

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Füüsikalise keemia instituut  
Keemilise füüsika instituut

IMBI RAUK

**Polüürrooli pentameeri dikatiooni ja mõningate anioonide  
vaheliste interaktsioonide võrdlev poolempiiriline, *ab initio* ja  
DFT uurimus**

Magistritöö  
Anorgaanilise keemia erialal

Juhendajad: Professor Ph.D. PEETER BURK  
Ph.D. TARMO TAMM

Tartu 2005

## Sisukord

<b>SISSEJUHATUS</b> .....	3
<b>1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE</b> .....	4
<b>1.1. Juhtivad polümeerid</b> .....	4
1.1.1. Ajalugu.....	4
1.1.2. Polümeeride juhtivus.....	5
1.1.3. Polüpürrool.....	7
<b>1.2. Kvantkeemilised meetodid</b> .....	11
1.2.1. Põhilised meetodid.....	11
1.2.2. Poolempiirilised meetodid.....	14
1.2.3. <i>Ab initio</i> meetodid.....	18
1.2.4. Baaside superpositsiooni viga (BSSE).....	24
<b>2. METOODIKA</b> .....	26
<b>3. TULEMUSED</b> .....	28
<b>3.1. Komplekseerumisenergiad</b> .....	28
<b>3.2. Geomeetriad</b> .....	32
<b>KOKKUVÕTE</b> .....	34
<b>SUMMARY</b> .....	35
<b>KASUTATUD KIRJANDUS</b> .....	36
<b>LISA</b> .....	40

## SISSEJUHATUS

Elektrit juhtivad polümeerid on konjugeeritud C=C kaksiksidemetega materjalid. Nende omaduste uurimisega nii eksperimentaalsete kui ka teoreetiliste meetodite abil on aktiivselt tegeldud juba mõnikümme aastat. Elektrit juhtivaid polümeere saadakse oksüdeerimis- või redutseerimisreaktsioonidel, mis annavad kõrge juhtivusega (kuni  $10^5$  S/cm) materjale. Elektrit juhtivate polümeeride mitmesugused omadused, nagu hea elektrijuhtivus, mehaaniline tugevus ja vastupidavus erinevates keskkondades, samuti erinevad optilised omadused, teevad neist väga perspektiivikad materjalid uudsete teaduslike ja tööstuslike rakenduste jaoks. Väga huvipakkuvad on juhtivates polümeerides ja nende osavõtul kulgevad protsessid, nagu laengu ülekande ja ionide transport polümeeris. Juhtivaid polümeere kasutatakse sekundaarsete patareide elektrodide materjalina, mittekorrodeeruvates katetes, elektrokroomsetes ekraanides, elektromagneetilises ekraanierimises,ioonivärvadena, ioonselektiivsete elektrodide ja biosensorite tehnoloogiates, kunstlihastes, mittelineaarses optikas, molekulaarelektroonikas jne. [1-11].

Juhtivate polümeeride uurimisel on väga oluline osa kvantkeemilistel arvutustel, mille abil saab teoreetiliselt ennustada veel sünteesimata või vähe uuritud polümeeride omadusi ja anda soovitusi eksperimentaatoritele mingite spetsiifiliste omaduse saavutamiseks.

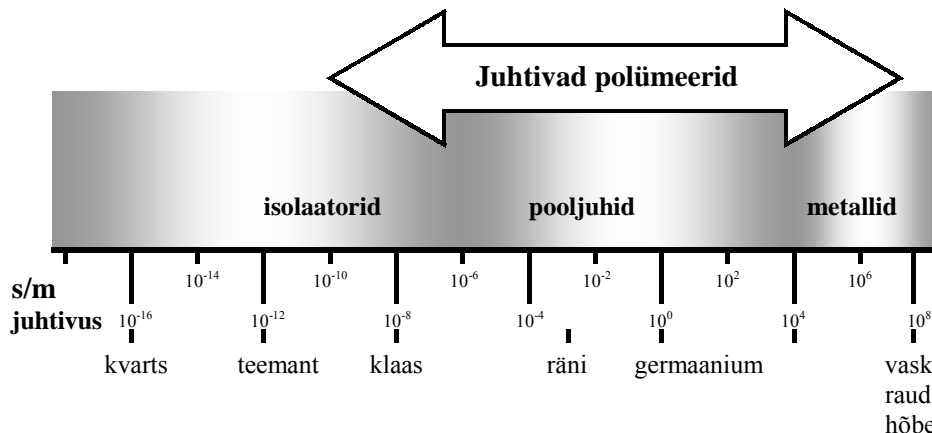
Käesolevas magistritöös uuriti polüpürrooli pentameeri dikatiooni interaktsioone kloriid-, bromiid- ja perkloraatioonidega. Uurimismeetodid jagunesid kaheks: kasutati nii poolempiirilisi (AM1, PM3) kui ka *ab initio* tasemel (HF/3-21G<sup>(\*)</sup> ja B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup>) kvantkeemilisi arvutusi ning võrreldi erinevate meetodite rakendatavust.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Juhtivad polümeerid

### 1.1.1. Ajalugu

Esimene elektrit juhtiv polümeer, polüaniliin, sünteesiti 1891.a. Goppelsroederi poolt. Hiljem kasvas huvi orgaaniliste polümeeride kui dielektrikute, mitte kui elektrijuhtide vastu. 20. sajandi teisel poolel avastati, et mõned polümeerid võivad olla ka pooljuhi omadustega. Hiljem selgus, et on võimalik sünteesida polümeere, mille juhtivus ei jää alla metallidele. Polüatsetüleen sünteesiti esmakordselt 1974.a. Shirakawa et al. poolt atsetüleenist [12] kasutades Ziegler-Natta katalüsaatorit (K. Ziegler ja G. Natta olid 1966.a. Nobeli keemiaauhinna saajad). Esimesena avastasid juhtivad omadused polüatsetüleenil A. Heeger, A. McDiarmid ja H. Shirakawa [13,14]. Nad leidsid, et polüatsetüleeni kile oksüdeerimisel kloori, broomi või joodi aurudega suureneb polüatsetüleeni juhtivus võrreldes algsega kuni  $10^9$  korda [15,16]. See avastus pani aluse juhtivate polümeeride uurimisele.



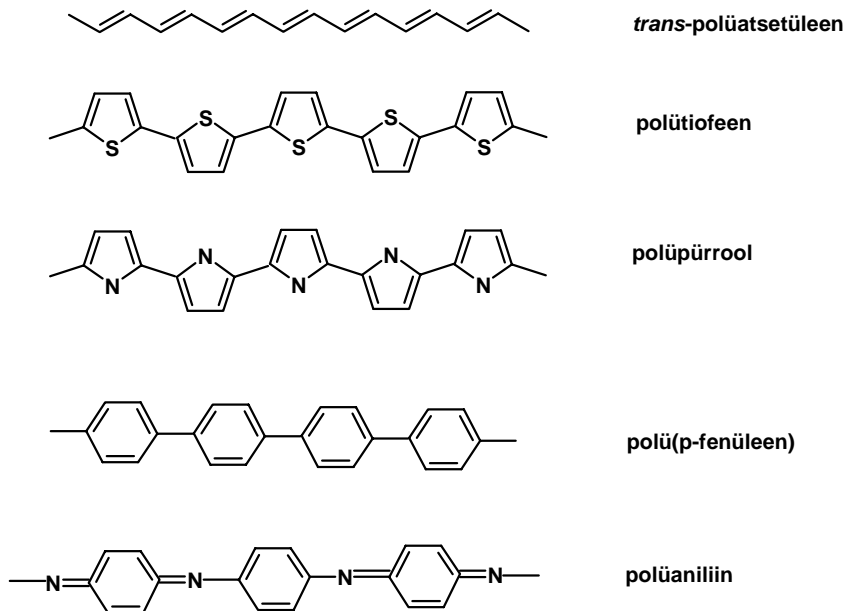
Joonis 1. Elektrit juhtivate polümeeride juhtivuse võrdlus teiste materjalidega.

Polümeeride töötlemist halogeenidega hakati nimetama “dopeerimiseks”. Dopeeritud polüatsetüleen omab juhtivust  $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , mis oli suurem kui kõikidel varem tuntud polümeeridel (tefloni juhtivus on  $10^{-16} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Ülijuhtivuse võimalikkuse polümeerides tõestas 1964.a. teoreetiliselt Little ning esitas oma mudeli [17]. Polüpürrooli juhtivad omadused avastati 1979 aastal [18].

### 1.1.2. Polümeeride juhtivus

Enamik polümeere on toatemperatuuril kas dielektrikud või pooljuhid, kuna neis pole suure keelutsooni laiuse tõttu piisavalt juhtivuse kandjaid (erandiks on  $(SN)_x$ , mis ka toatemperatuuril on elektrijuht). Nende hulgas on aga mitmeid selliseid, mille juhtivust saab oluliselt tõsta redutseerimisega, kus laengu ülekande komplekside moodustumine toimub elektrondonorite nagu Na, K (n-dopeerimine) ja oksüdeerimisega, kus laengu ülekande komplekside moodustumine toimub elektronaktseptorite nagu  $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  (p-dopeerimine) toimel. Dopeeritud polümeer omandab positiivse või negatiivse laengu ja dopant moodustab vastasnimelise iooni. Kirjeldatud protsessid teevad need polümeerid headeks elektrijuhtideks. Järgneval joonisel on toodud mõned näited juhtivatest polümeeridest.



Joonis 2. Mõned näited levinumatest juhtivatest polümeeridest.

Dopeerimise aste, mis on ionide või laengu hulk polüpürrooli tsükli kohta, sõltub polümeerist ja kasutatavast solvendist, ning näiteks polüpürrooli korral on dopeerimisaste

vesilahuses vahemikus 0.25 kuni 0.3, mittevesilahuses aga isegi kuni 0.5 [19]. Polümeeride juhtivus sõltub oluliselt temperatuurist [20] ning ka rõhust [21] (rõhu suurenedes suureneb ka polümeeri juhtivus). Teoreetilistest mudelitest arvatud polümeeride juhtivused on tavaliselt kõrgemad kui eksperimentaalselt mõõdetud, sest ahela  $sp^3$  efektid ning laengu kandumine ühelt ahelalt teisele on eksperimentis juhtivust limiteerivad, kuid teoreetilistes arvutustes nad tavaliselt ei avaldu. Paljude elektrit juhtivate polümeeride suureks puuduseks on nende vähene keemiline, mehaaniline, aga samuti termiline vastupidavus. Paljusid juhtivaid polümeere ei saa töödelda vedelas olekus ega ka lahustes.

Juhtivate polümeeride korral toimub laengu transport polaronide ja bipolaronide vahendusel. Polaron on radikaalkatioon, kus laeng on delokaliseeritud üle mõne monomeeri ühiku. Bipolaron on biradikaalkatioon. Nii polaronid kui bipolaronid on mobiilsed ja liiguvad piki polümeeri ahelat [17].

### 1.1.3. Polüpürrool

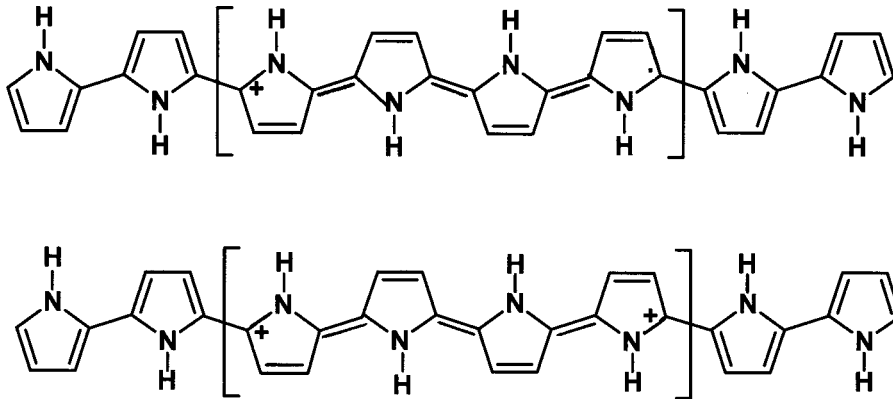
Polüpürrooli (PPy) kui juhtivat polümeeri on intensiivselt uuritud enam kui 20 aasta vältel [22,23]. Polüpürrooli saadakse enamasti pürrooli elektrokeemilisel polümerisatsioonil elektrolüüdi lahusest [18]. Kasutatakse nii vesi- kui ka mittevesilahuseid (atsetonitriil jt polaarsed orgaanilised solvendid), kusjuurs saavutatavad dopeerimisastmed võivad märgatavalt erineda [19]. Polüpürrooli polümerisatsiooni mehhanismi kirjeldamiseks on mitmeid erinevaid skeeme.

Oluline on, kas polümerisatsioon toimub  $\sigma$ - või  $\pi$ - sidemete kaudu, kas üksikud pürrooli tuumad esmalt liituvad ja seejärel eraldavad prootoni või dissotseerub prooton esmalt pürrooli monomeerist ja seejärel alles toimub liitumine. K. Tanaka [24] pakkus välja skeemi, et esmalt lähevad  $\pi$ -sidemed üle  $\sigma$ -sidemeteks ning seejärel toimub omavaheline liitumine.

Polümerisatsiooni tulemusena moodustub anoodile polüpürrooli kile, mille struktuur ja paksus on muudetav laiades piirides nii lahuse koostise kui ka laenguhulga valikuga. Väga oluline on anioonide mõju sünteesitud kile struktuurile ja teistele omadustele [25,26]. Polümerisatsiooniprotsessi käigus on väga tähtis kontrollida esimest, s.o. oligomeeride moodustumise faasi, sest ulatuslik oligomeeride moodustumine vähendab märkimisväärselt polümeeri juhtivust ning lühendab keskmist konjugatsiooni pikkust [27]. Polüpürrooli kile on keemiliselt püsiv ja mehhaaniliselt küllaltki tugev, neutraalses olekus kollakasroheline värvusega, oksüdeerituna must. Sarnase meetodiga saab polümeriseerida ka asendatud pürroole [19,28-30], mis on sageli hoopis erinevate omadustega. Näiteks on  $\beta,\beta'$ -dimetüülpürrooli polümeer korrapärasema struktuuriga ja kristallilisem, kuid metüülrühmade tõukumise tõttu mitteplanaarne ja oluliselt halvema juhtivusega.

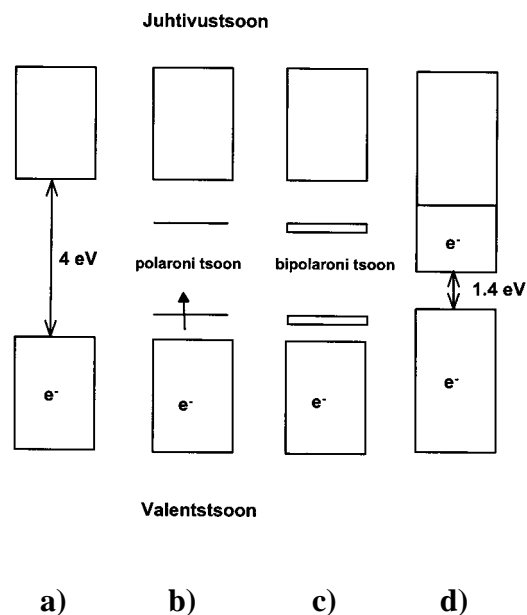
Palju on vaieldud polüpürrooli juhtivuse iseloomu üle. Praktiliselt kõik juhtivad polümeerid on pooljuhid, kuid viimase aja teoreetilised ja eksperimentaalsed uuringud on näidanud, et polümeeride juhtivust põhjustavad polaronid ja bipolaronid sõltuvalt dopeerimisastmest. Suhteliselt madalama dopeerimisastme korral on ülekaalus valdavalt polaronid, kõrgema dopeerimisastme korral aga bipolaronid. [28-30]. Osad autorid aga

väidavad, et defektideta polümeer peab olema elektron — auk juhtiv, nagu on näiteks klassikaline pooljuht räni ja polaronid on tingitud vaid polümeeri struktuuri defektidest [28]. Positiivselt laetud pürrooli polaronide ja bipolaronide olemust kirjeldab järgnev skeem:



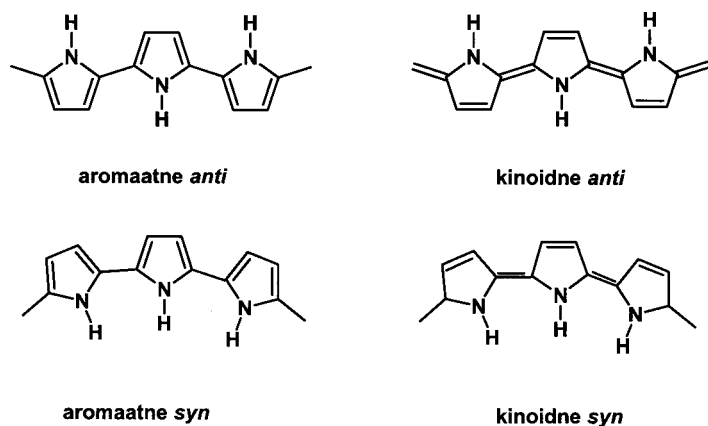
Joonis 4. Polaronid (üleval) ja bipolaronid (all) polüpürroolis.

Mittedopeeritud polüpürrooli keelutsooni laiuks on saadud erinevatel mõõtmis- ja arvutusmeetoditel kuni 4 eV (joonis 5a). Mõõdetud juhtivus sõltub oluliselt ahelatevahelisest laenguülekandest, mis toimub tõenäoliselt nõrkade van der Waalsi jõudude toimel. Madalated dopeerimisastmetel moodustuvad eelistatult polaronid (5b) ning mõõdukamatel dopeerimisastmetel polaronid kombineeruvad moodustades bipolarone (5c). Kõrgel dopeerimisastmel (5d) (100%) algne keelutsooni laius väheneb 1.4 eV-ni.



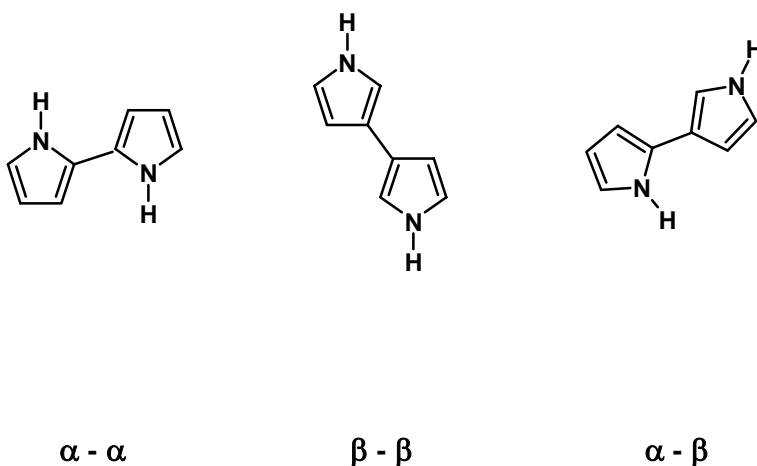
Joonis 5. Tsooni struktuuri muutumine polüpürrooli dopeerimise käigus.

Polüpürrooli kui ka teiste heterotsüklilise ahelatega polümeeride geomeetria suhtes puudub kirjanduses üksmeel, enamik autoreid arvestab ainult *anti* vormiga, kuigi eksperimentaalselt on tõestatud ka *syn* vormi olemasolu (vt joonis 6) [31,32]. Laengu tekitamisel polüpürrooli ahelasse muutub polümeeri aromaadne struktuur kinoidseks. Arvatakse, et seoses sellega polüpürrooli juhtivus kasvab teatud piirini [33]. Eeldades, et kinoidne vorm on konjugeeritud süsteemina eelistatult tasapinnalisem, siis on spiraalne *syn* vorm laetuna energeetiliselt ebasoodsam [31].



Joonis 6. Aromaatseid ja kinoidseid *anti* ja *syn* polüpürrooli geomeetrilised vormid.

Lahkarvamusi esineb kirjanduses ka polüpürrooli üksikute pürroolituumade vaheliste sidemete osas. Üldiselt peetakse valdavaks polüpürrooliahela liigiks  $\alpha$ - $\alpha$  seostatud pürrooli, kuid mõnedes uuemates kirjanduse allikates on pööratud tähelepanu ka  $\beta$ - $\beta$ - ja  $\alpha$ - $\beta$ -sidemetega oligopürroolidele (joonis 7) [34].



Joonis 7. Erinevalt seostatud oligopürroolid.

Eksperimentaalsete ja teoreetiliste uurimuste tulemusena väidetakse, et polüpürrooli puhul on  $\beta$ - $\beta$ - ja  $\alpha$ - $\beta$ -sidemete tekkimine vähemalt statistiline või isegi võrdtõenäoline  $\alpha$ - $\alpha$ -sideme tekkimisele [34,35]. Selliste sidemekombinatsioonide esinemise tõttu on eksperimentaalselt määratud polüpürrooli omadused sageli oluliselt erinevad teoreetilistest, sest nimetatud sidemekombinatsioonid mõjutavad oluliselt polüpürrooli elektroonseid omadusi.

## 1.2. Kvantkeemilised meetodid

### 1.2.1. Põhilised meetodid

Kaasaegsete kvantkeemilise arvutuste aluseks on Schrödingeri võrrand:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

kus  $\hat{H}$  on Hamiltoni operaator, mis kirjeldab aatomi või molekulaarse süsteemi kõiki energiakomponente ja  $\Psi$  on süsteemi lainefunktsioon (funktsioon 3n ruumi koordinaadist ja n spinnmuutujast, kus n on süsteemi moodustavate elementaarosakeste arv). Tavaliselt kirjeldatakse Hamiltoni operaatoris kõigi molekulaarset süsteemi moodustavate osakeste kineetiline energia ja elektrostaatiline vastasmõju tuumade ja elektronide vahel. Schrödingeri võrrandi puuduseks tuleb lugeda, et paraku on see täpselt lahendatav ainult kuni kahe osakesega süsteemi jaoks, ning suuremate ja reaalselt huvi pakkuvate süsteemide kirjeldamiseks tuleb teha olulisi lihtsustusi. Enamik tänapäeval kasutatavatest kvantkeemia programmidest kasutab kahte lihtsustust: Born-Oppenheimeri (BO) ehk adiabaatilist ja Hartree-Focki (HF) ehk orbitaalide lähendust. Born-Oppenheimeri lähenduse aluseks on fakt, et elektronide mass on oluliselt väiksem (vähemalt 1836 korda) tuumade massist ja seega elektronide liikumiskiirus on oluliselt suurem tuumade liikumiskiirusest. Järelikult võib suurt viga tegemata vaadelda elektronide liikumist tuumade väljas. Nii saadakse elektroonne energia, mis sõltub kõikide süsteemis olevate tuumade koordinaatidest.

Hartree-Focki lähenduses käsitletakse elektrone sõltumatute osakestena ning defineeritakse üheelektronne operaator, mis kirjeldab ühe elektroni liikumist tuumade ja kõigi teiste elektronide keskmistatud elektrostaatilises väljas. Keskmistatud elektrostaatiline väli mõjutab elektroni kulonilise tõukumise ja vahetusinteraktsiooni kaudu.

$$\hat{h}\varphi = \varepsilon\varphi, \quad (2)$$

kus  $\varphi$  on ühe elektroni ruumiorbitaal,  $\varepsilon$  on ühe elektroni energia ja  $\hat{h}$  on ühe elektroni Hamiltoni operaator.

$$\hat{h}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \sum_j^{occ} [2\hat{J}_j(r) - \hat{K}_j(r)] \quad (3)$$

Antud võrrandis vastab esimene liige kineetilise energia operaatorile, teine kirjeldab tuumade välja mõju ja kolmas elektronide elektrostaatilisest vastasmõju  $\hat{J}_i$  ja vahetusenergiat  $\hat{K}_i$ .  $R_a$  ja  $r$  on vastavalt tuumade ja elektroni asukoha vektorid ja  $Z$  on tuumalaeng. Lähenduse tulemusena saadakse ühe  $N$ -elektroni ülesande asemel  $N$  ühe elektroni ülesannet. Üheelektronsetest orbitaalidest  $\varphi$  moodustatakse lainefunktsioon, mida kirjeldab Hartree korrutis:

$$\Psi = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (4)$$

Võrrandi (4) korral pole aga täidetud Pauli printsiip, s.t. ei arvestata elektronide eristamatust, samuti puuduvad võrrandi (4) korrutisest spinnomadused. Selleks, et rahuldada antud nõudmisi, kasutatakse nn. Slateri determinanti, mis on moodustatud spinnorbitaalidest  $\chi_i$ :

$$\Psi = (N!)^{-0.5} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_n(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_n(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \dots & \chi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

Piiratud Hartree-Focki meetod (RHF) on rakendatav süsteemide korral, kus igal ruumiorbitaalil on kas kaks vastasspinniga või mitte ühtegi elektroni. Mittepiiratud Hartree-Focki (UHF) korral on üks või mitu ruumiorbitaali asustatud vaid ühe elektroniga, toimib nn avatud kihtidega süsteem. UHF meetodit kasutatakse süsteemis, mille summaarne spinn erinb nullist, näiteks pürrooli monokatiooni puhul. RHF ja UHF meetoditega saadud tulemusi ei saa otseselt võrrelda, kuna UHF meetodi korral pole kogu

lainefunktsiooni esitus antud ühe determinandina vaid korrutisena  $\alpha$ - ja  $\beta$ -elektronide determinantidest, ning seetõttu koguenergia ei koonu enam samale Hartre-Focki piirile. Järelikult pole UHF meetodiga leitud avatud kihtidega molekulide energiad võrreldavad RHF meetodil saadud suletud kihtidega molekulide energiatega. Selleks, et võrrelda avatud ja suletud kihtidega süsteemide arvutustulemusi kasutatakse ROHF meetodit, mis käsitleb eraldi ruumiorbitaale täidetud ja osaliselt täidetud elektronkihtidele.

BO ja HF lähendusi kasutades on vaja korraga teada nii operaatoreid kui lainefunktsioone. Kuna viimased on omavahel seotud, siis saab vastavat võrrandisüsteemi lahendada vaid iteratsioonimeetodi abil. Lähteandmetena kasutatakse proovifunktsioone, aatomorbitaalide lineaarkombinatsiooni (LCAO) või mingi teistsuguse kujuga funktsioone. See on kooskõlalise välja meetod (SCF), mille abil saadakse orbitaalide komplekt, mis vastab madalaimale süsteemi energiale, mis omakorda pole mitte kunagi madalam süsteemi tõelisest energiast:

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi}{\int \Psi^* \Psi} \geq E_{\text{tegelik}} \quad (6)$$

Reaalsest mõõdetavast energiast lahutab sellisel viisil saadud HF energiat veel korrelatsioonienergia, sest HF meetod arvestab küll sama spinniga elektronide Fermi korrelatsiooni, kuid ei arvesta vastasspinniga elektronide kulonilist korrelatsiooni. Vastasspinnilisi elektrone lubatakse üksteisele piiramatult lähedale minna ning energiasse arvestatakse reaalsest oluliselt suurem elektronide elektrostaatiline tõukumine, mis tõstab süsteemi koguenergiat.

Korrelatsioonidefektide leidmiseks kasutatakse erinevaid võtteid, tuntumad on häiritusmeetod ja konfiguratsioonilise interaktsiooni meetod.

### 1.2.2. Poolempiirilised meetodid

Poolempiirilisi meetodeid kasutatakse suuremate süsteemide puhul, kuna on võimalik saavutada suurt ajavõitu võrreldes *ab initio* meetoditega, kusjuures tehakse suuri lihtsustusi. Esimese poolempiirilise meetodi pakkus välja Hückel 1931. aastal [36]. Selles meetodis ei kasutata HF lähendust vaid arvutatakse hamiltoniani erinevad liikmed eksperimentaalseid andmeid ja ligikaudseid lahendusi kasutades. Arvestatakse ainult valentskihi  $\pi$ -elektrone, kõik kattumisintegraalid loetakse nulliks. Oma lihtsuse poolest kasutatakse Hückeli meetodit küllastamata süsivesinikahelate uurimisel, heteroaatomeid sisaldavate süsteemide korral see ei tööta ja kvantitatiivseid järeldusi selle abil teha ei saa. Hückeli meetodi edasiarenduses Hoffmanni poolt [37] arvestatakse juba kõiki valentsselektone, ning tema kasutusvaldkond on oluliselt laiem. Täpsuse ja avutusmahu poolest jääb Hückeli meetodi ja *ab initio* taseme vahele hulgaliselt poolempiirilisi meetodeid. Vanim neist on ainult  $\pi$ -elektrone arvestav Pariser-Parr-Pople meetod [38], kus kasutatakse nulldiferentsiaalse kattumise (ZDO) lähendust, ning selle meetodiga saab juba kvantitatiivseid järeldusi teha. Selle meetodi edasiarendustena on tekkinud hulgaliselt erinevaid ZDO lähendusi, kus arvestatakse kõigi valentsselektonidega.

*Ab initio* arvutused minimaalse baasiga annavad harva rohkem kui vaid kvalitatiivse pildi molekuloorbitaalidest, mis on selgelt ebaküllaldane kvantitatiivseteks ennustusteks. ZDO lähendus halvendab niigi kehva pilti veelgi. Seetõttu pole ülaltoodud lähenduste otsene rakendamine mõistlik. Et parandada kokkulangevust tegelikkusega, asendatakse osad või kõik järgi jäänud integraalid parameetritega.

Kaheaatomilise diferentsiaalse kattumise puudumise lähenduses (NDDO) täiendavaid lähendusi eelpooltoodule ei tehta. Vahepealne kaheaatomilise kattumise puudumise lähenduses (INDO) loetakse lisaks ZDO lähendusele nullideks ka kõik kahetsentrilised kaheelektroonsed orbitaalid, mis pole kulonilised. Lisaks sellele, kuna tuleb tagada energia konstantsus koordinaatide süsteemi pööramise suhtes, peavad osad integraalid siin olema orbitaali tüübist (s või p) sõltumatud. Selle tulemusena muutuvad nullideks kõik üheelektroonsed integraalid, mis sisaldavad kahte erinevat orbitaali sama aatomi juures ja operaatorit teise aatomi juures.

Täielik kaheaatomilise kattumise puudumise lähendus (CNDO) jätab alles ainult ühe- ja kahetsentrilised kaheelektroonsed kulonilised integraalid, kusjuures järgi jäävad integraalid on sõltumatud orbitaali tüübist. Põhiline erinevus CNDO, INDO ja NDDO meetodite vahel seisneb kaheelektroonsete integraalide käsitlemises. CNDO ja INDO taandavad need kaheks parameetriks, samas kui NDDO meetodis jäävad kõik sellised integraalid sisse. Kasutades sp baasi, on selliseid integraale kokku 27 ja kui lisada ka d funktsioonid, siis üle 500.

NDDO/INDO/CNDO meetodite muutmiseks arvutuslikult töötavateks mudeliteks on kolm võimalust: integraalid arvutatakse otseselt aatomorbitaalidest; integraalid asendatakse parameetritega, mis leitakse lähtudes väikesest hulgast (tavaliselt aatomite) eksperimentaalsetest andmetest ja integraalid asendatakse parameetritega, mis parametrizeeritakse lähtudes suurest hulgast (tavaliselt molekulide) eksperimentaalsetest andmetest. Teine meetod tuletab aatomite omadused (ionisatsioonipotentsiaal, ergastusenergiad) sõltuvatena parameetritest ja omistab parameetritele vastavad väärtused. Kolmas meetod vaatleb parameetreid kui ühe (ennekõige energia) veafunktsiooni parameetreid ja leiab need vähimruutude meetodil, lähtudes eksperimentaalsetest andmetest molekulide kohta.

NDDO/INDO/CNDO meetodid kasutavad esimest ja teist kombinatsiooni parameetrite leidmiseks. Osad integraalid arvutatakse otse, osad omistatakse lähtudes ionisatsioonipotentsiaali ja elektronafiinsuste väärtustest. Eksisteerib palju erinevaid versioone, mis erinevad selle järgi, kuidas täpselt parameetrid on saadud: CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S, INDO/1, INDO/2, INDO/S jne. Tänapäeval neid peaaegu ei kasutata, välja arvatud INDO/S spektrite arvutamiseks ja teisi lähtelaine funktsioonide leidmiseks *ab initio* arvutustes.

Dewari grupp on välja töötanud rea meetodeid, mis kasutavad 2. ja 3. kombinatsiooni. Molekulaarsed andmed, mida kasutati, on geomeetriad, tekkeentalpiad, dipoolmomendid ja ionisatsioonipotentsiaalid. Neid meetodeid nimetatakse modifitseeritud NDO meetoditeks, kuna parameetrid on leitud veafunktsiooni optimeerimise teel.

Modifitseeritud NDDO mudelid - MNDO, AM1 ja PM3 meetodid on kõik NDDO mudeli parametrisatsioonid atomaarsete parameetrite tasandil, s.t. igale aatomile

on leitud komplekt parameetreid, mis on sõltumatud tema naabritest. Kõik kolm meetodit on tuletatud samast lähendusest (NDDO) ja erinevad ainult tüvede (tuum pluss sisekihtide elektronid) tõukumise käsitluse ja parameetrite leidmise meetodite poolest. Kõigis meetodites kasutatakse ainult valentskihi s ja p funktsioone, mis on Slateri orbitaalid.

MNDO meetodi parameetrid aatomi kohta: orbitaalide eksponendid  $\zeta_{s/p}$ , üheelektroonsed parameetrid  $U_{s/p}$  ja  $\beta_{s/p}$ , kaheelektroonsed parameetrid  $G_{ss/sp/pp/p2}$  ja  $H_{sp}$  ning parameeter  $\alpha$  tüvedevahelise tõukumise kirjeldamiseks. Mõnede kergemate elementide jaoks kasutatakse lihtsustust  $\zeta_s = \zeta_p$ . MNDO on parametrizeeritud elementide H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg, Pb jaoks. Kahetsentrilised parameetrid on saadud aatomite spektritest, ülejäänud aga parametrizeeritud molekulaarsetest andmetest. MNDO on piiratud steeriliselt pingestatud (liiga stabiilsed selle meetodi järgi) ja steeriliselt mahukate ühendite arvutamisel. Mitteklassikalised süsteemid on ebastabiilsed. Hapnikuga seotud ühendid ei ole planaarsed, näiteks  $NO_2$ -rühma sisaldavad ühendid. Seega ei ole MNDO väga hea eelkõige sellepärast, et nõrgad interaktsioonid on halvasti kirjeldatavad, kuna tüvede funktsioon on liiga tugevasti tõukuv.

AM1 meetodis täiendati MNDO tüvede funktsiooni, saades tulemusena parema meetodi. Näiteks vesiniksidemete tugevust kirjeldab AM1 paremini, aga geometria ei ole kuigi korrektne (sidemed on liiga pikad). Hüpervalentsed molekulid on esmakordselt hästi kirjeldatud. Süstemaatiline viga on alküülrühmade +2 kcal stabiilsus, s.t. iga  $CH_3$ -rühma lisamine annab juurde stabiilsust +2 kcal. Esineb veel teisigi probleeme.

AM1 parametrizeeriti veelkord üle ja seekord automaatselt arvuti poolt. Tüvede funktsiooni modifitseeriti uuesti. Inimene valis ainult eksperimendi andmeid ja kaalufaktoreid. Saadi uus meetod - PM3- MNDO, mis on parametrizeeritud kõige suurema hulga elementide jaoks. Puudusteks on 1)  $sp^3$  hübridisatsiooniastmega lämmastiku aatomid on püramidaalsed; 2) vesiniksidemed on 0.1 Å lühemad; 3) terve rea ühendite sidemed on lühemad; 4) lämmastiku aatomlaeng ei ole korrektne. Muidu on geometria arvutused vesiniksidemete korral paremad kui AM1 puhul, kuid seekord on vastavad energiad veidi mööda.

MNDO/D meetod sisaldab d orbitaale. Välja töötatud ja parametrizeeritud terve rea elementide jaoks.

### 1.2.3. Ab initio meetodid

#### Baasi valik

Praktilistes arvutustes võib baasina kasutada mitmesuguse matemaatilise kujuga funktsioone. Teoreetiliselt on täpsete molekuloorbitaalide saamiseks vaja kasutada täielikku baasi, mis aga enamasti koosneb lõpmatust hulgast baasifunktsioonidest. Praktikas tuleb arvutusteks kuluva aja ja arvutimälu lõplikkuse tõttu piirduda suhteliselt väikese hulga baasifunktsioonidega.

Üldkujul avalduvad baasifunktsioonid järgmiselt:

$$x_{nlm} = Y_{lm}(\varphi, \vartheta) \cdot R_{nl}(r) \quad (7)$$

kus  $R_{nl}(r)$  on funktsiooni radiaalne osa ning  $Y_{lm}(\varphi, \vartheta)$  antud funktsiooni tüübile vastav sfääriline harmoonik. Baasi tüüp on antud just kasutatud radiaalse osa  $R_{nl}(r)$  kujuga.

Baasifunktsiooni tüüpidest kasutatakse vesinikusarnaseid orbitaale (aatomite arvutamisel), Slateri tüüpi orbitaale (STO), kus kasutatakse vesinikusarnaste orbitalide asemel lihtsustatud funktsioone, ja Gaussi tüüpi orbitaale, mille korral kasutatakse eksponentsiaalselt elektroni raadiuskoordinaadi ruutu, mis tundub lihtsustab molekulaarintegraalide arvutamist.

Olulist efekti annab iga minimaalses baasis kasutatava aatomorbitaali kujutamine kahe sama tüüpi, kuid erineva eksponentsiaalsusega aatomorbitaali lineaarkombinatsioonina. Sellist baasi nimetatakse topelt-dzeeta (DZ) baasiks. DZ-taseme täpsuse sissetoomiseks Gaussi tüüpi funktsioonide (GTF) korral kasutatakse sageli nn lõhestatud valentsbaasi, milles sisekihtide orbitalid on esitatud minimaalsele baasile vastavate aatomorbitaalidega, valentskihi orbitalid aga kahe sama sümmeetriaga, kuid erineva eksponentsiaalsusega orbitali kombinatsioonina.

Baasi tüüp 31G märgib seda, et valentskihi orbitalid on esitatud kahe orbitali kombinatsioonina, millest üks koosneb kolmest, teine aga ühest primitiivsest GTF-st. Tärid (\*) tähistavad polarisatsioonifunktsioonide kasutamist, võimaldades lainefunktsioonil võtta tõelist kuju. Plussid (+) tähistavad difusseid (lamedaid)

funktsioone. Elektronid võivad liikuda tuumast kaugemale, ilma et see oleks energeetiliselt liiga kahjulik.

### **Elektronkorrelatsiooni meetod**

Hartree-Focki (HF) meetod annab Schrödingeri võrrandi lahendi, kus elektronide vaheline interaktsioon on asendatud interaktsiooniga elektroni ja kõigi (kaasaarvatud see sama elektron) elektronide jaotusest tekkinud laengutihedusega. Teisitiöeldes, Hartree-Focki teooria eeldab, et lainefunktsiooni saab esitada ühe Slateri determinandina.

Põhiliseks Hartree-Focki meetodi puuduseks on, et ei arvestata korrelatsiooni elektronide liikumise vahel. Korrelatsioon erineva spinniga elektronide vahel on siin täiesti arvestamata. Sama spinniga elektronide korrelatsioon on osaliselt arvesse võetud lainefunktsiooni determinantse kuju (Pauli printsiip) tõttu. Need puudused viivad selleni, et HF energia on alati kõrgemal, kui tegelikud energiad (koguenergiad). HF ja tegeliku energia vahet nimetatakse korrelatsioonienergiaks:

$$E_{exact} = E_{HF} + E_{correlation} \quad (8)$$

HF meetod leiab parima ühedeterminantse lainefunktsiooni (kasutatud baasifunktsioonide komplekti piires). Seega parema lainefunktsiooni saamiseks tuleb lähtuda proovilainefunktsioonist, mis koosneb rohkem kui ühest Slateri determinandist  $\Phi$ . See tähendab ka, et lainefunktsiooni iseloomustamisel tuleb loobuda pildist, kus elektron on lokaliseeritud molekuloorbitaalil ja kasutada tuleb üldisemat omadust, elektrontihedust. Kuna HF annab enamasti 99% korrektsest vastusest, kasutavad elektronkorrelatsiooni meetodid enamasti HF lainefunktsiooni lähtepunktina.

Üldkujuline multideterminantne lainefunktsioon omab kuju:

$$\Psi = a_0 \Phi_0 + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \quad (9)$$

kus  $a_0$  on reeglina ühe lähedane. Elektronkorrelatsiooni meetodid erinevad üksteisest selle poolest, kuidas nad arvutavad koefitsiente  $a_i$  ( $a_0$  on määratud normalisatsioonitingimusest) ja milliseid Slateri determinante kasutatakse.

### **Tihedusfunktsionaali teooria (DFT) meetodid**

Tihedusfunktsionaali teooria aluseks on Hohenbergi ja Kohni tõestus, et põhioleku elektroonne energia on üheselt määratud elektrontihedusega  $\rho$ . Seega on süsteemi elektrontiheduse  $\rho$  ja energia vahel üksühene vastavus. Selle väite tähtsus tuleb hästi välja võrdlusest lainemehhaanikaga. Elektroonne lainefunktsioon  $N$  elektroniga süsteemi jaoks sõltub  $3N$  koordinaadist - kolm iga elektroni jaoks (4 kui arvestada ka spinniga). Elektrontihedus on lainefunktsiooni ruut, integreeritud üle  $N-1$  elektroni koordinaadi, sõltudes seega vaid 3 koordinaadist, ükskõik mitu elektroni süsteem sisaldab. Seega elektronide arvu kasvades muutub lainefunktsioon keerukamaks (kompleksemaks), elektrontihedus aga mitte.

Kuigi on tõestatud, et iga erinev  $\rho$  annab erineva põhioleku energia, pole teada funktsionaali, mis seoks neid kahte. DFT meetodite arendamise eesmärgiks ongi luua funktsionaale, mis seovad elektrontiheduse energiaga.

Funktsioon on eeskiri, kuidas arvutada number lähtudes muutujate komplektist. Sarnaselt on funktsionaal eeskiri, kuidas arvutada number lähtudes funktsioonidest, mis omakorda sõltuvad muutujatest. Lainefunktsioon ja  $\rho$  on seega funktsioonid, energia aga, mis nendest arvutatakse, on funktsionaal. Funktsiooni tähistatakse  $f(x)$ , funktsionaali aga  $F[f]$ .

Võrreldes DFT lainemehhaanikat ilmneb, et energia funktsionaali saab jagada kolmeks: kineetiline energia  $T[\rho]$ , elektronide ja tuumade vaheline tõmbumine  $E^{ne}[\rho]$  ja elektron-elektron tõukumine  $E^{ee}[\rho]$  (Born-Oppenheimeri lähendus). Analoogiliselt HF teooriaga saab  $E^{ee}[\rho]$  edasi jagada kuloniliseks ja vahetusosaks  $J[\rho]$  ja  $K[\rho]$ , kusjuures korrelatsioonienergia on igasse liikmesse sisse arvatud.

$E^{ne}[\rho]$  ja  $J[\rho]$  funktsionaalid on antud vastavate klassikaliste avaldistega ja faktor  $1/2$   $J[\rho]$ -s võimaldab integreerimist üle kõigi elektronpaaride.

$$E_{ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{z_a \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (10)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (11)$$

Varasemad katsed leidmaks funktsionaale kineetilise- ja vahetusenergia jaoks lähtusid mitteinterakteeruva ühtse elektrongaasi mudelist. Paraku ei sobi see atomaarsete ja molekulaarsete süsteemide jaoks: energiad on veega 15-50 %, veelgi enam - sidemeid selline mudel ei tunnista ja järelikult molekulid ei eksisteeri.

DFT rakendamise aluseks keemias sai Kohn ja Shami poolt sisse toodud orbitaalide kasutamine, mis oluliselt parandas kineetilise energia funktsionaali - see jagati kaheks osaks, millest esimese saab arvutada täpselt, teine on väike parandusliige. Esimene liige arvutatakse analoogiliselt HF teooriaga:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \Phi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (12)$$

s.t kogu elektrontihedus jagatakse üheelektronseteks tihedusteks, mille järgi saab arvutada kineetilise energia eeldusel, et elektronid ei interakteeru (nagu ka HF teoorias orbitaalid kirjeldavad mitteinterakteeruvaid elektrone). Tegelikult elektronid loomulikult interakteeruvad ja seega pole nii saadud kineetiline energia täpne. Analoogiliselt HF teooriaga saame siin aga 99 % õigest kineetilisest energiast. Järgijäänud kineetiline energia pannakse vahetus-korrelatsiooniliikmesse ( $E_{xc}[\rho]$ ) ja DFT energia on esitatav kui

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (13)$$

Sellest avaldisest lähtudes saame, et

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (14)$$

Esimene sulgavaldis on kineetiline korrelatsioonenergia ning teine vahetusenergia miinus korrelatsiooniline potentsiaalne energia. Vahetusenergia on  $E^{xc}$  põhikomponent.

DFT eeliseks on, et tuleb arvestada ainult koguelektronihedust. Kineetilise energia arvutamiseks tuleb aga uuesti sisse tuua orbitaalid. Samas on DFT umbes sama aeganõudev kui HF, olles oluliselt täpsem. Põhiprobleemiks on  $E^{xc}$  funktsionaal. Kui  $E^{xc}$  oleks teada, oleks DFT lahendamine analoogiline HF teooriaga. Elektronihedus esitatakse proovifunktsioonide kaudu ja kordajad leitakse variatsiooniprintsiibi alusel. Samas oleks saadud energia täpne kogueenergia, kuna elektronkorrelatsioon on arvesse võetud hüpoteetilise arvutuste mahuga, mis on lähedane HF arvutustele. See ongi nii lähendusfunktsionaalide  $E^{xc}$  korral, mida tänapäeval kasutatakse. Samas võiks eeldada, et täpne  $E^{xc}$  funktsionaal on nii keeruline, et Kohn-Shami võrrandite täpne lahendamine kulutaks sama aja Schrödingeri võrrandi lahendamiseks, kuna pole põhjust arvata, et viimane sisaldaks üleliigset infot. Kuna täpseid lahendeid pole kummalgi juhul lihtne saada, kerkib küsimus etteantud (keemilise) täpsusega tulemuste saamisest. Siin on DFT väga soodsas valguses. Nagu öeldud,  $E^{xc}$  funktsionaali täpset kuju pole teada ja nii on kasutusel terve rida meetodeid erinevate  $E^{xc}$  funktsionaalidega. Funktsionaalid valitakse tavaliselt nii, et neil oleks teatavad piirväärtused (nt ühtlane elektrongaas) ja sobitades parameetreid teadaolevate eksperimentaalsete andmetega. DFT meetodi valik tähendab seega ennekõike  $E^x$  ja  $E^c$  funktsionaali valikut. DFT meetodid ei ole kasutatavad ergastatud olekute arvutamiseks kui need on sama sümmeetriaga nagu põhiolekudki. Arvutustes kasutatavad Kohn-Shami orbitaalid võib leida numbriliselt nagu numbrilise HF korral. Reeglina esitatakse nad aga analoogiliselt molekuloorbitaalidega HF teoorias. Kuna  $E^{xc}$  sõltub otseselt  $\rho$ -st, arvutatakse reaalselt  $T$ , üheelektronne osa ja  $J$  lähtudes orbitaalidest,  $E^{xc}$  osa leidmiseks aga arvutatakse  $\rho$ -reas ruumipunktides ja  $E^{xc}$  arvutatakse numbriliselt. Mida suurem arv punkte kasutusel on, seda täpsem tulemus saadakse. Reeglina valitakse 1000-10000 punkti nii, et punkte oleks radiaalselt tihedalt tuuma lähedal ja nurkmiselt tihedalt tuumast kaugemal (valentsruumis). Reeglina

kasutatakse varem defineeritud ruumipunktide paigutust. Ruumipunktide tihedus ja paigutus on  $E^{xc}$  jaoks sama tähtis (sarnase sisuga) kui baasi valik ülejäänud liikmetele.

Praktikas on DFT meetodid ajakulu poolest sarnased HF meetoditega (gradiendid, sagedused on kallimad numbriliste ruumipunktide pärast). DFT meetodid on ühedimensionaalsed - baasi ja ruumipunkti suurendamine parandab tulemusi. Analoogia põhjal HF-ga võiks eeldada, et energia ja geomeetria koonduvus saabub TZ(2df) tasemel.

#### 1.2.4. Baaside superpositsioonide viga (BSSE)

Baasifunktsioonide sidumine tuumadega võimaldab baasi lihtsat ja kompaktselt defineerimist. Sama baasi kasutamine eri geomeetrial toob aga sisse vea. Sellega kaasneb aga olukord, et erinevate geomeetriaate energiad sama baasiga pole rangelt võttes võrreldavad. Mittetäieliku baasi korral viib iga baasifunktsiooni lisamine energia alanemisele (süsteemi stabilisatsioonile). Ühes geomeetrias lähistikku paiknevad aatomid saavad kasutada oma elektrontiheduse kirjeldamiseks teineteise baasifunktsioone. Selline energia alanemine puudub reaalses süsteemis või täieliku baasi korral kuna siin tuleb efektide kirjeldamiseks kindlasti kasutada korrelatsioonienergiat arvestavaid meetodeid, mis on osa eriti tundlikud baasi suuruse suhtes (koonduvad baasi kasvades aeglaselt). BSSE ilmneb eriti selgelt siis, kui arvutada suhteliselt nõrku interaktsioone molekulide vahel - vesiniksidemed, van der Waalsi jõud jne.

Reeglina arvutatakse osakeste A ja B vahelist komplekseerumisenergiat kasutades valemit 15. Siin on kompleks kunstlikult stabiliseeritud kuna lisaks reaalsele interaktsioonidele saab A kasutada oma baasi täiendamiseks fragmendi B baasifunktsioone ja vastupidi, samas lähteainetes selline võimalus puudub.

$$\Delta E_{complex} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (15)$$

Ennustamiseks BSSE suurust, kasutatakse nn tasakaalustamise (CP) korrigeerimist.

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad \text{ja} \quad (16)$$

$$\Delta E_{complex} = \Delta E_{complex} - \Delta E_{CP} \quad (17)$$

Tärn tähistab kompleksi geomeetria, a ja b aga baase –ab on kogu kompleksi baas ning a ja b vastavalt osakeste A ja B baasid.

Tuleb aga meeles pidada, et CP ennustab küll BSSE suurust, pole aga tema alam-  
ega ülempiiriks.

## 2. METOODIKA

PPy kilede sisemiste interaktsioonide, tegeliku struktuuri ja koostise kohta on väga vähe eksperimentaalseid andmeid. Enamik uurimusi on tehtud eeldusel, et polüpürrooli ahel võtab alati planaarse *anti*-vormi, samas rida STM-i (skaneeriv tunnelmikroskoopia) kujutisi PPy kiledest, mis on dopeeritud suurte (polümeersete) anioonidega ja on publitseeritud mõnda aega tagasi [39], pakuvad välja ka mõningaid heeliksikujulisi struktuure, mis on ilmselt moodustunud *syn*-pürrooli ahelatest. Näidatud on ka, et rotatsiooni barjäärid pürrooli polümeeri osade vahel ei ole väga kõrged [40,41]. Käesolevas töös käsitleti ainult *syn* konformatsioonis oligopürrooli dikatiooni kui energeetiliselt eelistatud vormi anioonidega kompleksi jaoks [42].

Väikestel anorgaanilistel anioonidel on tugev interaktsioon juhtivate polümeeridega ja solvendi hulk polümeeri sees, nagu ka solvendi liikumine redokstsükleerimise käigus polümeeri sisse ja sealt välja, on suhteliselt limiteeritud. Seetõttu pole solvatatsiooni kirjeldavaid mudeleid arvutustes kasutatud.

Kuna selles töös kasutatud lihtne mudel ei peegelda täpset reaalsust kogu selle keerukuses, siis on keskendutud aniooni-polümeeri vahelistele interaktsioonidele. Uurimiseks valitud suhteliselt lühike oligomeer võimaldab arvutusi läbi viia piisavalt kõrgel tasemel seadmata piiranguid geomeetria optimeerimisele (planaarsus, sümmeetria jne.).

Arvutustes on kõiki uuritud süsteeme (polüpürrooli pentameeri dikatioon, kloriid, bromiid ja perklooraatioon ning nendevahelised kompleksid) käsitletud suletud elektronkihtidega (kõik elektronid on paardunud) süsteemidena.

Poolempiirilised arvutused AM1[43] ja PM3[44] meetoditega on viidud läbi kasutades Spartan programmi [45]. Standardsed *ab initio* (HF) arvutused on tehtud kasutades 3-21+G<sup>(\*)</sup> [46,47] baaside komplekti (bromiidi korral on 3-21+G baasile lisatud polarisatsioonifunktsioonid broomi 6-31+G<sup>\*</sup> baasist) ja tihedusfunktsionaali arvutused B3LYP hübriidfunktsionaali [48] ja 6-31+G<sup>\*\*</sup> baasiga [47,49]. *Ab initio* ja DFT arvutustes kasutati Gaussian 03 [50] programmipaketti. Kõik komplekside ja monomeeride geomeetriad on täielikult optimeeritud ja sagedused on arvutatud

optimeeritud geomeetrial. Sageduste analüüs näitas, et kõik struktuurid vastavad potentsiaalse energia pinna miinimumile ( $\text{Nimag} = 0$ ).

Komplekseerumisenergiad arvatati klassikalisel meetodil reaktsiooni (18) energiana:



$$E(1) = E([\text{Py}_5\text{An}]^+) - [E(\text{Py}_5^{2+}) + E(\text{An}^-)] \quad (19)$$

kus E tähistab kas elektroonset energiat, entalpiat või vabaenergiat.

On teada, et otse arvatud (valemiga 17) komplekseerumisenergiad võivad kunstlikult olla liiga negatiivsed baaside superpositsiooni vea tõttu [51]. Antud töös hinnati BSSE suurust kasutades standartset tasakaalustamiskorrektiooni (CP) [52]. BSSE ulatus väheneb üldiselt koos baasifunktsioonide arvu suurenemisega ja elektronide korrelaktsiooni mitteamistamisega.

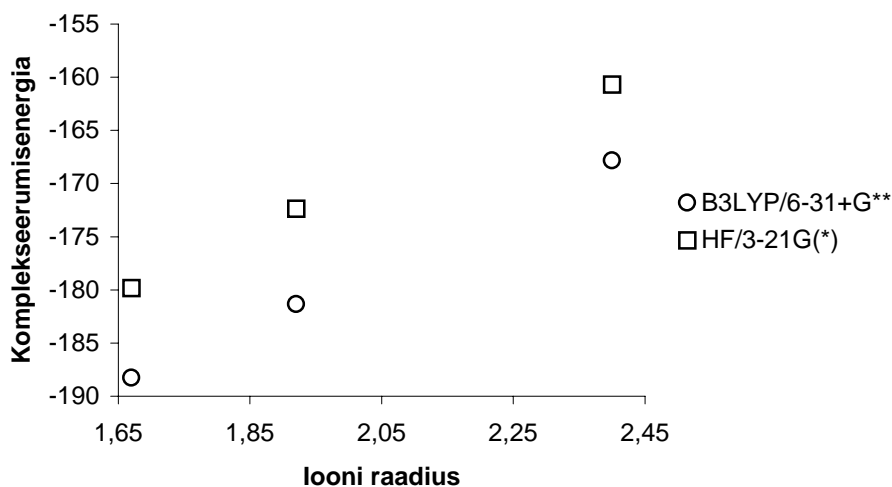
### 3. TULEMUSED

#### 3.1. Komplekseerumisenergiad

Pürrooli dikatioonsete oligomeeride ja anioonide komplekside püsivuse (stabilisatsiooni) uurimiseks arvatati komplekseerumisenergiad erinevate kvantkeemiliste meetoditega.

Polüpürrooli pentameeri dikatiooni, kloriidi, bromiidi ja perklooraatiooni ning nendevaheliste komplekside tekkesoojus ( $\Delta H_f$ , kcal/mol), mis on arvatud AM1 ja PM3 meetoditel on toodud tabelis 1. HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> ja B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> meetoditel arvatud koguenergiad, entalpiad ja Gibbsi vabaenergiad on toodud tabelis 2. AM1, PM3, *ab initio* ja DFT meetoditel arvatud kompleksimoodustumise entalpiad ja vabaenergiad on toodud tabelis 3.

*Ab initio* HF ja DFT tasemel arvatud kompleksimoodustumise energiad on üksteisega heas kooskõlas ja küllaltki heas korrelatsioonis vastavate uuritud ioonraadiustega (kloriid: 1.67, bromiid: 1.92 ja perklooraat: 2.40 Å [53], joonis 8.), mis näitab, et interaktsioon katioonide ja pürrooli pentameeri dikatiooni vahel on peamiselt elektrostaatiline, seega sõltub kompleksi energia oluliselt aniooni laengutihedusest, mis omakorda sõltub võrdsete laengute ja sarnase kuju korral peamiselt iooni raadiusest.



**Joonis 8.** HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> ja B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> tasemel arvatud komplekseerumisenergiate (kcal/mol) sõltuvus iooni raadiusest (Å, [50]).

*Ab initio* ja DFT arvutused annavad sarnasema kompleksimoodustumise energiatega kui poolempiirilised AM1 ja PM3 meetodid. AM1 ja PM3 meetoditega arvutatud komplekseerumisenergiate järjestus on sama kui HF ja DFT meetoditega. Komplekseerumisenergiate erinevused erinevate ioonide kompleksidel varieeruvad aga märgatavalt. Mõlemad poolempiirilised meetodid tunduvad perkloratiooni komplekseerumisentalt alahindama, mis võiks tuleneda nendes meetodites kasutatavatest suhteliselt väikestest ja jäikadest baasidest (ei sisalda näiteks d-funktsioone). Poolempiiriliste meetodite puudused tulevad hästi esile kui võrrelda suhtelisi kompleksimoodustumise energiasid (tabel 4). On selge, et kasutatud *ab initio* ja DFT meetodid on omavahel heas kooskõlas. AM1 ja PM3 meetoditel saadud tulemused erinevad märgatavalt üksteisest ja *ab initio* ning DFT arvutustulemustest. Erinevus poolempiiriliste tulemuste vahel on suurim bromiidanioonide korral, kus PM3 parametrisatsioon osutub bromiidiooni kirjeldamisel ebapiisavaks ja tugevasti alahindab bromiid-komplekside püsivust. Võrreldes poolempiiriliste ja DFT meetoditega HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> meetod mõnevõrra alahindab kompleksimoodustumise energiatega erinevust erinevate anioonide vahel oligopürrooli dikatiooni kompleksides.

Kui kloriid- ja perkloraatianiooni korral väheneb BSSE koos baasi kasvamisega, siis PPy-Br-kompleksi korral leiti, et BSSE on suurem B3LYP/6-31+G\*\* tasemel, võrreldes HF/3-21+G tasemega [54], mis võib tuleneda baasi halvast tasakaalust.

**Tabel 1.** Tekkesoojus ( $\Delta H_f$  [kcal/mol]) arvutatud AM1 ja PM3 meetoditel.

	$\Delta H_f(\text{AM1})$	$\Delta H_f(\text{PM3})$
Cl <sup>-</sup>	-37.7	-51.2
Br <sup>-</sup>	-20.4	-56.2
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	166.5	-128.1
PPy <sup>2+</sup>	576.9	517.3
PPy <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup>	352.8	277.4

PPy <sup>2+</sup> - Br <sup>-</sup>	372.4	291.6
PPy <sup>2+</sup> - ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	587.2	238.9

**Tabel 2.** Elektroonilised energiad (E), entalpiad (H) ja vabaenergiad(G) arvutatud HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> and B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> tasemel.

### 3-21+G<sup>(\*)</sup>

	<b>E</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
Cl <sup>-</sup>	-457.46831	-457.46595	-457.48333
Br <sup>-</sup>	-2560.31135	-2560.30899	-2560.32753
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-754.96998	-754.94954	-754.97947
PPy <sup>2+</sup>	-1033.28705	-1032.89704	-1032.96274
PPy <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup>	-1491.05121	-1490.65894	-1490.72663
PPy <sup>2+</sup> - Br <sup>-</sup>	-3593.88676	-3593.49456	-3593.56351
PPy <sup>2+</sup> - ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1788.53563	-1788.12267	-1788.19883

### B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup>

	<b>E</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
Cl <sup>-</sup>	-460.27473	-460.27237	-460.28975
Br <sup>-</sup>	-2571.80318	-2571.80082	-2571.81936
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-760.83085	-760.81150	-760.84426
PPy <sup>2+</sup>	-1045.64298	-1045.28489	-1045.35772
PPy <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup>	-1506.21870	-1505.85770	-1505.93243
PPy <sup>2+</sup> - Br <sup>-</sup>	-3617.75114	-3617.39035	-3617.46545
PPy <sup>2+</sup> - ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1806.74592	-1806.36526	-1806.44749

**Tabel 3.** Arvutatud komplekseerumisenergiad ( $\Delta E$ ), entalpiad ( $\Delta H$ ) ja vabaenergiad ( $\Delta G$ ), [kcal/mol].

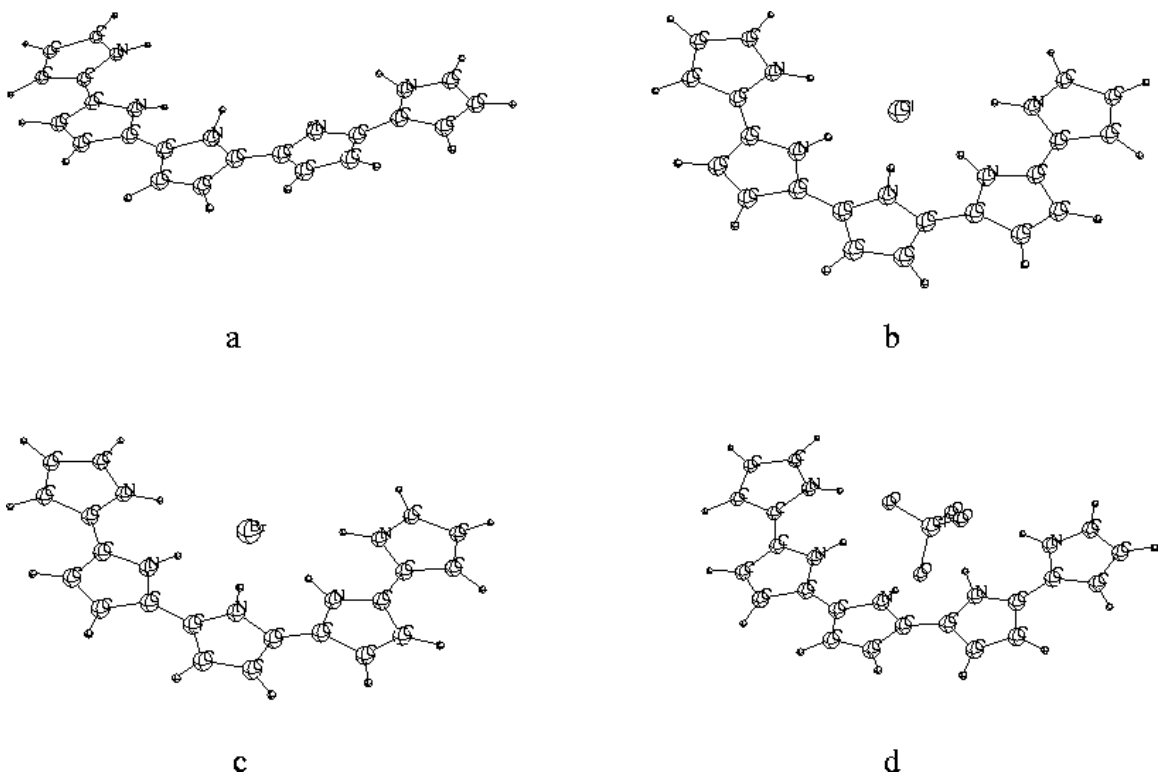
	AM1	PM3	HF			B3LYP		
	$\Delta H$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
PPy <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup>	-186.4	-188.7	-179.8	-179.9	-170.2	-188.3	-187.9	-178.2
PPy <sup>2+</sup> -Br <sup>-</sup>	-184.1	-169.5	-172.4	-172.5	-162.9	-181.3	-181.1	-170.9
PPy <sup>2+</sup> -ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-156.2	-150.3	-160.7	-159.1	-146.9	-167.8	-165.8	-151.1

**Tabel 4.** Suhtelised komplekseerumise entalpiad ( $\Delta H$ , PPy<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>[kcal/mol] suhtes).

	AM1	PM3	HF	B3LYP
PPy <sup>2+</sup> -Br <sup>-</sup>	-2.3	-19.2	-7.4	-6.8
PPy <sup>2+</sup> -ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-30.2	-38.4	-20.8	-22.1

### **3.2. Geomeetriad**

Polüpürrooli pentameeride ja tema komplekside geomeetriad on toodud joonisel 9.



**Joonis 9.** Pentapürrooli dikatiooni (a) struktuur ja tema kompleksid kloriidi (b), bromiidi (c) ning perklooraadi (d) anioonidega, arvutatud B3LYP/6-31+G\*\* tasemel.

Kõige üllatavam tulemus komplekside geomeetrias, mis on toodud joonisel 9, on vaba pentameeri dikatioonis esinev N-H sidemete mitteplanaarsus ülejäänud pürrooli ahela suhtes, mis leiti B3LYP/6-31+G\*\* tasemel. Mitteplanaarsus on suurim kesksel pürrooli lülil ja nõrgeneb pürrooliahela lõpu suunas. Täheledata ka pürrooli pentameeri dikatioonis olevate pürrooli lülide mitteplanaarsust v.a. B3LYP/6-31+G\*\* tasemel. Sarnaselt DFT tulemustega leiti N-H-sidemete mitteplanaarsus ka AM1 ja PM3 tasemete arvutustes, seda aga ainult ahela keskmistel pürrooli tuumadel. HF/3-21+G\* arvutustest saadakse täiuslikult planarne pentameer.

Aniooniga parema interaktsiooni saavutamiseks muutub polümeeri pentameeri dikatioon aniooniga kompleksi moodustumisel planaarseks. Ainus erand on polüpürrooli pentameeri dikatiooni kompleks perkloraaniooniga, kus keskmise pürrooli N-H side on taas väljaspool polüpürrooli pentameeri dikatiooni tasandit.

Optimiseeritud geomeetria võrdlusel ilmneb, et poolempiiriliste meetodite ja DFT tulemused on omavahel paremas kooskõlas, HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> tulemused on aga eriti anioonita oligopürrooli dikatioonide puhul veidi erinevad.

## KOKKUVÕTE

Polüpürrooli pentameeri dikatiooni ning kloriid, bromiid ja perklooraatioonide vahelisi interaktsioone uuriti AM1, PM3, HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> ja B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> meetoditega. Saadud komplekseerumisenergiad olid heas kooskõlas anioonide raadiuste kasvuga reas Cl-, Br-, ClO<sub>4</sub>-, mis viitab komplekside elektrostaatilisele (ioonsele) iseloomule. Poolempiirilised AM1 ja PM3 meetodid alahindasid perklooraatiooni komplekseerumisenergiat, samuti alahindas PM3 meetod ka bromiidiooni komplekseerumisenergiat. HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> meetodi korral olid arvutatud komplekseerumisenergiad suhteliselt väiksema diapasoonega kui teiste meetodite korral. Oodatult andis kasutatud meetoditest parimaid tulemusi B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup>, samas olid selle meetodi korral baasi superpositsiooni vead oodatust suuremad. Geomeetria osas olid lähedasemad DFT ja poolempiiriliste meetodite tulemused, HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> meetodil arvutatud dikatioonidel mitteplanaarsust ei täheldata, erinevalt DFT ja poolempiirilistest meetoditest.

Tulemused näitavad taaskord, et suhteliselt väheuuritud süsteemide arvutused tuleb alati läbi viia võimalikult erinevate arvutusmeetoditega, sest ühe või mõne meetodi kasutamisel võivad huvipakkuvad parameetrid sattuda just konkreetse meetodi praktilise rakenduse piiridest välja või süstemaatilise vea piirkonda.

Kokkuvõtteks ilmnes, et kvaliteetsemate tulemuste saamiseks tuleb antud süsteemide korral kasutada käesolevatest meetoditest arvutuslikult kõige kallimat (DFT B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup>) ning suurema täpsuse huvides kindlasti arvutada BSSE korrigeerimisvajadus energiatega arvutamisel. Suuremate süsteemide puhul, kus DFT arvutuste mahud on liiga suured võiks eelistada AM1 meetodit, arvestades komplekside energiatega mõningat alahindamist suuremate ionide korral.

## SUMMARY

### **Comparative semiempirical, ab initio, and DFT study of interactions between polypyrrole pentamer dication and some anions.**

Complexes between the pyrrole pentamer dication and chloride, bromide, and perchlorate anions were studied using AM1, PM3, HF/3-21+G<sup>(\*)</sup>, and B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> methods. The resulting complexation energies were in good agreement with the trends in the ionic radii of the corresponding anions, suggesting the electrostatic (ionic) nature of the complexes. Semiempirical methods were found to underestimate the complexation energy of the perchlorate anion, and in case of PM3, also the bromide anion. HF/3-21+G<sup>(\*)</sup>, on the other hand, gave too narrow range of complexation energies, in addition nonplanarity of the dication is not observed. The calculated geometries of DFT and semiempirical methods agree somewhat better with each other. The DFT B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> method, while being most consistent overall, yields some complexation energies with higher BSSE than expected.

The results once again show that such relatively unfamiliar systems must always be studied with several methods, preferably as different from each other as possible, as applying just one or two methods the variables of interest may fall outside the range of useful applicability of the methods or into a region of large systematic errors.

The present study showed that for the systems considered the computationally most expensive method - DFT B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> - yields the best results. However, the slightly larger BSSE must be accounted for if higher accuracy is aimed at. For larger systems, for which DFT becomes too expensive, AM1 might be preferred, but not forgetting the underestimation of the complexation energies of larger anions.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Otero, T.F., Cantero, I. Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**, 838-841.
2. Cosnier, A., Senillou, M., Grätzel, P., Comte, N., Vlachopoulos, N.J., Renault, C., Martelet, A. Glucose biosensor based on enzyme entrapment within polypyrrole films electrodeposited on mesoporous titanium dioxide. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **469**, 176-181.
3. Jager, E.W.H., Smela, E., Inganäs, O. On-chip microelectrodes for electrochemistry with moveable PPy bilayer actuators as working electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, **56**, 73-78.
4. Migdalski, J., Blaz, T., Lewenstam, A. Conducting polymer-based ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 1996, **322**, 151-159.
5. Buckley, L.J., Eashoo, M. Polypyrrole-coated fibers as microwave and millimeterwave obscuring agents. *Synth. Met.*, 1996, **78**, 1-6.
6. Osaka, T., Momma, T., Ito, H., Scrosati, B. Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries. *J. Power Sources*, 1997, **68**, 2, 392-396.
7. Partridge, A.C., Milestone, C., Too, C.O., Wallace, G.G. Ion transport membranes based on conducting polymers. *J. Membrane Science*, 1997, **132**, 245-253.
8. Milagres, B.G., De Oliveira Neto, G., Kubota, L.T., Yamanaka, H. A new amperometric biosensor for salicylate based on salicylate hydroxylase immobilized on polypyrrole film doped with hexacyanoferrate. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **347**, 35-47.
9. Zhiming, L., Xiaodan, X., Shaojun, D., Erkang, W. Liquid chromatography-amperometric detection of nitrite using a polypyrrole modified glassy carbon electrode doped with tungstodiphosphate anion. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **345**, 147-153.
10. Skotheim, T.A., Elsenbaumer R. & Reynolds, J. Eds. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*; Marcel Dekker: New York, 1998, Vols. **1** and **2**.
11. Wang, L.-X., Li, X.-G. & Yang & Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive and Functional Polymers. React. Funct. Polym.*, 2001, **47**, 125-139.
12. Ito, Y., Shirakawa, H., Ikeda, S. Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution. *Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1974, **12**, 11-20.
13. Chiang, C.K., Finner, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098-1101.
14. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, 578-580.
15. Basescu, N., Liu, Z., Moses, D., Heeger, A.J., Naarmann, H., Theophilou, N. High Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Nature*, 1987, **327**, 403-405.
16. Billingham, N.C, Calvert, P.D. Electrically Conducting Polymers - a Polymer Science Viewpoint. *Adv. Polym. Sci.* 1989, **90**, 1, ref 148.
17. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, A21, 1992, 429.

18. Diaz, A.F., Kananzawa, K.K., Gardini, G.P. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 635-636.
19. Merz, A., Haimerl, A., Owen, J. Free-standing conducting films of pyrrole/N-(4-ferrocenylbutyl)-pyrrole benzenesulfonate copolymers. *Synt. Met.*, 1988, **25**, 89-102.
20. Kananzawa, K., Diaz, A.F., Krounbi, M.D., Street, G.B. Electrical properties of pyrrole and its copolymers. *Synt. Met.*, 1981, **4**, 2, 119-130.
21. Maddison, D.S., Lusk, J., Unsworth, J. Pressure dependence of electrical conductivity in polypyrrole. *Synt. Met.*, 1988, **22**, 3, 257-264.
22. Handbook of Conducting Polymers, Skotheim, T.A., Ed., New York: Marcel Dekker, 1986, vols. 1, 2.
23. Handbook of Conducting Polymers, Skotheim, T.A., Ed., New York: Marcel Dekker, 1998.
24. Tanaka, K., Schichiri, T., Toriumi, M., Yamabe, T. Theoretical study of polymerization of pyrrole. *Synt. Met.*, 1989, **30**, 3, 271-281.
25. Hallik, A., Alumaa, A., Tamm, J. Influence of ions on the polypyrrole redox process. *Acta Univ. Tartuensis, Publ. In Chem.*, XXI, 1993, **966**, 40-51.
26. Tamm, J., Hallik, A., Alumaa, A., Sammelselg, V. Electrochemical properties of polypyrrole/sulphate films. *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 2929-2934.
27. Roncali, J., Lemaire, M., Garreau, R., Garnier, F. Enhancement of the mean conjugation length in conducting polythiophenes. *Synt. Met.*, 1987, **18**, 139-144.
28. Caspar, J., Rammurthy, V., Corbin, D. Generation, entrapment and spectroscopic characterization of radical cations of  $\alpha,\omega$ -diphenylpolyenes within the channels of pentasil zeolites. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 594-600.
29. Mizes, H., Conwell, E. Stability of Polarons in Conducting Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 1505-1508.
30. Yakushi, K., Lauchlan, L., Street, G. Optical study of poly- $\beta$ ,  $\beta'$ -dimethylpyrrole perchlorate: Evidence for bipolarons. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 4133-4137.
31. Cui, C.X., Kertesz, M. Two Helical Conformations of Polythiophene, Polypyrrole and Their Derivatives. *Phys. Rev.*, 1989, **40**, 9661-9670.
32. Distefano, G., Jones, D., Guerra, M., Favaretto, L., Monelli, A., Mengoli, G. Determination of the electronic structure of oligofurans and extrapolation to polyfuran. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9746-9753.
33. Bredas, J.L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 3808-3811.
34. Sargin, P.S., Toppare, L., Yutsever, E. Growth Mechanisms of Polypyrroles *Polymer*, 1996, **37**, 1151-1155.
35. A.K. Bakhshi. Electronic Structure of Conducting Polymers, in Ann. Reports on the Progress of Chemistry, vol. 89 (1992), section C, Physical Chemistry, The Royal Soc. of Chem., Cambridge, p. 147
36. Hückel, E.P. Zur Quantenchemie der Doppelbindung. *Z. Physik*, 1931, **70**, 204-286.
37. Hoffmann, R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397-1412.
38. Parr, R.G. A method for estimating electronic repulsion integrals over LCAO MOs in complex unsaturated molecules. *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1499-1509.

39. Yang, R., Dalsin, K.M., Evans, D.F., Christensen, L. & Hendrickson, W.A. STM Imaging of Electropolymerized, Doped Polypyrrole. Visual Evidence of Semicrystalline and Helical Nascent Polymer Growth, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 511-512; Yang, R., Evans, D.F., Christensen, L. & Hendrickson, W.A. Scanning Tunneling Microscopy Evidence of Semicrystalline and Helical Conducting Polymer Structures, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 6117-6122; Yang, R., Naoi, K., Evans, D.F., Smyrl, W.H. & Hendrickson, W.A. STM Study of Electropolymerized Polypyrrole with Polymeric Anion, *Langmuir*, 1991, **7**, 556-558.
40. Millefiori, S. & Alparone, A. Theoretical study of the structure and torsional potential of pyrrole oligomers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**, 25-32.
41. Padalla-Campos, L. & Toro-Labbé, A. A model potential for the internal rotation of neighbouring rings of bithiophene and bipyrrrole, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995, **330**, 223-229.
42. Tamm, T., Tamm, J., Karelson, M. A Theoretical Study of the Effect of Counter-Ions on the Structure of Pyrrole Oligomers. *Int. J. Quant. Chem.*, 2002, **88**, 296-301.
43. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902-3909.
44. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209-220.
45. Spartan'02, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, Ca 92612 (<http://www.wavefun.com>).
46. Binkley, J.S., Pople J.A. & Hehre, W.J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939-947; Gordon, M.S., Binkley, J.S., Pople, J.A., Pietro, W.J. & Hehre, W.J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22: Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **104**, 2797-2803; Dobbs, K.D. & Hehre, W.J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 4. Extended Basis Sets for Third- and Forth-Row, Main-Group Elements, *J. Comput. Chem.*, 1986, **7**, 359-378; Pietro, W.J., Francl, M.M., Hehre, W.J., DeFrees, D.J., Pople, J.A. & Binkley, J.S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIV. Supplemented Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5039-5048.
47. Clark, T., Chandrasekhar, J. & Schleyer, P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations .3. The 3-21+G basis set for 1<sup>st</sup>-row elements, LI-F, *J. Comp. Chem.*, 1983, **4**, 3, 294-301.
48. a) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648-5652. b) C. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785-789. c) Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 1980, **58**, 1200-1211. d) Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F. & Frisch, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 11623-11627.
49. Hehre, W.J., Ditchfield, R. & Pople, J.A. Self-Consistent Molecular-Orbital

- Methods XII. Further Extension of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257-2261; Dill, J.D. and Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-Type Basis Sets for Lithium, Beryllium, and Boron, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 2921-2923; Francl, M.M., Pietro, W.J., Hehre, W.J., Binkley, J.S., Gordon, M.S., DeFrees, D.J. & Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654-3665; Rassolov, V., Pople, J.A., Ratner, M. & Windus, T.L. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223-1229.
50. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., 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., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., & Pople, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
  51. See e.g. Jensen, F., Introduction to computational chemistry, Wiley, London, 1999, p. 172.
  52. Boys, S. F. & Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **19**, 553; van Duijnvelde, F. B., van Duijnvelde-van de Rijdt, J. G. C. M. & van Lenthe, J. H., State of the art in counterpoise theory, *Chem. Rev.* **94**, 1873.
  53. Marcus, Y. Ion Properties, Marcel-Decker, NY, 1997.
  54. Tammiku-Taul, J., Burk, P. & Tuulmets, A. Theoretical Study of Magnesium Compounds: The Schlenk Equilibrium in Gas Phase and in the Presence of Et<sub>2</sub>O and THF Molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108** (1), 133-139.

LISA

# Comparative semiempirical, ab initio, and DFT study of interactions between polypyrrole pentamer dication and some anions.

Peeter Burk<sup>1\*</sup>, Imbi Rauk<sup>2</sup>, and Tarmo Tamm<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Physics, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia;  
[burk@ut.ee](mailto:burk@ut.ee)

<sup>2</sup>Institute of Physical Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia

<sup>3</sup>Institute of Molecular and Cell Biology, University of Tartu, Riia 23, 51010 Tartu, Estonia

## **Abstract**

Complexes between pyrrole pentamer dication and chloride, bromide, and perchlorate anions were studied using AM1, PM3, HF/3-21G<sup>(\*)</sup>, and B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> methods. The resulting complexation energies were in agreement with the trends in the ionic radii of the anions. Semiempirical methods were found to underestimate the complexation energy of the perchlorate anion and in case of PM3 also the bromide anion. HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> also gave too narrow range of complexation energies, in addition nonplanarity of the dication is not observed. The DFT B3LYP 6-31+G<sup>\*\*</sup> method, while being most consistent, yields some complexation energies with slightly higher BSSE than expected.

**Keywords:** polypyrrole, anions, DFT, ab initio, AM1, PM3

### ***Introduction.***

Intrinsic conducting polymers with conjugated double bonds have been under intense investigation for more than twenty years already. Polypyrrole (PPy), together with polythiophene and polyaniline, is among the most promising candidates for wide applications for its good environmental stability, simple synthesis, and high conductivity. The applications of polypyrrole include (but are not limited to): various sensors, functional membranes, selective coatings, polymeric batteries and capacitors, electrochromic windows and displays, etc. [1-2]

Polypyrrole is commonly synthesized by means of the electrochemical polymerization of pyrrole from a solution of some supporting electrolyte. Both aqueous and nonaqueous solutions can be used. The thickness, structure, and other properties of the polymer film formed on the anode can be varied within a wide range by altering the electrodeposition conditions or the composition of the solution. The role of the anions incorporated into the polymer film in order to maintain electroneutrality, is not limited to the stabilization of the opposite charge. The anions also play a key role in the formation of the structure of the polymer chains, therefore, participating in the origination of the properties of the whole polymer film [1,3-5]. Thorough understanding of the influence of anions on the structure and properties of the conducting polymers would, therefore, enable the synthesis of conducting polymers of specific predefined properties. While a wide variety of experimental methods have been applied for the investigation of the influence of dopant anions on the properties of conducting polymers [6-9], theoretical treatments are commonly limited to substituted or unsubstituted neutral oligomers [10-11] or their

cationic and anionic forms [12-13]. Lattice simulations of the placement and movement of chloride and tetrafluoroborate anions inside polymer films [14] are among the very few investigations reported.

### **Methodology**

All oligopyrroles dications and their complexes with anions were treated as conventional closed shell systems. No solvation models were applied, as the use of continuum models can hardly be justified for polymer films containing only limited solvent molecules per chain and in the vicinity of charged electrodes. Small hard inorganic anions are known to have strong interaction with conducting polymers and the amount of solvent inside the polymer as well as solvent movement into and out of the polymer during redox cycling is relatively limited [7-9]. There is very little experimental evidence about the actual structure, composition, and interactions inside PPy films. While most investigations presume that polypyrrole chains always take the planar all-*anti* form, a series of STM images of polypyrrole doped with large (polymeric) anions published already a while ago [15] suggest that under some conditions the helical structures, apparently formed from all-*syn* pyrrole chains, are the predominant form of the polymer. It has also been shown that the rotational barriers between pyrrole units are not very high [10, 16], therefore, only the energetically more favored all-*syn* oligomers [17] were considered in the present study for anion – charged oligomer complexes. While the simple model used in this work cannot accurately reflect reality in its full complexity, it is focused on the anion-polymer chain interactions. The choice of short oligomers enables the search for fully relaxed conformations with no periodic or planarity constraints using reasonably elaborate methods.

Semiempirical calculations with AM1 [22] and PM3 [23] methods were carried out using the Spartan program [24]. Calculated heats of formation are reported in Table 1. Standard ab initio (HF) calculations using the 3-21+G<sup>(\*)</sup> [19, 21] basis set (for bromine polarization functions from standard 6-31G\* basis set were added to 3-21+G basis) and density functional calculations with the B3LYP hybrid functional [18] and 6-31+G\*\* [20, 21] basis set were performed using the Gaussian 03 [25] program package. All geometries were fully optimized and the frequencies were calculated at the respective levels. Harmonic frequency analysis indicated that all structures were minima on the potential energy surface (e.g. number of imaginary frequencies, NImag=0). No scaling was applied to obtained frequencies for the calculation of enthalpies and free energies. Calculated total energies, enthalpies, and Gibbs free energies are given in Table 2.

Complexation energies were calculated in the usual way, e.g. as energies for the reaction

(1)



$$E(1) = E([\text{Py}_5\text{An}]^+) - [E(\text{Py}_5^{2+}) + E(\text{An}^-)] \quad (2),$$

where E denotes either electronic energy, enthalpy or free energy. It is well known, that complexation energies calculated in such a way may be seriously affected by the artificial lowering of the energy of complex due to basis set superposition error (BSSE) [26]. We have estimated the magnitude of BSSE using the standard counterpoise correction method [27]. The size of BSSE is thought to diminish with the increase of basis set. However, in case of PPy-Br complex the BSSE is found to be greater at B3LYP/6-31+G\*\* level, compared to HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> level, in accordance with our earlier claim that

the 6-31+G\* basis set for bromine is not well balanced [28]. Calculated complexation energies, enthalpies, and free energies are given in Table 3 and include BSSE correction.

## ***Results and discussion***

### **Energies**

Ab initio and DFT complexation energies, given in Table 3, agree reasonably well with each other. The trend in complexation energies calculated at that level follows reasonably well the ionic radiuses (1.67, 1.92, and 2.40 Å for the chloride, bromide, and perchlorate, respectively [29]) of studied ions (Figure 1), indicating that the interaction between cations and the pyrrole pentamer dication is mainly ionic. The semiempirical AM1 and PM3 methods give the same complexation energy order as ab initio and DFT calculations, while the differences between complexation energies of different anions do not follow those calculated at higher levels so closely. It seems that both semiempirical methods underestimate the complexation energies for the perchlorate anion (probably due to the lack of d-functions and consequent rigidity of the basis set).

The difficulties with semiempirical methods became especially clear when comparing relative complexation energies (see Table 4). It is apparent that both used ab initio and DFT methods give those in good accordance, while the results of AM1 and PM3 methods differ considerably among themselves and also from the results of ab initio and DFT calculations. The discrepancies among the semiempirical results are largest for the case of bromide anions, where the PM3 parametrization largely underestimates the complexation energies of the bromide anion. Compared to the semiempirical and DFT

methods, the HF 3-21+G<sup>(\*)</sup> method somewhat underestimates the differences in complexation energies between the oligomer dication and different anions.

## Geometries

The geometries of polypyrrole pentamer and its complexes are given on Figure 2. The most striking feature of structures on Figure 2 is the nonplanarity of N-H bonds of pyrroles with the rest of pyrrole ring in free pentamer dication, observed at B3LYP/6-31+G\*\* level. The nonplanarity is greatest at the central pyrrole unit and diminishes towards the ends of polypyrrole chain. The pyrrole units in polypyrrole pentamer dication were found to be twisted with respect to each other at B3LYP/6-31+G\*\* level. Similar nonplanarity of N-H bond in pyrrole fragments, but only for the central fragment was observed also at AM1 and PM3 levels of calculations. HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> calculations yielded a perfectly planar pentamer.

Upon complexation with an anion the polypyrrole pentamer dication becomes planar to allow better interaction with the anion. The only exception here is the complex of polypyrrole pentamer dication with the perchlorate anion, where the N-H bond of the central pyrrole unit is again out of the plane defined by the rest of polypyrrole pentamer dication.

## Conclusion

The complexes of pyrrole oligomer dications with three inorganic anions were studied using semiempirical, HF, and DFT methods. The resulting complexation energies are in

agreement with the ionic radii of the anions. The geometries of the dication and of the complex with the perchlorate anion were found to be nonplanar according to DFT calculations. Such calculations of relatively nontrivial systems should always be done using several computational methods as the results of different methods are seldom matching. In the present case, semiempirical methods underestimated the complexation energy of the perchlorate anion and in case of PM3 also the bromide anion. HF 3-21+G<sup>(\*)</sup> has limited range of complexation energies, making them look more similar, in addition nonplanarity of the dication is not observed. The DFT B3LYP 6-31+G\*\* method, while being most consistent, yields some complexation energies with slightly higher BSSE than expected.

### **References**

1. Skotheim, T.A., Elsenbaumer R. & Reynolds, J. Eds., Handbook of Conducting Polymers, Second Edition; Marcel Dekker: New York, Vols. 1. and 2, 1998.
2. Wang, L.-X., Li, X.-G. & Yang & Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. Reactive and Functional Polymers, *React. Funct. Polym.*, 2001, **47**, 125–139.
3. Tamm, J., Alumaa, A., Hallik, A., Silk, T. & V. Sammelselg. Nature of ion sensitivity of polypyrrole electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **414**, 149-158.
4. Lee, H., Yang, H. & Kwak, J. Dependence of the Electrochemical Behavior of Poly(N-Phenylpyrrole) Films on the Type of Anion and Solvent Used in the Electropolymerization, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**, 6030-6035.

5. Tamm, J., Alumaa, A., Hallik, A., Johanson, U., Tamm, L. & Tamm, T. Influence of anions on electrochemical properties of polypyrrole-modified electrodes, *Russian J. Electrochem.*, 2002, **38**, 210-216.
6. Briseno, A.L., Baca, A., Zhou, Q., Lai, R. & Zhou, F. Quantification of dopant ions in polypyrrole films with electrochemical ICP-atomic emission spectrometry and comparison to electrochemical quartz crystal microbalance studies, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **441**, 123-134.
7. Vorotyntsev, M.A., Vieil, E. & Heinze, J. Ionic Exchange of the Polypyrrole Film with the PC Lithiumperchlorate Solution during the Charging Process, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1913-1920; Charging Process in polypyrrole Films: effect of ion association, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **450**, 121-141.
8. Wilson, R.W., Cubitt, R., Glidle, A., Hillman, A.R., Saville, P.M. & Vos, J.G. A neutron reflectivity study of  $[\text{Os}(\text{bipy})_2(\text{PVP})\text{Cl}]^+$  polymer film modified electrodes: effect of redox state and counter ion, *Electrochim. Acta*, 1999, **44**, 3533-3548.
9. Jureviciute, I., Bruckenstein, S. & Hillman, A.R. Counterion Specific Effects on Charge and Solvent Trapping in Poly(vinylferrocene), *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **488**, 73-81.
10. Millefiori, S. & Alparone, A. Theoretical study of the structure and torsional potential of pyrrole oligomers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**, 25-32.
11. DiCésare, N., Belletête, M., Leclerc, M. & Durocher, G. HF/3-21G\* ab initio Calculations on Methoxy-Substituted Bithiophenes, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 1999, **467**, 259-273.

12. Hernández, V., Ramírez, F.J., Casado, J., Enríquez, F., Quirante, J.J. & López Navarrete, J.Y. Ab initio RHF/6-31G\*\* theoretical study of thiophene derivatives: 2-methylthiophene and 3-methylthiophene, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1997, **410-411**, 311-314.
13. Yurtsever, E. A quantum mechanical study of the electrochemical polymerization of pyrrole, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 227-228
14. Veluri, K., Corish, J., Morton-Blake, D.A. & Bénére, F. A lattice simulation investigation of the migration of chloride ions in doped polypyrrole and polythiophene, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1995, **334**, 109-120; A lattice simulation of the migration of the  $\text{BF}_4^-$  ion in polythiophene and polypyrrole lattices, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1996, **365**, 13-19.
15. Yang, R., Dalsin, K.M., Evans, D.F., Christensen, L. & Hendrickson, W.A. STM Imaging of Electropolymerized, Doped Polypyrrole. Visual Evidence of Semicrystalline and Helical Nascent Polymer Growth, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 511-512; Yang, R., Evans, D.F., Christensen, L. & Hendrickson, W.A. Scanning Tunneling Microscopy Evidence of Semicrystalline and Helical Conducting Polymer Structures, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 6117-6122; Yang, R., Naoi, K., Evans, D.F., Smyrl, W.H. & Hendrickson, W.A. STM Study of Electropolymerized Polypyrrole with Polymeric Anion, *Langmuir*, 1991, **7**, 556-558.
16. Padalla-Campos, L. & Toro-Labbé, A. A model potential for the internal rotation of neighbouring rings of bithiophene and bipyrrrole, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995, **330**, 223-229.

17. Tamm, T., Tamm, J. & Karelson, M. Theoretical study of the effect of counterions on the structure of pyrrole oligomers, *Int. J. Quant. Chem.*, 2002, **88**, 296-301.
18. a) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648-5652. b) C. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785-789. c) Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 1980, **58**, 1200-1211. d) Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F. & Frisch, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J.Phys.Chem.* 1994, **98**, 11623-11627.
19. Binkley, J.S., Pople J.A. & Hehre, W.J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939-947; Gordon, M.S., Binkley, J.S., Pople, J.A., Pietro, W.J. & Hehre, W.J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22: Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **104**, 2797-2803; Dobbs, K.D. & Hehre, W.J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 4. Extended Basis Sets for Third- and Forth-Row, Main-Group Elements, *J. Comput. Chem.*, 1986, **7**, 359-378; Pietro, W.J., Francl, M.M., Hehre, W.J., DeFrees, D.J., Pople, J.A. & Binkley, J.S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIV. Supplemented Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5039-5048.

20. Hehre, W.J., Ditchfield, R. & Pople, J.A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods XII. Further Extension of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257-2261; Dill, J.D. and Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-Type Basis Sets for Lithium, Beryllium, and Boron, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 2921-2923; Francel, M.M., Petro, W.J., Hehre, W.J., Binkley, J.S., Gordon, M.S., DeFrees, D.J. & Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654-3665; Rassolov, V., Pople, J.A., Ratner, M. & Windus, T.L. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223-1229.
21. Clark, T., Chandrasekhar, J. & Schleyer, P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations .3. The 3-21+G basis set for 1<sup>st</sup>-row elements, LI-F, *J. Comp. Chem.*, 1983, **4**(3), 294-301.
22. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902-3909.
23. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209-220.
24. Spartan'02, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, Ca 92612 (<http://www.wavefun.com>).
25. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V.,

Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., 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., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., & Pople, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

26. See e.g. Jensen, F., Introduction to computational chemistry, Wiley, London, 1999, p. 172.

27. Boys, S. F. & Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **19**, 553; van Duijnvelde, F. B., van Duijnvelde-van de Rijdt, J. G. C. M. & van Lenthe, J. H., State of the art in counterpoise theory, *Chem. Rev.* **94**, 1873.

28. Tammiku-Taul, J., Burk, P. & Tuulmets, A. Theoretical Study of Magnesium Compounds: The Schlenk Equilibrium in Gas Phase and in the Presence of Et<sub>2</sub>O and THF Molecules, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108** (1), 133-139.

29. Marcus, Y. Ion Properties, Marcel-Decker, NY, 1997

**Table 1.** Heats of formation ( $\Delta H_f$ , in kcal/mol) calculated with AM1 and PM3 methods.

	$\Delta H_f(\text{AM1})$	$\Delta H_f(\text{PM3})$
$\text{Cl}^-$	-37.7	-51.2
$\text{Br}^-$	-20.4	-56.2
$\text{ClO}_4^-$	166.5	-128.1
$\text{PPy}^{2+}$	576.9	517.3
$\text{PPy}^{2+}-\text{Cl}^-$	352.8	277.4
$\text{PPy}^{2+}-\text{Br}^-$	372.4	291.6
$\text{PPy}^{2+}-\text{ClO}_4^-$	587.2	238.9

**Table 2.** Electronic energies (E), enthalpies (H), and free energies (G) calculated at HF/3-21+G<sup>(\*)</sup> and B3LYP/6-31+G<sup>\*\*</sup> levels (in a.u.).

	<b>3-21+G<sup>(*)</sup></b>		
	<b>E</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
$\text{Cl}^-$	-457.46831	-457.46595	-457.48333
$\text{Br}^-$	-2560.31135	-2560.30899	-2560.32753
$\text{ClO}_4^-$	-754.96998	-754.94954	-754.97947
$\text{PPy}^{2+}$	-1033.28705	-1032.89704	-1032.96274
$\text{PPy}^{2+}-\text{Cl}^-$	-1491.05121	-1490.65894	-1490.72663
$\text{PPy}^{2+}-\text{Br}^-$	-3593.88676	-3593.49456	-3593.56351
$\text{PPy}^{2+}-\text{ClO}_4^-$	-1788.53563	-1788.12267	-1788.19883
	<b>B3LYP/6-31+G<sup>**</sup></b>		
	<b>E</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
$\text{Cl}^-$	-460.27473	-460.27237	-460.28975
$\text{Br}^-$	-2571.80318	-2571.80082	-2571.81936
$\text{ClO}_4^-$	-760.83085	-760.81150	-760.84426
$\text{PPy}^{2+}$	-1045.64298	-1045.28489	-1045.35772
$\text{PPy}^{2+}-\text{Cl}^-$	-1506.21870	-1505.85770	-1505.93243

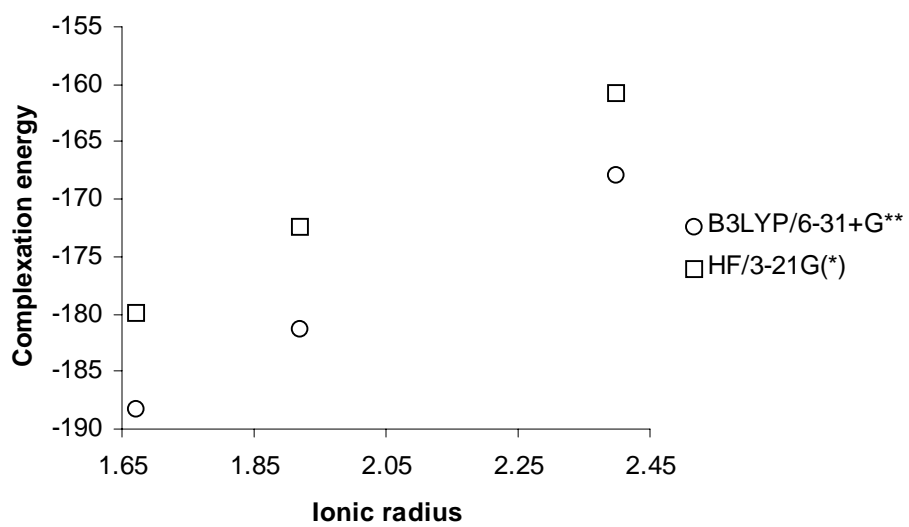
PPy <sup>2+</sup> - Br <sup>-</sup>	-3617.75114	-3617.39035	-3617.46545
PPy <sup>2+</sup> - ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1806.74592	-1806.36526	-1806.44749

**Table 3.** Calculated complexation energies ( $\Delta E$ ), enthalpies ( $\Delta H$ ), and free energies ( $\Delta G$ ), all in kcal/mol.

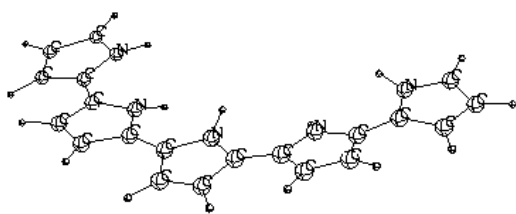
	AM1	PM3	$\Delta E$	HF	$\Delta G$	$\Delta E$	B3LYP	
	$\Delta H$	$\Delta H$		$\Delta H$			$\Delta H$	$\Delta G$
PPy <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup>	-186.4	-188.7	-179.8	-179.9	-170.2	-188.3	-187.9	-178.2
PPy <sup>2+</sup> -Br <sup>-</sup>	-184.1	-169.5	-172.4	-172.5	-162.9	-181.3	-181.1	-170.9
PPy <sup>2+</sup> -ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-156.2	-150.3	-160.7	-159.1	-146.9	-167.8	-165.8	-151.1

**Table 4.** Relative complexation enthalpies ( $\Delta\Delta H$ , relative to PPy<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>, in kcal/mol).

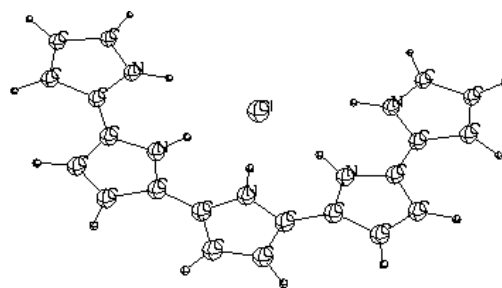
	AM1	PM3	HF	B3LYP
PPy <sup>2+</sup> -Br <sup>-</sup>	-2.3	-19.2	-7.4	-6.8
PPy <sup>2+</sup> -ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-30.2	-38.4	-20.8	-22.1



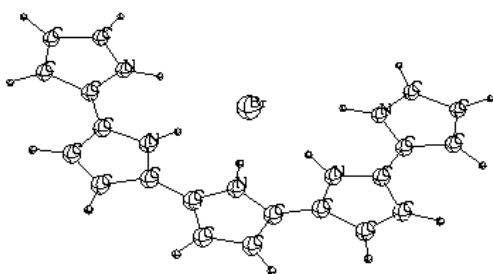
**Figure 1.** Dependence of the complexation energies (kcal/mol) calculated at HF/3-21+G(\*) and B3LYP/6-31+G\*\* levels from ionic radii ( $\text{\AA}$ , [25]).



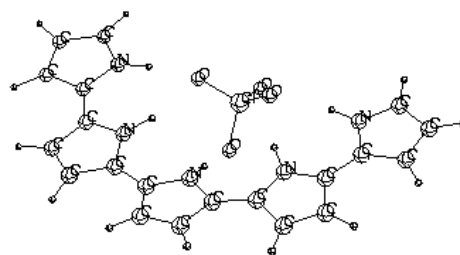
a



b



c



d

**Figure 2.** Structure of pentapyrrole dication (a) and its complexes with chloride (b), bromide (c), and perchlorate (d) anions calculated at B3LYP/6-31+G\*\* level.