





دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

پیش بینی پتانسیل اکسایش مشتقات ۳-فنیل تیوفن با استفاده از

محاسبات مکانیک کوانتومی

نگارنده: فاطمه کردنژاد

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکو فرد

بهمن ۹۸

تقدیم اثر

نام بعضی نفرات رزق جانم شده است، جرأت می بخشد، روشم می دارد....

با احترام تقدیم به روح همیشه سبز پدرم که شانه‌های خسته‌اش تکیه‌گاه زندگیم بوده است.

او که چون باغبانی دلسوز زحمت مراقبت از من را برای رسیدن به این مرحله شگوفایی به جان خرید و عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی،
ایستادی را تجربه نمایم....

تقدیم بابوسه بردستان مادر مهربانم که تاج افتخاری است بر سرم.

ای سرافرازترین سروسایه کستر زندگی ام. در وصف تو، واژگان محدودند. ای خوب‌ترین، ای رؤف‌ترین سرچشمه مهربانی‌ها، ای آب و آینه و
آفتاب، نام بلندت جاودان و کتب وجودت به شیرازه امن و امان خداوندی استوار و تلاش بی‌سائبه‌ات در بارگاه الهی پذیرفته‌باد....

تقدیم به همسر عزیزم، اسطوره زندگیم، پناه خستگیم و امید بودم.

که میج و ارباب صبرش در تمامی لحظات رفیق راهم بود و پشتیبان و دلگرمی من در روزهای سخت بوده و هست. برق امید چشماش چراغ دلم را روشن
کرد، باشد تا اندکی جوگلوئی محبت‌های بی‌دینغ او باشم....

و

خواهران عزیزم و برادران مهربانم

که همیشه دوستان دارم و شادی توأم با سلامتی و موفقیتشان را از خداوند سبحان می‌خواهم....

مشمکر و قدردانی

به نام خدایی که هنرمندی اش بارز است و دیده از درکش عاجز، خدایی که زینت آدمی را علم قرار داد و اسباب رسیدنش را حلم، خدایی که زمین و زمان از اوست و ستایش خلقی برد که اوست، خدایی که اندیشه امان و امدار از کراتش باشد و قلم فرسایی امان از سر عنایتش. پس: سرود که نامش، همواره متصل به زبان باشد و یادش همیشه به نبرد دل روان و رواست که ترنم مداوم این زفرمه باشد که:

خدایا دلی ده حقیقت شناس زبانی سزاوار حمد و سپاس

نمال را «باران» بید، تا سیرایش کند از آب حیات و «آفتاب» بید تا تاباند نیرو را و محکم کند شاخه های تازه رویده را؛ بسی شایسته است از استاد راهنمای فرنیخته و فرزانه خویش، جناب آقای دکتر «حسین نیکوفرد» به خاطر راهنمایی های ارزنده و مفید و دقیق ایشان، تقدیر و تشکر نمایم. همچنین بر خود لازم می دانم از اساتید گروه شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود خانم دکتر زهره اکلاتر و خانم دکتر زینب موسوی تکیه و آقای دکتر محسن سرگلزایی که در مسیر علمی ام بسیار متأثر از ایشان بوده ام، کمال سپاس و قدردانی را داشته باشم.

و در پایان تقدیر و تشکر می کنم از خانواده عزیزم و دوستان خوبم به پاس خوبی هاشان....

تعهد نامه

اینجانب فاطمه کردنژاد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پیش‌بینی پتانسیل اکسایش مشتقات ۳-فنیل تیوفن با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «University of ShahroodTechnology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری، الکترونی، ترموشیمی و همچنین مقادیر پتانسیل اکسایش برای مولکول‌های ۳-فنیل تیوفن، ۳-(۴-متیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-اتیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیوفن، ۳-(۴-فلورو فنیل) تیوفن و ۳-(۴-کلرو فنیل) تیوفن به عنوان مونومرهای سازنده پلیمرهای رسانا با استفاده از روش مکانیک کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این هدف، از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-311G(d,p) همراه با مدل پیوستار قطبش‌پذیر در حلال استونیتریل استفاده گردید. نتایج محاسبات ساختاری نشان داد که افزودن استخلاف‌های CH_3 ، C_2H_5 ، OCH_3 و Cl و F در موقعیت پارای حلقه فنیل موجب تغییر طول پیوند و زوایای این مولکول‌ها می‌شود. هر چند طول پیوندها در موقعیت‌های α و α' حلقه‌ی تیوفن، به عنوان مراکز هسته‌زایی، به دلیل دور بودن از گروه‌های استخلافی تغییرات قابل ملاحظه‌ای ندارند ولی مقادیر زوایای پیچشی بین حلقه‌ی فنیل و حلقه‌ی تیوفن در حالت رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی کاهش یافته و به ۱۸۰ درجه نزدیک شده است که نشان می‌دهد در حالت اکسید شده، حلقه‌ی فنیل و حلقه‌ی تیوفن کاملاً هم‌سطح می‌باشند. مطالعه طول پیوندهای یگانه و دوگانه درون حلقه‌ی تیوفن نشان داد که مزدوج شدن الکترون‌های π در حلقه‌ی تیوفن در حالت رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی بیشتر است که موجب تسهیل فرآیند انتقال بار الکتریکی و افزایش خاصیت رسانائی پلیمرهای مبتنی بر این مونومرها می‌شود. بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان داد که شکاف انرژی بین HOMO و LUMO برای حالت‌های اکسید شده نسبت به حالت خنثی به مقدار زیاد کاهش یافته است به طوری که کاهش گپ انرژی هم برای گونه‌های با استخلاف‌های الکترون دهنده و هم الکترون کشنده نسبت به گونه بدون استخلاف مشاهده شد. در تمام گونه‌ها چگالی اسپین کربن در موقعیت α نسبت به موقعیت α' بیشتر است لذا پیش‌بینی می‌شود که احتمال هسته‌زایی و رشد زنجیر پلیمر از موقعیت α که در واقع نزدیک‌تر به استخلاف است بیشتر خواهد بود. نتایج نشان داد که گونه‌های دارای استخلاف الکترون دهنده نسبت به گونه‌های دارای استخلاف الکترون کشنده دارای مقادیر پتانسیل یونیزاسیون کمتر هستند. نتایج طیف UV/Vis شبیه‌سازی شده بیان‌گر این است که مقادیر λ_{max} در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی از افزایش بیشتری برخوردار است. مقادیر پتانسیل اکسایش پیش‌بینی شده برای مولکول‌های مورد نظر با مقادیر تجربی آن‌ها از توافق خوبی برخوردار است. در تمام موارد، افزودن گروه استخلافی موجب کاهش پتانسیل اکسایش می‌شود که با نتایج حاصل از خواص الکترونی آن‌ها تطابق دارد. علاوه بر این در تمام گونه‌ها، اثر استخلاف موجب افزایش مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل (با علامت منفی) ترکیبات مورد نظر نسبت به ترکیب بدون استخلاف شده است. بنابراین افزودن استخلاف تأثیر مثبتی بر پایداری این ترکیبات داشته است.

کلمات کلیدی: ۳-فنیل تیوفن، پلیمرهای رسانا، نظریه‌ی تابعی چگالی، مدل پیوستار قطبش‌پذیر، پتانسیل اکسایش

مقاله مستخرج از پایان نامه:

Density Functional Theory to Calculate Redox Potential of 3-Phenylthiophen Derivatives

(بیست و دومین کنفرانس شیمی فیزیک انجمن شیمی ایران، دانشگاه زنجان، زنجان، مرداد ۱۳۹۸)

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی نظری	۱
۱-۱- پلیمرهای رسانا	۲
۱-۲- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا	۴
۱-۳- برخی از معایب و مزایای پلیمرهای رسانا	۴
۱-۴- تیوفن و مشتقات آن	۶
۱-۵- مکانیزم پلیمر شدن مونومرهای ۳- فنیل تیوفن	۹
۱-۶- شیمی محاسباتی	۱۳
۱-۶-۱- روش‌های آغازین	۱۵
۱-۶-۲- نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)	۱۶
۱-۶-۳- مجموعه‌ی پایه	۱۸
۱-۷- مروری بر کارهای گذشته	۱۹
فصل دوم: روش محاسبات	۲۳
۱-۲- روش محاسبات	۲۴
۱-۱-۲- روش محاسبه‌ی آنتالپی استاندارد تشکیل در فاز گازی	۲۷
۲-۱-۲- روش محاسبه‌ی پتانسیل اکسایش	۲۸
۳-۱-۲- روش محاسبه‌ی توصیف‌گرهای الکترونی	۳۰
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	۳۳
۱-۳- بررسی خواص ساختاری مشتقات فنیل تیوفن	۳۴
۱-۱-۳- پارامترهای طول پیوند و زوایای پیوندی	۳۴
۲-۱-۳- پارامتر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه	۳۸

۳۹	۳-۲- بررسی خواص الکترونی
۳۹	۳-۲-۱- محاسبه‌ی چگالی اسپین
۴۰	۳-۲-۲- اوربیتال‌های پیشانی
۴۵	۳-۲-۳- انرژی یونیزاسیون
۴۸	۳-۲-۴- توصیف‌گرهای الکترونی
۵۰	۳-۳- بررسی نظری خواص طیف UV-Vis
۵۳	۳-۴- بررسی نظری خواص ترموشیمی
۵۳	۳-۴-۱- پتانسیل اکسایش استاندارد
۵۹	۳-۴-۲- آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی
۶۱	۳-۵- نتیجه‌گیری
۶۳	۳-۶- آینده‌نگری
۶۴	پیوست‌ها
۶۹	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن ۶
- شکل (۲-۱): به یاد ویکتور میر؛ برجسته‌ترین معلم، شیمیدان و یابنده‌ی شیمی تیوفن ۷
- شکل (۳-۱): مکانیزم الکتروپلیمریزاسیون ۳-فنیل تیوفن‌های استخلاف شده [۱۰] ۱۱
- شکل (۱-۲): نمایش مولکول‌های مورد مطالعه ۲۵
- شکل (۲-۲): چرخه ترمودینامیکی جهت به دست آوردن $\Delta G^{\circ}(\text{sol})$ واکنش در فاز محلول با استفاده از $\Delta G^{\circ}(\text{g})$ واکنش در فاز گاز ۲۹
- شکل (۱-۳): نمایش نام‌گذاری و شماره‌گذاری مولکول ۳-(۴-فنیل) تیوفن ۳۴
- شکل (۲-۳): دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی مونومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی (شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین) ۴۴
- شکل (۳-۳): دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی مونومرهای مورد مطالعه در حالت رادیکال کاتیونی ۴۵
- شکل (۴-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی انرژی یونیزاسیون بر حسب انرژی HOMO برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه ۴۷
- شکل (۵-۳): نمایش طیف UV-Vis شبه سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای فنیل تیوفن در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی ۵۲
- شکل (۶-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی یونیزاسیون برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه ۵۵
- شکل (۷-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب ثابت همت در موقعیت پارا [۴۷] برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه ۵۶
- شکل (۸-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه ۵۷
- شکل (۹-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب پتانسیل شیمیایی الکترونی برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه ۵۸

فهرست جدول‌ها

- جدول (۲-۱): نمادهای به کار رفته برای نشان دادن مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه ۲۴
- جدول (۲-۲): محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای مونومر ۳-فنیل تیوفن با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت ۲۶
- جدول (۳-۱): برخی از مقادیر طول پیوندها (بر حسب Å) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی ۳۵
- جدول (۳-۲): برخی از مقادیر زوایای دو وجهی (بر حسب درجه) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی ۳۵
- جدول (۳-۳): مقادیر زوایای مسطح (بر حسب درجه) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی ۳۷
- جدول (۳-۴): مقادیر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه (بر حسب آنگستروم) برای مونومرهای مورد مطالعه ۳۸
- جدول (۳-۵): مقادیر چگالی اسپین برای موقعیتهای α و α' در مولکول‌های مورد مطالعه ۳۹
- جدول (۳-۶): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO و Δ (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه ۴۱
- جدول (۳-۷): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه ۴۶
- جدول (۳-۸): مقادیر سختی، نرمی، شاخص الکترون دوستی و پتانسیل شیمیایی الکترونی محاسبه شده (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه ۴۹
- جدول (۳-۹): مقادیر λ_{\max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای مونومرهای مورد مطالعه ۵۱
- جدول (۳-۱۰): مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده همراه با مقادیر تجربی در دسترس [۱۰ و ۵۰] (بر حسب V) برای مونومرهای مورد مطالعه ۵۳

جدول (۳-۱۱): مقادیر نسبی آنتالپی استاندارد تشکیل مونومرهای مورد مطالعه در فاز گازی و در استونیتریل ۵۹

فصل اول: مبانی نظری

۱-۱- پلیمرهای رسانا

پلیمرها ترکیباتی هستند که از اتصال واحدهای کوچک تکرار شونده که مونومر^۱ نامیده می‌شوند، ساخته شده و دارای وزن مولکولی بسیار بالایی هستند. وقتی برای تشکیل مولکول پلیمر تنها یک نوع مونومر به کار رود آن را "هموپلیمر"^۲ و وقتی که زنجیرهای پلیمری مرکب از دو نوع واحد مونومری متفاوت باشند "کوپلیمر"^۳ و اگر سه نوع مونومر مختلف در زنجیر پلیمری وجود داشته باشد به آن "ترپلیمر"^۴ می‌گویند [۱]. پلیمرها انواع زیاد و کاربردهای فراوان دارند و بسیاری از جنبه‌های زندگی ما را پوشش داده‌اند. از این رو علم پلیمر به صورت یک علم جذاب درآمده و محققان فراوانی در مورد روش‌های تولید ساده‌تر، اقتصادی‌تر و همچنین تولید پلیمرهای جدید با خواص بهتر و کاربردهای به روزتر و بهینه‌تر در تلاش هستند [۲].

دسته‌ای از پلیمرها وجود دارند که پلیمرهای مزدوج نامیده می‌شوند. یک پلیمر مزدوج در زنجیر خود پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب دارد و در حقیقت از یک مونومر غیراشباع پدید آمده است [۲]. سال‌ها عایق بودن پلیمرها به عنوان یک اصل انکار ناپذیر پذیرفته شده بود. آنچه در اولین نگاه پلیمرها را از فلزات متمایز می‌کرد، همین مسئله‌ی نارسانایی آن‌ها بود. هیچ کس تصور نمی‌کرد، برخی از پلیمرها روزی به عنوان مواد رسانای جریان الکتریسیته به دنیا معرفی شوند [۳]. مقاومت زیاد پلیمرها در برابر عبور جریان الکتریسیته باعث ذخیره شدن الکتریسیته در آن‌ها می‌شود. این پدیده باعث ایجاد مشکلات بسیاری از قبیل ایجاد الکتریسیته ساکن در محصولات پلیمری نظیر تسمه، جعبه‌های حفاظ دستگاه‌های الکتریکی، کف‌پوش‌ها، البسه و غیره شده که در نتیجه باعث تولید جرقه الکتریکی و در بعضی موارد آتش سوزی می‌شود. در این گونه موارد رسانش الکتریسیته به محیط اطراف می‌تواند راه‌گشا باشد. یکی از روش‌های رسانا ساختن پلیمرها، امتزاج آن‌ها با مواد رسانای الکتریسیته نظیر کربن سیاه، پودر فلزات یا اکسید فلزات است. مهم‌ترین عامل اثرگذار بر رسانایی این ترکیبات،

¹Monomer

²Homopolymer

³Copolymer

⁴Terpolymer

مقدار ماده‌ی رسانای افزوده شده است. اما بررسی‌ها نشان داد، رسانایی قابل دستیابی از این روش محدود بوده و افزودن بیش از حد مواد رسانا، نه تنها باعث افزایش رسانایی نمی‌شود، بلکه افت خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت حاصل را به دنبال دارد. از این رو، برای رفع این‌گونه نقایص، ایده ایجاد رسانایی ذاتی در پلیمر به وجود آمد و توجه همگان به ساخت پلیمرهای ذاتاً رسانا معطوف شد [۴].

در سال ۱۹۷۷، مطالعه رسانایی پلیمرهای مزدوج با انتشار توضیحات مربوط به دوپه کردن پلی استیلن، توسط گروهی در دانشگاه پنسیلوانیا شروع شد. با اینکه کارهای ابتدایی پیش از جنگ جهانی دوم انجام شده و حتی در قرن نوزدهم گزارش‌هایی از سنتز الکتروشیمیایی ارائه شده بود، کمیسیون نوبل تصمیم گرفت تا جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ به کار گروهی هگر، مک دیارمید و شیراکاوا تعلق یابد. ویژگی که سبب شد تا پلیمرهای مزدوج خاصیت رسانایی داشته باشند، پیوندهای یگانه و دوگانه متوالی آن‌ها می‌باشد. مکان این پیوندها به طور دائم با یکدیگر عوض می‌شوند. در واقع، حد واسطی میان پیوندهای یاد شده به وجود می‌آید. به پلیمرهایی با این ساختار مولکولی، پلیمرهای مزدوج می‌گویند. این نوع ساختار سبب شد که یک ابر اوربیتالی π در طول زنجیر پلیمری به وجود آید که به آن سامانه π مزدوج می‌گویند. اگر در ساختارهای زنجیرهای پلیمر، الکترون-های π می‌توانستند آزادانه در تمام طول زنجیر حرکت کنند، یا به عبارتی تمام پیوندها طول یکسانی داشتند (کوتاه‌تر از پیوند ساده و بلندتر از پیوند دوگانه)، آنگاه پلیمر می‌توانست مانند یک فلز، رسانایی الکتریکی زیادی داشته باشد. اما، عملاً وضعیت الکترون‌های π و طول پیوندها به این شکل نیست. داشتن ساختار یک‌درمیان پیوند دوگانه برای یک پلیمر نیمه‌رسانا ضروری است. خاصیت رسانایی زیاد فلزها به دلیل نقش حرکت آزاد الکترون‌ها در بین ساختار است. برای اینکه پلیمرها رسانایی الکتریکی داشته باشند، نه تنها باید دارای حامل‌های بار باشند، بلکه باید دارای یک سامانه اوربیتالی (که اجازه حرکت حامل‌های بار را بدهد) نیز باشند. این ساختار مزدوج می‌تواند نیاز دوم به یک اوربیتال π پیوسته روی هم قرار گرفته را در طول زنجیر اصلی پلیمر برطرف

کند. به دلیل سادگی ساختار مولکولی مزدوج و خواص الکتریکی جذب‌کننده، پلی‌استیلن به عنوان یک نمونه اولیه برای رسانایی پلیمرهای دیگر مورد مطالعه گسترده قرار گرفت [۴].

۱-۲- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا می‌توانند توسط پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی مونومرها تهیه شوند. در فرآیند پلیمریزاسیون شیمیایی، مونومرها توسط عوامل اکسیدکننده یا کاتالیزورها به منظور تهیه پلیمرهای رسانا اکسید می‌شوند. عمده‌ترین مزیت سنتز شیمیایی، قیمت مناسب آن در تولید انبوه می‌باشد. از طرف دیگر، روش الکتروشیمیایی شامل تشکیل مستقیم پلیمر رسانا با کنترل بهتر ضخامت فیلم و مورفولوژی آن می‌باشد [۵]. در این روش بین دو الکترودی که در درون محلول مونومر و یک الکترولیت کمکی به عنوان ماده‌ی تقویت‌کننده قرار دارد، جریان الکتریکی عبور کرده و سپس آغازگرهای پلیمریزاسیون (آنیون، کاتیون و رادیکال) توسط اکسایش یا کاهش بر روی سطح الکترود تشکیل می‌شود و از آن پس مراحل رشد پلیمریزاسیون می‌تواند در محلول یا در سطح الکترود ادامه یابد [۶]. روش الکتروپلیمریزاسیون برای تهیه پلیمرهای رسانا نیز به کار گرفته می‌شود و امروزه بسیاری از مونومرها با این روش پلیمریزه شده و بنابراین منجر به سنتز پلیمرهای رسانا با خواص گوناگون گردیده است.

۱-۳- برخی از معایب و مزایای پلیمرهای رسانا

اگرچه رسانایی پلیمرهای مزدوج در حد فلزاتی چون نقره، مس و حتی آهن نیست اما تلفیقی از خواص فلزی (رسانایی) و پلیمری، این مواد را هم از فلزات و هم از پلیمرها متمایز کرده است. پلیمرهای مزدوج در کنار مجموعه‌ای از خواص الکتریکی، خصوصیات پلیمری نظیر انعطاف‌پذیری، چگالی کم، بهبودپذیری آسان ساختار، خواص نوری و دیگر ویژگی‌های جالب توجه را نیز دارا هستند [۷]. اما پلیمرهای رسانا معایب و محدودیت‌هایی

نیز دارند. حلالیت و فرآیندپذیری کم، رسانایی پایین آن‌ها نسبت به فلزات، عدم پایداری، محدودیت ذوب‌شدن، استحکام پایین، تجزیه با آب‌وهوا و نامحلول بودن در حلال‌های معمولی از نقایص مهم این مواد هستند. امروزه تحقیقات زیادی توسط پژوهشگران در زمینه‌ی افزایش رسانایی، افزایش پایداری ترمودینامیکی، بهینه کردن خواص و کاربردهای پلیمرهای رسانا صورت گرفته است. استفاده از مونومرهای آروماتیک هتروسیکل مثل مونومرهای پیرول^۱، تیوفن^۲ و آنیلین^۳ در پلیمرها یکی از این راهکارهاست که پایداری پلیمرهای رسانا را در برابر عوامل محیطی افزایش می‌دهد و همچنین به دلیل رزونانسی که هترواتم در سیستم مزدوج ایجاد می‌کند، جابه‌جایی الکترون و رسانایی را افزایش می‌دهد. با افزودن استخلاف‌های مناسب به هتروسیکل‌ها می‌توان خواص جدیدی به پلیمرها اضافه کرد. به عنوان مثال استخلاف گروه‌های آلکیل به هتروسیکل‌هایی مثل پیرول و تیوفن حلالیت آن‌ها را افزایش می‌دهد. اتصال استخلاف به حلقه می‌تواند وضعیت مولکول را از نظر قطبش‌پذیری، بار الکتریکی، انرژی پایداری و... تغییر دهد و حتی الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بودن و قوت و ضعف این خاصیت در استخلاف، و همچنین موقعیت اتصال استخلاف به مونومر بر رسانایی نیز تأثیر می‌گذارد [۸].

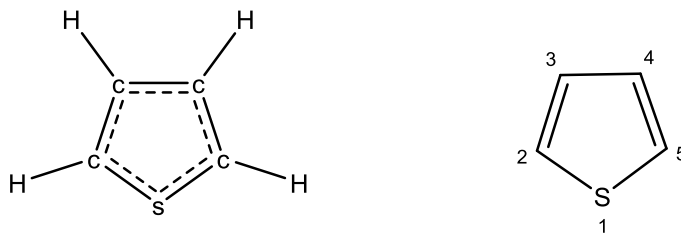
تیوفن به لحاظ شیمیایی یک ترکیب پایدار و قابل دسترس است. ترکیبات حاوی تیوفن، استفاده‌ی گسترده‌ای در پلیمرهای هادی دارند [۹]. در میان پلیمرهای هادی، پلیمرهای تشکیل شده از مونومرهای ۳- فنیل تیوفن به دلیل پایداری شیمیایی و محیطی، هدایت الکتریکی مناسب در حالت دوپه شده و تهیه‌ی آسان و کم‌هزینه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً محققین برای افزایش پایداری، حلالیت بیشتر و رسانایی بالاتر این ترکیبات از مونومرهای استخلاف شده مختلف استفاده می‌کنند [۱۰]. از این روی در بخش ذیل مونومر تیوفن و مشتقات آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

¹Pyrrole
²Thiophene
³Aniline

۱-۴- تیوفن^۱ و مشتقات آن

تیوفن متعلق به یک طبقه از ترکیبات هتروسیکل^۲ حاوی یک حلقه‌ی پنج عضوی است که از یک گوگرد به عنوان هترواتم تشکیل شده است و دارای فرمول C_4H_4S است. تیوفن از واژه‌ی یونانی *theion* برای گوگرد و *phaino* که به معنی درخشان است، گرفته شده است که مشتقات آن در نفت یا زغال سنگ یافت می‌شوند و از تقطیر قطران زغال سنگ حاصل می‌شود [۱۱]. تیوفن یک ماده‌ی سمی، اشتعال پذیر و مایعی بی‌رنگ یا زرد بسیار کم‌رنگ با بویی شبیه بوی کهنگی، کپک زدگی و پوسیدگی است که در آب انحلال ناپذیر است (در بیشتر حلال‌های آلی شامل الکل و اتر انحلال پذیر است) [۹ و ۱۲]. اولین بار ویکتور میر^۳ در سال ۱۸۸۲ وجود آن را به صورت ناخالصی در بنزن^۴ حاصل از قطران زغال سنگ کشف کرد و برای نشان دادن تشابه ظاهری آن به بنزن به آن نام تیوفن داد [۱۳].

تیوفن یک ترکیب حلقوی آروماتیک با یک حلقه‌ی پنج‌ضلعی مسطح است که زاویه پیوند در CSC برابر 93° و در CCS برابر 109° و در CCC برابر 114° است. طول پیوند C-S، 1.7\AA و طول پیوند C-C متصل به گوگرد 1.34\AA و 1.41\AA دیگر C-C است.



شکل (۱-۱): تیوفن و شماره‌گذاری قراردادی اسکلت فرمولی آن

¹Thiophene

² Heterocyclic Compounds

³ Victor Meyer

⁴ Benzene

حضور جفت الکترون ناپیوندی بر روی اتم گوگرد که در سیستم الکترونی π شرکت می‌کند، نشان‌دهنده‌ی خصلت آروماتیسیته‌ی تیوفن است. اتم گوگرد واکنش ناپذیر است، اما کربن‌های مجاور مستعد حمله‌ی الکتروفیلی‌اند. هالوژن‌ها (X) به سرعت با تیوفن ترکیب می‌شوند و C_4X_4S را می‌دهند [۱۲و۹]. تیوفن به صورت طبیعی در بعضی فرآورده‌های گیاهی، تخم‌مرغ و مخمر وجود دارد اما به عنوان جزئی از فرآورده‌های دارویی، مصنوعی و مواد رنگی اهمیت بیشتری دارد [۱۴]. تیوفن به عنوان ساده‌ترین نماینده‌ی یک ساختار آروماتیکی حاوی گوگرد شناخته شده و مشتقات آن با معرف‌هایی همچون معرف‌های اکسنده، نوکلئوفیلی و الکتروفیلی وارد واکنش می‌شوند [۹]. هم‌اکنون روش‌های صنعتی و تجاری مناسبی برای تولید تیوفن از مواد اولیه‌ی آلیفاتیک وجود دارد [۱۴].



شکل (۱-۲): به یاد ویکتور میر؛ برجسته‌ترین معلم، شیمیدان و یابنده‌ی شیمی تیوفن

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در مونومر تیوفن، چگالی اسپین در موقعیت α بیش از موقعیت β است و پلیمر شدن به همین دلیل از ناحیه‌ی α اتفاق می‌افتد اما با افزایش طول زنجیر، چگالی اسپین در موقعیت‌های α و β تغییر می‌کند و این احتمال وجود دارد که پلیمر شدن از موقعیت β رخ دهد که در این صورت راستای^۲ زنجیر از دست می‌رود و رسانایی کاهش می‌یابد. اضافه شدن استخلاف به مونومر تیوفن در موقعیت β مانع بروز این مشکل می‌-

^۱ Electrophile

^۲ Alignment

شود. مونومرهای مبتنی بر تیوفن‌های استخلاف شده به عنوان یکی از اجزای مهم خانواده پلیمر مزدوج شناخته شدند زیرا پلیمرهای حاصل از این مونومرها دارای پایداری و قابلیت فرآوری بوده و تحرک حامل بار بسیار بالایی دارند. پلیمرهای این دسته از مونومرها پس از دوپه شدن از خاصیت رسانایی بالایی برخوردار هستند [۱۰]. ساتو^۱ و همکاران دریافتند که پلی-۳-فنیل تیوفن بسیار قابل دوپه شدن از نوع p بوده و در نتیجه استفاده از آن را در دیودهایی شامل نیمه‌رساناهای n و p پیشنهاد کردند [۱۵].

آنودا^۲ و همکاران ویژگی‌های ناشی از n-دوپه کردن فیلم‌های حاصل از مونومر ۳-فنیل تیوفن را مطالعه کردند و درجه بالایی از برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی را کشف کردند [۱۶]. ساتو و همکاران بعدها نشان دادند که پتانسیل اکسیداسیون ۳-فنیل تیوفن زمانی که یک گروه استخلافی الکترون گیرنده در حلقه‌ی فنیل قرار می‌گیرد افزایش می‌یابد و گروه‌های الکترون دهنده، ترکیب آنیون شده‌ی پایداری را تولید می‌کنند، لذا پتانسیل اکسیداسیون نیز کاهش می‌یابد [۱۷ و ۱۸]. آندرسون^۳ و همکاران گزارش کرده‌اند که مونومر ۳-(۴-اکتیل فنیل) تیوفن می‌تواند با استفاده از فرو تری کلرید ($FeCl_3$) به عنوان اکسیدانت به منظور تهیه‌ی پلیمرهای مبتنی بر این مونومر اکسید شود [۱۹]. آندو^۴ و همکاران چگالی‌های اسپین الکترون تنها را در C-۲ و C-۵ از رادیکال کاتیون‌های تیوفن و یازده تیوفن استخلاف شده از موقعیت پارا به همراه پتانسیل یونی‌زاسیون آن‌ها را محاسبه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که استخلاف‌های آلکیل مانند گروه‌های متیل، n-هگزیل و (S-۲-متیل) بوتیل باعث اختلاف کم در چگالی اسپین بین C-۲ و C-۵ می‌شود، این بدان معنی است که هر دو کربن واکنش‌پذیری مشابهی برای واکنش‌های مزدوج دارند، در حالی که نوع دیگری از گروه‌های الکترون دهنده مانند فنیل، متوکسی، متیل سولفانیل، فنوکسی، ۴-متوکسی فنیل و ۴-آلکیل فنیل، باعث توزیع نامتقارن قابل توجهی در

¹Sato

² Onoda

³ Andersson

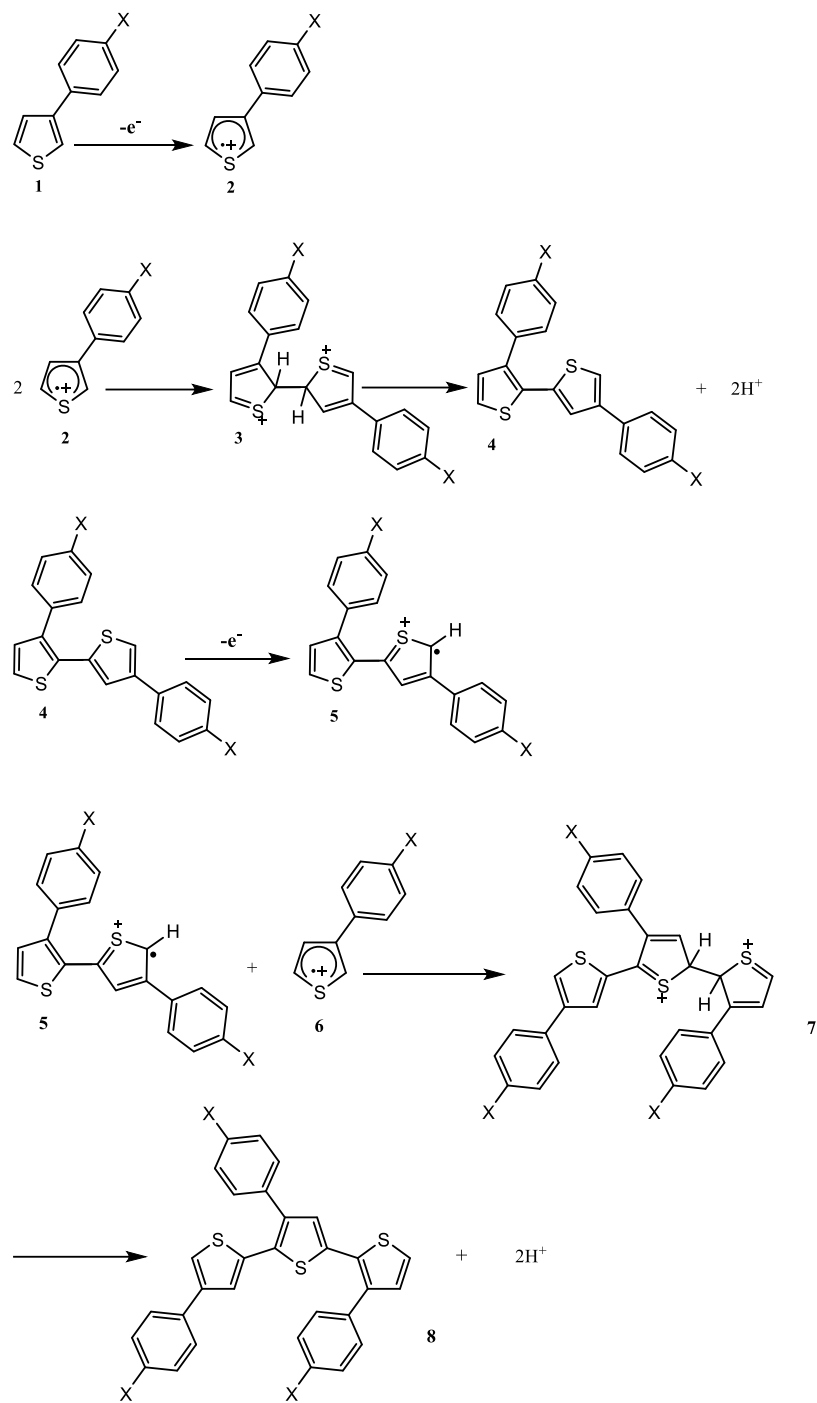
⁴ Ando

چگالی اسپین می‌شود، که قدرت واکنش‌پذیری بالایی را برای این رادیکال کاتیون‌ها فراهم می‌کند [۲۰]. امروزه تیوفن‌های استخلاف شده و پلیمرهای حاصله از آن‌ها به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۱-۵- مکانیزم پلیمر شدن مونومرهای ۳- فنیل تیوفن

چنانچه قبلاً بیان شد فرآیند پلیمر شدن مونومرها را می‌توان توسط هر یک از روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی تهیه کرد و سپس عمل تقویت را روی آن‌ها انجام داد. همانطور که می‌دانیم روش الکتروشیمیایی بر سایر روش‌ها برتری دارد. یکی از دلایل آن عمل هم‌زمان سنتز و تقویت است. شکل (۱-۴) مکانیزم پیشنهادی الکتروپلیمریزاسیون مونومرهای ۳- فنیل تیوفن را در حالت مشابه با واکنش‌های مزدوج از قبل شناخته شده‌ی سایر ترکیبات آروماتیک مربوطه نشان می‌دهد. اولین مرحله‌ی الکتروشیمیایی، اکسید شدن مونومر (۱) به رادیکال کاتیون خود است (۲). این رادیکال کاتیون به سه شکل رزونانسی وجود دارد که محاسبات انجام شده روی این شکل‌ها نشان داده است که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت α نسبت به اتم گوگرد بیشتر از سایر موقعیت‌هاست. مرحله‌ی دوم شامل مزدوج سازی (اتصال) دو رادیکال (۲) از موقعیت α و تولید یک دی-هیدرودی‌مر دوکاتیونی است (۳) که با از دست دادن دو پروتون منجر به تشکیل یک دی‌مر می‌شود (۴). با توجه به مقدار پتانسیل اعمالی دیمر (۴) که راحت‌تر از مونومر اکسید می‌شود لذا این گونه به رادیکال کاتیون خود تبدیل می‌شود (۵). محاسبات نشان داده است که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت α نسبت به اتم گوگرد بیش از سایر موقعیت‌هاست بنابراین با یک رادیکال مونومر (۶) از موقعیت α تحت مزدوج شدگی (اتصال) قرار می‌گیرد و دی‌هیدروتتری‌مر دوکاتیونی (۷) را به وجود می‌آورد، که پس از حذف دو پروتون به تری‌مر خنثی (۸) تبدیل می‌شود. الکتروپلیمریزاسیون سپس از طریق مراحل الکتروشیمیایی و شیمیایی متوالی طبق طرح کلی $E(EC)_n$ پیش می‌رود، تا اینکه الیگومر در محیط الکترولیت غیر قابل حل شده و در سطح الکتروود رسوب کند. احتمال مرحله‌ی اول می‌تواند بر اساس پتانسیل یونیزاسیون مولکول تخمین زده شود در حالی که احتمال

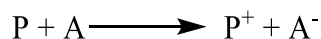
مرحله‌ی دوم باید ارتباط نزدیکی با چگالی اسپین الکترون جفت نشده و اثرات استریکی بین دو کاتیون داشته باشد. اثر استریک (فضایی) نقش مهمی در واکنشهای مزدوج سازی (جفت شدگی) ۳- فنیل تیوفن‌ها بازی می‌کند. از آنجا که رادیکال کاتیون‌ها ساختار هم‌صفحه‌ای دارند، فاصله بین هیدروژن در C-2 و نزدیکترین هیدروژن در گروه فنیل فقط 2.1 \AA است. به دلیل اثر مهم استریک بین حلقه‌های تیوفن و حلقه‌های فنیل بایستی از ایجاد اتصال سر به سر (HH) جلوگیری شود. بنابراین جفت شدگی اولیه غالباً اتصال HT را ایجاد می‌کند که منجر به تشکیل مقدار بالای دیمر سر به سر (HT) می‌شود. این مشاهدات هم‌خوانی خوبی با نتایج آزمایشگاهی پلی (۳-۴-دودسیل فنیل) تیوفن و پلی (۳-۴-بوتیل فنیل) تیوفن دارد [۱۰].



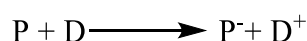
شکل (۳-۱): مکانیزم الکتروپلیمریزاسیون ۳-فنیل تیوفن‌های استخلاف شده [۱۰]

اصطلاح "دوپه کردن"^۱ از لغت‌نامه اجسام نیم‌رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهای با سیستم پای مزدوج شوند. دوپه شدن به عنوان یک واکنش اکسایش-کاهش در حالت جامد، موجب افزایش رسانایی الکتریکی پلیمر می‌شود. با استفاده از عمل دوپه کردن می‌توان خواص نوری و الکترونی پلیمرهای هادی را از حد یک عایق تا یک فلز تغییر داد [۲۱]. اکسایش پلیمر را دوپه شدن نوع p و کاهش آن را دوپه شدن نوع n گویند. عمل دوپه شدن می‌تواند به روش شیمیایی در اثر تماس پلیمر با یک منبع گاز یا مایع و یا به روش الکتروشیمیایی در الکترولیت مایع یا الکترولیت جامد انجام گیرد. بنابراین عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده یک ناخالصی در پلیمر است و می‌تواند به عنوان یک واکنش اکسایش-کاهش در حالت جامد مورد توجه قرار گیرد. در کل هرگاه انتقال بار از پلیمر به یک گیرنده الکترون (A) صورت گیرد، پلیمر به صورت یک پلی کاتیون در حضور گونه‌های (A) عمل خواهد کرد و هرگاه یک دهنده الکترون (D) به کار رود، آن‌گاه پلیمر به صورت یک پلی آنیون در حضور گونه‌های (D) عمل می‌کند [۲۱ و ۲۲].

دوپه کردن پلیمر خنثی (P) با یک الکترون پذیرنده (A) همراه با اکسایش زنجیر است:



در صورتی که دوپه کردن با یک الکترون دهنده (D)، پلیمر خنثی را مطابق واکنش زیر کاهش می‌دهد:



عمومی‌ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپانت است. دوپه کننده یا دوپانت‌های بسیاری پیشنهاد شده‌اند، ولی تنها دوپه کننده‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که همواره با ایجاد پایداری شیمیایی خوب، رسانندگی الکتریکی را نیز بالا ببرند. این ویژگی تعداد دوپه کننده‌های مفید را به انواع I₂، NH₄S₂O₈، FeCl₃ برای الکترون پذیرنده‌ها و Na، Li و K برای الکترون دهنده‌ها تقسیم می‌کند.

¹Doping

۱-۶- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی زیر مجموعه‌ای از علم شیمی است که در آن با بهره‌مندی از علوم کامپیوتری، روش‌های ریاضی با قواعد بنیادی فیزیک برای مطالعه‌ی روابط شیمیایی با هم آمیخته شده‌اند. در شیمی محاسباتی از رایانه‌ها برای پیش‌بینی ساختار مولکولی، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. به بیان بهتر شیمی محاسباتی به عنوان یک آزمایشگاه مجازی^۱ عمل کرده و می‌تواند با شیمی آزمایشگاهی در یافتن موضوعات جدید در علم شیمی رقابت نماید [۲۳].

در حالیکه قوانین پایه‌ی شیمی آزمایشی طی چند دهه‌ی گذشته بدون تغییر مانده‌اند، دستیابی به توان محاسباتی بالاتر، به معنای آن است که امروزه، یک محقق علم شیمی می‌تواند مولکول‌های بزرگ‌تر و پیچیده‌تری را بررسی و مدل‌سازی کند. به این ترتیب که پس از شناختن مولکول مورد علاقه، تلاش می‌کند تا با استفاده از محاسبه‌ی آرایش با انرژی کمینه، محتمل‌ترین ساختار را از میان تمام ساختارهای ممکن مولکول به دست آورد و سپس با یافتن پایدارترین ساختار، خواص مولکول را محاسبه می‌کند. سیمای شیمی محاسباتی شامل مدل‌سازی مولکولی، روش‌های محاسباتی و طراحی مولکول به کمک کامپیوتر و همچنین داده‌های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می‌باشد [۲۳]. روش‌های محاسباتی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف) روش‌هایی که در آن‌ها محاسبات موردنظر با استفاده از قوانین فیزیک کلاسیک صورت گرفته و به روش‌های مکانیک مولکولی^۲ معروف هستند.

ب) روش‌هایی که در آن‌ها محاسبات بر اساس مکانیک کوانتومی^۳ صورت گرفته و به روش‌های ساختار الکترونی^۴ معروف هستند.

¹Virtual Laboratory

²Molecular Mechanics

³Quantum Mechanics

⁴Electronic Structure

هر دو گروه از این روش‌ها از نظر اصولی محاسبات یکسانی نظیر محاسبات انرژی برای یک ساختار مولکولی خاص (آرایش فضایی اتم‌ها، هسته‌ها و الکترون‌ها)، بهینه‌سازی شکل مولکول‌ها و محاسبه فرکانس‌های ارتعاش مولکول‌ها انجام می‌دهند.

در روش‌های ساختار الکترونی، مستقیماً از قوانین مکانیک کوانتومی استفاده می‌کنند و اساس آن‌ها بر معرفی هامیلتونی الکترونی برای مولکول‌ها و حل معادله‌ی شرودینگر با استفاده از تقریب‌های گوناگون ریاضی است [۲۳]. در واقع مکانیک کوانتومی شاخه‌ای بنیادی از فیزیک نظری است که با پدیده‌های فیزیکی در مقیاس میکروسکوپی سر و کار دارد. در این مقیاس، گنش‌های فیزیکی در حد و اندازه‌های ثابت پلانک هستند. بنیادی-ترین تفاوت مکانیک کوانتومی با مکانیک کلاسیک در قلمرو نظریه‌های کوانتومی است که به رفتار ذرات در اندازه‌های اتمی و زیراتمی می‌پردازد [۲۴]. در این روش، حالت یک سیستم به وسیله‌ی تابعی از مختصات و زمان توصیف می‌شود. این تابع، که تابع حالت یا تابع موج نامیده می‌شود و با علامت Ψ نشان داده می‌شود، تمام اطلاعاتی را که می‌توان درباره سیستم تعیین کرد را در بر می‌گیرد. به علاوه فرض می‌شود که Ψ تک مقداره، پیوسته و به طور مربعی انتگرال‌پذیر باشد [۲۵]. برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، به معادله‌ای نیاز داریم که چگونگی تغییر تابع موج با زمان را ارائه دهد. مفهوم تابع موج و معادله‌ای که تغییرات آن را با زمان نشان می‌دهد در سال ۱۹۲۶ توسط شرودینگر^۱ فیزیکدان اتریشی بیان شد. فرم کلی معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به صورت $\hat{H}\Psi=E\Psi$ است که در این معادله \hat{H} عملگر هامیلتونی^۲ و E انرژی است. به زبان ریاضی معادله‌ای به این شکل یک ویژه معادله^۳ نامیده می‌شود، که در آن Ψ ویژه تابع^۴ و E ویژه مقدار^۵ است [۲۶]. معادله‌ی شرودینگر برای اتم تک الکترونی به طور دقیق قابل حل است. به هر حال، این معادله برای اتم‌های چند الکترونی و مولکول‌ها، به علت وجود جمله‌های دافعه‌ی بین

¹ Schrödinger

² Hamiltonian Operator

³ Eigenequation

⁴ Eigenfunction

⁵ Eigenvalue

الکترونی در هامیلتونی، که در هیچ یک از دستگاه‌های مختصاتی جدایی‌پذیر نیست به طور دقیق قابل حل نیست. بنابراین باید از روش‌های تقریبی برای حل این معادله استفاده نمود. یکی از تقریب‌هایی که برای سادگی محاسبات و امکان حل معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های بزرگ به کار گرفته می‌شود، تقریب بورن-اپنهایمر^۱ است. در این تقریب از حرکت هسته‌ها، به دلیل جرم بیشتر نسبت به الکترون‌ها، صرف نظر می‌شود در نتیجه الکترون‌ها در یک پتانسیل ناشی از هسته‌های ثابت حرکت می‌کنند. روش‌های تقریبی برای حل مسائل مربوط به سیستم‌های ریز و به دست آوردن تابع موج و انرژی این سیستم‌ها، شامل روش‌های نیمه تجربی^۲، آغازین^۳ و روش‌های تابعی چگالی^۴ است. روش‌های آغازین و نظریه‌ی تابعی چگالی به اختصار در بخش‌های بعدی و روش نیمه تجربی در رفرنس [۲۷] توضیح داده شده است. در این روش‌های تقریبی از یک‌سری مجموعه پایه به عنوان تابع اولیه استفاده می‌شود [۲۶].

۱-۶-۱- روش‌های آغازین

در این روش، خواص سیستم‌ها با استفاده از حل معادله‌ی شرودینگر الکترونی و بدون به‌کارگیری پارامترهای تجربی و یا نیمه تجربی در حل معادلات، محاسبه و بررسی می‌شوند. در محاسبات آغازین، هامیلتونی واقعی مولکول به کار گرفته می‌شود. این روش‌ها در مقایسه با روش‌های دیگر از تقریب‌های کمتری استفاده می‌کند. از آنجا که حل معادله‌ی شرودینگر مولکولی فوق‌العاده دشوار است و تقریباً هر کوششی برای حل دقیق آن بی‌نتیجه می‌ماند (به جز اتم هیدروژن و اتم‌های هیدروژن مانند) می‌بایست تقریب‌هایی را وارد محاسبات کنیم. هرچه سطح تقریب به کار رفته در محاسبات آغازین بالاتر باشد، نتیجه آن بهتر است. صرف‌نظر از سطح محاسبه، یک محاسبه آغازین تنها بر مبنای نظریه کوانتوم مکانیک انجام می‌گیرد و محاسبات آن نسبتاً کند هستند. روش‌های

¹ Born-Oppenheimer

² Semiempirical

³ Ab initio

⁴ Slater Type Orbital

آغازین متداول عبارتند از روش میدان خودسازگار هارتری-فاک^۱ (HF) که از تقریب وردشی استفاده می‌شود و نظریه‌ی اختلال مولر-پلست^۲ (MP_n) که از تقریب اختلال برای پیدا کردن تابع موج و انرژی سود می‌جویند [۲۸ و ۲۹].

۱-۶-۲- نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

از آنجائیکه روش‌های آغازین دارای محدودیت‌هایی از قبیل: دشواری محاسبات و یا عدم نتایج صحیح برای مولکول‌هایی با تعداد اتم زیاد، و یا استفاده از مجموعه پایه‌های بزرگ است. همچنین در نظر نگرفتن اثرات همبستگی الکترونی که تأثیر قابل توجهی بر نتایج حاصل دارد و روشن است که همبستگی الکترونی قابل چشم پوشی نیست. لذا نظریه‌ی جدیدی در شیمی کوانتومی برای محاسبات نظری ساختار الکترونی و ویژگی‌های الکترونی اتم پدید آمده است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) برخلاف نظریه‌های قبلی با چگالی احتمال الکترون آغاز شد. یک دلیل برای گسترش نظریه‌ی تابعی چگالی، نیاز به محاسبات کمتر و از طرفی لحاظ کردن همبستگی الکترونی است. همچنین این روش برای مولکول‌های با اتم‌های بسیار زیاد توافق بسیار بالاتری با تجربه دارد. ایده‌ی اصلی نظریه‌ی تابعی چگالی این است که انرژی یک سیستم الکترونی می‌تواند در جمله‌هایی بر اساس چگالی احتمال الکترونی نوشته شود [۲۵]. نظریه‌ی تابعی چگالی پیش از این اساس تعدادی از مدل‌های تقریبی مفید مثل روش توماس-فرمی^۳ و هارتری-فاک اسلیتر^۴ بوده است. نظریه‌ی تابعی چگالی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن^۵ استوار است که نشان می‌دهد تمام خواص حالت پایه‌ی یک دستگاه n الکترونی را می‌توان از روی چگالی حالت پایه‌ی آن به دست آورد [۳۰]. یکی از مزایای مهم تابع چگالی احتمال این است که فقط تابعی از سه مختصه‌ی فضایی است زیرا الکترون‌ها را به

^۱Hartree-Fock Method

^۲ Moller-Plesset Theory

^۳Thomas-Fermi

^۴Slater

^۵Hohenberg-Kohn

صورت ابر الکترونی در نظر می‌گیرد. در حالی که تابع موج برای یک سیستم n ذره‌ای، تابعی از $4n$ مختصه می‌باشد (برای هر ذره سه مختصه‌ی فضایی و یک مختصه‌ی اسپینی) [۲۶]. پس کار کردن با چگالی به مراتب ساده‌تر از تابع موج است و این نظریه کارایی بیشتری خواهد داشت [۳۰].

تا اینجا مشخص شد که در نظریه‌ی تابعی چگالی انرژی حالت پایه بر اساس چگالی الکترونی تعیین می‌گردد. گام بعدی در توسعه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی انشقاق مجموعه‌ای از معادلات تک الکترونی بر اساس چگالی الکترونی است. شم^۱ و کوهن نشان دادند که انرژی الکترونی حالت پایه‌ی یک سیستم n الکترونی می‌تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (1-1)$$

در معادله‌ی (۱-۱) اولین جمله مربوط به انرژی جنبشی الکترون‌ها است، دومین جمله مربوط به جاذبه‌ی الکترون و هسته، سومین جمله برهم‌کنش کولنی بین توزیع بار در r_1 و r_2 و آخرین جمله انرژی همبستگی تبادل الکترونی است که تابعی از چگالی است و برهم‌کنش الکترون-الکترون را در بر می‌گیرد. از میان چهار جمله، جمله‌ی آخر دقیقاً مشخص نیست که چگونه باید حساب شود. هر چند که قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن بیان می‌کند که E و بنابراین E_{xc} باید تابع چگالی الکترونی باشد اما شکل تحلیلی دقیق آن را مشخص نمی‌کند و بنابراین باید از اشکال تقریبی برای آن استفاده کرد [۳۱].

روش‌های DFT که در محاسبات کوانتومی استفاده می‌شود، بسیار زیادند. در واقع آن دسته از پژوهشگران که تحقیقات خود را روی توسعه‌ی روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی متمرکز کرده‌اند، دائماً در حال بهینه‌سازی روش‌های قدیمی‌تر و ارائه‌ی روش‌های جدیدتر و کارآمدتر هستند که کمترین خطا را داشته باشد و نتایج حاصل از محاسبات آن‌ها به نتایج واقعی نزدیک‌تر باشد. هر چند هنوز روشی که بتواند حل دقیق و کاملی برای معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های چند الکترونی ارائه کند وجود ندارد اما تلاش‌ها هنوز ادامه دارد [۳۰].

¹L. J. Sham

۱-۶-۳- مجموعه‌ی پایه^۱

استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب، شرط اصلی برای موفقیت در محاسبات مکانیک کوانتومی به شمار می‌رود. مجموعه‌های پایه، مجموعه‌ای از توابع هستند که برای توصیف شکل اوربیتال‌ها در اتم‌ها و مولکول‌ها به کار گرفته می‌شوند. مجموعه‌های پایه معمولاً ترکیب خطی از توابع مربوط به اوربیتال‌های اتمی هستند که با ضرایب مختلف بیان می‌شوند. در محاسبات ساختار الکترونی از توابع نوع اسلیتر (STO) که دارای عامل $e^{-\alpha r}$ می‌باشد و توابع نوع گوسی^۲ (GTO) که دارای عامل $e^{-\alpha r^2}$ است، استفاده می‌شود. اوربیتال‌های اسلیتری نسبت به اوربیتال‌های گوسی توصیف بهتری از توابع موج ارائه می‌کنند. از طرف دیگر انتگرال‌های مربوط به توابع گوسی به صورت تحلیلی قابل ارزیابی هستند، در حالی که ارزیابی انتگرال‌های مربوط به توابع اسلیتری تنها از طریق حل عددی امکان‌پذیر است که بسیار زمان‌بر است. بنابراین مجموعه‌های پایه‌ی STO، گاهی تنها برای محاسبات با دقت‌های بسیار بالا به کار می‌رود اما امروزه اغلب محاسبات با مجموعه‌های پایه‌ی GTO صورت می‌گیرد [۲۳].

نمای خلاصه و کلی مجموعه‌های پایه، ترکیبی از چند عدد (M, N و L) است و به طور خلاصه به صورت M -NLG نوشته می‌شود که در این مجموعه‌ی پایه، عدد M معرف تعداد اوربیتال‌های اولیه است که نماینده‌ی اوربیتال‌های اتمی لایه‌ی داخلی هستند. دو عدد بعدی (L و N) نماینده‌ی اوربیتال‌های والانس هستند که به عنوان مثال در نمایش 3-21G عدد ۳ معرف ۳ اوربیتال اتمی اولیه‌ی لایه‌ی داخلی است و عدد ۲، نماینده‌ی تابع اوربیتال‌های والانس منقبض شده‌ای است که از دو (N) تابع اوربیتال اولیه ساخته شده است و عدد ۱ یا همان L ، یک تابع (L) اوربیتال اولیه‌ی منفرد گوسی است. اوربیتال‌های اولیه‌ی مورد استفاده در یک مجموعه‌ی پایه در یک پیش‌محاسبه روی اتم‌ها بهینه می‌شود و مجموعه پایه‌ی به دست آمده را می‌توان با افزودن توابع قطبش‌پذیر و توابع نفوذی توسعه داد [۲۵]. به طور کلی مجموعه‌های پایه به دو بخش عمده و اساسی تقسیم می‌شوند که عبارتند

¹Basis Set

²Gaussian Type Orbital

از: مجموعه‌ی توابع ساده (یا مجموعه‌های پایه‌ی مستقر)^۱ و مجموعه‌ی توابع پیشرفته (یا مجموعه‌های پایه‌ی گسترده)^۲. مجموعه‌ی توابع ساده شامل مجموعه‌های پایه‌ی کمینه، مجموعه‌های پایه‌ی با لایه‌ی والانس شکافته^۳، مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده^۴ و توابع پخشی^۵ می‌باشد. توضیحات مربوط به هر مجموعه پایه در رفرنس [۲۳] آورده شده است.

۱-۷- مروری بر کارهای گذشته

در سال ۲۰۱۴، لوسکو^۶ و همکاران به مطالعه‌ی نظری و تجربی بر روی جایگزین کردن گروه تیوکربونیل بر مشتقات ۴،۱-دی تیوکتوپیرولوپیرول (DPP)^۷ و تی‌انوپیرول‌دی‌تیون^۸ (TPD) پرداختند. یکسری مشتقات جدید از DPP و TPD توسط روش الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی سنتز و شناسایی شدند. خواص الکترونی این ترکیبات توسط طیف UV-Vis، ولتامتری چرخه‌ای و محاسبات DFT و TD-DFT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان داد که جایگزینی گروه کربونیل با گروه تیوکربونیل تأثیر مستقیمی بر شکاف انرژی، انرژی یونیزاسیون و انرژی الکترون‌خواهی دارد. به عنوان مثال گپ انرژی در حدود ۰٫۵ eV کاهش یافته است، که این واقعیتی است که توسط محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی به درستی پیش‌بینی شده است. همچنین بررسی نظری بر روی پایداری ترکیبات نیز صورت گرفت. محاسبات نظری نشان داد که مولکول‌های پایدار برخلاف مولکول‌های ناپایدار ساختار مسطحی را اتخاذ می‌کنند [۳۲].

در سال ۲۰۱۲ ابوالفتحی به بررسی اثر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی پایداری حالت یکتایی و سه‌تایی ترکیبات حلقوی هفت عضوی کاربنی، سیلیننی، ژرمیلنی، استانیلنی و پلمبیلنی

¹Simple Classification (Localized basis set)

² Advance Classification (high more extended basis set)

³ Split Valence Basis set

⁴ Polarized Basis set

⁵ Diffused Basis set

⁶ Lévesque

⁷ 1,4-Dithioketopyrrolopyrrole

⁸Thienopyrroledithione

DFT محاسباتی با استفاده از روش محاسباتی DFT پرداخت. محاسبات در سطح تئوری C_6H_7MX ($M=C, Si, Ge, Sn, Pb$) و مجموعه پایه $6-311++G^{**}$ بر روی حالت‌های یکتایی و سه‌تایی ترکیبات XC_6H_7M و $R_2C_6H_6M$ که $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ ، $(X= -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, F, -CF_3, -NO_2)$ و $(R= -CH_3, -i-pr, -tert-Bu)$ انجام شده است. اثر استخلاف‌های مختلف در موقعیت آلفا (α) و بتای (β) سیستم حلقوی هفت عضوی XC_6H_7M بر ساختارهای هندسی و شکاف انرژی یکتایی سه‌تایی آن‌ها نشان داد که استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده ترتیب پایداری متفاوتی را ارائه می‌کنند. برای موقعیت آلفای ترکیبات هفت عضوی حلقوی XC_6H_7M در حالتی که $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ گروه‌های دهنده اختلاف انرژی را کاهش و گروه‌های الکترون کشنده اختلاف انرژی را افزایش می‌دهند. برای موقعیت بتای ترکیبات هفت عضوی حلقوی XC_6H_7M در حالتی که $M=C, Si, Ge, Sn, Pb$ گروه‌های دهنده اختلاف انرژی را کاهش و گروه‌های الکترون کشنده اختلاف انرژی را افزایش می‌دهند [۳۳].

در سال ۲۰۰۷، وسیم الهالاسه^۱ و ردولف هولز^۲ به بررسی نظری ۳-فنیل تیوفن‌های استخلاف شده و پلیمرهای هادی آن‌ها پرداختند. یک سری از مونومرهای ۳-(۴-X-فنیل) تیوفن ($X= -H, -CH_3, -OCH_3, -COOC_2H_5, -COCH_3, -NO_2$) با استفاده از روش الکتروشیمیایی به پلیمر تبدیل شدند که این فیلم‌های پلیمری می‌توانند به صورت برگشت‌پذیر اکسید و احیاء شوند (p-دوپه و n-دوپه). نتایج نشان داد که مونومرهای استخلاف شده توسط گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده موجب تشکیل پلیمرهایی با پایداری بیشتر شده است. همچنین گرمای تشکیل به صورت نیمه تجربی برای مونومرها در فاز گازی و نیز در فاز مایع (استونیتریل) محاسبه شد. پتانسیل یونیزاسیون مونومرها نیز با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) تخمین زده شد. مونومرهای با گروه‌های الکترون دهنده نسبت به گروه‌های الکترون کشنده از پتانسیل یونیزاسیون کمتری برخوردار بودند. پتانسیل اکسیداسیون مونومرها و پتانسیل فرمال پلیمرها برای هر دو فرآیند n-دوپه و p-دوپه

¹ Wasim Alhalasah

² Rudolf Holze

نیز با استفاده از ولتاژمتری چرخه‌ای و در استونیتریل اندازه‌گیری شد. اثر استخلاف الکترون دهنده بر مونومر ۳- فنیل تیوفن سبب کاهش پتانسیل اکسیداسیون نسبت به ۳- فنیل تیوفن و اثر استخلاف الکترون کشنده بر مونومر ۳- فنیل تیوفن موجب افزایش پتانسیل اکسیداسیون نسبت به ۳- فنیل تیوفن گردیده است [۱۰].

با توجه به این که تهیه‌ی پلیمرهای مبتنی بر مونومرهای ۳- فنیل تیوفن یکی از بهترین روش‌های قابل استفاده جهت بهبود بسیاری از خواص این پلیمرها از جمله پایداری شیمیایی و محیطی، هدایت الکتریکی مناسب در حالت دوپه شده و تهیه‌ی آسان و کم‌هزینه است، لذا انجام محاسبات نظری برای بررسی عوامل مؤثر بر خواص ۳- فنیل تیوفن و مشتقات آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق خواص ترکیبات مورد نظر با استفاده از روش DFT محاسبه شده است. این محاسبات شامل خواص ساختاری، خواص الکترونی، خواص ترموشیمی و همچنین پیش‌بینی پتانسیل اکسایش برای این دسته از مولکول‌ها می‌باشد. از این رو در فصل بعدی روش انجام محاسبات توضیح داده می‌شود.

فصل دوم: روش محاسبات

۲-۱- روش محاسبات

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد هدف این پایان‌نامه بررسی خواص ساختاری، الکترونی، ترموشیمی و همچنین پیش‌بینی پتانسیل اکسایش مونومرهای ۳-فنیل‌تیوفن، ۳-(۴-متیل‌فنیل)تیوفن، ۳-(۴-اتیل‌فنیل)تیوفن، ۳-(۴-متوکسی‌فنیل)تیوفن، ۳-(۴-فلورو‌فنیل)تیوفن و ۳-(۴-کلرو‌فنیل)تیوفن به عنوان واحدهای سازنده پلیمرهای رسانا با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی می‌باشد. جهت انجام محاسبات از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و مجموعه پایه‌ی 6-311G(d,p) همراه با مدل پیوستار قطبش‌پذیر^۱ PCM در حلال استونیتریل استفاده گردید. تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ و تحت سیستم عامل لینوکس انجام شده است. مطالعه‌ی خواص ساختاری، الکترونی و ترموشیمی بر روی ترکیبات مورد نظر در حالات خنثی و کاتیونی انجام شد.

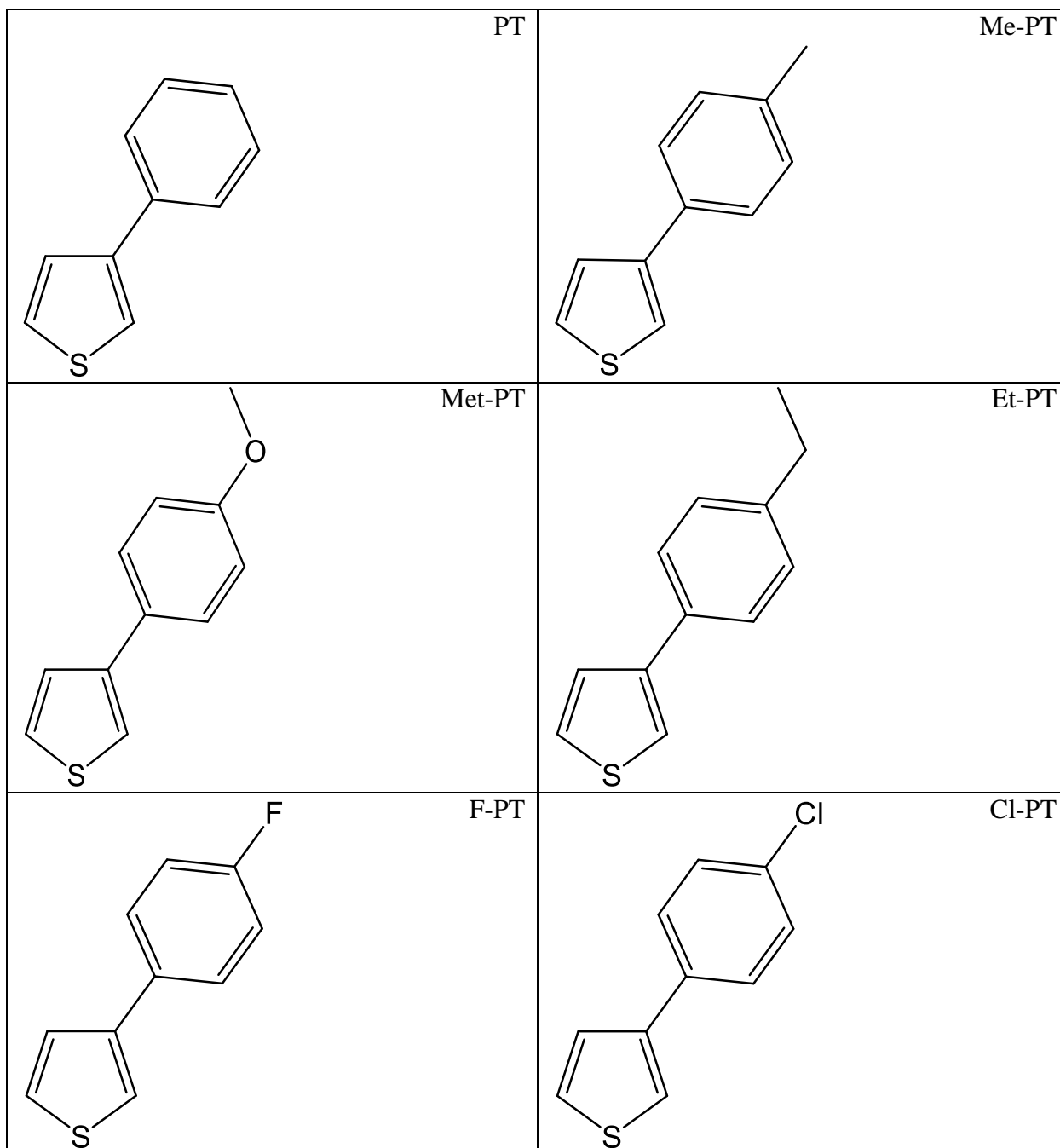
جهت سهولت، نماد به کار رفته برای مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه در جدول (۲-۱) آورده شده است که در آن، P نماد فنیل، T نماد تیوفن، Me نماد متیل، Et نماد اتیل، Met نماد متوکسی، F نماد فلئور و Cl نماد کلر می‌باشد.

جدول (۲-۱): نمادهای به کار رفته برای نشان دادن مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان‌نامه

نماد	مونومر
PT	۳-فنیل تیوفن
Me-PT	۳-(۴-متیل فنیل)تیوفن
Et-PT	۳-(۴-اتیل فنیل)تیوفن
Met-PT	۳-(۴-متوکسی فنیل)تیوفن
F-PT	۳-(۴-فلورو فنیل)تیوفن
Cl-PT	۳-(۴-کلرو فنیل)تیوفن

همچنین ساختار شیمیایی مولکول‌های مورد مطالعه در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.

^۱Polarizable-Continuum Model



شکل (۱-۲): نمایش مولکول‌های مورد مطالعه

در ابتدا، به دلیل تسریع و صرفه‌جویی در زمان انجام محاسبات، انرژی الکترونی مونومر ۳-فنیل تیوفن و مدت زمان انجام محاسبات آن به منظور انتخاب بهترین مجموعه‌ی پایه محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۲-۲) گزارش شده است. بررسی نتایج جدول (۲-۲) نشان می‌دهد که انرژی الکترونی به دست آمده برای مجموعه پایه 6-311G(d,p) نسبت به سایر مجموعه پایه‌ها از پایداری بیشتری برخوردار است و از نظر زمانی در مدت زمان مناسبی انجام شده است.

جدول (۲-۲): محاسبه‌ی انرژی‌های الکترونی و زمان انجام محاسبات برای مونومر ۳-فنیل تیوفن با استفاده از مجموعه‌ی توابع پایه‌ی متفاوت

مجموعه پایه	انرژی الکترونی (هاریتری)	زمان محاسبه (دقیقه)
B3LYP/6-31G	-783.93817199	16:51
B3LYP/6-31G(d)	-784.06089341	40:11
B3LYP/6-31G(d,p)	-784.07377330	48:32
B3LYP/6-31+G	-783.95370623	88:21
B3LYP/6-31++G	-783.95395462	101:37
B3LYP/6-31++G(d)	-784.07677990	145:07
B3LYP/6-31++G(d,p)	-784.08956533	176:44
B3LYP/6-311G	-784.0435720	46:15
B3LYP/6-311G(d)	-784.165310	67:35
B3LYP/6-311G(d,p)	-784.179895	88:29

علاوه بر این جهت اطمینان از پایداری ساختارهای بهینه شده، محاسبات فرکانس ارتعاشی بر روی تمام گونه‌های مورد مطالعه انجام شد. نتایج به دست آمده برای مقادیر فرکانس‌های حقیقی نشان‌دهنده‌ی ساختار بهینه‌ی به دست آمده برای مولکول‌های مورد مطالعه می‌باشند. همچنین برای به دست آوردن اطلاعات ترموشیمی

مولکول‌های مورد نظر از محاسبات فرکانس ارتعاشی استفاده شد که با توجه به نتایج به دست آمده و بر اساس امکانات سخت‌افزاری در دسترس و نیز زمان انجام محاسبات، روش DFT در سطح نظری B3LYP/6-311G(d,p) برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد.

۲-۱-۱- روش محاسبه‌ی آنتالپی استاندارد تشکیل در فاز گازی

یکی از خواص ترموشیمی که در این پایان‌نامه مورد بررسی قرار گرفته است آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد مطالعه در دمای 298 K می‌باشد که برای ۳-فنیل تیوفن و مشتقات آن در فاز گازی بر اساس واکنش اتمیزاسیون^۱ و طبق روابط (۲-۱) و (۲-۲) محاسبه شده است [۳۴].

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(M, 0\text{K}) &= \sum x \Delta_f H^0(X, 0\text{K}) - \sum D_o(M) \\ &= \sum x \Delta_f H^0(X, 0\text{K}) - [\sum x U(X, 0\text{K}) - U(M, 0\text{K})] \end{aligned} \quad (1-2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(M, 298\text{K}) &= \Delta_f H^0(M, 0\text{K}) + [H^0(M, 298\text{K}) - H^0(M, 0\text{K})] \\ &\quad - \sum x (H_{298\text{K}} - H_{0\text{K}})_x \end{aligned} \quad (2-2)$$

آنتالپی‌های تشکیل در 0 K (صفر کلوین) با کم کردن انرژی‌های اتمیزاسیون ($\sum D_o$) محاسبه شده، از آنتالپی‌های تشکیل معلوم اتم‌های منزوی محاسبه شد (۲-۱). آنتالپی‌های تشکیل در 298/15 K با افزودن تصحیح به آنتالپی‌های تشکیل در 0 K محاسبه شد (۲-۲). که U در صفر کلوین، انرژی درونی کل در دمای صفر کلوین می‌باشد و مساوی با مجموع انرژی الکترونی و انرژی نقطه‌ی صفر ارتعاشی است. $\Delta_f H^0$ آنتالپی حالت استاندارد تشکیل گاز ایده‌آل است. M مخفف مولکول ترکیب است، X هر عنصر سازنده‌ی M را مشخص می‌کند و x ضریب استوکیومتری عنصر است. $(H_{298\text{K}} - H_{0\text{K}})_x$ تصحیح آنتالپی تشکیل از 0 K تا 298 K برای عناصر در حالت مرجع است.

¹Atomization

لازم به ذکر است که کلیه مراحل محاسباتی $opt + freq$ برای اتم های C, H, O, S, F, Cl و مولکول‌های ۳-فنیل تیوفن، ۳-(۴-متیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-اتیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیوفن، ۳-(۴-فلورو فنیل) تیوفن و ۳-(۴-کلرو فنیل) تیوفن در سطح B3LYP/6-311G(d,p) صورت گرفته است. روش اتمیزاسیون یک روش نظری رایج برای محاسبه‌ی آنتالپی تشکیل است که در بسیاری از مطالعات استفاده می‌شود. برای محاسبه‌ی آنتالپی‌های تشکیل، کارتیس^۱ و همکارانش هفت روش تابعی چگالی را امتحان کردند: B3LYP, BP86, B3P86, BPW9, B3PW91 و SVWN با ۱۴۸ مولکول. از این هفت روش DFT، روش B3LYP کمترین انحراف میانگین مطلق (13.0 kJ.mol^{-1}) از مقادیر تجربی را دارد [۳۴].

۲-۱-۲- روش محاسبه‌ی پتانسیل اکسایش

محاسبه‌ی پتانسیل ردوکس مطلق ترکیبات مورد نظر در محلول (استونیتریل) در زیر توضیح داده شده است. محاسبات تئوری با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 انجام شد. برای به دست آوردن پتانسیل ردوکس، لازم است که محاسبه تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) برای واکنش (۳-۲) محاسبه گردد.



ΔG° با توجه به رابطه‌ی ترمودینامیکی زیر با پتانسیل ردوکس مطلق در ارتباط است:

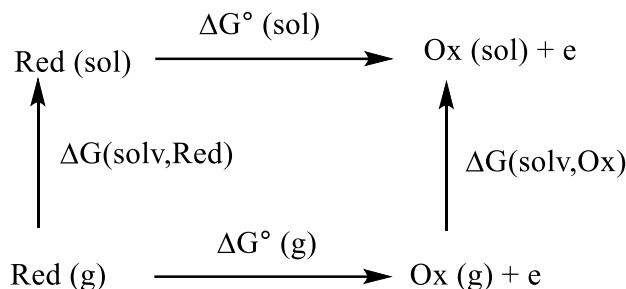
$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (4-2)$$

که n تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش است که برای واکنش (۳-۲) برابر با ۱ است و F ثابت فارادی می‌باشد ($23.061 \text{ kcal. mol}^{-1}\text{V}^{-1}$). برای محاسبه‌ی ΔG° ، لازم است از چرخه ترمودینامیکی زیر (بورن-هابر^۲)

¹Curtiss

² Born-Haber

استفاده شود که برای انتقال از فاز گاز به فاز محلول برای همه گونه‌های درگیر در واکنش (۳-۲) استفاده می-شود [۳۵].



شکل (۲-۲): چرخه ترمودینامیکی جهت به دست آوردن $\Delta G^\circ(\text{sol})$ واکنش در فاز محلول با استفاده از $\Delta G^\circ(\text{g})$ واکنش در فاز گاز

بر اساس چرخه‌ی ترمودینامیکی بورن-هابر، $\Delta G^\circ(\text{total})$ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G^\circ(\text{total}) = \Delta G^\circ(\text{g}) + \Delta G^\circ(\text{solv, Ox}) - \Delta G^\circ(\text{solv, Red}) \quad (۵-۲)$$

که $\Delta G^\circ(\text{g})$ تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (۳-۲) در فاز گاز است. $\Delta G^\circ(\text{solv, Ox})$ و $\Delta G^\circ(\text{solv, Red})$ به ترتیب انرژی‌های حلال‌پوشی برای گونه‌های Ox و Red هستند. برای محاسبه‌ی $\Delta G^\circ(\text{g})$ انرژی آزاد استاندارد گونه‌های Ox و Red در فاز گاز در سطح تئوری DFT-B3LYP و با استفاده از مجموعه پایه‌ی 6-311G(d,p) محاسبه شد. برای این کار، ساختار مولکولی گونه‌های Ox و Red به طور جداگانه در سطح تئوری B3LYP/6-311G(d,p) بهینه‌سازی شد و سپس محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی در همان سطح تئوری و مجموعه‌ی پایه بر روی ساختارهای بهینه شده به منظور تأیید اینکه آن‌ها در حالت مینیمم مطلق هستند و نیز جهت به دست آوردن انرژی آزاد استاندارد گونه‌های Ox و Red در فاز گاز انجام شد.

همچنین برای محاسبه‌ی $\Delta G^\circ(\text{g})$ ، به انرژی آزاد استاندارد الکترون آزاد نیاز داریم. برای به دست آوردن انرژی آزاد استاندارد الکترون، از انرژی آن ($3.720 \text{ kJ.mol}^{-1}$) و آنتروپی آن ($0.022734 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) در 298 K استفاده کردیم [۳۶]. به منظور محاسبه‌ی انرژی حلال‌پوشی برای گونه‌های Ox و Red، از مدل حلال-

پوشی PCM برای محاسبات استفاده شد. مشابه محاسبات در فاز گاز، ساختار مولکولی گونه‌های Ox و Red در حلال استونیتریل با استفاده از مدل PCM در همان سطح تئوری و مجموعه‌ی پایه دوباره بهینه شد. سپس محاسبات فرکانس ارتعاشی برای به دست آوردن انرژی آزاد گیبس برای گونه‌های Ox و Red در محلول انجام شد. $\Delta G^\circ(\text{solv,Red})$ و $\Delta G^\circ(\text{solv,Ox})$ از تفریق انرژی آزاد گیبس استاندارد هر ترکیب در محلول از مقدار مربوطه در فاز گاز به دست می‌آید. با استفاده از مقدار $\Delta G^\circ(\text{total})$ و معادله (۲-۴)، پتانسیل اکسایش استاندارد مطلق برای ترکیبات مورد نظر محاسبه شد و سپس پتانسیل اکسایش استاندارد نسبت به الکتروکود Ag/AgCl (4.637 V) به دست آمد.

۲-۱-۳- روش محاسبه‌ی توصیف‌گرهای الکترونی^۱

یکی از خواص الکترونی که در این پایان‌نامه مورد توجه قرار گرفت، توصیف‌گرهای الکترونی است که در زیر روش محاسبه‌ی برخی از این شاخص‌ها توضیح داده شده است.

شاخص الکترون دوستی^۲ ω ، میزان الکترون دوستی یک ترکیب را نشان می‌دهد و از رابطه‌ی $\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}$ به دست می‌آید که χ الکترون‌گاتیویته مولیکن است و از رابطه‌ی $\chi = \frac{(I+A)}{2}$ حاصل می‌شود. η سختی^۳ یک مولکول است. سختی مولکول را می‌توان از رابطه‌ی $\eta = \frac{(I-A)}{2}$ محاسبه نمود. در یک ساختار هندسی بهینه، پتانسیل یونیزاسیون^۴ (I) و الکترون خواهی^۵ (A) طبق روابط $I = -E_{\text{HOMO}}$ و $A = -E_{\text{LUMO}}$ محاسبه می‌شوند [۳۷-۴۲]. پارامتر پتانسیل شیمیایی الکترونی نیز از رابطه‌ی $\mu = -\frac{I+A}{2}$ به دست می‌آید [۴۳].

¹Electronic descriptors

² The electrophilicity

³Hardness

⁴Ionization potential

⁵ Electron affinity

در ادامه خواص ساختاری، خواص الکترونی و همچنین خواص طیف UV/vis با استفاده از روش B3LYP/6-311G(d,p) برای مولکول‌های مورد مطالعه محاسبه گردید که نتایج به دست آمده در فصل سوم مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهند گرفت.

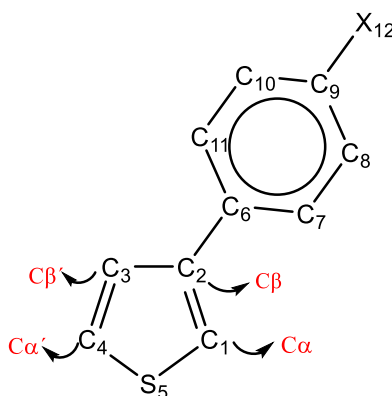
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی خواص ساختاری مشتقات فنیل تیوفن

در ابتدای این فصل به بررسی پارامترهای ساختاری مولکول‌های مورد مطالعه در سطح نظری B3LYP/6-311G(d,p) می‌پردازیم.

۳-۱-۱- پارامترهای طول پیوند و زوایای پیوندی

در مطالعه‌ی خواص ساختاری مولکول‌ها، طول پیوند و زوایای پیوندی از پارامترهای مهم محسوب می‌شوند. آن‌چه در اینجا برای ما اهمیت دارد بررسی اثر استخلاف بر روی طول پیوندها و زوایای پیوندی ساختار فنیل تیوفن می‌باشد. برخی از پارامترهای ساختاری مهم مونومرهای استخلافی شامل ۳-فنیل تیوفن، ۳-(۴-متیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیوفن، ۳-(۴-تیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-فلورو فنیل) تیوفن و ۳-(۴-کلرو فنیل) تیوفن در سطح B3LYP/6-311G(d,p) در جداول (۳-۱)، (۳-۲) و (۳-۳) آورده شده است. نام‌گذاری و شماره‌گذاری اتم‌ها در جداول فوق بر اساس شکل (۳-۱) می‌باشد.



شکل (۳-۱): نمایش نام‌گذاری و شماره‌گذاری مولکول ۳-(۴-X-فنیل) تیوفن

جدول (۱-۳): برخی از مقادیر طول پیوندها (بر حسب Å) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی

Substituent	حالت خنثی				حالت رادیکال کاتیونی			
	C ₉ -X ₁₂	C ₂ -C ₆	C ₁ (α)-H	C ₄ (α')-H	C ₉ -X ₁₂	C ₂ -C ₆	C ₁ (α)-H	C ₄ (α')-H
H	1.0840	1.4790	1.0790	1.0790	1.0832	1.4320	1.0782	1.0790
CH ₃	1.5093	1.4784	1.0790	1.0791	1.4935	1.4306	1.0781	1.0789
C ₂ H ₅	1.5125	1.4785	1.0789	1.0791	1.4982	1.4307	1.0782	1.0789
OCH ₃	1.3621	1.4780	1.0790	1.0791	1.3193	1.4335	1.0782	1.0788
F	1.3587	1.4841	1.0773	1.0775	1.3287	1.4310	1.0782	1.0790
Cl	1.7665	1.4775	1.0790	1.0790	1.7274	1.4318	1.0783	1.0790

جدول (۲-۳): برخی از مقادیر زوایای دو وجهی (بر حسب درجه) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی

Substituent	حالت خنثی			حالت رادیکال کاتیونی		
	C ₁ -C ₂ -C ₆ -C ₇	C ₃ -C ₂ -C ₆ -C ₇	X ₁₂ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀	C ₁ -C ₂ -C ₆ -C ₇	C ₃ -C ₂ -C ₆ -C ₇	X ₁₂ -C ₈ -C ₉ -C ₁₀
H	30.93	149.35	179.79	2.55	177.63	180
CH ₃	30.37	149.85	179.25	2.57	177.66	178.98
C ₂ H ₅	29.88	150.29	178.29	0.29	179.67	178.32
OCH ₃	30.34	149.74	179.80	3.29	176.88	180
F	31.20	149.02	179.79	2.91	177.28	180
Cl	30.23	150.06	179.80	3.11	177.06	180

نتایج جدول (۱-۳) نشان می‌دهد که فاصله گروه استخلافی X از حلقه فنیل یعنی طول پیوند C₉-X₁₂ تحت تأثیر استخلاف قرار می‌گیرد. طول پیوند C₉-X₁₂ برای همه استخلاف‌های CH₃، C₂H₅، OCH₃، F و Cl نسبت به H افزایش پیدا کرده است که این افزایش به دلیل اثر فضایی این گروه‌ها می‌باشد. طول پیوند C₉-X₁₂ برای استخلاف C₂H₅ نسبت به CH₃ بیشتر شده که علت آن حجیم‌تر بودن گروه استخلافی اتیل نسبت به متیل و به عبارتی اثر فضایی بیشتر گروه اتیل می‌باشد. همچنین طول پیوند برای استخلاف OCH₃ نسبت به CH₃ و

C_2H_5 کاهش پیدا کرده است که این کاهش به جهت الکترونگاتیوی بیشتر اکسیژن نسبت به C در پیوند C_9-X_{12} می‌باشد. در میان استخلاف‌های هالوژنی، از آنجایی که الکترونگاتیوی Cl نسبت به F کم‌تر است و نیز اثر فضایی بیشتر اتم Cl نسبت به اتم F، همان‌طور که انتظار می‌رود طول پیوند C-Cl نسبت به C-F افزایش یافته است. همچنین نتایج جدول (۱-۳) نشان می‌دهد که الکترونگاتیوی زیاد استخلاف F نسبت به اتم‌های C و O باعث شده که طول پیوند C-F نسبت به پیوندهای C-C و C-O در سایر استخلاف‌ها نیز کمتر شود.

با توجه به نتایج موجود در جدول (۱-۳) مشاهده می‌شود که به سبب دور بودن محل استخلاف X از فاصله‌ی بین دو حلقه، پیوند C_2-C_6 تحت تأثیر گروه‌های استخلافی قرار نمی‌گیرد.

طول پیوندهای $C\alpha-H$ و $C\alpha'-H$ همان‌طور که در فصل اول شرح داده شد به جهت اینکه پلیمریزاسیون از این نواحی آغاز می‌شود مورد توجه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در اثر اضافه شدن استخلاف تغییراتی در طول این پیوندها مشاهده نمی‌شود که این موضوع به خاطر فاصله‌ی دورتری است که این پیوندها از موقعیت X دارند. بنابراین طول این پیوندها تحت تأثیر خاصیت القایی گروه‌های الکترون دهنده و کشنده قرار نمی‌گیرند. همچنین مقادیر طول پیوندهای محاسبه شده برای گونه‌های رادیکال کاتیون نشان می‌دهد که روند تغییرات مشاهده شده با گونه‌های خنثی یکسان می‌باشد.

پارامتر ساختاری دیگری که در این جا مورد بررسی قرار گرفته است مقادیر زاویه‌ی دو وجهی است. یکی از عوامل مؤثر بر رسانایی پلیمرهای مزدوج مسطح بودن زنجیرهای سیستم مزدوج آنهاست. از این جهت مسطح بودن مونومر در طول زنجیر پلیمری نیز حائز اهمیت است. میزان مسطح بودن مونومر با مقادیر زاویه‌ی دو وجهی یا پیچشی α نشان داده می‌شود. در جدول (۲-۳)، زوایای پیچشی بین حلقه‌ی فنیل و حلقه‌ی تیوفن ($C_1-C_2-C_6$ و C_7 و $C_3-C_2-C_6-C_7$)، همچنین زاویه‌ی بین صفحه حلقه‌ی فنیل و گروه استخلافی ($X_{12}-C_8-C_9-C_{10}$) نشان داده شده است. مقادیر $\alpha=0^\circ$ یا $\alpha=\pm 180^\circ$ نشان‌دهنده‌ی مسطح بودن مولکول می‌باشد. هر چه زوایای پیچشی به

سمت 0° یا $\pm 180^\circ$ متمایل شود، انحراف از ساختار مسطح کمتر می‌شود و در نهایت باعث می‌شود که انتقال حامل‌های بار در پلیمرهای متشکل از این مونومرها با سهولت بیشتری صورت گیرد [۴۴].

همان‌طور که جدول (۳-۲) نشان می‌دهد، مقادیر زاویه‌ی دو وجهی بین حلقه‌ی فنیل و حلقه‌ی تیوفن در حالت خنثی حدود 30° است که نشان می‌دهد دو حلقه‌ی فنیل و تیوفن در یک صفحه قرار ندارند و به اندازه 30° انحراف از حالت مسطح کامل را نشان می‌دهند. ولی با اکسایش این دسته از مولکول‌ها برای تشکیل رادیکال کاتیون در مکانیزم پلیمریزاسیون آن‌ها، این انحراف به 3° می‌رسد که نشان دهنده مسطح بودن ساختار آن‌ها در زنجیرهای پلیمری است. مقدار زاویه‌ی پیچشی بین حلقه‌ی فنیل و صفحه‌ای که استخلاف بر آن قرار دارد، هم برای حالت خنثی و هم برای حالت رادیکال کاتیونی بسیار نزدیک به 180° درجه می‌باشد. بدین معنی که گروه استخلافی X کاملاً هم‌سطح با حلقه فنیل است. با مقایسه‌ی مقادیر زوایای دو وجهی گزارش شده‌ی گونه‌های خنثی و رادیکال کاتیونی می‌توان نتیجه گرفت که تمامی گونه‌های رادیکال کاتیونی ساختار مسطحی دارند.

در جدول (۳-۳) برخی از زوایای مسطح در ساختار مولکولی مونومرهای مورد مطالعه آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزودن استخلاف به مونومر فنیل تیوفن هر چند مقادیر زوایای فوق در گونه‌های رادیکال کاتیونی به سمت 120° جابه‌جا می‌شوند، تأثیر چندانی بر مقادیر زوایای مسطح مولکول‌ها در حالت‌های خنثی و رادیکال کاتیونی نداشته است.

جدول (۳-۳): مقادیر زوایای مسطح (بر حسب درجه) برای مولکول‌های مورد مطالعه در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی

Substituent	حالت خنثی		حالت رادیکال کاتیونی	
	$C_1(\alpha)-C_2(\beta)-C_6$	$H(\alpha)-C_1(\alpha)-C_2(\beta)$	$C_1(\alpha)-C_2(\beta)-C_6$	$H(\alpha)-C_1(\alpha)-C_2(\beta)$
H	124.42	128.21	123.65	127.55
CH ₃	124.47	128.20	123.76	127.72
C ₂ H ₅	124.48	128.21	123.74	127.69
OCH ₃	124.57	128.21	123.96	127.97
F	124.42	128.23	123.71	127.68
Cl	124.36	128.25	123.69	127.66

۳-۱-۲- پارامتر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه

پارامتر ساختاری دیگری که نقش مهمی در سیستم π مزدوج پلیمرهای رسانا دارد تناوب پیوند δ است. این پارامتر به صورت تفاضل طول پیوند یگانه و دوگانه‌ی مجاور در یک زنجیر تعریف می‌شود [۴۵]. از آنجائی که مولکول‌های مورد مطالعه‌ی ما مونومر می‌باشند لذا در این بخش به بررسی میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی $\bar{R}_{\text{Conjugated}}$ مونومرهای مورد نظر می‌پردازیم. هرچه مقدار $\bar{R}_{\text{Conjugated}}$ کوچکتر باشد نشان‌دهنده‌ی مزدوج شدن بهتر سیستم الکترون‌های π در مولکول است به نحوی که اگر $\bar{R}_{\text{Conjugated}} = 0$ باشد رزونانس کامل وجود دارد و تفاوتی بین طول پیوندهای یگانه و دوگانه مجاور مشاهده نمی‌شود. در اینجا پارامتر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{R}_{\text{Conjugated}} = \bar{r}_{\text{Singlet}} - \bar{r}_{\text{Doublet}} \quad (1-3)$$

که \bar{r}_{Singlet} و \bar{r}_{Doublet} به ترتیب میانگین طول پیوند یگانه C-C و میانگین طول پیوند دوگانه C=C در حلقه‌ی تیوفن است که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. مقادیر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه برای حالت‌های خنثی و رادیکال کاتیونی در جدول (۴-۳) آورده شده است.

جدول (۴-۳): مقادیر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه (بر حسب آنگستروم) برای مونومرهای مورد مطالعه

Substituent	حالت خنثی	حالت رادیکال کاتیونی
H	0.0699	0.0536
CH ₃	0.0701	0.0590
C ₂ H ₅	0.0704	0.0645
OCH ₃	0.0701	0.0588
F	0.0697	0.0556
Cl	0.0695	0.0552

با توجه به داده‌های جدول (۴-۳)، مشاهده می‌شود که مقادیر $\bar{R}_{\text{Conjugated}}$ برای مونومرهای رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی اندکی کاهش پیدا کرده است. این بدان معناست که طول پیوندهای یگانه و دوگانه درون

حلقه‌ی تیوفن در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی تا حدودی به هم نزدیک‌تر شده است که نشان‌دهنده مزدوج شدن بهتر الکترون‌های π در حلقه‌ی تیوفن می‌باشد. در نتیجه انتظار می‌رود میانگین تناوب پیوند پلیمرهای متشکل از این مونومرها در حالت دوپه شده به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد که موجب غیر مستقر شدن بهتر بار الکتریکی در طول زنجیر پلیمر می‌شود و به دنبال آن فرآیند انتقال بار الکتریکی و خاصیت رسانایی پلیمر پس از عمل تقویت بهبود می‌یابد.

۳-۲- بررسی خواص الکترونی

۳-۲-۱- محاسبه‌ی چگالی اسپین

در فصل اول به این نکته اشاره شد که مکانیزم پلیمر شدن مونومرها برای تولید پلیمرهای مزدوج، با استفاده از تشکیل رادیکال کاتیون‌ها صورت می‌گیرد و در مراحل هسته‌زایی و رشد زنجیر ممکن است چند کانفورماسیون متفاوت برای الیگومرها و زنجیرهای پلیمری وجود داشته باشد. از آنجائی که چگالی اسپین در موقعیت‌های α و α' رادیکال کاتیون این مونومرها در جریان رشد زنجیر مؤثر است و پلیمریزاسیون از این مناطق آغاز می‌شود بنابراین کانفورماسیون پلیمر تشکیل شده به توزیع چگالی اسپین در موقعیت‌های گوناگون حلقه تیوفن در مونومرها بستگی دارد. از این رو بررسی چگالی اسپین مونومرها یکی از پارامترهای مهم در مطالعه‌ی پلیمرهای مزدوج است. مقادیر چگالی اسپین محاسبه شده در موقعیت‌های $C\alpha$ و $C\alpha'$ برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت رادیکال کاتیونی در جدول (۳-۵) گزارش شده است.

جدول (۳-۵): مقادیر چگالی اسپین برای موقعیت‌های α و α' در مولکول‌های مورد مطالعه

Substituent	$C_1(\alpha)$	$C_4(\alpha')$	$H\alpha$	$H\alpha'$
H	0.267	0.124	-0.014	-0.006
CH ₃	0.252	0.087	-0.013	-0.004
C ₂ H ₅	0.252	0.088	-0.014	-0.004
OCH ₃	0.230	0.041	-0.012	-0.002
F	0.261	0.109	-0.014	-0.005

Substituent	$C_1(\alpha)$	$C_4(\alpha')$	$H\alpha$	$H\alpha'$
Cl	0.253	0.112	-0.014	-0.006

از بررسی جدول (۳-۵) مشخص می‌شود که حضور استخلاف موجب تغییر چگالی اسپین در موقعیت‌های مختلف انتخاب شده می‌شود. چگالی اسپین کربن در موقعیت α (C_1) برای همه‌ی مونومرها نسبت به موقعیت α' (C_4) بیشتر است. لذا پیش‌بینی می‌شود که احتمال هسته‌زایی و رشد زنجیر پلیمر از موقعیت α که در واقع نسبت به موقعیت α' نزدیک‌تر به استخلاف است بیشتر خواهد بود. اثر استخلاف باعث شده چگالی اسپین کربن موقعیت α برای گروه‌های استخلافی الکترون دهنده نظیر OCH_3, C_2H_5, CH_3 و الکترون کشنده نظیر F و Cl نسبت به H کاهش یابد. همچنین در ناحیه‌ی α چگالی اسپین کربن برای استخلاف‌های الکترون کشنده اندکی از استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر است. همچنین مقادیر کمتر اسپین برای هیدروژن در موقعیت‌های α نشان می‌دهد که $H(\alpha)$ آمادگی بیشتری برای کنده شدن نسبت به $H(\alpha')$ دارد. بنابراین انتظار می‌رود H از ناحیه‌ی α راحت‌تر کنده شود.

۳-۲-۲- اوربیتال‌های پیشانی

همان‌طور که مشخص شده است در همه‌ی مولکول‌ها، بر اثر تداخل اوربیتال‌های اتمی و تشکیل اوربیتال‌های مولکولی، دو نوار انرژی^۱ به وجود می‌آید که به آن‌ها نوار ظرفیت^۲ و نوار هدایت^۳ می‌گویند. نوار ظرفیت حاصل هم‌پوشانی یا تداخل اوربیتال‌های پر شده و نوار هدایت حاصل تداخل اوربیتال‌های پر نشده اتمی هستند. اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت که از آن به عنوان شکاف انرژی Δ نام می‌برند یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا می‌باشد [۴۶]. به عبارتی دیگر انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال

^۱Energy Band

^۲Valance Band

^۳Conduction Band

^۴Energy Gap

مولکولی اشغال شده (HOMO)^۱ به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)^۲ نقش مهمی در رسانایی پلیمرهای ساخته شده از مونومرهای مورد بررسی ایفا می‌کند. از این رو، بررسی شکاف انرژی یا فاصله بین HOMO و LUMO اهمیت خاصی دارد زیرا هر چه این شکاف کوچکتر باشد جابه‌جایی الکترون بین اوربیتال‌های پیشانی راحت‌تر بوده و در نتیجه میزان رسانایی افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و شکاف انرژی برای گونه‌های خنثی و رادیکال کاتیونی مورد مطالعه در جدول (۳-۶) گزارش شده است.

جدول (۳-۶): مقادیر سطوح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و Δ (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه

Substituent	خنثی			رادیکال کاتیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
H	-6.25	-1.09	5.16	-7.41	-5.69	1.72
CH ₃	-6.11	-1.02	5.08	-7.19	-5.54	1.65
C ₂ H ₅	-6.11	-1.04	5.07	-7.18	-5.55	1.64
OCH ₃	-5.84	-0.94	4.91	-6.85	-5.27	1.59
F	-6.20	-1.23	4.97	-7.33	-5.66	1.67
Cl	-6.29	-1.26	5.03	-7.32	-5.72	1.60

با توجه به مقادیر محاسبه شده در جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود مقدار Δ برای حالت‌های اکسید شده نسبت به حالت خنثی به مقدار زیاد کاهش داشته است بنابراین جابه‌جایی الکترون در گونه‌های رادیکال کاتیونی راحت‌تر صورت می‌گیرد لذا خاصیت رسانایی برای پلیمرهای این دسته از مونومرها افزایش می‌یابد. در حالت‌های خنثی و رادیکال کاتیونی مقادیر گپ انرژی با اضافه شدن استخلاف به فنیل تیوفن هم برای گروه‌های الکترون دهنده‌ی CH₃، C₂H₅ و OCH₃ و هم برای گروه‌های الکترون کشنده‌ی F و Cl نسبت به H روند کاهشی داشته است. به عبارت دیگر افزودن استخلاف تأثیر مثبتی در کاهش شکاف انرژی مولکول‌های مورد نظر داشته است. همچنین

^۱Highest Occupied Molecular Orbital

^۲Lowest Unoccupied Molecular Orbital

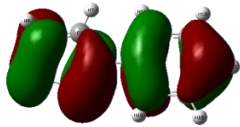
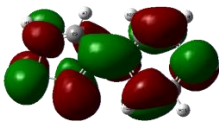
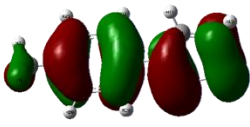
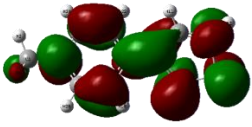
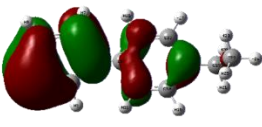
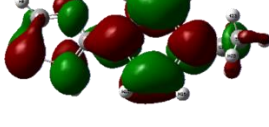
همان طور که در جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود مقادیر انرژی HOMO در حالت خنثی برای استخلاف‌های الکترون دهنده نسبت به گونه‌ی بدون استخلاف مثبت‌تر شده، از این رو جدا شدن الکترون از اوربیتال HOMO راحت‌تر صورت می‌گیرد و انتظار می‌رود مقادیر انرژی یونیزاسیون برای این دسته از مولکول‌ها کاهش بیشتری نسبت به مولکول‌های دارای استخلاف الکترون کشنده داشته باشد.

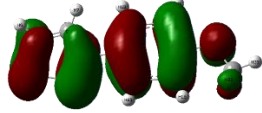
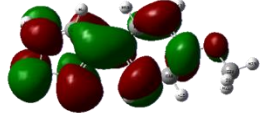
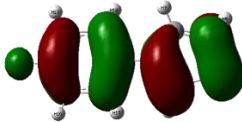
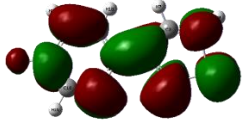
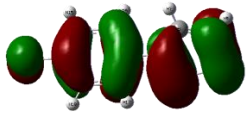
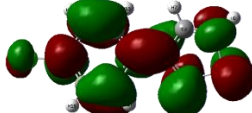
از مقایسه‌ی مونومرهای با استخلاف‌های الکترون دهنده شامل CH_3 ، C_2H_5 و OCH_3 مشاهده می‌شود که سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده در مونومر با استخلاف OCH_3 به سبب خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر (با مقادیر ثابت همت^۱: $\sigma_{\text{P}(\text{OCH}_3)} = -0.27$ ، $\sigma_{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)} = -0.15$ ، $\sigma_{\text{P}(\text{CH}_3)} = -0.17$) مثبت‌تر است از این رو جابه‌جایی الکترون راحت‌تر صورت می‌گیرد [۴۷]. در بین استخلاف‌های الکترون کشنده نیز سطح انرژی HOMO برای مونومر با استخلاف Cl در مقایسه با مونومر با استخلاف F به دلیل خاصیت الکترون کشندگی بیشتر ($\sigma_{\text{P}(\text{Cl})} = +0.23$ ، $\sigma_{\text{P}(\text{F})} = +0.06$)، منفی‌تر است لذا جدا شدن الکترون دشوارتر است [۴۷]. نتایج نشان می‌دهد که سطح انرژی اوربیتال HOMO برای F به دلیل وجود اثر رزونانسی آن نسبت به هیدروژن به مقدار کم مثبت‌تر شده است.

در شکل (۳-۲) دیاگرام چگالی بار اوربیتال‌های پیشانی در حالت خنثی نشان داده شده است. با بررسی توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای مونومرهای مورد مطالعه مشاهده می‌شود که HOMO در راستای پیوندهای π گسترده شده است و دارای خاصیت اوربیتال‌های پیوندی π و LUMO در امتداد پیوندهای σ و دارای خصلت اوربیتال‌های ضد پیوندی π^* است. این الگو در سایر مشتقات مونومر تیوفن گزارش شده است. همچنین در شکل (۳-۲) دیده می‌شود که چگالی بار اوربیتال HOMO در مونومر PT بر روی حلقه‌های فنیل و تیوفن به طور یکنواخت توزیع شده است. با افزودن گروه استخلافی به آن، توزیع یکنواخت چگالی بار اوربیتال HOMO بسته به نوع استخلاف کاهش می‌یابد. در مونومرهای Me-PT، Et-PT و Met-PT به دلیل خاصیت

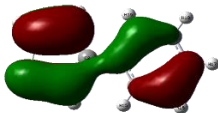
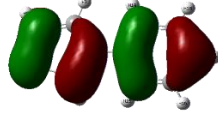
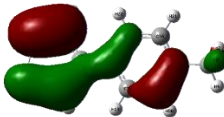
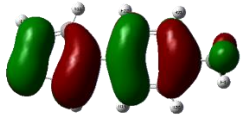
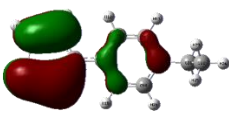
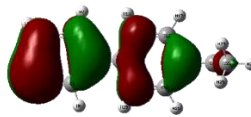
¹ Hammett Constant

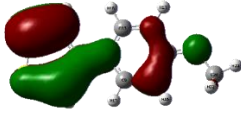
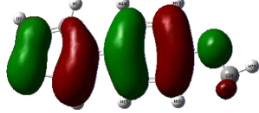
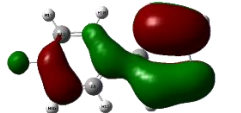
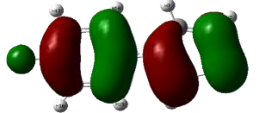
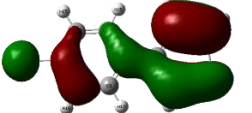
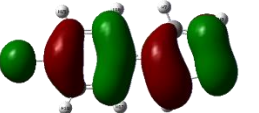
الکترون دهنده‌گی استخلاف‌های CH_3 ، C_2H_5 و OCH_3 توزیع اوربیتال‌های HOMO بیشتر روی حلقه‌های فنیل و تیوفن است و به مقدار خیلی کم بر روی استخلاف‌ها متمرکز است. در بین مونومرهای F-PT و Cl-PT به موجب خاصیت الکترون کشندگی بیشتر استخلاف Cl، چگالی بار اوربیتال HOMO علاوه بر حلقه‌های فنیل و تیوفن، بر روی استخلاف Cl نیز متمرکز است. در مونومر F-PT به دلیل مشارکت رزونانسی F، توزیع چگالی بار اوربیتال HOMO بیشتر بر روی حلقه‌های فنیل و تیوفن می‌باشد و تجمع آن بر روی استخلاف F نسبت به Cl کمتر است. در شکل (۳-۳) نیز دیاگرام چگالی بار اوربیتال‌های پیشانی در حالت رادیکال کاتیونی نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود بیشترین توزیع چگالی بار اوربیتال HOMO بر روی حلقه‌ی تیوفن نسبت به حلقه‌ی فنیل نشان‌دهنده‌ی توزیع الکترون جفت نشده در این ناحیه می‌باشد.

Monomers	اوربیتال‌های HOMO	اوربیتال‌های LUMO
PT		
Me-PT		
Et-PT		

Monomers	اوربیتال های HOMO	اوربیتال های LUMO
Met-PT		
F-PT		
Cl-PT		

شکل (۲-۳): دیاگرام اوربیتال های پیشانی مونومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی (شبیه سازی شده توسط نرم افزار گوسین)

Monomers	اوربیتال های HOMO	اوربیتال های LUMO
PT		
Me-PT		
Et-PT		

Monomers	اوربیتال‌های HOMO	اوربیتال‌های LUMO
Met-PT		
F-PT		
Cl-PT		

شکل (۳-۳): دیاگرام اوربیتال‌های پیشانی مونومرهای مورد مطالعه در حالت رادیکال کاتیونی

۳-۲-۳- انرژی یونیزاسیون

پارامتر دیگری که بررسی آن در پلیمرهای رسانا اهمیت دارد پتانسیل یونش است. همان‌طور که در فصل یک اشاره شد مرحله‌ی ابتدایی در الکتروپلیمریزاسیون، اکسیداسیون تک الکترونی مونومر است که منجر به تشکیل رادیکال کاتیون آن می‌شود. فرآیند از دست دادن یک الکترون و تبدیل مونومر خنثی به رادیکال کاتیون به انرژی نیاز دارد که این انرژی، پتانسیل یونش نام دارد. در این بررسی، انرژی یونیزاسیون به صورت اختلاف انرژی الکترونی بین گونه خنثی و گونه کاتیونی (واکنش ۲-۳) محاسبه شده است که M و $M^{+•}$ به ترتیب نماد گونه خنثی و رادیکال کاتیون هستند. مقادیر پتانسیل یونش IP برای مونومرهای مورد مطالعه در جدول (۳-۷) گزارش شده است.



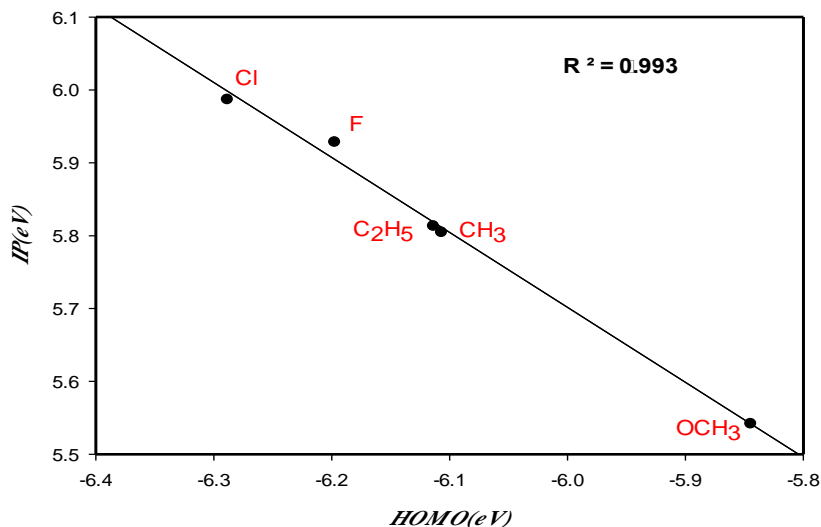
جدول (۷-۳): مقادیر پتانسیل یونش محاسبه شده (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه

Substituent	IP(eV)
H	5.95
CH ₃	5.80
C ₂ H ₅	5.81
OCH ₃	5.54
F	5.93
Cl	5.99

نتایج حاصل از بررسی داده‌های موجود در جدول (۷-۳) بیان‌گر آن است که اثر استخلاف موجب تغییراتی در مقدار پتانسیل یونیزاسیون گونه‌ها نسبت به گونه‌ی بدون استخلاف شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پتانسیل یونیزاسیون گونه‌هایی که دارای استخلاف الکترون دهنده می‌باشند از قبیل CH₃، C₂H₅ و OCH₃ نسبت به گونه‌ی بدون استخلاف، به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌گی، کمتر شده است. بنابراین انرژی مورد نیاز برای از دست دادن الکترون در این گونه‌ها کمتر شده و جدا شدن الکترون از آن‌ها راحت‌تر صورت می‌گیرد. از مقایسه‌ی گروه‌های استخلافی الکترون کشنده با گونه بدون استخلاف می‌توان نتیجه گرفت که انرژی یونیزاسیون استخلاف Cl به موجب خاصیت الکترون کشندگی کلر، افزایش یافته است لذا جدا شدن الکترون در این گونه دشوارتر می‌شود. انرژی یونیزاسیون گونه دارای استخلاف F علی‌رغم خاصیت الکترون کشندگی فلئور، به موجب مشارکت رزونانسی آن نسبت به گونه بدون استخلاف افزایش ندارد.

نتایج جدول (۷-۳) همچنین نشان می‌دهد که در خانواده‌ی گروه‌های الکترون دهنده، استخلاف OCH₃ از آنجایی که خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتری دارد ($\sigma_{P(OCH_3)} = -0.15$ ، $\sigma_{P(C_2H_5)} = -0.17$ ، $\sigma_{P(CH_3)} = -0.27$)، دارای پتانسیل یونیزاسیون کمتری است. در خانواده‌ی گروه‌های الکترون کشنده نیز پتانسیل یونیزاسیون مونومر با استخلاف Cl، به سبب خاصیت الکترون کشندگی بیشتر نسبت به F ($\sigma_{P(F)} = +0.06$)، افزایش یافته است. همچنین نتایج انرژی یونیزاسیون به دست آمده در توافق خوبی با نتایج $\sigma_{P(Cl)} = +0.23$ ، افزایش یافته است.

بررسی گپ انرژی مومرها می‌باشد. شکل (۳-۴) نمودار همبستگی بین مقادیر محاسبه شده‌ی انرژی یونیزاسیون و انرژی HOMO را برای مومرهای استخلاف شده نشان می‌دهد.



شکل (۳-۴): مقادیر محاسبه شده‌ی انرژی یونیزاسیون بر حسب انرژی HOMO برای مومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه

همان‌گونه که نمودار (۳-۴) نشان می‌دهد و با توجه به ضریب همبستگی ($R^2 = 0.993$)، مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین مقادیر محاسبه شده‌ی IP و انرژی HOMO وجود دارد. معادله منحنی همبستگی (۳-۴) در زیر آورده شده است.

$$IP = -1.01 \text{ HOMO} - 5.01 \quad (3-3)$$

از بررسی شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود که با افزایش سطح انرژی HOMO، مقدار انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر هرچه سطح انرژی HOMO مثبت‌تر شود، فرآیند جدا شدن الکترون راحت‌تر صورت می‌گیرد.

گیرد لذا انرژی یونیزاسیون کاهش می‌یابد. مطابق با نمودار (۳-۴) سطح انرژی *HOMO* برای مونومرهایی که استخلاف‌های الکترون دهنده دارند نسبت به استخلاف‌های الکترون کشنده، مثبت‌تر و انرژی یونیزاسیون نیز کمتر است. مونومر با استخلاف OCH_3 در بین گروه‌های الکترون دهنده به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر، از سطح انرژی *HOMO* مثبت‌تر و انرژی یونیزاسیون کمتر برخوردار می‌باشد. همچنین در میان گروه‌های الکترون کشنده، مونومر با استخلاف *Cl* به موجب خاصیت الکترون کشندگی بیشتر دارای منفی‌ترین سطح انرژی برای *HOMO* و نیز بیشترین مقدار انرژی یونیزاسیون است.

۳-۲-۴- توصیف گرهای الکترونی

فاصله‌ی بین اوربیتال‌های مولکولی پیشانی *HOMO* و *LUMO* که گپ انرژی E_{H-L} نامیده می‌شود، عامل تعیین‌کننده در رابطه با فعالیت شیمیایی و پایداری سینتیکی ترکیبات به حساب می‌آید. ترکیباتی که گپ انرژی کمتری داشته باشند، دارای فعالیت شیمیایی بیشتری هستند و در مقابل پایداری سینتیکی کمتری خواهند داشت. برعکس، گپ انرژی بیشتر نشان‌دهنده‌ی فعالیت شیمیایی کمتر و پایداری سینتیکی بیشتر است. این دو دسته از ترکیبات به ترتیب مولکول‌های نرم و سخت نامیده می‌شوند [۴۸]. از طرفی، هرچه فاصله‌ی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده کوچک‌تر باشد انتقال بار راحت‌تر صورت می‌پذیرد و بالعکس. سختی مولکول (η) مقدار مقاومتی است که ترکیب در مقابل انتقال بار از خود نشان می‌دهد. طبیعی است که با افزایش گپ انرژی، سختی مولکول افزایش می‌یابد. نرمی (*S*) معیاری از قابلیت یک ترکیب برای دریافت یک الکترون است و با افزایش گپ انرژی کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش سختی و کاهش نرمی، پایداری سینتیکی ترکیبات نسبت به هم افزایش یافته و فعالیت شیمیایی آن‌ها کمتر می‌شود. شاخص الکترون دوستی (ω) میزان الکترون دوستی یک ترکیب را نشان می‌دهد. پتانسیل شیمیایی الکترونی نیز مشتق اول انرژی الکترونی کل نسبت به تعداد الکترون‌ها (*N*)، در یک پتانسیل خارجی $V(\vec{r})$ ثابت است

$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\vec{r})}$) منظور از پتانسیل خارجی، پتانسیلی است که توسط هسته در یک سیستم چند الکترونی با انرژی کل (E) ایجاد می‌شود [۴۳]. مقادیر سختی، نرمی، شاخص الکترون دوستی و پتانسیل شیمیایی الکترونی گونه‌های خنثی در جدول (۸-۳) نمایش داده شده است.

جدول (۸-۳): مقادیر سختی، نرمی، شاخص الکترون دوستی و پتانسیل شیمیایی الکترونی محاسبه شده (بر حسب eV) برای مونومرهای مورد مطالعه

Substituent	η	S	ω	μ
H	2.58	286.92	2.61	-3.67
CH ₃	2.54	291.43	2.50	-3.57
C ₂ H ₅	2.54	291.94	2.52	-3.58
OCH ₃	2.45	301.84	2.34	-3.39
F	2.48	297.97	2.77	-3.71
Cl	2.52	294.26	2.83	-3.77

مقادیر جدول (۸-۳) نشان می‌دهد که اثر استخلاف در تمام گونه‌ها به ترتیب موجب کاهش و افزایش میزان سختی و نرمی مونومرهای مورد مطالعه نسبت به گونه بدون استخلاف شده است. به عبارتی می‌توان گفت که فعالیت شیمیایی مونومرهای مورد نظر بر اثر افزودن استخلاف بیشتر شده و پایداری سینتیکی کمتر شده است. بنابراین با توجه به این که اولین مرحله الکتروپلیمریزاسیون اکسید منومر و تشکیل رادیکال کاتیون است لذا اکسید شدن و از دست دادن الکترون برای این دسته از مونومرها راحت‌تر صورت می‌گیرد و پیش‌بینی می‌شود که خاصیت رسانایی پلیمرهای این مونومرها نیز به مراتب افزایش یابد. در بین گروه‌های الکترون دهنده‌ی CH₃، C₂H₅ و OCH₃، مونومر با استخلاف OCH₃ به دلیل داشتن گپ انرژی کوچک‌تر دارای سختی کمتری است و در میان گروه‌های الکترون کشنده‌ی F و Cl، مونومر با استخلاف F نیز به سبب گپ انرژی کمتر نسبت به Cl، سختی کمتری دارد. مطابق با نتایج جدول (۸-۳) شاخص الکترون دوستی تحت تأثیر استخلاف قرار گرفته است. شاخص الکترون دوستی برای استخلاف‌های الکترون کشنده به دلیل ماهیت الکترون کشندگی، افزایش و برای

استخلاف‌های الکترون دهنده به دلیل ماهیت الکترون‌دهندگی، کاهش یافته است. با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول (۳-۸) مشاهده می‌شود که پتانسیل شیمیایی الکترونی محاسبه شده بر اثر افزودن استخلاف نسبت به H تغییر کرده است. پتانسیل شیمیایی الکترونی گروه‌های الکترون دهنده بر اثر خاصیت الکترون دهنده‌گی نسبت به H مثبت‌تر و برای گروه‌های الکترون کشنده نیز به سبب خاصیت الکترون کشندگی منفی‌تر شده است. از مقایسه‌ی استخلاف‌های الکترون دهنده با یکدیگر ملاحظه می‌شود که پتانسیل شیمیایی الکترونی مونومر با استخلاف OCH_3 به دلیل اثر رزونانسی مثبت‌تر شده است. همچنین در میان استخلاف‌های الکترون کشنده پتانسیل شیمیایی الکترونی مونومر با استخلاف F نیز به موجب اثر رزونانسی نسبت به Cl به مقدار کم مثبت‌تر شده است.

مقادیر سختی، نرمی، شاخص الکترون دوستی و پتانسیل شیمیایی الکترونی گونه‌های رادیکال کاتیونی در پیوست آورده شده است. روند مشاهده شده برای حالت رادیکال کاتیونی مطابق با حالت خنثی می‌باشد.

۳-۳- بررسی نظری خواص طیف UV-Vis

به منظور درک بیشتر انتقالات الکترونی و بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه انجام محاسبات TD-DFT روش موثری می‌باشد. انجام این محاسبات، طیف UV-Vis شبیه سازی شده مولکول و اطلاعاتی نظیر پایین‌ترین انرژی برانگیختگی و پیک جذب ماکزیمم را در اختیار ما قرار می‌دهد. لازم به ذکر است که حالت‌های برانگیخته‌ی الیگومرها با رسانایی الکترون و حفره در ارتباط است به خصوص اولین حالت برانگیخته که مربوط به انتقال الکترون از HOMO به LUMO می‌باشد [۴۹]. در طیف مرئی-فرابنفش، انتقالات الکترون لایه‌ی والانس، در ناحیه‌ی UV-Vis رخ می‌دهد. انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به این ناحیه است. هرگاه کاهش یا پایداری سطح انرژی π^* در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ بیشتر از پایداری سطح انرژی π باشد فاصله‌ی بین ترازهای انرژی کمتر شده و برای انجام این انتقالات انرژی کمتری لازم است و در نتیجه پیک جذب

به سمت طول موج‌های بلندتر (متناسب با انرژی و فرکانس‌های کمتر) جابه‌جا می‌شود به عبارتی یک جابه‌جایی قرمز مشاهده می‌شود.

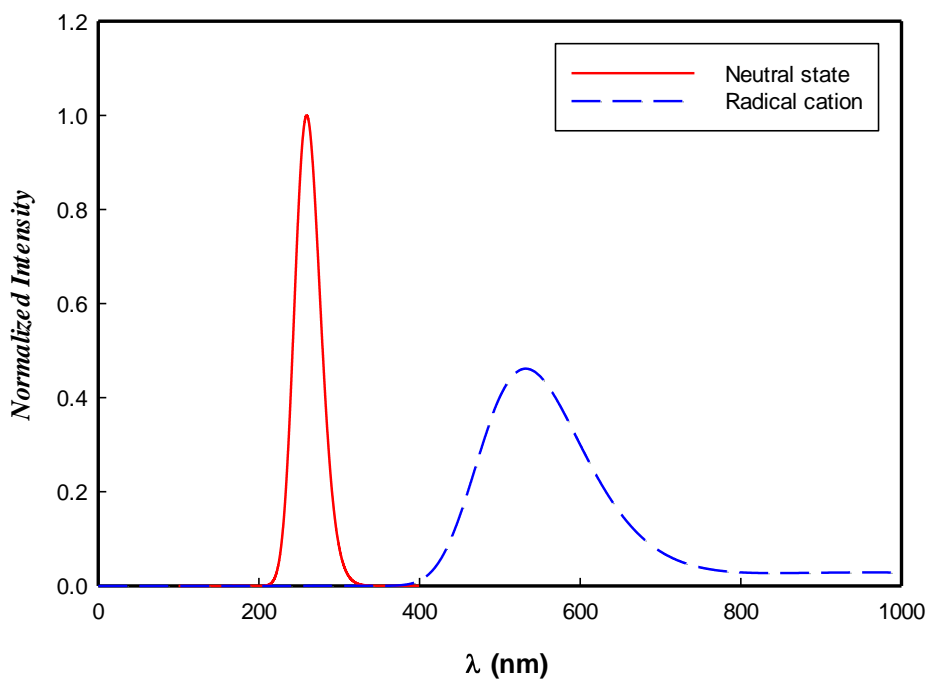
محاسبات طیف UV-Vis مونومرهای مورد مطالعه با استفاده از روش TD-DFT در سطح نظری B3LYP/6-311G(d,p) برای سه حالت برانگیخته‌ی اول انجام شد. مقادیر طول موج مربوط به پیک جذب ماکزیمم (λ_{max}) و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) برای هریک از مونومرهای مورد نظر در حالت‌های خنثی و رادیکال کاتیونی محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۹-۳) آورده شده است.

جدول (۹-۳): مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی E_g برای مونومرهای مورد مطالعه

خنثی			رادیکال کاتیون	
Substituent	$\lambda_{max}(nm)$	$E_g(eV)$	$\lambda_{max}(nm)$	$E_g(eV)$
H	260.89	4.7524	1026.66	1.2076
CH ₃	265.54	4.6692	963.26	1.2871
C ₂ H ₅	266.47	4.6528	969.36	1.2790
OCH ₃	278.58	4.4505	854.35	1.4512
F	264.16	4.6936	994.79	1.2463
Cl	268.75	4.6133	1021.93	1.2132

نتایج حاصل از مقایسه‌ی خواص محاسبه شده طیف UV-Vis گونه‌های مورد مطالعه جدول (۹-۳) نشان می‌دهد که مقادیر طول موج مربوط به پیک جذب ماکزیمم (λ_{max}) و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g) مونومرهای استخلافی نسبت به فنیل تیوفن تحت تأثیر استخلاف قرار گرفته است. در حالت خنثی برای گونه‌های استخلاف شده در مقایسه با گونه‌ی بدون استخلاف، روند افزایشی در λ_{max} و روند کاهشی در انرژی‌های جذب E_g مشاهده می‌شود. همچنین مقادیر λ_{max} و E_g در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی به ترتیب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار است که این موضوع با کاهش گپ انرژی گونه‌های اکسید شده نسبت به خنثی هم‌خوانی دارد.

لذا جابه‌جایی الکترون از HOMO به LUMO در گونه‌های رادیکال کاتیونی راحت‌تر صورت می‌گیرد که این موضوع نشان‌دهنده‌ی بهبود خاصیت رسانایی در پلیمرهای حاصل از این مونومرها می‌باشد. برای نمونه نمودار طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده برای فنیل تیوفن در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است. نمودارهای مربوط به سایر مونومرها در شکل (۱ پ) در پیوست موجود می‌باشند. همان‌گونه که شکل (۳-۵) نشان می‌دهد، λ_{max} فنیل تیوفن در حالت رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی بیشتر است. این روند در همه‌ی مونومرهای مورد بررسی مشاهده می‌شود.



شکل (۳-۵): نمایش طیف UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم افزار گوسین برای فنیل تیوفن در حالت خنثی و رادیکال کاتیونی

۳-۴- بررسی نظری خواص ترموشیمی^۱

۳-۴-۱- پتانسیل اکسایش استاندارد

پتانسیل اکسایش، تمایل مواد شیمیایی جهت از دست دادن الکترون و در نتیجه اکسید آن ماده است. پتانسیل اکسایش بر حسب ولت (V) یا میلی ولت (mV) گزارش می‌شود. هر ماده پتانسیل اکسایش ذاتی خود را دارد. هر چه پتانسیل اکسایش ماده‌ای منفی‌تر یا کمتر باشد، میل بیشتری برای از دست دادن الکترون و تمایل به اکسید شدن دارد و هر چه مقدار آن مثبت‌تر باشد مقاومت در مقابل فرآیند الکترواکسیداسیون بیشتر است. مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده به همراه مقادیر تجربی در دسترس [۱۰ و ۵۰] برای مونومرهای مورد مطالعه در جدول (۳-۱۰) آورده شده است.

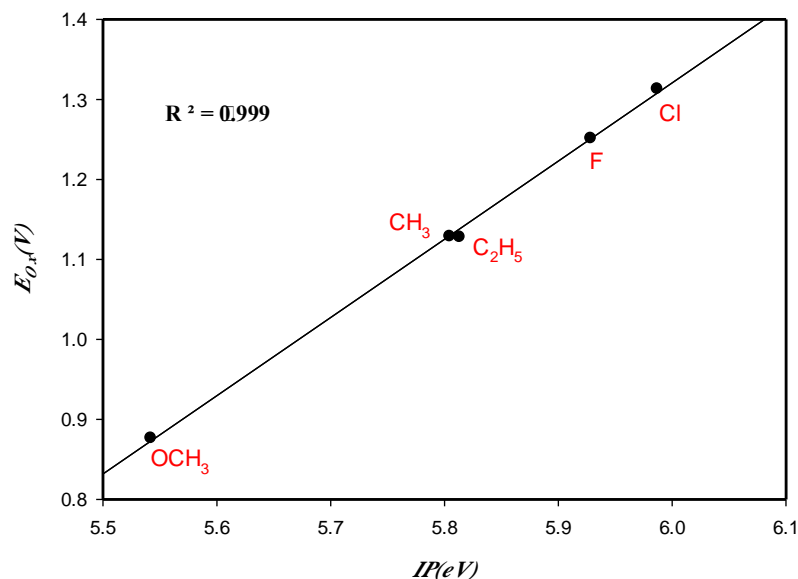
جدول (۳-۱۰): مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده همراه با مقادیر تجربی در دسترس [۱۰ و ۵۰] (بر حسب V) برای مونومرهای مورد مطالعه

Substituent	$E_{ox, Ag/AgCl} (cal)$	$E_{ox, Ag/AgCl} (exp)$
H	1.508	1.771
CH ₃	1.129	1.762
C ₂ H ₅	1.128	-
OCH ₃	0.877	1.476
F	1.252	1.280
Cl	1.313	-

با توجه به جدول (۳-۱۰) و از مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش مونومرهای مورد نظر با مقادیر تجربی گزارش شده، انحرافات تقریباً کمی مشاهده می‌شود و مقادیر محاسبه شده با مقادیر تجربی همخوانی دارد. نتایج جدول (۳-۱۰) نشان می‌دهد که اثر استخلاف موجب کاهش پتانسیل اکسایش محاسبه شده‌ی تمام

¹Thermochemistry Properties

مونومرها نسبت به مونومر بدون استخلاف شده است. به عبارتی با افزودن استخلاف، تمایل مونومرهای مورد نظر به اکسید شدن و از دست دادن الکترون بیشتر می‌باشد از این رو می‌توان نتیجه گرفت که استخلاف شدن مونومر فنیل تیوفن موجب تسهیل فرآیند پلیمریزاسیون این دسته از مونومرها می‌شود. همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، حلالیت و فرآیندپذیری پلیمرهای رسانا با افزودن استخلاف مناسب به مونومر تشکیل دهنده آن‌ها افزایش می‌یابد از این جهت این موضوع با کاهش پتانسیل اکسایش تئوری مشاهده شده بر اثر استخلاف نیز همخوانی دارد. همچنین گروه‌های الکترون دهنده به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌گی موجب پایداری رادیکال کاتیون می‌شود لذا همان‌گونه که مشاهده می‌کنیم، پتانسیل اکسایش محاسبه شده مونومرهای با استخلاف‌های الکترون دهنده‌ی CH_3 ، C_2H_5 و OCH_3 نسبت به مونومرهای با استخلاف‌های الکترون کشنده‌ی F و Cl ، کمتر است. در میان استخلاف‌های الکترون دهنده، مونومر با استخلاف OCH_3 به دلیل خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر ($\sigma_{\text{P}(\text{CH}_3)} = -0.17$, $\sigma_{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)} = -0.15$, $\sigma_{\text{P}(\text{OCH}_3)} = -0.27$) پتانسیل اکسایش تئوری کمتری دارد. همچنین در بین استخلاف‌های الکترون کشنده، مونومر با استخلاف Cl به سبب خاصیت الکترون کشنده‌گی بیشتر نسبت به F ($\sigma_{\text{P}(\text{F})} = +0.06$, $\sigma_{\text{P}(\text{Cl})} = +0.23$) دارای پتانسیل اکسایش بیشتری است. علاوه بر این می‌توان گفت پتانسیل اکسایش محاسبه شده‌ی مونومرها تطابق خوبی با انرژی یونیزاسیون دارد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد، مقادیر پتانسیل اکسایش تئوری و انرژی یونیزاسیون برای گروه‌های الکترون دهنده در مقایسه با گروه‌های الکترون کشنده کمتر است. شکل‌های (۳-۶)، (۳-۷)، (۳-۸) و (۳-۹) به ترتیب همبستگی بین پتانسیل اکسیداسیون محاسبه شده با انرژی یونیزاسیون، ثابت همت در موقعیت پارا، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و توصیف‌گرهای الکترونی را برای مونومرهای استخلاف شده نشان می‌دهد.



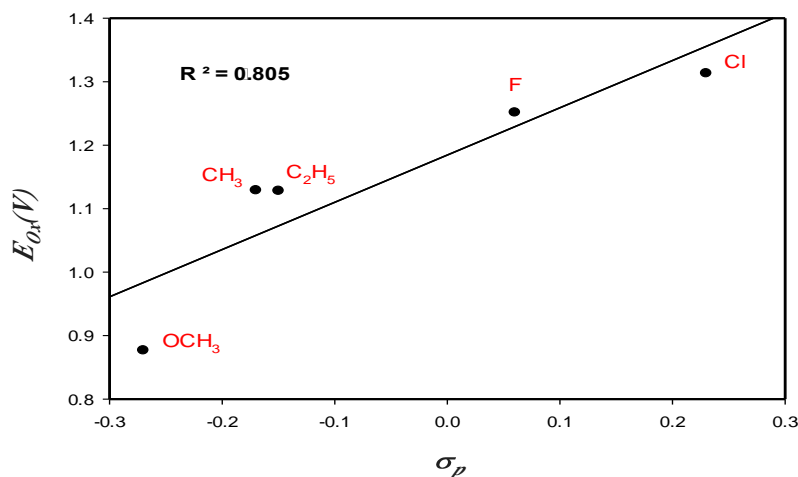
شکل (۳-۶): مقادیر محاسبه شده پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی یونیزاسیون برای مونومرهای استخلاف شده مورد مطالعه

همان‌طور که در شکل (۳-۶) مشاهده می‌شود، همبستگی بسیار خوبی بین مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده برای مونومرهای استخلاف شده و انرژی یونیزاسیون آن‌ها برقرار است (میزان همبستگی $R^2=0.999$). معادله خط منحنی همبستگی (۳-۶) در زیر آورده شده است:

$$E_{Ox} = 0.98 IP - 4.55 \quad (۳-۴)$$

همچنین نمودار (۳-۶) نشان می‌دهد که با افزایش IP ، مقادیر E_{Ox} نیز افزایش می‌یابد. به عبارتی با افزایش IP انرژی مورد نیاز جهت جدا شدن الکترون بیشتر می‌شود لذا فرآیند جدا شدن الکترون دشوارتر صورت می‌گیرد و بنابراین E_{Ox} نیز بیشتر می‌شود. مطابق با نمودار، مونومرهای با استخلاف‌های الکترون دهنده در مقایسه با الکترون کشنده دارای انرژی یونیزاسیون کمتر و بنابراین پتانسیل اکسایش کمتری می‌باشند. مونومر با استخلاف Cl در بین گروه‌های الکترون کشنده به دلیل خاصیت الکترون کشندگی بیشتر دارای بیشترین مقدار انرژی

یونیزاسیون و پتانسیل اکسایش است. همچنین مونومر با استخلاف OCH_3 در بین گروه‌های الکترون دهنده به موجب خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر، کمترین مقدار انرژی یونیزاسیون و پتانسیل اکسایش را دارد.

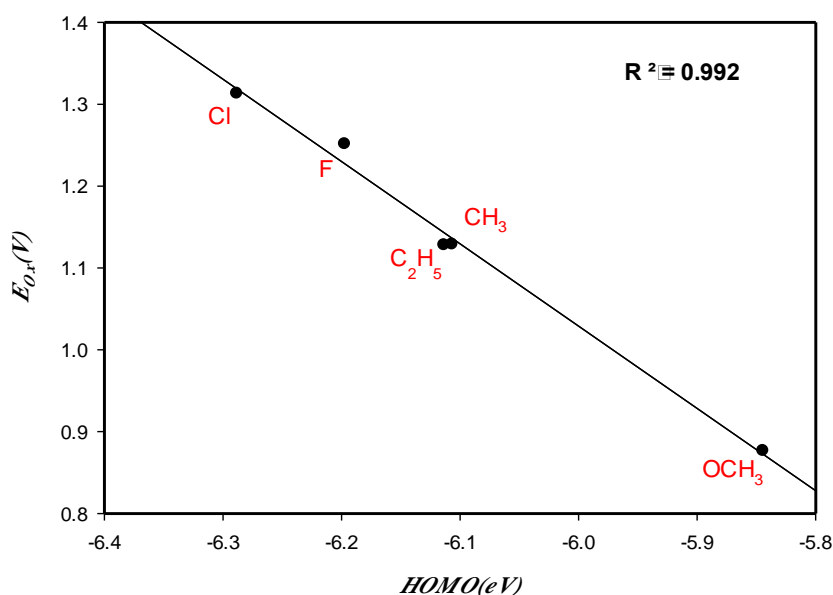


شکل (۷-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب ثابت همت در موقعیت پارا [۴۷] برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه

نمودار (۷-۳) همبستگی بین پتانسیل اکسایش محاسبه شده‌ی مونومرها را با ثابت همت در موقعیت پارا نشان می‌دهد. ضریب همبستگی منحنی برابر با $R^2 = 0.805$ است که نشان‌دهنده‌ی میزان همبستگی بین مقادیر محاسبه شده‌ی $E_{\text{Ox,cal}}$ و ثابت تجربی σ_p می‌باشد. معادله منحنی همبستگی (۷-۳) در زیر آورده شده است:

$$E_{\text{Ox}} = 0.74 \sigma_p + 1.18 \quad (۵-۳)$$

با توجه به نمودار (۷-۳)، مونومرهای با گروه‌های الکترون دهنده ($\sigma_p < 0$) نسبت به گروه‌های الکترون کشنده ($\sigma_p > 0$) از پتانسیل اکسایش کمتری برخوردار می‌باشند.



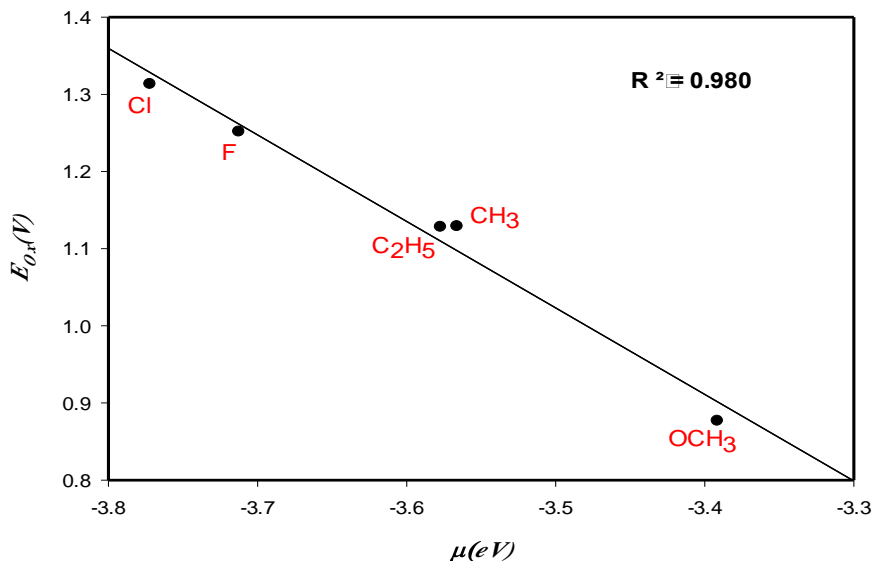
شکل (۸-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه

همان‌طور که از شکل (۸-۳) مشخص است همبستگی بسیار خوبی بین مقادیر محاسبه شده‌ی $E_{Ox,cal}$ و انرژی HOMO مشاهده می‌شود (میزان همبستگی $R^2 = 0.992$). معادله خط منحنی (۸-۳) در زیر آورده شده است:

$$E_{Ox} = -1.01 \text{ HOMO} - 5.01 \quad (۶-۳)$$

نمودار (۸-۳) نشان می‌دهد که با افزایش سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، مقدار پتانسیل اکسایش کاهش می‌یابد بدین معنی که هرچه سطح انرژی HOMO مثبت‌تر شود، الکترون راحت‌تر جدا شده و در نتیجه پتانسیل اکسایش کاهش می‌یابد. با توجه به نمودار (۸-۳) مشاهده می‌شود که سطح انرژی HOMO برای مونومرهای با استخلاف الکترون دهنده در مقایسه با استخلاف‌های الکترون کشنده مثبت‌تر است و بنابراین پتانسیل اکسایش گروه‌های الکترون دهنده کمتر است. در میان گروه‌های الکترون دهنده، سطح انرژی HOMO

برای مونومر با استخلاف OCH_3 ، مثبت‌ترین مقدار و در نتیجه کمترین پتانسیل اکسایش را دارد. مونومر با استخلاف Cl در بین گروه‌های الکترون کشنده نیز دارای منفی‌ترین مقدار از سطح انرژی HOMO است و از این روی بیشترین میزان پتانسیل اکسایش را دارا می‌باشد.



شکل (۹-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی پتانسیل اکسایش بر حسب پتانسیل شیمیایی الکترونی برای مونومرهای استخلاف شده‌ی مورد مطالعه

بررسی شکل (۹-۳) نشان می‌دهد که همبستگی خوبی بین مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده و پتانسیل شیمیایی الکترونی برقرار می‌باشد (میزان همبستگی $R^2 = 0.980$). معادله‌ی خط منحنی (۹-۳) در زیر آورده شده است:

$$E_{\text{Ox}} = -1.12 \mu - 2.90 \quad (۷-۳)$$

پتانسیل شیمیایی الکترونی در واقع تمایل به جذب الکترون برای یک ترکیب را نشان می‌دهد. شکل (۹-۳) نشان می‌دهد که هرچه پتانسیل شیمیایی الکترونی مثبت‌تر باشد پتانسیل اکسایش کمتر می‌شود. با توجه به شکل (۹-۳) مونومرهای با استخلاف‌های الکترون کشنده نسبت به استخلاف‌های الکترون دهنده از پتانسیل

شیمیایی الکترونی منفی تری برخوردار می‌باشند، به عبارت دیگر تمایل به جذب الکترون بیشتری داشته و در برابر از دست دادن الکترون مقاومت می‌کنند بنابراین پتانسیل اکسایش بیشتری دارند. در خانواده‌ی گروه‌های استخلافی الکترون دهنده، استخلاف OCH_3 به موجب خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر، تمایل به جذب الکترون کمتری داشته و بنابراین پتانسیل شیمیایی الکترونی مثبت تر و پتانسیل اکسایش کمتری دارد. در خانواده‌ی گروه‌های الکترون کشنده نیز مونومر با استخلاف Cl به دلیل خاصیت الکترون کشنده‌گی بیشتر و بنابراین تمایل به جذب الکترون بیشتر، از پتانسیل شیمیایی الکترونی منفی تر و پتانسیل اکسایش بیشتر برخوردار است. همچنین بین مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده و سایر توصیف‌گرهای الکترونی نظیر شاخص الکترون دوستی، همبستگی مشاهده شد که نمودار آن در پیوست آورده شده است.

۳-۴-۲- آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی^۱

مشخص گردیده است که پایداری ترمودینامیکی ترکیبات به مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل آن‌ها در فاز گازی وابسته است [۵۱]. از این رو هرچه آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی $\Delta H_f^\circ(g)$ برای یک ترکیب منفی تر باشد، پایداری ترمودینامیکی آن ترکیب بیشتر است. لازم به ذکر است که آنتالپی استاندارد تشکیل مونومرهای استخلاف شده به صورت نسبی گزارش شده است که آنتالپی استاندارد تشکیل فنیل تیوفن $(-279.48 \text{ kcal/mol})$ به عنوان مرجع در نظر گرفته شده است. مقادیر محاسبه شده‌ی آنتالپی استاندارد تشکیل در فاز گازی و نیز در حلال استونیتریل در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱۱): مقادیر نسبی آنتالپی استاندارد تشکیل مونومرهای مورد مطالعه در فاز گازی و در استونیتریل

^۱Gas-Phase standard enthalpy of formation

Substituent	ΔH_f° (kcal/mol) in gas phase	ΔH_f° (kcal/mol) in CH_3CN
H	0	0
CH ₃	-29.09	-26.65
C ₂ H ₅	-54.35	-49.34
OCH ₃	-116.49	-113.98
F	-50.83	-50.82
Cl	-7.97	-7.53

نتایج جدول (۳-۱۱) نشان می‌دهد که اثر استخلاف موجب شده مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد نظر نسبت به ترکیب بدون استخلاف منفی‌تر شود. بنابراین افزودن استخلاف تأثیر مثبتی بر پایداری این ترکیبات دارد. در بین گروه‌های استخلافی الکترون دهنده، OCH₃ و در گروه‌های الکترون کشنده، F از پایداری بیشتری برخوردار هستند که این نتیجه با مقادیر محاسبه شده پتانسیل اکسایش این ترکیبات هم‌خوانی دارد.

۳-۵- نتیجه گیری

در این پایان نامه با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-311G(d,p) همراه با مدل پیوستار قطبش‌پذیر^۱ PCM در حلال استونیتریل به بررسی اثر استخلاف بر روی خواص ساختاری، الکترونی، ترموشیمی و همچنین مقادیر پتانسیل اکسایش برای مولکول‌های ۳-فنیل تیوفن، ۳-(۴-متیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-اتیل فنیل) تیوفن، ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیوفن، ۳-(۴-فلورو فنیل) تیوفن و ۳-(۴-کلرو فنیل) تیوفن به عنوان واحدهای سازنده‌ی پلیمرهای رسانا پرداختیم. نتایج به دست آمده از بررسی خواص ساختاری نشان داد که وجود استخلاف‌های CH_3 ، C_2H_5 ، OCH_3 ، F و Cl در موقعیت پارای حلقه فنیل موجب تغییر طول پیوند و زوایای این مولکول‌ها می‌شود. البته طول پیوندها در موقعیت‌های α و α' حلقه‌ی تیوفن به عنوان مراکز هسته‌زایی، به دلیل دور بودن از موقعیت گروه‌های استخلافی، تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشتند. بررسی مقادیر زوایای پیچشی بین حلقه‌ی فنیل و صفحه‌ای که استخلاف بر آن قرار دارد و مقادیر زوایای پیچشی بین حلقه‌ی فنیل و حلقه‌ی تیوفن مولکول‌های مورد نظر در حالت اکسید شده و همچنین تغییرات پارامتر میانگین پیوندهای یگانه و دوگانه نشان می‌دهد که مولکول‌ها در حالت رادیکال کاتیونی از ساختار مسطحی برخوردار هستند و مزدوج شدن بهتر الکترون‌های π در حلقه‌ی تیوفن در حالت رادیکال کاتیونی نسبت به حالت خنثی موجب بهبود قابلیت رسانایی در پلیمرهای تشکیل شده از این مونومرها می‌گردد. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که شکاف انرژی در حالت اکسید شده از کاهش بسیار بیشتری نسبت به حالت خنثی برخوردار است. این رفتار نشان‌دهنده‌ی سهولت جابه‌جایی حامل‌های بار الکتریکی در این گونه‌ها و پلیمرهای حاصل از آن‌ها می‌باشد. بررسی توزیع چگالی اسپین روی حلقه‌ی تیوفن نشان داد که احتمال هسته‌زایی و رشد پلیمر از کربن موقعیت α نسبت به کربن α' بیشتر است. نتایج حاصل از بررسی انرژی یونیزاسیون محاسبه شده نیز نشان می‌دهد که سهولت تزریق حفره برای گونه‌هایی که دارای استخلاف الکترون دهنده هستند نسبت به

^۱Polarizable-Continuum Model

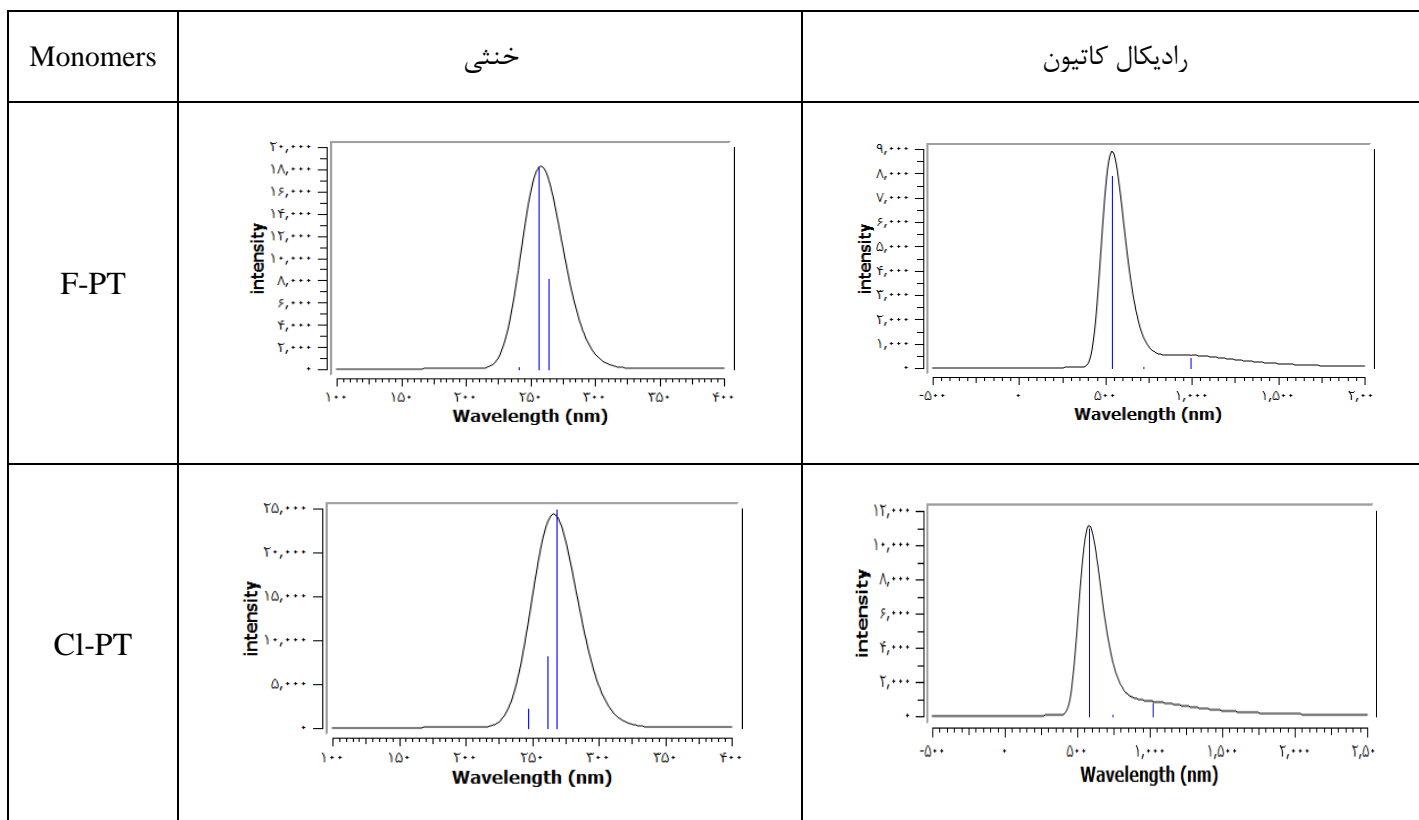
گونه‌هایی که دارای استخلاف الکترون کشنده هستند بیشتر است. از بررسی خواص طیف UV/Vis این دسته از مونومرها مشخص گردید که مقادیر λ_{max} و انرژی‌های جذب در حالت اکسید شده نسبت به حالت خنثی به ترتیب از افزایش و کاهش بیشتری برخوردار هستند که این موضوع در توافق با نتایج خواص الکترونی و بیان‌گر تسهیل انتقال بار در ساختار پلیمرهای حاصل از مولکول‌های مورد نظر می‌باشد. بررسی خواص ترموشیمی این دسته از مولکول‌ها شامل آنتالپی استاندارد تشکیل، نشان داد که اثر استخلاف موجب کاهش مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل ترکیبات مورد نظر و در نتیجه افزایش پایداری آن‌ها شده است. مقادیر پتانسیل اکسایش پیش‌بینی شده مولکول‌های مورد نظر نشان داد که افزودن گروه‌های استخلافی به مونومر ۳- فنیل تیوفن موجب کاهش پتانسیل اکسایش آن می‌شود که با نتایج حاصل از خواص الکترونی تطابق دارد. به طوری که مونومرهای با گروه‌های الکترون دهنده دارای پتانسیل اکسایش کمتری نسبت به استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشند. در این خصوص پتانسیل اکسایش مونومر PT نسبت به الکتروکود Ag/AgCl، 1.507 V است که در مقایسه با مقدار تجربی گزارش شده آن (1.771 V) از توافق خوبی برخوردار است. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که همبستگی‌های بسیار خوبی بین مقادیر پتانسیل اکسایش محاسبه شده با انرژی یونیزاسیون ($R^2=0.999$)، انرژی HOMO ($R^2=0.992$)، پتانسیل شیمیایی الکترونی ($R^2=0.980$) و ثابت همت در موقعیت پارا ($R^2=0.805$) برقرار است. این همبستگی‌ها تأیید می‌کند که سطح نظری انتخاب شده و مدل حلال‌پوشی PCM برای محاسبه‌ی خواص این دسته از مولکول‌ها مناسب است.

۳-۶- آینده‌نگری

- ❖ استفاده از سطوح نظری پیشرفته‌تر جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر
- ❖ بررسی اثر سایر گروه‌های استخلافی الکترون دهنده و الکترون کشنده
- ❖ بررسی اثر استخلاف بر موقعیت‌های ارتو و متای حلقه‌ی فنیل در مولکول فنیل تیوفن
- ❖ پیش‌بینی پتانسیل اکسایش سایر ترکیبات شیمیایی با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

پیوست‌ها

Monomers	خنثی	رادیکال کاتیون
PT		
Me-PT		
Et-PT		
Met-PT		



شکل (پ ۱): نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه سازی شده توسط نرم افزار گوسین برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی و

رادیکال کاتیونی

جدول (پ ۱): مقادیر خواص ترموشیمی و انرژی الکترونی برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی (در فاز گازی)

در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

Monomers	E_{HF} (Hartree)	ZPE (Hartree)	H° (kcal/mol)	G° (kcal/mol)
H	-784.1799	0.1472	-491982.35	-492010.10
CH ₃	-823.5075	0.1743	-516642.59	-516673.48
C ₂ H ₅	-862.8316	0.2031	-541300.06	-541332.59
OCH ₃	-898.7332	0.1794	-563843.86	-563875.54
F	-883.4440	0.1389	-554276.20	-554305.29
CL	-1243.8017	0.1376	-780404.91	-780434.85

جدول (پ ۲): مقادیر خواص ترموشیمی و انرژی الکترونی برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت رادیکال کاتیونی (در فاز گازی)

در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

Monomers	E_{HF} (Hartree)	ZPE (Hartree)	H° (kcal/mol)	G° (kcal/mol)
H	-783.8977	0.1470	-491805.25	-491834.06
CH ₃	-823.2336	0.1741	-516470.74	-516502.78
C ₂ H ₅	-862.5584	0.2030	-541128.53	-541162.15
OCH ₃	-898.4717	0.1798	-563679.32	-563712.06
F	-883.1612	0.1390	-554098.63	-554128.72
CL	-1243.5184	0.1376	-780227.02	-780257.90

جدول (پ ۳): مقادیر خواص ترموشیمی و انرژی الکترونی برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت خنثی (در استونیتریل)

در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

Monomers	E_{HF} (Hartree)	ZPE (Hartree)	H° (kcal/mol)	G° (kcal/mol)
H	-784.1849	0.1472	-491985.52	-492013.28
CH ₃	-823.5126	0.1742	-516645.85	-516676.90
C ₂ H ₅	-862.8367	0.2030	-541303.34	-541335.76
OCH ₃	-898.7401	0.1793	-563848.23	-563879.91
F	-883.4492	0.1388	-554279.55	-554308.65
CL	-1243.8071	0.1375	-780408.32	-780438.29

جدول (پ ۴): مقادیر خواص ترموشیمی و انرژی الکترونی برای مونومرهای مورد مطالعه در حالت رادیکال کاتیونی (در استونیتریل)

در سطح B3LYP/6-311G(d,p)

Monomers	E_{HF} (Hartree)	ZPE (Hartree)	H° (kcal/mol)	G° (kcal/mol)
H	-783.9661	0.1465	-491843.95	-491870.85
CH ₃	-823.2993	0.1743	-516511.86	-516543.19
C ₂ H ₅	-862.6231	0.2033	-541169.04	-541202.07
OCH ₃	-898.5365	0.1800	-563719.95	-563752.01
F	-883.2313	0.1392	-554142.59	-554172.11
CL	-1243.5871	0.1378	-780270.07	-780300.33

منابع

- [۱] قائمی م.، (۱۳۷۸) "مبانی شیمی پلیمر" انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، صفحه ۲۰.
- [۲] بیرجندی ب.، (۱۳۷۱) " پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته "مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۳، دوره ۳: صفحه ۱۶۴.
- [3] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. A. (1987). Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 285-290.
- [۴] غفاری، م.، و میرزایی، ا. (۲۰۱۵). پلیمرهای مزدوج: معرفی و کاربردها. *فصلنامه علمی بسپارش*، ۵(۱)، ۵۸-۷۱.
- [5] Wan, M. (2008). *Conducting polymers with micro or nanometer structure* (p. iii). Beijing: Tsinghua University Press.
- [6] Kumar, D., & Sharma, R. C. (1998). Advances in conductive polymers. *European polymer journal*, 34(8), 1053-1060.
- [7] Skotheim, T. A. (2002). *Handbook of conducting polymers, Third Edition CRC press Arizona*, 1-3.
- [۸] خرمی م.، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " بررسی اثرات استخلاف آلکیل بر خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفن با استفاده از روش‌های آغازین و نظریه تابعی چگالی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [9] Mishra, R., Jha, K. K., Kumar, S., & Tomer, I. (2011). Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. *Der Pharma Chemica*, 3(4), 38-54.
- [10] Holze, R., & Alhalasah, W. (2007). Theoretical Treatment of 3-phenylsubstituted Thiophenes and their Intrinsically Conducting Polymers. *ECS Transactions*, 2(23), 45-62.
- [11] Gronowitz, S. (Ed). (2009). *Thiophene and its derivatives* (Vol. 152). John Wiley & Sons.
- [12] Joule, J. A., & Smith, G. F. (1972). *Heterocyclic Chemistry*, Van Norstrand Reinhold.
- [13] Sumpter, W. C. (1944). The chemistry of isatin. *Chemical reviews*, 34(3), 393-434.

- [14] Worley, J. D. (1993). Heterocyclic chemistry, (Gilchrist, TL). *Journal of Chemical Education*, 70(3), A89.
- [15] Sato, M. (1986). S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *J. Chem. SOC., Chem*, 83(184), 2241.
- [16] Onoda, M., Nakayama, H., Morita, S., & Yashino, K. (1993). *Synth Met*, 275, 55–57.
- [17] Sato, M. A., Tanaka, S., & Kaeriyama, K. (1989). Electrochemical preparation and properties of poly (3-aryl-2, 5-thienylene) s. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 190(6), 1233-1241.
- [18] Guerrero, D. J., Ren, X., & Ferraris, J. P. (1994). Preparation and characterization of poly (3-arylthiophene) s. *Chemistry of materials*, 6(8), 1437-1443.
- [19] Andersson, M.R., Selse, D., Berggren, M., Järvinen, H., Hjertberg, L.T., Inganäs, O., Wennerström, O. and Österholm, J.E. (1994). Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl) thiophene with FeCl₃. *Macromolecules*, 27(22), 6503-6506.
- [20] Ando, S., & Ueda, M. (2002). Density functional theory calculations of the local spin densities of 3-substituted thiophenes and the oligomerization mechanism of 3-methylsulfanyl thiophene. *Synthetic metals*, 129(2), 207-213.
- [21] Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*. CRC press.
- [22] Wan, M. (2008). *Conducting polymers with micro or nanometer structure* (p. iii). Beijing: Tsinghua University Press.
- [۲۳] غریبی م. و مطلبی پور م.، (۱۳۹۱) "مبانی و کاربردهای شیمی محاسباتی" چاپ اول، انتشارات اندیشه‌سرا، تهران، صفحه ۱-۵۰.
- [۲۴] شکر ع.، (۱۳۸۸)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "مطالعه اولین کلاسترهای کاتیون-کاتیون به روش محاسباتی DFT و بررسی واکنش ترانس آلکیلاسیون S-آکیل دی تیوکاربامات‌ها"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.
- [25] Simons, J., & Nichols, J. A. (1997), "*Quantum mechanics in chemistry*", New York: Oxford University Press, pp. 412-417.

[۲۶] لواین. ا، "شیمی کوانتومی"، جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپورغ و جلیلی س، چاپ اول، انتشارات علمی و فنی، تهران (۱۳۸۴).

[27] Lewars, E. (2003). Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, second ed. springer, p. 85-87.

[28] Hehre, W. J. (1976). Ab initio molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, 9(11), 399-406.

[29] Chablo, A., & Hinchliffe, A. (1980). Ab initio calculation of the dipole polarizabilities of unsaturated hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, 72(1), 149-151.

[30] Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory.

[31] Atkins, P. W., & Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press.

[32] Lévesque, S., Gendron, D., Bérubé, N., Grenier, F., Leclerc, M., & Côté, M. (2014). Thiocarbonyl Substitution in 1, 4-Dithioketopyrrolopyrrole and Thienopyrroledithione Derivatives: An Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8), 3953-3959.

[۳۳] ابوالفتحی ع،، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد، " اثر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی پایداری حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی هفت عضوی کاربنی، سیلیلنی، ژرمیلنی، استانیلنی و پلمبیلنی با C_6H_7MX (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) استفاده از روش محاسباتی DFT"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام.

[34] Li, X. W., Shibata, E., & Nakamura, T. (2003). Thermodynamic properties of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans calculated by density functional theory. *Materials transactions*, 44(5), 1004-1013.

[35] Liu, M. M., Han, S. M., Zheng, X. W., Han, L. L., Liu, T., & Yu, Z. Y. (2015). Experimental and theoretical prediction of the redox potential of dopamine and its supramolecular complex with glycine. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10(1), 235.

[36] MAZLOUM-ARDAKANI, M. O. H. A. M. M. A. D., BEITOLLAHI, H., FARROKHPOUR, H., & Khoshroo, A. R. (2012). Computational and electrochemical studies on the redox reaction of 2-(2, 3-dihydroxy phenyl)-1, 3-dithiane in aqueous solution. *Iranian Journal of Mathematical Chemistry*, 3(2), 103-112.

[37] Coe, B.J., Harris, J.A., Jones, L.A., Brunshwig, B.S., Song, K., Clays, K., Garín, J., Orduna, J., Coles, S.J. and Hursthouse, M.B. (2005). Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable cis-tetraammineruthenium (II) centers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(13), 4845-4859.

[38] Sun, Y. X., Hao, Q. L., Wei, W. X., Yu, Z. X., Lu, L. D., Wang, X., & Wang, Y. S. (2009). Experimental and density functional studies on 4-(3, 4-dihydroxybenzylideneamino) antipyrine, and 4-(2, 3, 4-trihydroxybenzylideneamino) antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 904(1-3), 74-82.

[39] Karaer, H., & Gümrükçüoğlu, İ. E. (1999). Synthesis and spectral characterisation of novel azo-azomethine dyes. *Turkish Journal of Chemistry*, 23(1), 67-72.

[40] Avvakumov, E. G., Avvakumov, E. G., Avvakumov, G. V., Senna, M., & Kosova, N. V. (2001). *Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies*. Springer Science & Business Media.

[41] Chermette, H. (1999). Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 20(1), 129-154.

[42] Parr, R. G., & Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(14), 4049-4050.

[43] Parr, R. G., Szentpály, L. V., & Liu, S. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9), 1922-1924.

[44] Zhang, G. L., Zhang, H., Li, D. P., Chen, D., Yu, X. Y., Liu, B., & Li, Z. S. (2008). End-substitution effect on the geometry and electronic structure of oligoheterocyclics. *Theoretical Chemistry Accounts*, 121(3-4), 109-122.

[45] Ocampo, C., Casanovas, J., Liesa, F., & Alemán, C. (2006). Polymers and oligomers derived from pyrrole and N-hydroxymethylpyrrole: A theoretical analysis of the structural and electronic properties. *Polymer*, 47(9), 3257-3262.

[۴۶] آقا بزرگ ح.، (۱۳۸۲) "مبانی شیمی معدنی" جلد اول، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت

معلم، تهران، صفحه ۵۰۹.

- [47] McDANIEL, D. H., & Brown, H. C. (1958). An extended table of hammett substituent constants based on the ionization of substituted benzoic acide. *The Journal of Organic Chemistry*, 23(3), 420-427.
- [48] Sun, Y. X., Hao, Q. L., Wei, W. X., Yu, Z. X., Lu, L. D., Wang, X., & Wang, Y. S. (2009). Experimental and density functional studies on 4-(3, 4-dihydroxybenzylideneamino) antipyrine, and 4-(2, 3, 4-trihydroxybenzylideneamino) antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 904(1-3), 74-82.
- [49] Nikoofard, H., & Gholami, M. (2014). Theoretical investigation of structures and electronic states of a series of phenyl-capped oligothiophenes. *Comptes Rendus Chimie*, 17(10), 1034-1040.
- [50] Naudin, E., Ho, H. A., Branchaud, S., Breau, L., & Belanger, D. (2002). Electrochemical polymerization and characterization of poly (3-(4-fluorophenyl) thiophene) in pure ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(41), 10585-10593.
- [51] Nikoofard, H. (2015). Computational thermochemical study of enthalpies of formation of B-alkylthiophenes using ab initio and DFT calculations. *Acta Chimica Slovenica*, 62(4), 910-916.

Abstract

In the present study, structural, electronic and thermochemistry properties and also oxidation potential values of 3-phenylthiophene, 3-(4-methylphenyl) thiophene, 3-(4-ethylphenyl) thiophene 3-(4- metoxyphenyl) thiophene, 3-(4-chlorophenyl) thiophene molecules as building monomers of conductive polymers were investigated using a quantum mechanic method. For this aim, the density functional theory method as B3LYP/6-311G(d,p) with polarizable continuum model (PCM) in acetonitrile solution was used. Structural calculations showed that band lengths and molecular angles were affected under CH₃, C₂H₅, OCH₃, F and Cl substituents in the p-position of phenyl ring. However, band lengths in α and α' position of thiophene ring, as the nucleation centers, have no significant changes due to distance from substituent position, torsional angles values between phenyl and thiophene rings in cation radical state is reduced to 180° in which they are coplanar completely. The study of single and double bands of thiophene ring in oxidized species showed that the π -conjugation increased in radical cation states with respect to their ground states. In which facilitated charge transfer process and thereby electrical conducting of their polymers. Investigation of frontier orbitals showed that energy gap between HOMO and LUMO decreased significantly in oxidized state in comparison to the neutral form in which it decreases for both with electron donor and electron withdrawing substituents with respect to nonsubstituted molecule. In all species, the spin density of carbon in α -position is more than α' position, so one can predict that the nucleation and growth of polymer chain is more probable from α -position which is closer to the substituent. The result obtained showed that species containing electron donating groups have lower ionization potential comparing to ones with electron withdrawing groups. The results of simulated UV/Vis spectrum for monomers in both radical cation and neutral states indicated that λ_{max} values increased in oxidized state with respect to neutral forms. The predicted oxidation potential for the understudied molecules is in a good agreement with their experimental values. In all cases, adding substituted groups to parent phenyl those obtained from thiophene caused a lower oxidation potential which is in a good agreement with electronic properties. Further more, in all species, substituent effect caused an increase in the standard enthalpy of formation in comparison to the un-substituent molecule. Therefore, we concluded that substitution have a good effect on their thermodynamic stabilization.

Keywords: 3-phenylthiophene, conductive polymers, density functional theory, polarizable continuum model, oxidation potential.



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

Prediction of oxidation potential for derivatives of 3-phenylthiophene using quantum mechanical calculations

By: Fatemeh Kordnezhad

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

January 2020