ، β و β' مشتقات فلورومتیل پیرویل به ترتیب در شکل‌های ۲-۲ و ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل (۲-۲): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' منومرهای فلورومتیل پیرویل



شکل (۲-۳): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' منومرهای فلورومتیل پیرویل

مطابق با شکل ۲-۲، جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' منومر پیروول در یک مکان ظاهر می‌شوند زیرا نشان دهنده محیط شیمیایی یکسان اطراف این دو اتم به دلیل تقارن ساختمانی مولکول پیروول می‌باشد. ولی با اضافه شدن یک استخلاف در موقعیت β حلقه پیروول، محیط شیمیایی پیرامون هیدروژن‌های فوق تغییر یافته به طوریکه جابجایی شیمیایی متفاوتی برای آنها در شکل ۲-۲ دیده می‌شود. با اضافه شدن گروه الکترون دهنده $-CH_3$ در موقعیت β حلقه، جابجایی شیمیایی $\sigma(H_\alpha)$ که نزدیکتر به استخلاف است به دلیل پوشش الکترونی بیشتر نسبت به منومر پیروول، به میدان‌های پایین متمایل می‌شود. ولی با اضافه شده اتم‌های فلور به استخلاف متیل و تغییر خاصیت الکترون‌گاتیوی آن، $\sigma(H_\alpha)$ به دلیل پوشش کمتر به میدان‌های بالاتر جابجا می‌شود. جابجایی شیمیایی $\sigma(H_{\alpha'})$ که دورتر از استخلاف است کمتر تحت تاثیر خاصیت الکترون‌گاتیوی استخلاف قرار می‌گیرد.

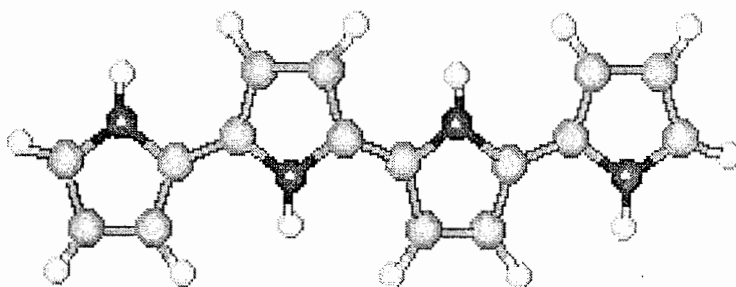
همچنین مطابق اطلاعات طیفی $^{13}C-NMR$ برای جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' و نیز کربن‌های β و β' در شکل ۲-۳، ملاحظه می‌شود که چگالی ابر الکترونی روی کربن‌های α و α' مولکول پیروول، مراکز هسته‌زایی در فرایند پلیمریزاسیون، کمتر از کربن‌های β و β' است. این موضوع تایید کننده نتایج محاسبات توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین این اتم‌ها در بخش ۲-۲ نیز است. اثر استخلاف موجب از بین رفتن برابری جابجایی شیمیایی زوج کربن‌های α و α' و نیز زوج کربن‌های β و β' می‌شود. در کلیه منومرها، کربن β (متصل به استخلاف) دارای بیشترین جابجایی به دلیل اتصال مستقیم به استخلاف است. اما همانطور که می‌دانیم رشد پلیمر از موقعیت کربن‌های β و β' شروع نمی‌شود. بنابر این مقایسه عمده بین جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' است. همانطور که انتظار می‌رود جابجایی کربن α' بیشتر از کربن α است که نقش عمده‌ای را در انتخاب آرایش فضایی زنجیر پلیمری خواهد داشت (به استثنای ترکیب $PyCH_2F$ که این اختلاف اندک است و ممکن است به دلیل اثر جریان حلقه و یا انحراف زاویه دو وجهی در این مولکول باشد).

فصل ۳ - محاسبه خواص الیگومرهای فلورومتیل پیروول

بررسی نتایج رفتار خواص ساختمانی، الکترونی و طیفی منومرهای فلورومتیل پیروول در فصل ۳ نشان داد که ترکیبات جدید رفتاری مشابه منومرهای پیروول و متیل پیروول دارند و می‌توانند به عنوان گزینه مناسبی جهت تهیه پلیمرهای رسانا انتخاب شوند. بدین منظور پلیمرهای متناظر از هر یک از مولکولهای فوق با کمترین طول زنجیر شامل دایمر، تریمر و تترامر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. اگر چه الیگومرهای فوق از لحاظ اندازه و تعداد الکترونها برای محاسبه نظری مکانیک کوانتومی به روش $B3LYP/6-31G^{**}$ بزرگ و حجیم محسوب می‌شوند ولی با همان روش نظری بکار رفته برای مطالعه منومرها یعنی $B3LYP/6-31G^{**}$ مورد محاسبه و ارزیابی قرار گرفتند.

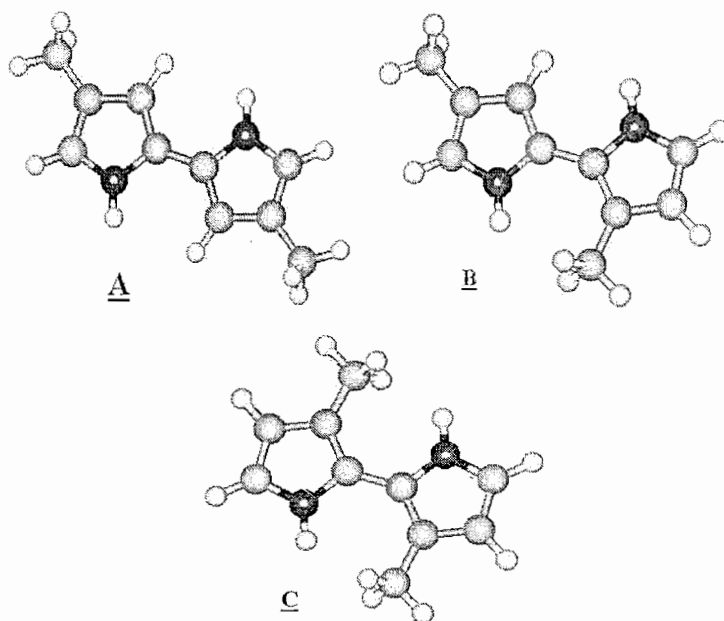
۳-۱- استریوشیمی پیکربندی زنجیرهای پلیمری

همانطور که می‌دانیم مرحله تشکیل رادیکال کاتیون از منومر، اولین مرحله در فرایند پلیمریزاسیون این ترکیبات است که در مرحله دوم از مزدوج شدن رادیکال کاتیونها با یکدیگر یا حمله یک رادیکال کاتیون به منومر دیگر، گونه‌های دوتایی یا دایمر تولید می‌شوند. در ادامه فرایند پلیمریزاسیون، گونه‌های تریمر، تترامر و بزرگتر تشکیل و به همین ترتیب طول زنجیر پلیمر افزایش می‌یابد. از آنجا که موقعیت α و α' در حلقه پیروول یکسان است شاخه‌زایی حلقه پیروول از هر دو موقعیت با احتمال یکسانی صورت می‌گیرد. از اینرو زنجیرهای پلی پیروول فاقد هر گونه آرایش فضایی متفاوت خواهند بود (شکل ۳-۱).



شکل (۳-۱): زنجیر چهارتایی پلی پیروول که فاقد هر گونه آرایش فضایی متفاوت است.

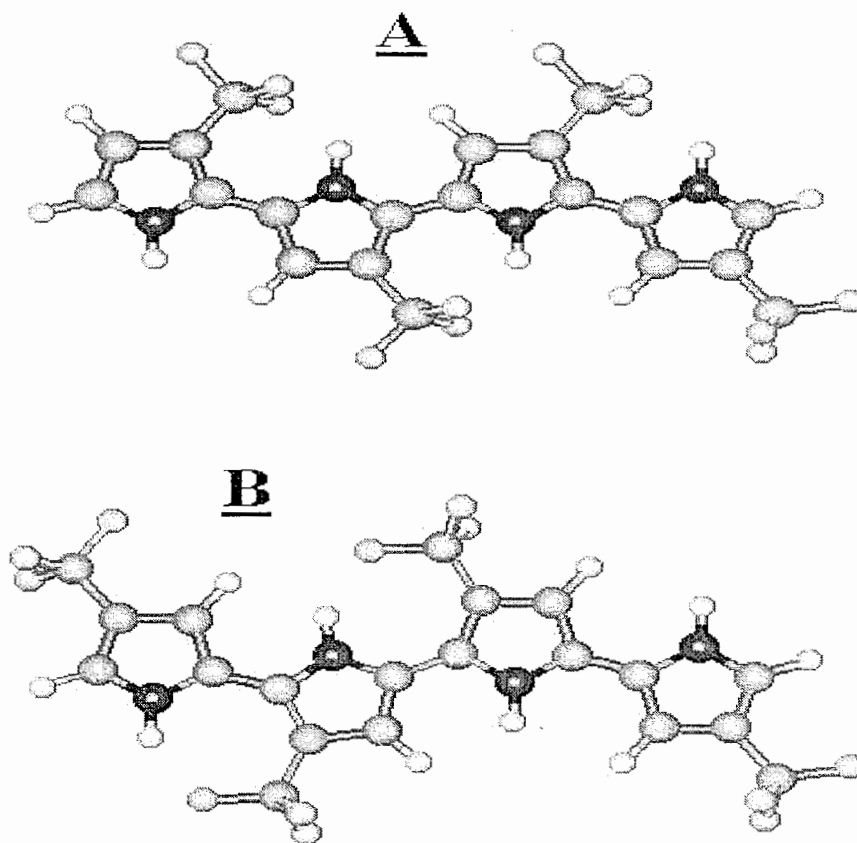
اما وجود استخلاف در موقعیت β حلقه پیرول، توازن موقعیت‌های α و α' را از بین برده و ساختمان‌های مختلفی را برای دایمر و سایر الیگومرهای بالاتر بوجود می‌آورد. نتایج حاصل از مطالعه خواص هندسی، الکترونی و طیفی منومرها در فصل ۲ نشان داد که در فرایند پلیمریزاسیون این ترکیبات، احتمال هسته‌زایی و رشد پلیمر از موقعیت کربن α' حلقه آروماتیک، موقعیت دورتر از استخلاف، نسبت به موقعیت α ، موقعیت نزدیکتر به استخلاف، بیشتر است. از آنجا که جهت‌گیری، ترتیب و آرایش فضایی منومرها در زنجیر پلیمری تاثیر عمده‌ای بر ظرفیت رسانایی آنها خواهد داشت بررسی مقدماتی با سطح نظری متوسط بر روی آرایش‌های ممکن از زوج شدن منومرها در حین مکانیسم پلیمریزاسیون انجام گردید. به عنوان مثال ساختار دایمر متیل‌پیرول ممکن است به صورت‌های زیر باشد:



شکل (۲-۳): مطالعه اولیه آرایش‌های فضایی متفاوت دایمر متیل پیرول به روش HF/6-31G*

مطابق شکل ۲-۳، مطالعه اولیه *ab initio* با بکارگیری مجموعه پایه متوسط بر روی آرایش‌های گونه‌های مختلف دایمر نشان می‌دهد که دایمر C از پایداری الکترونی کمتری نسبت به گونه‌های A و B برخوردار است. پایداری گونه‌های A و B نیز بسیار نزدیک به هم است. هر چند گونه A به میزان ۰/۰۰۳ هارتری پایداری بیشتر نشان می‌دهد ولی همانطور که خواهیم دید با بزرگ شدن طول زنجیر، آرایش B شکل پایدارتر خواهد بود. بنابر این آرایش دایمر B که مشابه با ساختمان منومرها دارای یک موقعیت α در یک سر دایمر (نزدیک به استخلاف) و یک موقعیت α' در انتهای دایمر (دور از استخلاف) است برای ادامه

محاسبات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بطور کلی نتایج بررسی ساختمان الیگومرها نشان می‌دهد که استریوشیمی^۱ الیگومرها در فرایند پلیمریزاسیون تحت تاثیر خواص استخلاف روی حلقه منومر نظیر الکترون‌گاتیوی، تقارن و بزرگی آن قرار دارد به طوری که در بیشتر ترکیبات، زنجیرهای سندیو تاکتیک^۲ از پایداری بیشتری برخوردارند (شکل ۳-۳).



شکل (۳-۳): مطالعه اولیه آرایش‌های فضایی متفاوت تترامر PyCF₃ به روش HF/6-31G* نشان می‌دهد که پیکربندی سندیو تاکتیک، (A)، 3.39 kcal/mol پایدارتر از پیکربندی (B) است.

۳-۲- خواص ساختمانی الیگومرها

محاسبه و بررسی ساختمان هندسی بهینه الیگومرهای فلورومتیل پیروول شامل گونه‌های دایمر، تریمر و تترامر به روش نظری B3LYP/6-31G** انجام گرفت که برخی از خواص هندسی آنها شامل طول پیوند C-H در دو سر زنجیر (محل افزایش منومرها به زنجیر) یعنی $R(CH)_\alpha$ و $R(CH)_{\alpha'}$ و زاویه دو

^۱ Sterio chemistry

^۲ Syndiotactic

وجهی گروه استخلاف با حلقه منومر در دو سر زنجیر، $D(S-R)_\alpha$ و $D(S-R)_{\alpha'}$ ، و نیز زاویه دو وجهی بین منومرهای مجاور در اسکلت زنجیر پلیمری، D_{R-R} ها، در جدول ۳-۱ نشان داده شده است.

جدول (۳-۱): برخی از پارامترهای ساختمانی بهینه شده الیگومرها به روش محاسبه B3LYP/6-31G**.

Oligomers	$R(CH)_\alpha$	$R(CH)_{\alpha'}$	$D(S-R)_\alpha$	$D(S-R)_{\alpha'}$	D_{R1-R2}	D_{R2-R3}	D_{R3-R4}
DiPy	1.0794	1.0794	-	-	0	-	-
DiPyCH3	1.0801	1.0794	180	-180	0	-	-
DiPyCH2F	1.0785	1.0791	179.4	-177.5	26.4	-	-
DiPyCHF2	1.0791	1.0785	-178.8	176.7	-26.5	-	-
DiPyCF3	1.0794	1.0789	-180	177.1	154.7	-	-
TrPy	1.0793	1.0794	-	-	-180.0	180.0	-
TrPyCH3	1.0802	1.0796	0	0	180.0	180.0	-
TrPyCH2F	1.0803	1.0792	-2.9	178.9	154.1	155.5	-
TrPyCHF2	1.0785	1.0791	-2	-3	153.6	154.8	-
TrPyCF3	1.0790	1.0789	0	0	180.0	180.0	-
TePy	1.0795	1.0795	-	-	180.0	180.0	180.0
TePyCH3	1.0801	1.0794	180	180	180	180	180.0
TePyCH2F	1.0801	1.0795	176.3	-176.3	141.9	-156.6	149.3
TePyCHF2	1.0785	1.0791	176.7	176.4	-154.0	-155.6	-154.9
TePyCF3	1.0790	1.0789	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

همانطور که می‌دانیم مسطح بودن زنجیرهای پلیمری یک عامل اساسی برای هدایت الکتریکی در این مواد می‌باشد. مطابق جدول ۳-۱، همه الیگومرهای متشکل از منومر پیرول (Py) مسطح هستند که با نتایج تجربی کاملاً سازگار است. طول پیوند C-H در دو سر زنجیر پلی پیرول، یعنی $R(CH)_\alpha$ و $R(CH)_{\alpha'}$ ، نیز به دلیل تقارن ساختمانی منومرها در زنجیر پلیمری، یکسان است که با افزایش طول زنجیر افزایش

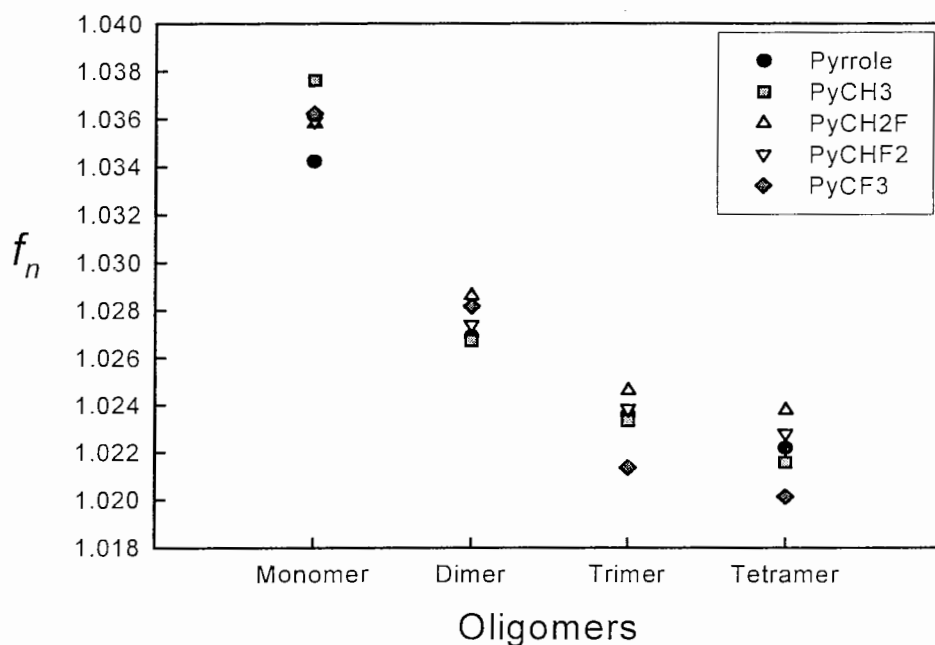
محسوسی را نشان نمی‌دهد. البته طول پیوند $R(\alpha)_{C-H}$ و $R(\alpha')_{C-H}$ در پلیمرهای دیگر نیز اختلاف قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهند.

الیگومرهای متشکل از منومرهای $PyCH_3$ و $PyCF_3$ نیز به دلیل تقارن گروه استخلاف $-CH_3$ و $-CF_3$ کاملاً مسطح هستند که افزایش هدایت در آنها را تسهیل می‌کند. ولی الیگومرهای متشکل از منومرهای $PyCH_2F$ و $PyCHF_2$ دارای انحراف زاویه دو وجهی هستند که این انحراف با افزایش طول زنجیر (مثلاً در تترامر) کاهش می‌یابد. بنابر این انتظار می‌رود که کاهش تقارن در گروه‌های استخلافی $-CH_2F$ و $-CHF_2$ در منومرهای این الیگومرها، تاثیر قابل ملاحظه‌ای در مسطح بودن و هدایت الکتریکی پلیمر این ترکیبات (که به طور تجربی متشکل از ده‌ها و صدها منومر است) نداشته باشد. همچنین در تمام موارد، ساختمان هندسی منومرها به تنهایی در الیگومر مسطح است و مقادیر انحراف کم زاویه دو وجهی استخلاف با حلقه ($D_{S-R} < 3^\circ$) در الیگومرهای شامل $PyCH_2F$ و $PyCHF_2$ مربوط به ساختمان ذاتی منومرها قبل از تشکیل زنجیر پلیمری است (مطابق نتایج بخش ۲-۲). از اینرو، پیش‌بینی می‌شود که پلیمرهای حاصل از $PyCF_3$ شرایط مناسبتری برای رسانایی الکتریکی نسبت به سایر مشتقات فلورومتیل پیرول داراست.

همانطور که می‌دانیم با توسعه سیستم الکترون‌های π - مزدوج در زنجیر پلیمر، به موازات رشد زنجیر و اضافه شدن منومرها به آن، فرایند الکتروپلیمریزاسیون این ترکیبات در پتانسیل اکسایش کمتری تسهیل می‌یابد. پارامتر هندسی ویژه متناظر با این فرایند، ضریب کینونی (f_n) مولکول است که هر چه مقدار آن به واحد نزدیکتر باشد نشانه آروماتیسته بیشتر ترکیب است [۳۴]. با توجه به اهمیت تجربی این پارامتر در فرایندهای الکتروشیمیایی تهیه پلیمرهای رسانا، مقادیر آن برای تمام ترکیبات از روی اطلاعات ساختار بهینه آنها محاسبه و در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.

همانطور که از شکل ۳-۴ مشخص است همه منومرهای فلورومتیل پیرول ضریب کینونی نزدیک به پیرول و متیل پیرول دارند (با انحراف کمتر از ۰.۳) ولی با افزایش طول زنجیر پلیمری، مقدار آن به مقدار ایده‌ال ($f_n = 1.00$) نزدیکتر می‌شود. به طوری که ضریب کینونی در تترامرها دارای کمترین مقدار نسبت به سایر الیگومرهاست که با توجه به توسعه سیستم الکترون‌های π - مزدوج در این مولکول‌ها قابل انتظار است. همچنین مشاهده می‌شود که در تمام ترکیبات، الیگومرهای متشکل از منومر $PyCF_3$ از آروماتیسته

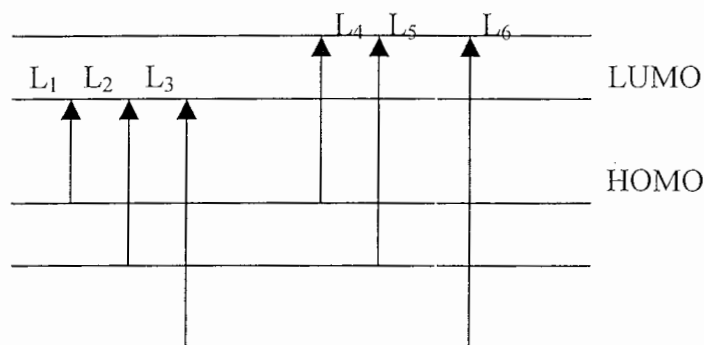
بیشتری نسبت به سایر منومرها برخوردار هستند. بنابر این می‌توان پیش‌بینی نمود که فرایند الکتروپلیمریزاسیون الیگومرهای شامل $PyCF_3$ از سرعت بیشتری برخوردار باشد (کاهش پتانسیل اکسایش الکتروپلیمریزاسیون).



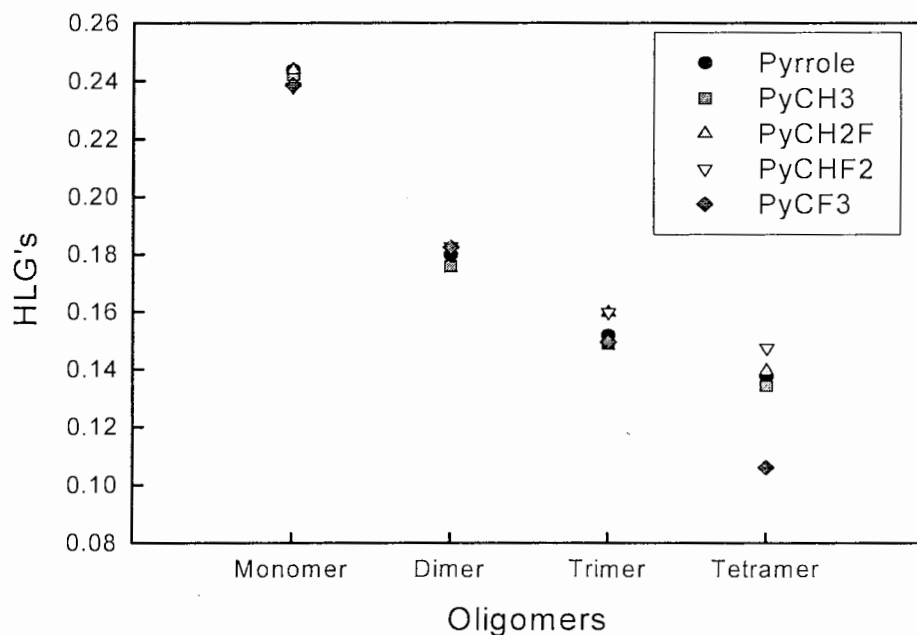
شکل (۴-۳): دیاگرام تغییرات ضریب کینونی، f_n ، در الیگومرهای مختلف.

۳-۳- خواص الکترونی الیگومرها

واضح است که فاصله انرژی بین بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده ($HOMO$) و پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده ($LUMO$)، که از آن به عنوان شکاف انرژی، HLG ، نام برده می‌شود عامل مهمی در تعیین ظرفیت رسانایی مولکولی است. زیرا این پارامتر معیاری از سختی چگالی الکترون است. فاصله بین اربیتال‌های $HOMO$ و $LOMO$ با ترازهای انرژی همجوار مطابق دیاگرام ۳-۵ برای تمام ترکیبات با روش نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ محاسبه شده است. به منظور کاهش حجم نمایش اطلاعات، تنها مقادیر L_1 که نشان دهنده HLG است در شکل ۳-۶ ارائه شده است.



شکل (۵-۳): دیاگرام فواصل انرژی بین بالاترین اربیتالهای مولکولی اشغال شده و پایین ترین اربیتالهای مولکول اشغال نشده الیگومرها.



شکل (۶-۳): مقادیر گپ انرژی، HLG ، (بر حسب a.u.) بین اربیتال $HOMO$ و $LOMO$ الیگومرها.

مطابق شکل ۳-۶، مقادیر HLG منومرها تفاوت قابل ملاحظه‌ای را با یکدیگر نشان نمی‌دهند هر چند با افزایش تعداد اتم‌های الکترونگاتیو فلور در مشتقات فلورومتیل پیرول، مقادیر آن افزایش می‌یابند. بنابر این پیش‌بینی می‌شود که پلیمرهای حاصل از منومرهای $PyCF_3$ مقدار HLG کمتری داشته و پتانسیل بیشتری برای فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی الکتریکی داشته باشند. مقایسه مقدار کم HLG تترامر $PyCF_3$ با تترامرهای دیگر در شکل ۳-۶، این موضوع را تایید می‌کند. همچنین در هر خانواده از منومرها، با طول شدن الیگومر، HLG الیگومرها کاهش و قابلیت رسانایی آنها افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد

که در بین الیگومرها با طول یکسان ، الیگومرهای متشکل از واحد $PyCF_3$ دارای کمترین فاصله انرژی بین $HOMO$ و $LOMO$ هستند.

جدول (۲-۳): توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربن های α و α' رادیکال کاتیون الیگومرها.

Radical cations	$\delta C(\alpha)$	$\delta C(\alpha')$	$spinC(\alpha)$	$spinC(\alpha')$
DiPy(+)	0.167	0.167	0.310	0.310
DiPyCH ₃ (+)	0.162	0.149	0.293	0.348
DiPyCH ₂ F(+)	0.163	0.160	0.284	0.342
DiPyCHF ₂ (+)	0.310	0.176	0.294	0.312
DiPyCF ₃ (+)	0.171	0.194	0.297	0.304
TrPy(+)	0.143	0.143	0.195	0.195
TrPyCH ₃ (+)	0.139	0.257	0.182	0.228
TrPyCH ₂ F(+)	0.135	0.132	0.161	0.235
TrPyCHF ₂ (+)	0.141	0.150	0.174	0.203
TrPyCF ₃ (+)	0.146	0.268	0.178	0.199
TePy(+)	0.129	0.129	0.131	0.132
TePyCH ₃ (+)	0.125	0.104	0.120	0.158
TePyCH ₂ F(+)	0.126	0.109	0.122	0.160
TePyCHF ₂ (+)	0.126	0.134	0.109	0.139
TePyCF ₃ (+)	0.131	0.155	0.113	0.140

از آنجا که موقعیت کربن های α و α' در منومرها و در دو سر مولکول های الیگومر در فرایند پلیمریزاسیون و خواص فرآورده های حاصل از آن بسیار حایز اهمیت است توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین هر اتم در رادیکال کاتیون همه الیگومرها محاسبه شده که نتایج آن برای کربن های α و α' در جدول ۲-۳ آورده شده است. بر اساس نتایج جدول ۲-۳، توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربن های α و α' هم در منومر پیروول و هم در الیگومرهای متشکل از آن یکسان است. ولی با حضور یک استخلاف در حلقه فلورومتیل پیروولها این برابری از بین می رود. مطابق با جدول ۲-۳، با اضافه شدن تعداد واحدهای تکراری در زنجیر پلیمری، توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربن های α و α' کاهش می یابد. همچنین در بیشتر رادیکال

کاتیونها، توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربن α به دلیل نزدیکی به استخلاف بیشتر از کربن α' (دورتر از استخلاف) است. اگر چه اختلاف توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین کربنهای α و α' که مراکز رشد و هسته زایی در فرایند پلیمریزاسیون است نقش مهمی در انتخاب ساختمان فضایی زنجیرهای پلیمری دارد ولی اثر ممانعت فضایی گروههای استخلاف در واحد تکراری زنجیر پلیمر موجب شده است که آرایش فضایی سندئو تاکتیک پایداری بیشتری نسبت به نوع ایزوتاکتیک و آتاکتیک داشته باشد (بخش ۱-۳).

یکی دیگر از عوامل مهم در تعیین فعالیت الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا، جهت بردار ممان دوقطبی الکتریکی منومرها و ترتیب قرار گرفتن آنها در زنجیرهای پلیمر است. مقدار و جهت بردار ممان دوقطبی الکتریکی ترکیبات در برهمکنش با مولکولهای حلال و الکترولیت حامل نقش مهمی در انتخاب آنها برای فرایند الکتروپلیمریزاسیون دارد. همچنین ساختار دو لایه الکتریکی در سطح الکتروود که واکنش الکتروشیمیایی در آن صورت می‌گیرد نیز به ممان دو قطبی حل شونده بستگی دارد. از اینرو بردار ممان دو قطبی الکتریکی و مولفه‌های آن در تمام ترکیبات محاسبه شده و اندازه ممان دو قطبی کل در جدول ۳-۳ نشان داده شده است.

جدول (۳-۳): اندازه بردار ممان دو قطبی الکتریکی الیگومرها (بر حسب واحد دباب)

μ	Pyrrrole	PyCH ₃	PyCH ₂ F	PyCHF ₂	PyCF ₃
Monomer	1.79	2.54	6.281	8.15	9.77
Dimer	0	0.40	2.63	4.35	6.23
Trimer	1.76	1.99	5.16	6.36	8.92
Tetramer	0	0.28	1.58	5.83	8.22

نتایج جدول ۳-۳ نشان می‌دهد که مشابه نتایج بخش ۲-۲، اندازه ممان دوقطبی الکتریکی ترکیبات وابسته به تعداد اتمهای فلور در استخلاف است. این وابستگی برای الیگومرهای حاصل از منومرهای فلورومتیل پیرول به صورت زیر است:

$$\mu_{PyCH_2F} < \mu_{PyCHF_2} < \mu_{PyCF_3} \quad (3-1)$$

۳-۴- خواص ارتعاشی الیگومرها

محاسبات مربوط به طیف مادون قرمز، *IR*، الیگومرهای مورد مطالعه در این پروژه با استفاده از روش نظری *B3LYP/6-31G*** بر روی ساختمان بهینه آنها انجام گرفت. به دلیل تعداد زیاد شیوه‌های عادی ارتعاشی ترکیبات فوق، نمایش خواص هر ارتعاش از نظر فرکانس، شدت، مولفه‌های ثابت نیرو و مولفه‌های جابجایی هر اتم در ارتعاش بسیار دشوار است. بویژه اینکه با بزرگ شدن الیگومرها تعداد اتم‌های تشکیل دهنده و نیز تعداد شیوه‌های ارتعاشی آن به صورت صعودی افزایش می‌یابد. محاسبات نشان می‌دهد که منومر، دیمر، تریمر و تترامر این ترکیبات به ترتیب دارای ۳۳، ۶۶، ۹۹ و ۱۳۲ شیوه ارتعاشی عادی است. بنابر این سعی شده است که ارتعاش برخی از پیوندها که دارای تاثیر عمده روی خواص این ترکیبات بوده و خود متاثر از نوع استخلاف و ساختمان هندسی هر ترکیب است بررسی گردد. اولین نکته قابل تامل در بررسی طیف ارتعاشی الیگومرهای فلورومتیل پیرول، پیچیدگی آن به لحاظ کاهش تقارن ساختمانی نسبت به طیف *IR* پلی‌پیرول است. محاسبات نشان می‌دهد که با بزرگتر شدن زنجیر پلیمری، بویژه در تترامرهای حاوی استخلاف‌های $-CH_2F$ و $-CHF_2$ که تقارن کمتری نسبت به استخلاف‌های $-CH_3$ و $-CF_3$ دارند، فرکانس‌های مجازی در شیوه‌های ارتعاشی آنها دیده می‌شود. برای اطمینان از این موضوع، محاسبات طیف ارتعاشی ترکیبات فوق به روش *ab initio - HF* نیز تکرار گردید. مقایسه محاسبات حاصل از دو روش نظری *DFT* و *HF* نشان داد که روش *DFT* از عملکرد بهتری برای مطالعه طیف ارتعاشی الیگومرها برخوردار است. زیرا در روش محاسبات *HF* برای برخی از تریمرها نیز فرکانس‌های مجازی بدست آمد که قبلاً توسط روش *DFT* قابل پیش‌بینی نبود. نتایج بدست آمده دور از انتظار نیست زیرا در بررسی خواص ساختمانی منومرها در بخش ۲-۲ ملاحظه گردید که منومرهای $PyCH_2F$ و $PyCHF_2$ نسبت $PyCF_3$ و $PyCH_3$ کاملاً مسطح نیستند بنابر این با اضافه شدن این منومرها در زنجیر پلیمری تقارن ساختمانی آنها پیچیده‌تر می‌شود.

بررسی اولیه فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات فوق نشان می‌دهد که تعداد فرکانس‌های پایین^۱ (کمتر از 1000 cm^{-1}) الیگومرهای متشکل از $PyCF_3$ بیشتر از سایر منومرهاست. این موضوع، پایداری ترمودینامیکی بیشتر الیگومرهای متشکل از $PyCF_3$ را نسبت به سایر مشتقات فلوروپیرول نشان می‌دهد. به منظور

^۱ Low frequencies

جلوگیری از نمایش مقداری این فرکانس‌ها که تعداد آنها زیاد است تنها تعداد و درصد فرکانس‌های زیر 1000cm^{-1} این ترکیبات در جدول ۳-۴ مقایسه شده است.

پیش‌بینی پایداری ترمودینامیکی الیگومرها از جدول ۳-۴ با نتایج تجربی مطابقت دارد زیرا مشخص شده است که پلیمرهای حاوی اتم فلور مقاومت بیشتری در برابر تخریب نوری و مکانیکی دارند [۳۵-۳۸]. همچنین مقایسه فرکانس‌های پایین (زیر 1000cm^{-1}) ترکیبات فوق نشان داد که در شیوه‌های ارتعاشی متناظر، فرکانس الیگومرهای متشکل از PyCF_3 مقادیر کمتری را دارا هستند.

جدول (۳-۴): تعداد و درصد فرکانس‌های پایین فلورومتیل پیرونها به همراه مقادیر محاسبه شده انرژی نقطه صفر (ZPE) آنها.

Compound	ν ($<1000\text{cm}^{-1}$)	ν % ($<1000\text{cm}^{-1}$)	ZPE (kcal/mol)
PyCH ₃	12	36.36	69.09
PyCH ₂ F	13	39.39	64.92
PyCHF ₂	15	45.45	60.35
PyCF ₃	17	51.52	55.07
DiPyCH ₃	28	42.42	126.14
DiPyCH ₂ F	32	48.48	118.31
DiPyCHF ₂	31	46.97	108.68
DiPyCF ₃	37	56.06	98.06
TrPyCH ₃	43	43.43	183.17
TrPyCH ₂ F	49	49.50	171.36
TrPyCHF ₂	50	50.50	156.83
TrPyCF ₃	57	57.58	140.2
TePyCH ₃	58	43.94	239.91
TePyCH ₂ F	60	45.45	229.95
TePyCHF ₂	68	51.52	204.87
TePyCF ₃	77	58.33	182.73

در مطالعه خواص ارتعاشی این ترکیبات، بررسی ارتعاش کششی پیوند $C-H$ در دو سر زنجیر پلیمری در موقعیت‌های α و α' از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا واکنش پذیری مولکول‌ها از این دو ناحیه صورت می‌گیرد. بررسی فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات نشان می‌دهد که در تمام موارد، فرکانس $C-H_{\alpha'}$ و $C-H_{\alpha}$ در ناحیه 3280 cm^{-1} قرار دارد که تفاوت قابل ملاحظه‌ای را در مولکول‌های مختلف نشان نمی‌دهد. در الیگومرهای متشکل از منومر پیروول به دلیل تقارن هندسی مولکول‌ها، فرکانس‌های $C-H_{\alpha'}$ و $C-H_{\alpha}$ نزدیک به هم بوده و در یک ناحیه ظاهر می‌شوند. از اینرو، در جدول ۳-۵ تغییرات فرکانس پیوند $C-H$ در الیگومرهای مختلف پیروول به همراه جابجایی دکارتی اتم هیدروژن آن آورده شده است. مطابق جدول ۵-۳، تغییرات فرکانس ارتعاش کششی پیوند $C-H$ در منومر، دایمر، تریمر و تترامر پیروول قابل ملاحظه نیستند.

جدول (۳-۵): تغییرات فرکانس ارتعاش کششی پیوند $C-H$ در منومر، دایمر، تریمر و تترامر پیروول به همراه جابجایی دکارتی اتم هیدروژن آنها

Oligumers	ν_{C-H}/cm^{-1}	Int.	X	Y	Z
Py	3281.5	6.4	-0.6	0.27	0
DiPy	3282.0	3.3	-0.5	0.5	0
TriPy	3282.4	0.1	-0.81	0.36	0
TetPy	3281.5	0.3	0	0.8	0

اما به دلیل اهمیت جابجایی اتم‌های هیدروژن در ارتعاش پیوند $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ ، مقادیر این جابجایی در مختصات قطبی با استفاده از رابطه زیر بدست آمد.

$$\Delta r = ((\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2 + (\Delta Z)^2)^{1/2} \quad (3-2)$$

نمایش جابجایی اتم هیدروژن به صورت Δr ، کمک بیشتری به تشخیص آسان و مقایسه آنها در ترکیبات مختلف می‌نماید. نتایج آن برای همه ترکیبات در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول (۳-۶): جابجایی اتم هیدروژن در ارتعاش پیوندهای $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ الیگومرها.

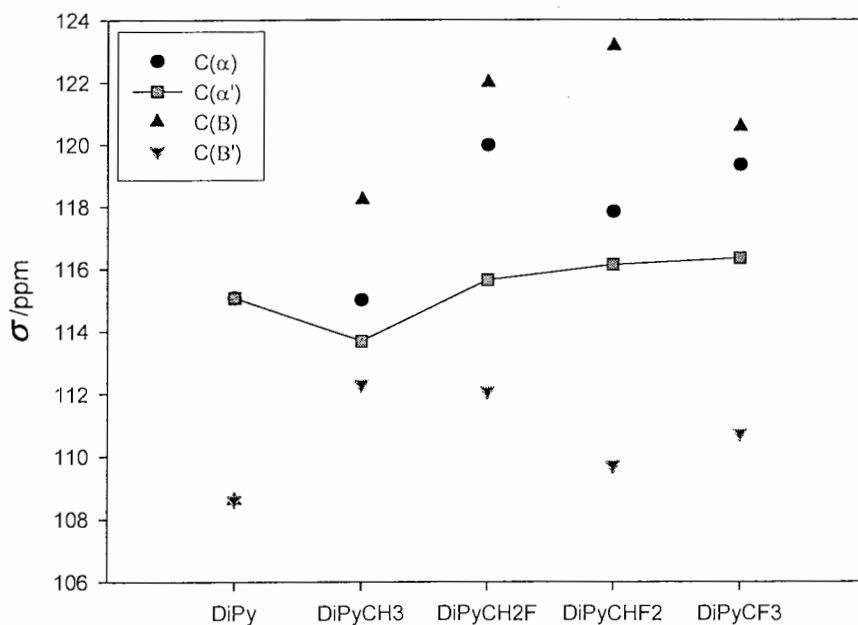
Oligumers	$C-H(\alpha)$				$C-H(\alpha')$			
	X	Y	Z	Δr	X'	Y'	Z'	$\Delta r'$
DiPy	-0.5	0.5	0	0.71	0.5	-0.5	0	0.71
DiPyCH3	-0.86	0.5	0	0.99	0.84	0.45	0	0.95
DiPyCH2F	0.41	-0.89	0.2	1.00	-0.37	0.86	0.2	0.96
DiPyCHF2	0.4	0.9	0.2	1.00	0.26	0.63	-0.01	0.68
DiPyCF3	0.35	0.89	0.28	1.00	0.22	0.72	-0.03	0.75
TrPy	-0.81	0.36	0	0.89	0.81	0.36	0	0.89
TrPyCH3	0.01	1	0	1.00	0.69	-0.65	0	0.95
TrPyCH2F	-0.87	0.39	0.3	1.00	0.86	0.26	-0.3	0.95
TrPyCHF2	0.86	0.34	-0.37	1.00	0.59	-0.22	-0.29	0.69
TrPyCF3	0.52	0.85	0	1.00	-0.19	0.68	0	0.71
TePy	0	0.8	0	0.8	0	0.8	0	0.8
TePyCH3	-0.25	0.96	0	0.99	-0.2	0.92	0	0.94
TePyCH2F	-0.82	0.56	0.02	0.99	0.61	-0.46	-0.02	0.76
TePyCHF2	0.83	-0.53	0.14	0.99	0.44	-0.29	-0.12	0.54
TePyCF3	0.96	-0.27	0	1.00	-0.58	0.13	0	0.59

مطابق نتایج جدول ۳-۶، مشخص گردید که در تمام ترکیبات $\Delta r(H_{\alpha}) > \Delta r'(H_{\alpha'})$ است. از آنجا که ثابت نیروی هر پیوند $C-H$ با جابجایی اتم هیدروژن، $\Delta r(H)$ ، نسبت عکس دارد هر چه $\Delta r(H)$ کوچکتر باشد ثابت نیروی آن پیوند بیشتر است. بنابر این پیوند $C-H_{\alpha}$ ، موقعیت نزدیکتر به استخلاف، آمادگی بیشتری نسبت به پیوند $C-H_{\alpha'}$ ، موقعیت دورتر به استخلاف، برای شرکت در فرایند پلیمریزاسیون دارد. این نتیجه با نتایج بررسی خواص ساختمانی و الکترونی این ترکیبات در بخش ۳-۲ و ۳-۳ مطابقت دارد.

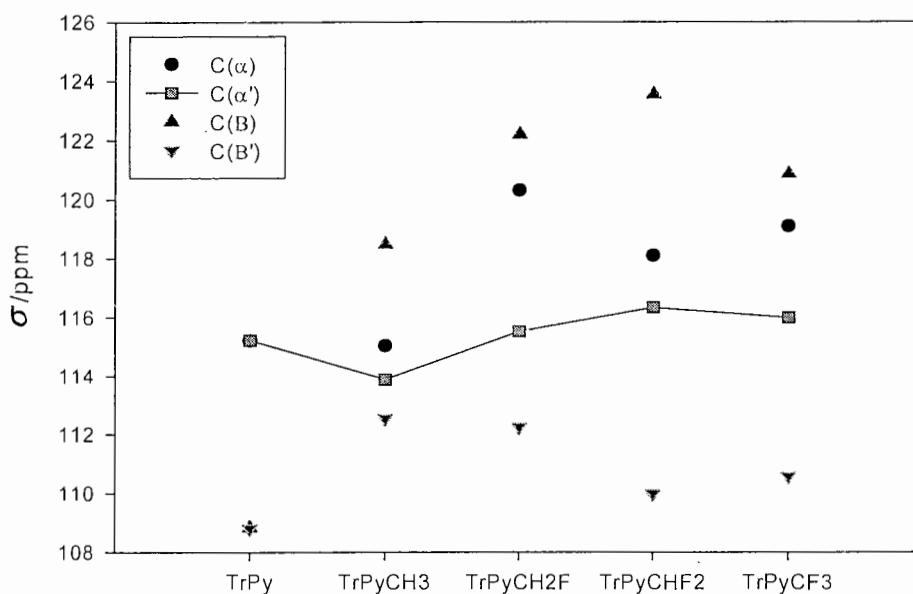
۳-۵- خواص طیف رزونانس مغناطیسی هسته الیگومرها

خواص مغناطیسی کلیه ترکیبات با سه روش $CSGT$ ، $IGAIM$ و SGO و با بکارگیری سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ محاسبه گردید. به دلیل نتایج یکسان روش‌های $CSGT$ و $IGAIM$ فقط نتایج روش $IGAIM$ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همانند بخش ۲-۴، جابجایی شیمیایی ^1H-NMR

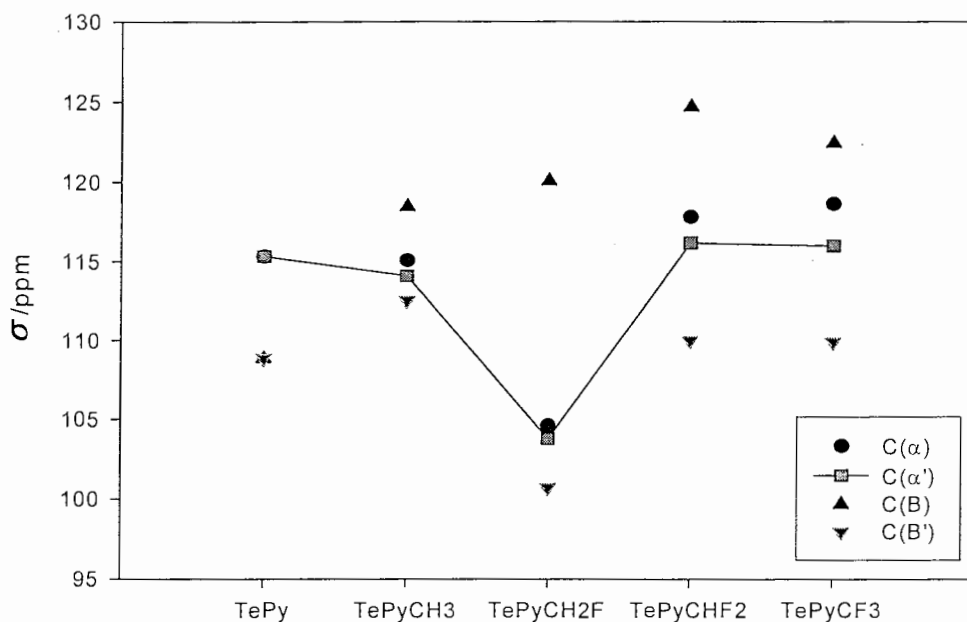
و $^{13}\text{C-NMR}$ کلیه ترکیبات محاسبه گردید. در محاسبه طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ، جایجایی کربن‌های α ، α' ، β و β' دو سر زنجیر دایمر، تریمر و تترامر در به ترتیب در شکل‌های ۳-۷، ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده است.



شکل (۳-۷): جایجایی شیمیایی کربن‌های α و α' دایمرهای فلورومتیل پیرول.



شکل (۳-۸): جایجایی شیمیایی کربن‌های α و α' تریمرهای فلورومتیل پیرول.



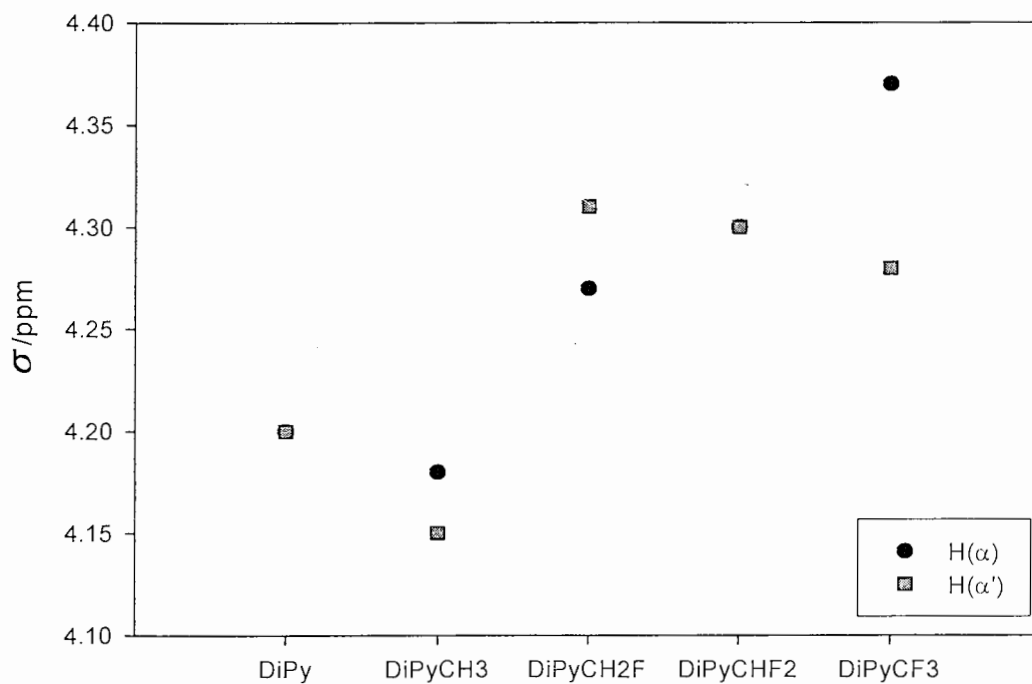
شکل (۳-۹): جابجایی شیمیایی کربن‌های α و α' تترامرهای فلورومتیل پیرول.

مطابق نتایج شکل‌های ۳-۷، ۳-۸ و ۳-۹، جابجایی شیمیایی کربن‌های α ، α' ، β و β' الیگومرهای متشکل از پیرول فقط در دو ناحیه ظاهر می‌شوند زیرا زوج کربنهای $\alpha - \alpha'$ و زوج کربنهای $\beta - \beta'$ معادل هستند و فقط یک پیک برای هر زوج مشاهده می‌شود. کربن‌های $\alpha - \alpha'$ به دلیل نزدیکی به اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن در حلقه پیرول، از پوشش کمتری برخوردار بوده بنابراین در میدان بالاتری نسبت به کربن‌های $\beta - \beta'$ ظاهر می‌شوند.

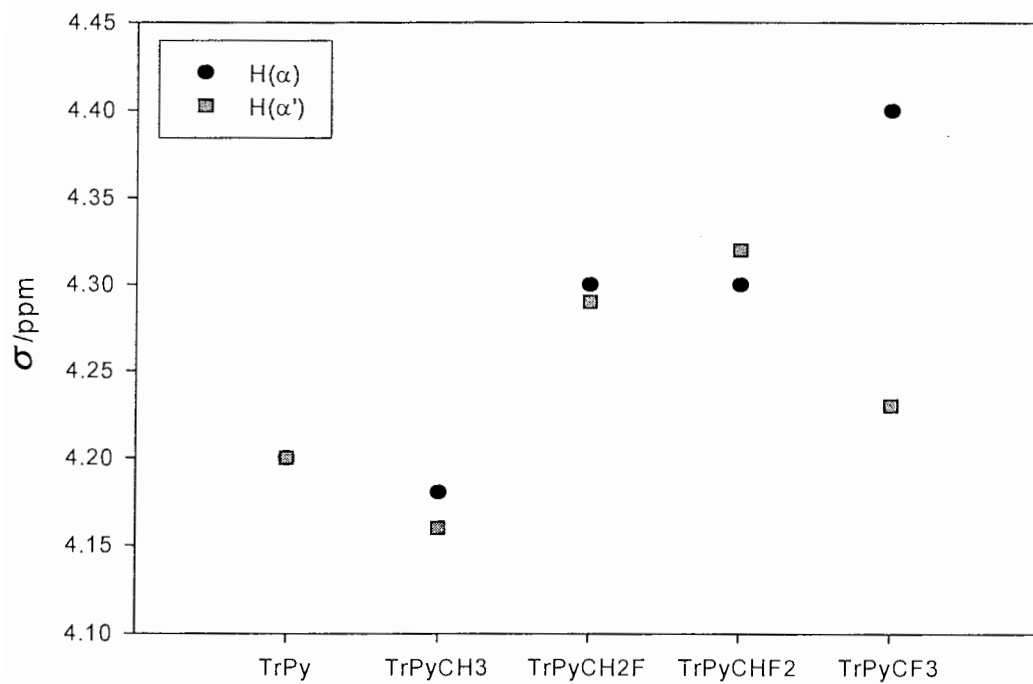
اما وجود استخلاف در مشتقات فلوروپیرول سبب می‌شود تا تعادل بین کربن‌های $\alpha - \alpha'$ و نیز کربن‌های $\beta - \beta'$ از بین رفته و کربن‌های نزدیک‌تر به استخلاف یعنی β و α از جابجایی شیمیایی بیشتری برخوردار شوند. اختلاف جابجایی شیمیایی مشاهده شده بین کربن α و α' اندک است که این تفاوت ناشی از اثر الکترون‌گاتیوی گروه استخلاف است. این نتایج نشان می‌دهند احتمال رشد زنجیر از موقعیت α زنجیر بیشتر است. این موضوع با نتایج حاصل از توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین این ترکیبات در بخش ۳-۳ مطابقت دارد. اما همانطور که می‌دانیم به دلیل ممانعت فضایی و تقارن هندسی گروه استخلاف در واحدهای تکراری پلیمر، رشد زنجیرهای الیگومر از موقعیت α' که دورتر از استخلاف است صورت می‌گیرد. آرایش فضایی منومرها در زنجیر پلیمری به نحوی است که گروه‌های استخلاف بیشترین فاصله را از هم داشته

باشند. همانطور که نتایج بخش ۳-۱ و ۳-۴ نشان دادند الیگومرها با آرایش فضایی سندیو تاکتیک (شکل ۳-۳) از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر هستند.

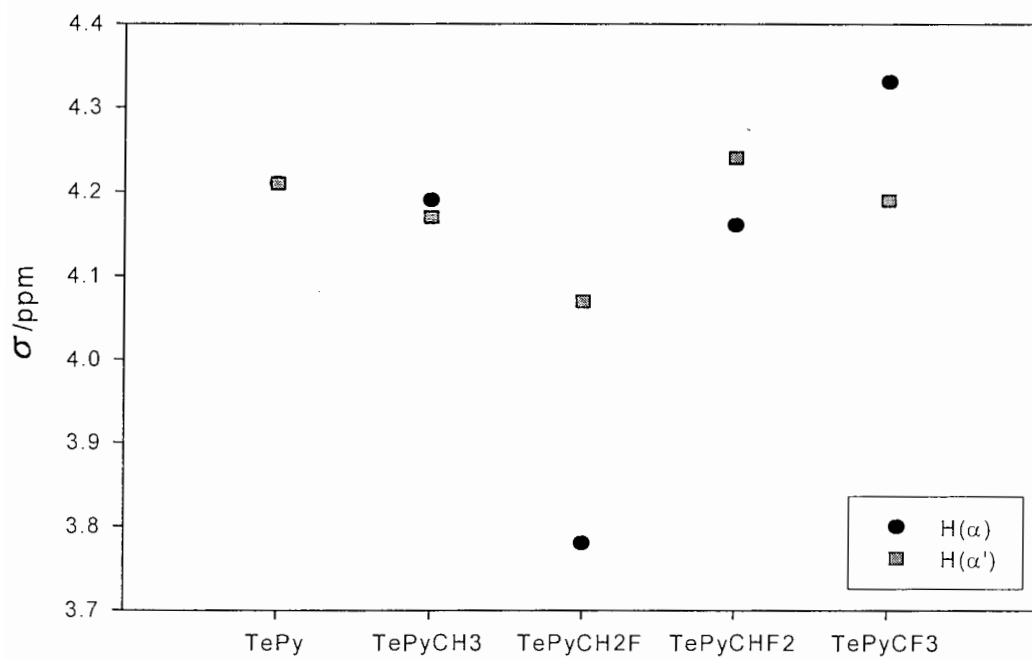
در شکل‌های ۳-۷، ۳-۸ و ۳-۹، رفتار جابجایی شیمیایی کربن α' به صورت منحنی از تغییرات کربن‌های α ، β و β' مجزا شده‌اند. در هر مجموعه از الیگومرها شامل دایمر، تریمر و تترامر، رفتار $\sigma(\alpha')$ مشابه است و نشان می‌دهد که الیگومرهای حاوی استخلاف الکترون‌گاتیو نظیر $PyCF_3$ به میدان‌های بالاتر متمایل می‌شود. البته اثر جریان حلقه و اثر استخلاف در این جابجایی همسو هستند زیرا در بخش ۳-۲ ملاحظه نمودیم که ضریب کینونی الیگومرهای شامل $PyCF_3$ بیشتر از الیگومرهای دیگر است. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که الیگومرهای $PyCF_3$ با سهولت بیشتری وارد واکنش شوند. همچنین تغییرات جابجایی هیدروژن‌های α و α' در دو سر ترکیبات دایمر، تریمر و تترامر به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۰، ۳-۱۱ و ۳-۱۲ بصورت دیاگرام نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۰): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' دایمرهای فلورومتیل پیرویل.



شکل (۳-۱۱): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' تریمرهای فلورومتیل پیروول.



شکل (۳-۱۲): جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' تترامرهای فلورومتیل پیروول.

همانطور که از اشکال فوق مشخص است جابجایی هیدروژن‌های α و α' در الیگومرهای متشکل از پیرول یکسان است و تنها یک پیک برای آنها دیده می‌شود. این موضوع دلالت بر معادل بودن هیدروژن‌های α و α' در زنجیرهای پلی‌پیرول است. نتایج ^1H-NMR نشان می‌دهند با طول شدن الیگومرها از دایمر به تترامر و بالاتر، جابجایی هیدروژن‌های α و α' به میدانهای بالاتر با پوشش کمتر متمایل می‌شود. این موضوع با پیش بینی توسعه سیستم الکترونیهای π - مزدوج در زنجیرهای طولی‌تر سازگار است. مقادیر $\sigma(H_{\alpha'})$ و $\sigma(H_{\alpha})$ در الیگومرهای متشکل از استخلاف $-CH_3$ در میدان پایین‌تری نسبت به مقادیر متناظر آن در الیگومرهای متشکل از واحد پیرول دیده می‌شود. که نشان دهنده خصلت الکترون دهندگی گروه متیل در حلقه منومر است. از طرفی با افزایش الکترونگاتیوی استخلاف در اثر افزایش اتم‌های فلور، مقادیر $\sigma(H_{\alpha'})$ و $\sigma(H_{\alpha})$ به میدانهای بالاتر نسبت به مقادیر متناظر آنها در الیگومرهای متشکل از پیرول جابجا می‌شوند.

همچنین همانطور که از شکل‌های ۳-۱۰، ۳-۱۱ و ۳-۱۲ مشخص است در تمام الیگومرهای متشکل از $PyCH_3$ ، هم هیدروژن α ، نزدیک به استخلاف، و هم هیدروژن α' ، دور از استخلاف، به میدانهای پایین‌تر جابجا می‌شوند زیرا تحت تاثیر خاصیت الکترون کشندگی گروه متیل قرار دارند.

فصل ۴ - نتیجه گیری

ما در این طرح پژوهشی خواص هندسی، خواص الکترونی و خواص طیفی الیگومرهای مشتقات فلورومتیل پیروول را مورد بررسی قرار دادیم. این مشتقات جدید از جانشینی استخلاف‌های فلورومتیل در موقعیت β - حلقه پیروول بدست می‌آیند. این پروژه بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی *ab initio* و تابع چگالی DFT استوار است که در اولین مرحله مجموعه پایه بهینه و بهترین سطح نظری انتخاب گردید. نتایج نشان می‌دهند که حجم محاسبات و زمان انجام آنها با افزایش طول زنجیر الیگومرها به طور غیر خطی افزایش می‌یابند به طوری که برای زنجیرهای چهارتایی و بالاتر، محاسبات طیف ارتعاشی بسیار پیچیده و از دقت کمتری برخوردار هستند. این موضوع به ویژه زمانی که تقارن ساختمانی مولکول‌های متشکل از واحدهای تکرار شونده $PyCH_2F$ و $PyCHF_2$ ، که انحراف از ساختمان مسطح نشان می‌دهند، اهمیت بیشتری دارد.

با توجه به اهمیت ساختمان هندسی بهینه مولکول‌ها در دقت نتایج محاسبات طیف سنجی، ابتدا ساختار هندسی کلیه الیگومرها به همراه رادیکال کاتیون آنها بوسیله سطح نظری B3LYP/6-31G** محاسبه گردید. همانطور که داده های محاسبات نشان دادند شکل هندسی و ساختار الیگومرها و رادیکال کاتیون آنها تحت تاثیر استخلاف روی حلقه منومر قرار دارد. به گونه ای که هر قدر تقارن و مسطح بودن واحدهای تکرار شونده پلیمر بیشتر باشد در نتیجه میزان مسطح بودن زنجیرهای پلیمری حاصل از آنها نیز افزایش می یابد. محاسبات ساختار هندسی این دسته از مولکول‌ها نشان می‌دهند که منومرهای نظیر پیروول، متیل پیروول و تری‌فلورومتیل پیروول به دلیل تقارن بیشتر، مولکول‌های مسطحی هستند زیرا زاویه دو وجهی در حلقه منومر و نیز زاویه دو وجهی استخلاف با حلقه هتروسیکل در این ترکیبات صفر است. بعد از مشخص شدن ابعاد بهینه این ترکیبات، محاسبه سایر خواص آنها از روی ساختار هندسی بهینه انجام گردید.

با توجه به نتایج به دست آمده پیش بینی می شود که رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا با الکترونگاتیوی استخلافها افزایش می یابد ولی ساختمان هندسی گروه استخلاف نیز بسیار مهم است. زیرا به دلیل کنار هم قرار گرفتن اتمهای فلور در یک استخلاف و افزایش نیروهای دافعه بین آنها، اثر ممانعت فضائی استخلاف مانع از افزایش طول زنجیرهای پلیمری شده و به دلیل کاهش طول سیستم مزدوج الکترونهای π ، هدایت الکتریکی آنها نیز کاهش خواهد یافت. همانطور که بیان گردید جهت گیری و آرایش قرار گرفتن منومرها در زنجیر پلیمری دو عامل مهمی هستند که در هدایت الکتریکی فیلم پلیمری بسیار موثرند. استخلافهای حجیم و نامتقارن حلقه های تکرار شونده زنجیر پلیمری مانع از رشد زنجیرهایی با ساختمان مسطح می شوند که در بسته بندی یا فشردگی لایه های پلیمری^۱ مشکلاتی بوجود می آورند. که در نتیجه هدایت الکتریکی پلیمرها را کاهش می دهند.

در بررسی های خواص الکترونی بر روی ساختار بهینه رادیکال کاتیونها و محاسبه توزیع بار الکتریکی خالص و چگالی اسپین روی هر اتم آنها، مشخص گردید که موقعیت کربن های α و α' از لحاظ توزیع بار الکتریکی و اسپین در الیگومرهای پیروول برابر هستند ولی با اتصال یک استخلاف فلورومتیل روی حلقه پیروول این برابری از بین می رود. اختلاف بین موقعیت های α و α' برای تمام کاتیون ها به تعداد اتم های فلور در استخلاف و تقارن آنها بستگی دارد. توزیع بار الکتریکی مثبت روی کربن α' در منومرها بیشتر از کربن α است. بنابر این با توجه به مکانیسم پلیمریزاسیون این ترکیبات، پیش بینی می شود که مرحله آغازی پلیمریزاسیون با احتمال بیشتری از موقعیت α' که دورتر از موقعیت استخلاف است شروع شود همچنین به دلیل آن که چگالی بار الکتریکی کربن α' در ترکیبات فلورومتیل بالاتر از پیروول است مرحله آغازی پلیمریزاسیون در این ترکیبات با سرعت بیشتری انجام می شود.

ولی در الیگومرها، چگالی بار الکتریکی مثبت روی کربن α بیشتر از کربن α' است. بنابر این انتظار می رود که در مرحله انتشار سینتیک پلیمریزاسیون، رشد زنجیر پلیمری از موقعیت α' با احتمال بیشتری نسبت به موقعیت α صورت گیرد. رقابت بین خاصیت الکترونگاتیوی استخلاف و ممانعت فضایی ناشی از آن به نحوی است که استرئوشیمی شکل فضایی غالب در تشکیل گونه های دایمر، تریمر، تترامر و الیگومرهای بالاتر، شکل فضایی سندیوتاکتیک می باشد.

^۱ Packing

از محاسبات طیف سنجی مغناطیسی مشخص گردید که جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های α و α' در الیگومرهای متشکل از پیروول یکسان است و تنها یک پیک برای آنها می‌توان مشاهده کرد. این موضوع دلالت بر معادل بودن هیدروژن‌های α و α' در زنجیرهای متشکل از منومر پیروول است. نتایج ^1H-NMR نشان می‌دهند با طول شدن الیگومرها از دایمر به تترامر و بالاتر، جابجایی هیدروژن‌های α و α' به میدان‌های بالاتر با پوشش کمتر متمایل می‌شوند. این موضوع با پیش بینی توسعه سیستم الکترون‌های π -مزدوج در زنجیرهای طولی‌تر سازگار است. مقادیر $\sigma(H_\alpha)$ و $\sigma(H_{\alpha'})$ در الیگومرهای متشکل از استخلاف $-CH_3$ در میدان پایین‌تری نسبت به مقادیر متناظر آن در الیگومرهای متشکل از واحد پیروول دیده می‌شود. که نشان دهنده خصلت الکترون دهنده‌گی گروه متیل در حلقه منومر است. از طرفی متناسب با افزایش الکترون‌گاتیوی استخلاف در اثر افزایش اتم‌های فلور، مقادیر $\sigma(H_\alpha)$ و $\sigma(H_{\alpha'})$ به میدان‌های بالاتر نسبت به مقادیر متناظر آنها در الیگومرهای متشکل از پیروول جابجا می‌شوند. همچنین مشخص گردید در تمام الیگومرهای متشکل از منومر $PyCH_3$ ، هم هیدروژن α (نزدیک به استخلاف) و هم هیدروژن α' (دور از استخلاف) به میدان‌های پایین‌تر جابجا می‌شوند زیرا تحت تاثیر خاصیت الکترون کشندگی گروه فلورومتیل قرار دارند.

نتایج طیف سنجی $^{13}C-NMR$ نشان می‌دهد عامل استخلاف در مشتقات فلوروپیروول سبب می‌شود تا تعادل الکترونی بین کربن‌های $\alpha - \alpha'$ و نیز کربن‌های $\beta - \beta'$ از بین رفته و کربن‌های نزدیک‌تر به استخلاف یعنی β و α از جابجایی شیمیایی بیشتری برخوردار شوند. اگر چه اختلاف جابجایی شیمیایی مشاهده شده بین کربن α و α' اندک است ولی این اختلاف نیز ناشی از اثر الکترون‌گاتیوی گروه استخلاف است. به طوری که جابجایی شیمیایی کربن α بیشتر از کربن α' است. این نتایج نشان می‌دهند احتمال رشد زنجیر از موقعیت α زنجیر بیشتر است. این موضوع نیز با نتایج حاصل از توزیع بار الکتریکی و چگالی اسپین الیگومرهای این ترکیبات مطابقت دارد. اما همانطور که می‌دانیم به دلیل تقارن هندسی گروه استخلاف و ممانعت فضایی ناشی از آن در واحدهای تکراری پلیمر، رشد زنجیرهای الیگومر از موقعیت α' که دورتر از استخلاف است صورت می‌گیرد. آرایش فضایی منومرها در زنجیر پلیمری به نحوی است که گروه‌های استخلاف بیشترین فاصله را از هم داشته باشند. همانطور که انتظار می‌رود الیگومرهایی با آرایش فضایی سندیو تاکتیک از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر هستند.

بررسی طیف ارتعاشی الیگومرهای فلورومتیل پیرول به لحاظ بزرگی مولکول‌ها و کاهش تقارن ساختمانی بسیار پیچیده است. در مطالعه خواص ارتعاشی این ترکیبات، بررسی ارتعاش کششی پیوند $C-H$ در دو سر زنجیر پلیمری در موقعیت‌های α و α' از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا واکنش پذیری مولکول‌ها از این دو ناحیه صورت می‌گیرد. بررسی فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات نشان می‌دهد که فرکانس $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهند. در الیگومرهای متشکل از منومر پیرول به دلیل تقارن هندسی مولکول‌ها، فرکانس‌های $C-H_{\alpha}$ و $C-H_{\alpha'}$ نزدیک به هم بوده و در یک ناحیه ظاهر می‌شوند. اما جابجایی اتم‌ها در این دو فرکانس برای مشتقات فلورومتیل پیرول نشان می‌دهد که پیوند $C-H_{\alpha}$ ، موقعیت نزدیکتر به استخلاف، آمادگی بیشتری نسبت به پیوند $C-H_{\alpha'}$ ، موقعیت دورتر به استخلاف، برای شرکت در فرایند پلیمریزاسیون دارد. این نتیجه با نتایج بررسی خواص ساختمانی و الکترونی این ترکیبات مطابقت دارد.

همچنین بررسی اولیه فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات فوق نشان می‌دهد که پایداری الیگومرهای متشکل از $PyCF_3$ بیشتر از الیگومرهای متشکل از منومر پیرول و متیل پیرول است. این پیش‌بینی با نتایج تجربی مطابقت دارد زیرا مشخص شده است که پلیمرهای حاوی اتم فلور مقاومت بیشتری در برابر تخریب نوری و مکانیکی دارند. مقایسه انرژی نقطه صفر ارتعاشی در این سری از ترکیبات نیز تایید می‌کند که الیگومرهای متشکل از منومر $PyCF_3$ دارای کمترین مقدار ZPE است از طرفی با بزرگ شدن اندازه منومر، جرم کاهش یافته آن نیز افزایش و در نتیجه انرژی نقطه صفر کاهش می‌یابد.

به طور کلی این تحقیق نشان می‌دهد که روش مکانیک کوانتومی تابع چگالی، $B3LYP/6-31G^{**}$ ، روش نظری مناسبی جهت محاسبه خواص طیف ارتعاشی و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای مشتقات هالومتیل پیرول است. به کمک محاسبات خواص طیفی این ترکیبات می‌توان نتایج مطالعات خواص ساختمانی و الکترونی آنها را ارزیابی و تایید نمود. همچنین مشخص گردید که استریوشیمی شکل فضایی غالب در تشکیل گونه‌های دایمر، تریمر، تترامر و الیگومرهای بالاتر از عناصر تشکیل دهنده آنها، شکل فضایی سندیوتاکتیک می‌باشد.

در پایان لازم به یادآوری است ما در این گزارش سعی نمودیم به دلیل حجم بالای محاسبات مکانیک کوانتومی و محدودیت در نمایش تمام داده‌های خروجی آن در خصوص بهینه کردن ساختار

هندسی، خواص الکترونی و خواص طیفی الیگومرهای فلورومتیل پیروول، فقط قسمتی از داده های اصلی و کلیدی مورد بحث قرار گیرند. بنابر این به همراه گزارش نهایی قسمتی از داده های خام خروجی برنامه گوسین به صورت یک لوح فشرده کامل ارائه می گردد. به همین منظور پیشنهاد می گردد خواص دیگری از این ترکیبات که امکان ارزیابی و استخراج آنها از محاسبات مکانیک کوانتومی انجام گرفته است مورد مطالعه و بررسی قرار گیرند.

٥- منابع

1. K. Hasegawa, T. One, T. Noguchi, *J. Phys. Chem.*, **104**, 4253 (2000).
2. S. Thomas et al, *Chem. Phys. Lett.*, **402**, 361 (2005).
3. Y. Ataly, D. Avci, A. Basoglu, I. Okur, *J. Mol. Struct.*, **713**, 61 (2005).
4. A. Roy, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *J. Mol. Struct.*, **613**, 61 (2002).
5. K. Arici, M. Yurdakul, S. Yurdaku, *Spectrochim. Acta*, **61**, 37 (2005).
6. E. Raczynska, K. Duszmal, M. Darowska, *Vibrational Spectroscopy*, **131**, 375 (2004).
7. R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Scientific American*, Feb, 1988.
8. D. Jr. MacInnes, M. A Druy et al., A. G. Mac Diarmid, *JCS Chem. Commun.* , **317**, 1981.
9. P. J. Nigrey, D. Jr. MacInnes et al., *J. Electrochem. Soc.* , **128**, 1651 (1981).
10. B. C. Tofield, R. M. Dell, *AERE Harwell Report*, 11261, (1987).
11. M. S. Wittingham, prog. *Solid State Chem.*, **17**, 41 (1978).
12. A. F. Diaz, J. Bargon, *Hand Book of Conducting Polymers*, Skotheim Ed., Vol. 1, Chap 1, 1986.
13. R. J. Reynolds, *CHEMTECH*, July 1988.
14. H. Shirakawa, Ikeda, *Polymer J.* , **2**, 231, 1971.
15. A. Pron, E. Faulques, *Polymer Communications*, Vol. **28**, Jan. 1987.
16. H. Musted, BASF *Aktiegesellschaft, Luwdwigshafen, UMSCHAU*, **11**, 688 (1985).
17. A. Montaner, M. Rolland et al., *Polymer* , Vol. **28**, Jan 1988.
18. N. C. Billingham, P. D. Calvert, *Polymer Degradation and Stability*, 19 (1987).
19. H. Munstedt, *Polymer* , Vol. **29**, Feb 1988.
20. K. G. Neoh, E. T. Kang, *Polymer Degradation and Stability*, **21**, 2(1987).
21. R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1454 (1983).
22. A. F. Shepard, B. F. Dannels, *J. Poly. Sci.* , **4**, 511 (1966).
23. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635, 1979.
24. J. Bargon, S. Mohamad, *IBM J. Res. Dev.* , **27**, 330 (1983).
25. A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* , **206**, 139 (1986).
26. G. Bidan, M. Guglielmi, *Synth. Met.* , **15**, 19 (1986).
27. E. M. Genies, G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.* , **149**, 101 (1983).
28. A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* , **206**, 147 (1986).
29. J. Roncali, *J. Chem. Rev.* , **92**, 711 (1992).
30. A. Nazzal, G. B. Stret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 83 (1984).
31. E. M. Genies, G. Bidan, *J. Electrochem. Soc.* , **149**, 101 (1934).
32. M. Salmon, A. F. Diaz et al. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 83 (1927).
33. S. Asavapirivanont, G. K. Chandler, *J. Electroanal. Chem.* , **177**, 229 (1984).
34. R. Colle, A. Curioni, *J. Phys. Chem.* , **103**, 8546 (2000).
35. C. A. Sprati, *Handbook of plastic materials and technology*, **1990**, p.93.
36. S. Kavesh, J.M. Schults, *Polym. Sci.; A*, **28**, 243 (1970).
37. N. E. Skeins, *Radiat. Phys. Chem.* , **15**, 47 (1980).