



مطالعه خواص ساختاری و الکترونی الیگومرهای پرنیگر آنیلین

حدیث نوروزی جویی^۱، حسین نیکوفرد^{۱*}

^۱دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۶/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۸/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۹/۱۰

چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری و الکترونی الیگوانیلین (o-An) در حالت خنثی و دوپه شده مورد محاسبه و بررسی قرار گرفته است. الیگومرهای مورد مطالعه شامل گونه‌های دایمر، تترامر، هگزامر و اکتامر به فرم پرنیگر آنیلین (PNB) هستند. برای انجام محاسبات کوانتومی از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) استفاده شده است. ویژگی ساختاری الیگومرها نشان می‌دهد که میانگین انحراف زوایای پیچشی با افزایش طول زنجیر الیگومری برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کاهش می‌یابد و به ساختار مسطح نزدیک می‌شوند. نتایج به دست آمده از محاسبه اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد شکاف انرژی بین HOMO و LUMO با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش می‌یابد که بیانگر بهبود خاصیت رسانایی در این دسته از مولکول‌ها است. علاوه بر این، مقدار شکاف انرژی برای الیگوانیلین دوپه شده در دو حالت p و n از کاهش بیشتری نسبت به حالت خنثی برخوردار است. نتایج طیف‌های UV-Vis شبیه سازی شده برای گونه‌های الیگوانیلین حاکی از روند افزایشی در λ_{max} و روند کاهشی انرژی‌های جذب با افزایش زنجیر الیگومری است. جابجایی قرمز مشاهده شده در طیف مرئی این دسته از مولکول‌ها به دلیل فرایند تقویت و افزایش طول سیستم π -مزدوج نشان دهنده تسهیل در سرعت تزریق بار الکترونیکی در این ترکیبات می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پرنیگر آنیلین، نظریه‌ی تابعی چگالی، پلیمر رسانا، الیگومر.

۱. مقدمه

پلیمرها ترکیباتی هستند که از تکرار کم و بیش منظم تعداد زیادی از گروه‌های اتمی یکسان و غیر یکسان به وجود می‌آیند. گروه‌های اتمی تکرار شونده را واحدهای مونومری می‌گویند [۱]. کاربرد پلیمرها به عنوان مواد عایق شناخته شده می‌باشد و یکی از پر

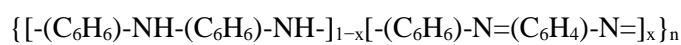
*عهده دار مکاتبات: حسین نیکوفرد

نشانی: شاهرود - دانشگاه صنعتی شاهرود - دانشکده شیمی

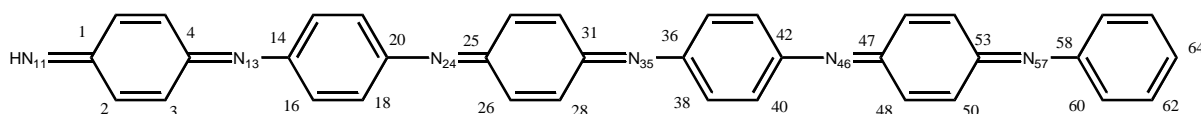
تلفن: ۰۹۱۲۴۷۴۰۲۷۱ | پست الکترونیک: E-mail: nikomahdieh@yahoo.com

مصرف‌ترین مواد دنیای مدرن هستند. اما معرفی شاخه‌ای از آن‌ها که دارای هدایت الکتریکی هستند انقلابی در مصرف این دسته از مواد به وجود آورد. خصوصیت کلیدی پلیمرهای هادی داشتن ساختاری با پیوندهای دوگانه مزدوج است که بین اتم‌های کربن آن‌ها به طور یک در میان پیوندهای دوگانه و یگانه وجود دارد. موادی که امروزه در شاخه پلیمرهای هادی قرار دارند از مدت‌ها قبل شناخته شده‌اند. تهیه پلی آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ با عنوان آنیلین سیاه گزارش شد. در میان پلیمرهای هادی، پلی آنیلین بسیار مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات وسیعی بر روی آن انجام شده است [۲]. دلیل عمده این توجه پایداری شیمیایی و محیطی بالا، هدایت الکتریکی قابل توجه در حالت دوپه شده به همراه تهیه آسان و کم هزینه آن است. این پلیمر بسیار مهم، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف زندگی ما نظیر وسایل ذخیره سازی انرژی، الکترودهای باتری، سنسورها، سلول‌های خورشیدی و سوختی، ابر خازن‌ها و مواد الکترونوری [۳-۶] دارد.

برای پلی آنیلین‌ها با در نظر گرفتن دو پارامتر زیر می‌توان چندین ساختار مولکولی در نظر گرفت: (۱) میانگین حالت اکسایش و (۲) درجه پروتونه شدن [۷]. پلی آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانا دارای ساختار متفاوتی است که علت آن ناشی از اختلاف خواص الکترونی اتم‌های نیتروژن بین حلقه‌های فنیل در زنجیر اصلی پلیمر است که همین موضوع منجر به انعطاف پذیری شیمیایی آن برای دسترسی به چندین حالت اکسایشی می‌شود. فرمول کلی پلی آنیلین به صورت زیر است:



که در آن x میانگین درجه اکسایش است و بر اساس آن سه شکل پایدار برای پلی آنیلین وجود دارد. جایی که $x=0$ باشد لکوآمرالدین بازی^۱ (LB)، و $x=0.5$ امرا لدین بازی^۲ (EB) و $x=1$ پرنیگر آنیلین بازی^۳ (PNB) است. در بین این سه فرم، PNB جذابیت قابل توجهی در بین محققان را دارد چرا که تنها پلیمر شناخته شده علاوه بر پلی استیلن است که چندگانگی حالت پایه آن دوگانه است [۸]. در این تحقیق، خواص ساختاری و الکترونی الیگومرهای آنیلین ($n=2,4,6,8$) به فرم PNB در سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی مورد بررسی قرار گرفته است. خواص ساختاری و الکترونی مانند میانگین زوایای دو وجهی، ضریب کینویدی، گپ انرژی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی، طیف UV-Vis به روش نظریه تابعی چگالی برای دایمر، تترامر، هگزامر و اکتامر محاسبه گردید. در شکل (۱) ساختار یک گونه هگزا-آنیلین نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار مولکولی هگزامر آنیلین.

¹ Leucoemeraldine Base

² Emeraldine Base

³ Pernigraniline Base

۲. روش محاسباتی

محاسبات با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) انجام شد زیرا این روش یکی از متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده در محاسبات شیمی کوانتومی سیستم‌های مزدوج است [۹]. در این تحقیق برای بهینه‌سازی مقدماتی ساختار مولکول‌ها از نرم‌افزار GaussView 5.0 و محاسبات نهایی با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 2009 در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) انجام شد [۱۰]. خواص هندسی شامل طول و زوایای پیوندی، پارامتر ضریب کینوئیدی و خواص الکترونی شامل شکاف انرژی، انرژی‌های یونیزاسیون و الکترون‌خواهی و همچنین خواص طیف مرئی-فرابنفش با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-31G(d,p) برای مولکول‌های مورد مطالعه محاسبه گردید. هم‌چنین جهت اطمینان از پایداری ساختارهای بهینه شده، محاسبات فرکانس ارتعاشی بر روی تمام گونه‌های مورد مطالعه انجام شد. نتایج به‌دست آمده برای مقادیر فرکانس‌های حقیقی نشان‌دهنده ساختار بهینه به دست آمده برای مولکول‌های مورد مطالعه می‌باشند.

۳. نتایج و بحث

یکی از عوامل تاثیر گذار بر سیستم الکترونی π -مزدوج پلیمرهای رسانا، میزان مسطح بودن زنجیرهای مولکولی آن‌ها است که با مقادیر زاویه دو وجهی یا پیچشی α که نشان دهنده‌ی میزان پیچش دو صفحه مجاور در زنجیره پلیمری است، مشخص می‌شود. برای مقایسه‌ی بهتر و سریع‌تر زوایای پیچشی مشتقات الیگوآنیلین، مقادیر میانگین زوایای پیچشی ($\bar{\alpha}$) در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به مقادیر جدول ۱، مشاهده می‌شود که برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی با افزایش طول زنجیر الیگومری مقدار $\bar{\alpha}$ کاهش می‌یابد و مولکول‌ها به ساختار مسطح نزدیک‌تر می‌شوند. همچنین نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که اندازه‌ی زوایای پیچشی در الیگومرهای باردار از کاهش بیشتری نسبت به گونه‌های خنثی برخوردار هستند. این موضوع تایید می‌کند که با فرآیند دوپه شدن پلیمرها (حالت رسانای آن‌ها) خاصیت رسانایی در آن‌ها تقویت می‌شود.

جدول ۱. میانگین زوایای دو وجهی الیگوآنیلین برای حالت‌های خنثی و باردار در سطح B3LYP/6-31G(d,p).

الیگوآنیلین	خنثی	کاتیون	آنیون
دیمر	۲۹/۴	۲۶/۹	۲۶/۸
تترامر	۲۶/۶	۲۶/۴	۲۲/۶
هگزامر	۲۵/۸	۲۴/۹	۲۲/۳
اکتامر	۲۵/۵	۲۴/۳	۲۲/۳

پارامتر دیگر مرتبط با سیستم مزدوج پیوندهای کربن-کربن در الیگومرهای مورد مطالعه، ضریب کینوئیدی، f_n می‌باشد. مقادیر این پارامتر که میانگین اختلاف پیوندهای مزدوج را در طول یک زنجیر پلیمری نشان می‌دهد [۱۱ و ۱۲] در جدول ۲ برای الیگومرهای خنثی و تقویت شده نوع p (رادیکال کاتیون) و نوع n (رادیکال آنیون) گزارش شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که ضریب f_n

در الیگوآنیلین با افزایش طول زنجیر الیگومری کاهش یافته و به واحد نزدیک تر می شود، که این موضوع نشان دهنده ی مزدوج شدن بهتر این الیگومرها می باشد. همچنین در حالت دوپه شده نسبت به حالت خنثی نیز مقدار f_n کوچک تر می شود که این موضوع تایید می کند که فرآیند دوپه شدن باعث ایجاد خاصیت رسانایی الکتریکی در پلیمرها می شود.

جدول ۲. مقادیر ضریب کینونیدی، f_n ، برای الیگومرها در حالت های خنثی، کاتیونی و آنیونی.

الیگوآنیلین	خنثی	کاتیون	آنیون
دیمر	۱/۰۶۲	۱/۰۳۷	۱/۰۲۴
تترامر	۱/۰۵۳	۱/۰۲۸	۱/۰۲۳
هگزامر	۱/۰۴۸	۱/۰۲۶	۱/۰۲۲
اکتامر	۱/۰۴۷	۱/۰۲۵	۱/۰۲۲

به منظور مشخص کردن انتقالات نوری که غالباً خصلت $\pi - \pi^*$ دارند، محاسبات اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر انرژی اوربیتال های پیشانی HOMO و LUMO و اختلاف انرژی بین آن ها، Δ ، برای الیگومرها در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۳. مقادیر سطح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO و Δ ، برای الیگوآنیلین (بر حسب الکترون ولت).

	الیگوآنیلین خنثی			رادیکال کاتیون			رادیکال آنیون		
	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ	HOMO	LUMO	Δ
دیمر	-۵/۹۶	-۲/۷۰	۳/۲۶	-۱۰/۴۸	-۷/۲۸	۳/۲۰	-۰/۱۶	۳/۶۲	۰/۱۳
تترامر	-۵/۴۸	-۳/۰۲	۲/۴۶	-۸/۴۴	-۶/۴۳	۲/۰۲	-۱/۲۷	۰/۲۴	۰/۰۶
هگزامر	-۵/۳۲	-۳/۱۶	۲/۱۵	-۷/۵۸	-۵/۹۸	۱/۶۰	-۱/۹۰	-۷/۰	۰/۰۴
اکتامر	-۵/۲۴	-۳/۲۳	۲/۰۱	-۷/۰۹	-۵/۷۱	۱/۳۷	-۲/۲۶	-۱/۲۴	۰/۰۴

با توجه به جدول ۳، مشاهده می شود که با افزایش طول زنجیر الیگومری مقدار شکاف انرژی برای هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی کاهش می یابد در نتیجه جابه جایی الکترون در آن ها راحت تر انجام می گیرد و میزان رسانایی افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که مقدار Δ برای حالت دوپه شده (گونه ی باردار)، کاهش بیشتری دارد که نشان دهنده رسانایی بیشتر این الیگومرها در حالت تقویت شده است. پارامتر الکترونی دیگری که در اینجا مورد بررسی قرار گرفته است انرژی یونیزاسیون و الکترون خواهی است، که به صورت اختلاف انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر کاتیونی و انرژی الکترون خواهی به صورت اختلاف انرژی الکترونی بین الیگومر خنثی و الیگومر آنیونی محاسبه شده است. مقادیر پتانسیل یونش (IP) و الکترون خواهی (EA) در جدول ۴ گزارش شده است. داده های جدول ۴ نشان می دهد که افزایش طول زنجیر الیگومری موجب کاهش انرژی پتانسیل یونش می شود که این امر باعث

سهولت تزریق حفره (بار مثبت) می‌گردد. همچنین بررسی انرژی‌های الکترون‌خواهی نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری، انرژی الکترون‌خواهی روند افزایشی را نشان می‌دهد که متناسب با سهولت انتقال الکترون (بار منفی) است.

جدول ۴. مقادیر پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی محاسبه شده برای الیگوآنیلین.

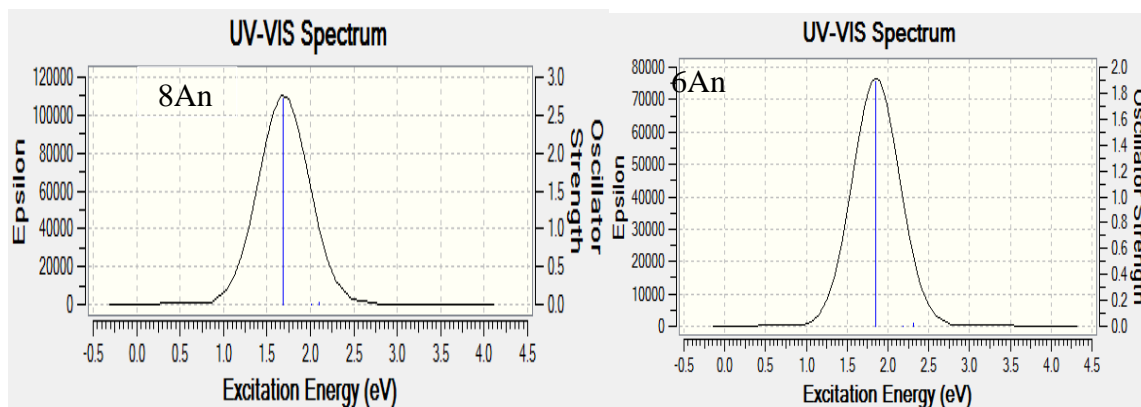
الیگوآنیلین	IP (eV)	EA (eV)
2An	۷/۲۷	-۱/۲۵
4An	۶/۳۷	-۲/۱۳
6An	۵/۹۸	-۲/۵۰
8An	۵/۷۷	-۲/۶۹

به منظور درک انتقالات الکترونی و بررسی حالت‌های برانگیخته‌ی مولکول‌های مورد مطالعه، انجام محاسبات TD-DFT روشی موثر می‌باشد. محاسبات با استفاده از روش TD-DFT در سطح B3LYP/6-31G(d,p) برای سه حالت برانگیخته‌ی اول مولکول‌های مورد مطالعه انجام شد. مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و انرژی جذب پایین‌ترین تراز برانگیختگی (E_g) هر یک از الیگومرهای آنیلین در حالت‌های خنثی، کاتیونی و آنیونی محاسبه شد و در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵. مقادیر λ_{max} مربوط به پیک جذب ماکزیمم و پایین‌ترین انرژی برانگیختگی (E_g).

الیگوآنیلین		خنثی		رادیکال کاتیون		رادیکال آنیون	
	$\lambda_{max}(nm)$	$E_g(eV)$	$\lambda_{max}(nm)$	$E_g(eV)$	$\lambda_{max}(nm)$	$E_g(eV)$	$\lambda_{max}(nm)$
دیمر	۴۶۱	۲/۶۹	۸۳۰	۱/۴۹	۵۷۵	۲/۱۶	
تترامر	۵۷۸	۲/۱۵	۱۳۷۶	۰/۹۰	۱۳۳۳	۰/۹۳	
هگزامر	۶۷۰	۱/۸۵	۱۶۷۵	۰/۷۴	۱۷۱۹	۰/۷۲	
اکتامر	۷۳۳	۱/۶۹	۱۹۷۰	۰/۶۳	۲۶۸۰	۰/۴۶	

نتایج حاصل از مقایسه‌ی مقادیر خواص طیفی جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر الیگومری در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی، روند افزایشی در λ_{max} و همچنین روند کاهشی در انرژی‌های جذب مشاهده می‌گردد و موجب جابه‌جایی قرمز می‌شود که این موضوع، نتایج حاصل از خواص ساختاری در خصوص افزایش سیستم π -مزدوج در الیگومرهای بزرگ‌تر را تایید می‌کند و بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی در زنجیره‌های پلیمری حاصل از مولکول‌های مورد مطالعه است. نمودار طیف UV-Vis شبیه سازی شده نیز برای گونه‌های هگزامر و اکتامر آنیلین (6An و 8An) در شکل ۲ نمایش داده شده است. در این شکل موقعیت پیک مربوط به ماکزیمم جذب با افزایش طول زنجیر از هگزامر به اکتامر به مقادیر کمتر انرژی جابجا می‌شود.



شکل ۲. نمایش طیف‌های UV-Vis شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار گوسین برای هکزا- و اکتا-آنیلین در حالت خنثی.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج بررسی پارامترساختاری الیگومرهای آنیلین نشان می‌دهد که میانگین اندازه‌ی زوایای پیچشی در الیگومرهای دوپه شده از کاهش بیشتری نسبت به گونه‌های خنثی برخوردار هستند. در تمام موارد، گونه‌های دوپه شده (فرم رسانا) دارای ساختار مسطح‌تری نسبت به گونه‌های خنثی (فرم نیمه رسانا) می‌باشند. در الیگومرهای دوپه شده، طول پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی کربن-کربن و کربن-نیترژن در سیستم π -مزدوج به هم نزدیک‌تر می‌شوند و این موضوع نشان دهنده‌ی بهبود و توسعه سیستم الکترونی π -مزدوج می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی اوربیتال‌های پیشانی نشان می‌دهد که شکاف انرژی با افزایش طول زنجیر الیگومر کاهش می‌یابد این رفتار برای حالت‌های دوپه شده (گونه‌های باردار)، کاهش بیشتری دارد که بیان‌گر بهبود خاصیت رسانایی آن‌ها می‌باشد. با بررسی طیف UV-Vis الیگوآنیلین مشخص گردید که با افزایش طول اندازه الیگومر در هر سه حالت خنثی، کاتیونی و آنیونی، مقادیر λ_{max} افزایش و مقادیر انرژی‌های جذب کاهش می‌یابد. این اثر، موجب جابه‌جایی قرمز در طیف مرئی این دسته از مولکول‌ها می‌شود.

۵. مراجع

- [۱] تاگرا، "شیمی فیزیک پلی‌مرها" قائمی م. و رستمی ع.، چاپ اول، انتشارات دانشگاه مازندران، مازندران، (۱۳۷۱)
- [2] Alemán, C., Ferreira, C.A., Torras, J., Meneguzzi, A., Canales, M., Rodrigues, M.A. and Casanovas, J., On the molecular properties of polyaniline: A comprehensive theoretical study. *Polymer*, 49(23) (2008) 5169-5176.
- [3] Shao, L., Jeon, J.W. and Lutkenhaus, J.L., Porous polyaniline nanofiber/vanadium pentoxide layer-by-layer electrodes for energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(26) (2013) 7648-7656.
- [4] Ameen, S., Akhtar, M.S., Kim, Y.S., Yang, O.B. and Shin, H.S., Sulfamic acid-doped polyaniline nanofibers thin film-based counter electrode: application in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10) (2010) 4760-4764.
- [5] Liu, M., Miao, Y.E., Zhang, C., Tjiu, W.W., Yang, Z., Peng, H. and Liu, T., Hierarchical composites of polyaniline-graphene nanoribbons-carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. *Nanoscale*, 5(16) (2013) 7312-7320.
- [6] Ates, M., A review study of (bio) sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science*

and Engineering: C, 33(4) (2013) 1853-1859.

[7] Ray, A., Richter, A.F., MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J., Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, 29(1) (1989) 151-156.

[8] Mishra, A.K., DFT study of structural, vibrational and electronic properties of polyaniline pernigraniline model compounds. *Journal of Computational Science*, 10 (2015) 195-208.

[9] Nikoofard, H. and Gholami, M., Theoretical investigation of structures and electronic states of a series of phenyl-capped oligothiophenes. *Comptes Rendus Chimie*, 17(10) (2014) 1034-1040.

[10] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O. Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., *Gaussian 03W*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2009).

[11] Sabzyan, H. and Nikoofard, H., Halomethylpyrroles as candidate monomers for conducting polymers: a theoretical study. *Chemical physics*, 306(1) (2004) 105-113.

[12] Nikoofard, H. and Sabzyan, H., DFT study of molecular structure and electronic properties of fluoromethylpyrrole oligomers including di-, tri-and tetramer. *Journal of fluorine chemistry*, 128(6) (2007) 668-673.

