

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

..... گروه ..... دانشکده ..... دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

مطالعات تئوری بر روی پروتون خواهی برخی از مشتقات نیتروژن دار فولرن و بررسی تعدادی از  
کمپلکس های فلزی نانو مربوطه

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالحزاده

پژوهشگر:

ساسان ممتازی

بهمن ماه ۱۳۸۹



دانشکده شیمی  
پایان نامه  
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

مطالعات تئوری بر روی پروتون خواهی برخی از مشتقات نیتروژن دار فولرن و بررسی تعدادی از  
کمپلکس های فلزی نانو مربوطه

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالحزاده

پژوهشگر:

ساسان ممتازی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱. استاد راهنما: پروفسور صادق صالحزاده

۲. استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور

۳. استاد مدعو: پروفسور سعید عزیزیان

استاد شیمی معدنی

استاد شیمی معدنی

استاد شیمی فیزیک



## دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای ساسان ممتازی در رشته شیمی (گرایش معدنی)

### با عنوان:

مطالعات تئوری بر روی پروتون خواهی برخی از مشتقات نیتروژن دار فولرن و بررسی تعدادی از کمپلکس های فلزی نانو مربوطه

به ارزش ۸ واحد در روز دوشنبه ۱۳۸۹/۱۱/۲۵ ساعت ۱۰ صبح در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و بانمره..... و درجه ..... به تصویب رسید.

### هیأت داوران:

استاد شیمی معدنی

استاد شیمی معدنی

استاد شیمی فیزیک

۱. استاد راهنما: پروفسور صادق صالحزاده

۲. استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور

۳. استاد مدعو: پروفسور سعید عزیزیان

## قدردانی

در ابتدا از مادر عزیز و مهربانم که در این مدت بدون ابراز کمترین گله‌ای امکانات این تحصیل را برای من فراهم نمود و تمام کاستی‌ها و نبودن‌های مرا صبورانه تحمل کرد سپاس گزارم.

از زحمات بی‌شائبه استاد راهنمای ارجمند و مهربانم، جناب آقای پرفسور صالح زاده که اشارات و رهنمون‌های ایشان همواره راه‌گشای من بوده است تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از اساتید محترم، پرفسور کی‌پور و پرفسور عزیزیان که زحمت داوری این پایان‌نامه را کشیدند، بسیار ممنون و سپاس گزارم. و برایشان آرزوی توفیق روزافزون دارم.

تقدیم به

مادر عزیزم



دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:	
مطالعات تنوری بر روی پروتون خواهی برخی از مشتقات نیتروژن دار فولرن و بررسی تعدادی از کمپلکس های فلزی نانو مربوطه	
نام نویسنده: ساسان ممتازی	
نام استاد راهنما: پروفسور صادق صالح زاده	
نام اساتید مشاور:	
دانشکده: شیمی	گروه آموزشی: شیمی معدنی
رشته تحصیلی: شیمی	گرایش تحصیلی: شیمی معدنی
تاریخ تصویب: ۳۰/۳/۸۹	تاریخ دفاع: ۲۵/۱۱/۸۹
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	تعداد صفحات: ۱۲۷
چکیده:	
<p>در این پروژه پروتون خواهی و الکترون خواهی تعدادی از لیگاند های نیتروژن دار که حاوی یا بدون مولکول C<sub>60</sub> می باشند بررسی شدند. مولکول ها به گونه ای انتخاب شدند که بتوانند بعنوان خاموشگر (quencher) در کمپلکس ZnTPP (Zinc tetraphenylporphyrin) که پایه برخی از مولکولار سوئیچ های معروف می باشد مورد استفاده قرار گیرند. پس از محاسبه پروتون خواهی و الکترون خواهی مولکول های انتخاب شده به ترتیب با روش های B3LYP/6-31G** و B3LYP/6-31+G* آن هایی که دارای بیشترین پروتون خواهی و یا الکترون خواهی بودند انتخاب شده و بعنوان خاموشگر در کمپلکس ZnTPP مورد استفاده قرار گرفتند. سپس ساختار تمامی کمپلکس های مورد نظر در سطح B3LYP/LanL2DZ بهینه شده و الکترون خواهی آنها در فاز گاز و محلول محاسبه شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که سوئیچ های مولکولی با خاموشگرهایی که حاوی مولکول فولرن می باشند و آنهایی که گروه های استخلافی F و Cl دارند بیشترین الکترون خواهی را داشته و احتمالاً با کمترین پتانسیل الکتریکی خاموش (off) می شوند. خوشبختانه سوئیچ های مولکولی که حاوی مولکول C<sub>60</sub> می باشند از پروتون خواهی خوبی هم برخوردار بوده و احتمالاً به راحتی از طریق پروتونه شدن نیز روشن (on) می شوند.</p>	
واژه های کلیدی: پروتون خواهی، الکترون خواهی، مولکولار سوئیچ، فولرن C <sub>60</sub> ، خاموشگر، مطالعات تنوری	



فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای گذشته.....	۱
۱-۱- مقدمه‌ای بر پروتون خواهی.....	۲
۱-۱-۱- تعریف پروتون خواهی و طریقه محاسبه آن .....	۲
۱-۱-۲- ارتباط پروتون خواهی با ثابت پروتونه شدن در محلول .....	۴
۱-۱-۳- روش های تئوری و محاسباتی برای اندازه گیری ثابتهای پروتونه شدن .....	۶
۲-۱- عوامل موثر در پایداری کمپلکسها .....	۸
۱-۲-۱- ماهیت فلز و تأثیر آن در پایداری کمپلکسها.....	۸
۱-۲-۱- اندازه و بار .....	۸
۱-۲-۲-۱- اثرات میدان بلور.....	۹
۱-۲-۳-۱- سختی و نرمی فلزات .....	۹
۳-۱- مقدمه‌ای بر الکترون خواهی .....	۱۰
۱-۳-۱- تعریف الکترون خواهی .....	۱۰
۲-۳-۱- علامت قراردادی الکترون خواهی .....	۱۱
۳-۳-۱- علت آزاد شدن انرژی یا جذب انرژی توسط اتم در الکترون خواهی .....	۱۱
۴-۱- مقدمه ای بر شناخت ساختار فولرن و خواص آن .....	۱۳
۱-۴-۱- فولرن چیست؟ .....	۱۳
۲-۴-۱- تاریخچه .....	۱۴
۳-۴-۱- ساختمان فولرن .....	۱۵
۴-۴-۱- شیمی فولرن‌ها.....	۱۵
۵-۴-۱- خواص فولرن C60 .....	۱۵
۱-۵-۴-۱- استحکام مکانیکی؛ به عنوان تقویت کننده در نانوکامپوزیت ها .....	۱۵
۲-۵-۴-۱- خاصیت روان سازی بالا در مقیاس نانومتری .....	۱۶
۳-۵-۴-۱- حساس در برابر نور؛ کاربردهای فوتونیک .....	۱۶

۱-۴-۵-۴ ساختار توخالی؛ مکانی برای قرارگیری عناصر .....	۱۶
۱-۴-۵-۵ خواص زیست سازگاری؛ دارورسانی .....	۱۶
۱-۴-۶ مزایا و معایب فولرن .....	۱۷
۵-۱ مقدمه ای بر مولکولار سویچ انواع آن و مروری بر کارهای گذشته .....	۱۷
۱-۵-۱ تعریف مولکولار سویچ .....	۱۷
۱-۵-۲ سوئیچ هایی کنترل شونده با اکسایش - کاهش .....	۱۸
۱-۵-۲-۱ فرآیندهای انتقال الکترون کنترل شده با اکسایش - کاهش: .....	۱۸
۱-۵-۲-۲ خاموشگر کینون / هیدروکینون .....	۲۰
۱-۵-۲-۳ سوئیچ های مولکولی RED/OX حاوی ترکیبات آزین .....	۲۲
۱-۵-۲-۴ سوئیچ های مولکولی حاوی فلز روی .....	۲۲
۱-۵-۲-۵ یک نمونه کاربردی از مولکولار سویچ بر روی نانوکریستال های $TiO_2$ .....	۲۳
۱-۵-۳ سوئیچ های کنترل کننده با نور: .....	۲۴
۱-۵-۴ سوئیچ های کنترل شونده با مواد شیمیایی: .....	۲۵
<b>فصل دوم: تئوری و مروری بر محاسبات انجام شده .....</b>	<b>۲۶</b>
مقدمه .....	۲۷
۱-۲-۱ شیمی محاسباتی .....	۲۷
۱-۲-۲ بررسی ساختار ترکیبات شیمیایی .....	۲۸
۱-۲-۲-۱ روش غیر مستقیم: .....	۲۸
۱-۲-۲-۲ روش مستقیم: .....	۲۹
۱-۲-۲-۲ روشهای محاسباتی بر اساس مکانیک کلاسیک .....	۲۹
۱-۲-۲-۲ روشهای محاسباتی بر اساس مکانیک کوانتومی .....	۳۳
۱-۲-۲-۳ روشهای نیمه تجربی .....	۳۶
۱-۲-۲-۳-۱ انواع روشهای نیمه تجربی .....	۳۸
۱-۲-۲-۳-۲ روش AM1 .....	۳۹

۴۰.....	۲-۲-۳-۳-۳-۲-۲-۲-۲ PM <sub>3</sub> روش
۴۱.....	۲-۲-۲-۲-۴-۲-۲-۲-۲ AB INITIO های روش
۴۲.....	۲-۲-۲-۲-۴-۱-۴-۲-۲-۲-۲ تقریب هارتری-فاک
۴۵.....	۲-۲-۲-۲-۴-۲-۲-۲-۲ محدودیت‌های روش هارتری-فاک
۴۵.....	۲-۲-۲-۲-۴-۳-۴-۲-۲-۲ تئوری تابع دانسیته (DFT)
۴۸.....	۲-۳-۲- مجموعه پایه
۴۹.....	۲-۳-۱- انواع مجموعه های پایه
۴۹.....	۲-۳-۱- مجموعه پایه قطبیده
۵۰.....	۲-۳-۱-۲- مجموعه های پایه دارای توابع نفوذی
۵۱.....	۲-۴- اهداف انجام این پروژه
۵۲.....	۲-۵- دستگاهها و نرم افزارهای به کار رفته
۵۲.....	۲-۶- تحقیقات انجام شده در این پروژه به اختصار
۶۸.....	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۶۹.....	۳-۱- هدف از انجام این پروژه
۷۱.....	۳-۲- انتخاب مجموعه پایه (BASIS SET)
۷۲.....	۳-۳- افزایش الکترون خواهی خاموشگرها
۷۲.....	۳-۴- انتخاب خاموشگرها و بهینه کردن ساختارها
۷۶.....	۳-۵- استفاده از C <sub>60</sub> در خاموشگرها
۷۹.....	۳-۶- بهینه کردن ساختار کوئنچرها در حضور کمپلکس ZNTPP
۷۹.....	۳-۶-۱- کوئنچرهای کئوردینه شده با کمپلکس ZNTPP بدون C <sub>60</sub>
۸۴.....	۳-۶-۲- کوئنچر حاوی فولرن با ZNTPP
۸۶.....	۳-۷- بررسی فرایند پروتونه شدن خاموشگر در فاز محلول
۹۰.....	۳-۸- بررسی فرایند پروتونه شدن سویچ مولکولی

۹۳..... فصل چهارم: پیوست

۱۱۶..... منابع

عنوان	فهرست جدول‌ها	صفحه
جدول ۱-۱- روند پایداری کمپلکس در ارتباط با نوع اتم دهنده .....		۱۰
جدول ۲-۱- مقادیر الکترون خواهی در فاز جامد و گاز مقایسه آن با مقادیر تجربی .....		۱۲
جدول ۱-۲- انواعی از روشها نوع نام گذاری و نوع محاسبات .....		۴۷
جدول ۲-۲- ساختار بهینه شده خاموشگرهای مورد مطالعه و حالت پروتونه شده آنها با روش <b>b3lyp</b> و مجموعه پایه		
.....6-31G**		۵۴
جدول ۳-۲- ساختارهای بهینه شده سویچ‌های مولکولی با روش <b>b3lyp</b> و مجموعه پایه <b>Lanl2dz</b> می باشد.....		۶۴
جدول ۱-۳- میزان الکترون خواهی و پروتون خواهی خاموشگرهای حاوی فلئور حاصل شده با استفاده از روش		
<b>B3LYP</b> و مجموعه پایه <b>6-31+G*</b> برای الکترون خواهی و <b>6-31G**</b> برای پروتون خواهی .....		۷۱
جدول ۲-۳- الکترون خواهی و پروتون خواهی خاموشگر ۴- فنیل آزوپیریدین ( <b>Q1</b> ) و مشتقات فلئوره آن .....		۷۳
جدول ۳-۳- تأثیر عنصر کلر در بالا بردن الکترون خواهی خاموشگر ( <b>QUENCHER</b> ) های مختلف .....		۷۴
جدول ۴-۳- مقایسه میزان الکترون خواهی و پروتون خواهی خاموشگر های حاوی کلر و فلئور .....		۷۶
جدول ۵-۳- استفاده از فولرن و طراحی خاموشگر جدید با توان الکترون خواهی بالاتر .....		۷۷
جدول ۶-۳- جدول ۶-۳- انرژی‌های کل ( $ZPE+E_{el}$ )، نقطه صفر ( <b>ZPE</b> ) و الکترونی ( $E_{el}$ ) بدست آمده برای حالت‌های خنثی و		
آنیونی کمپلکس‌های <b>ZnTPPQ</b> بدون حضور <b>C<sub>60</sub></b> و محاسبه الکترون خواهی با استفاده از روش <b>B3LYP</b> و مجموعه پایه		
..... <b>LanL2DZ</b>		۸۰
جدول ۷-۳- الکترون خواهی سویچ‌های مولکولی دارای خاموشگر های حاوی فولرن .....		۸۵
جدول ۸-۳- مقادیر انرژی آزاد گیبس در فاز گاز و انرژی حلال پوشی در فاز محلول برای خاموشگرها محاسبه شده به روش		
<b>b3lyp</b> و مجموعه پایه <b>6-31G**</b> .....		۸۸
جدول ۹-۳- مقادیر محاسبه شده برای $\Delta G(AQ)$ با استفاده از $\Delta G(S)$ و $\Delta G(G)$ برای خاموشگرهای مختلف .....		۸۹
جدول ۱۰-۳- مقادیر انرژی محاسبه شده ( $\Delta E$ ) برای پروتونه شدن سویچ مولکولی بر اساس واکنش .....		۹۱

- شکل ۱-۱-۱- مراحل پروتونه شدن یک لیگاند دوبازی در فاز گاز ..... ۳
- شکل ۱-۲-۱- چرخه ترمودینامیکی مورد استفاده معمول برای محاسبه  $\Delta G^0_{aq}$  ..... ۷
- شکل ۱-۳-۱- برخی مولکولهای آلی که الکترون خواهی آنها در حالت تئوری با حالت تجربی مقایسه شده ..... ۱۲
- شکل ۱-۴-۱- مقایسه الکترون خواهی تجربی و تئوری ۱۳ مولکول مورد مطالعه ..... ۱۳
- شکل ۱-۵-۱- ساختار فولرن در دو نمای wireframe (راست) و space filling (چپ) ..... ۱۴
- شکل ۱-۶-۱- سویچ لومینسانس پاسخگو به واکنشهای اکسایش - احیا ..... ۱۹
- شکل ۱-۷-۱- فوتو دیود پاسخگو به واکنشهای اکسایش - احیا ..... ۱۹
- شکل ۱-۸-۱- انتقال الکترون در کمپلکس روتنیوم با خاموشگر در حالت اکسایش یافته خاموش و در حالت کاهش یافته روشن ..... ۲۰
- شکل ۱-۹-۱- سویچ حاوی کمپلکس روتنیوم با آنتراکینون ..... ۲۰
- شکل ۱-۱۰-۱- کمپلکس روتنیوم با خاموشگر فنیل استیلنی ..... ۲۱
- شکل ۱-۱۱-۱- مولکولار سویچ حاوی فرروسن و گروه آزین ..... ۲۲
- شکل ۱-۱۲-۱- سویچ سوپرا مولکولی پاسخگو به پروتون و الکترون در (واکنش های اکسیداسیون احیا) ..... ۲۳
- شکل ۱-۱۳-۱- جفت حساسگر - پذیرنده ثابت شده روی نانو کریستال  $TiO_2$  ..... ۲۳
- شکل ۱-۱۴-۱- نوعی از ویولوزن ..... ۲۴
- شکل ۱-۱-۲- قطبی شدن اوربیتال ها با ترکیب اوربیتال های  $p$  و  $s$ . ترکیب اوربیتال های  $d$  و  $p$  ..... ۴۹
- شکل ۱-۳-۱- نمونه سویچ مولکولی پاسخگو به واکنشهای اکسیداسیون احیا ..... ۷۰
- شکل ۱-۳-۲- نمونه سویچ مولکولی پاسخگو به پروتون ..... ۷۰
- شکل ۱-۳-۴- تصویر ساختار بهینه شده از ترکیب 4-Phenylazopyridin ..... ۷۴
- شکل ۱-۳-۵- ساختار بهینه شده خاموشگر حاوی فولرن بدون استخلاف ..... ۷۴
- شکل ۱-۳-۷- ساختار بهینه شده کوئنچر حاوی فولرن و استخلاف فلئور ..... ۷۸

- شکل ۳-۸- ساختار بهینه شده کوانچر حاوی فولرن و استخلاف کلر ..... ۷۹
- شکل ۳-۹- سویچ مولکولی بهینه شده حاوی خاموشگر دارای کلر ..... ۸۳
- شکل ۳-۱۰- سویچ مولکولی بهینه شده دارای خاموشگر بدون عامل الکترون خواه ..... ۸۳
- شکل ۳-۱۱- سویچ مولکولی بهینه شده با خاموشگر دارای فلئور ..... ۸۴
- شکل ۳-۱۲- یک نمونه بهینه شده از کمپلکس (Zinc tetraphenylporphyrin) ZnTPP به همراه کوانچر حاوی فولرن در دو نمای مختلف Ball & stick (راست) و Space filling (چپ) ..... ۸۵
- شکل ۳-۱۳- چرخه ترمودینامیکی مورد استفاده معمول برای محاسبه  $\Delta G^0_{aq}$  ..... ۸۶

## فصل اول

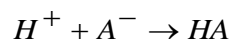
مقدمه و مروری بر کارهای گذشته



## ۱-۱- مقدمه‌ای بر پروتون خواهی

### ۱-۱-۱- تعریف پروتون خواهی و طریقه محاسبه آن

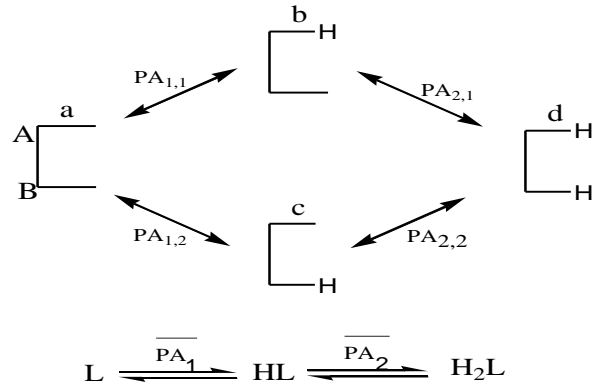
پروتون خواهی یک لیگاند تک‌بازی خنثی (نسبت به حالت اسیدی آن) به صورت تفاضل انرژی الکترونی حالت خنثی (L) و حالت پروتونه‌شده آن است ( $HL^+$ ), که در آن انرژی نقطه صفر نیز در نظر گرفته شده بیان می‌شود. برای تبدیل مقدار صفر کلوین به  $298\text{ K}$  اصلاحات دمایی برای انرژی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی نیز در نظر گرفته شده است [۱, ۲].



$$PA(A^-) = -[(E_{elec}\{HA\} - E_{elec}\{A^-\}) + (ZPE\{HA\} - ZPE\{A^-\})]$$

در این فرمول ZPE و  $E_{elec}$  به ترتیب انرژی نقطه صفر و انرژی الکترونی گونه مورد نظر می‌باشند. بر اساس این تعریف پروتون خواهی L یک مقدار مثبت است و این نشانگر این مطلب است که از ترکیب شدن  $H^+$  با L مقداری انرژی آزاد می‌شود (واکنش گرمازا است).

همان‌طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود، برای یک ترکیب دو بازی، با دو بازوی متفاوت دو مرحله کلی برای پروتونه‌شدن می‌توان در نظر گرفت، که با توجه به متفاوت بودن هریک از بازوهای جانبی، هر یک از این مراحل شامل ریز مرحله‌ای می‌باشند.



شکل ۱-۱- مراحل پروتونه شدن یک لیگاند دوبازی در فاز گاز

به هر یک از این ریز مراحل در فاز گاز میکروپروتون خواهی گفته می‌شود و به مجموع این میکروپروتون خواهی‌ها، ماکروپروتون خواهی  $\overline{PA_n}$  گفته می‌شود. البته این ماکرو پروتون خواهی با در نظر گرفتن فراوانی نسبی گونه‌هایی که به  $PA_{n,i}$  مربوط می‌باشند و نیز سایت‌های مورد دسترس  $S_{n,j}$  برای  $PA_{n,i}$  بدست می‌آیند. از مجموع این پروتون خواهی‌ها ماکرو پروتون خواهی کل  $\overline{PA_{ov}}$  حاصل می‌گردد. معادله (۴-۱) برای محاسبه ماکروپروتون خواهی و معادله (۵-۱) برای محاسبه پروتون خواهی کل  $PA_{o,v}$  گزارش شده‌اند [۱، ۲].

$$\overline{PA_n} = \frac{\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^m PA_{n,i} \times R_{n,j} \times S_{n,i}}{\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^m R_{n,j} \times S_{n,i}} \quad (۴-۱)$$

$$R_{n,j} = \sum_{j=1}^K R_{n-1,j} \times S_{n-1,j} \quad \text{که در آن}$$

$$\overline{PA_{ov}} = \sum_{n=1}^m \overline{PA_n} \quad (۵-۱)$$

## ۱-۱-۲- ارتباط پروتون خواهی با ثابت پروتونه شدن در محلول

ثابت پروتونه شدن مرحله‌ای در محلول اصطلاحاً ثابت پروتونه شدن ماکرو نامیده می‌شود. ( $K_n$ ).

معادله ۱-۱ و ۲-۱ را مشاهده کنید) [۱].

$$H_n L^{n+} \rightleftharpoons H_{n-1} L^{(n-1)+} + H^+ \quad (1-1)$$

$$K_n = \frac{[H_n L^{n+}]}{[H_{n-1} L^{(n-1)+}][H^+]} \quad (2-1)$$

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n \quad (3-1)$$

مسلماً از نظر تئوری کلیه حالت‌های ممکن برای پروتونه شدن یک مولکول چندبازی در محلول، در فاز گاز نیز وجود دارد. بررسی حالت‌های مختلف پروتونه شدن ترکیبات چندبازی در فاز گاز برای اولین بار توسط صالح‌زاده و همکاران گزارش شده است [۱،۲]. همان‌طوری که برای یک مولکول چندبازی در محلول، ثابت پروتونه شدن میکرو، ماکرو و کل می‌توان تعریف نمود، تعاریف مشابهی نیز در فاز گاز وجود دارد. مشخص شده که برای هر مولکول چندبازی بسته به تعداد سایت‌ها، راه‌های مختلفی برای پروتونه شدن وجود دارد. از پروتونه شدن سایت‌های متفاوت، مقادیر انرژی متفاوتی حاصل می‌شود. بنابراین اصطلاح غلط پروتون خواهی، برای پروتونه شدن یک سایت مخصوص در یک مولکول چندبازی می‌تواند با اصطلاح جدید میکرو پروتون خواهی برای پروتونه شدن مولکول‌ها در فاز گاز جایگزین شود.

در ادامه کار صالح زاده و همکارانش برای بررسی ماکرو پروتون خواهی این ترکیبات از معادله ماکسول-بولتزمن (معادله ۱-۶ را ملاحظه نمایید) [۳] که برای بررسی فراوانی توزیع گونه‌های مختلف پروتونه شده ( $x_i$ ) می‌باشد، استفاده نموده و موفق شدند دو معادله زیر را برای بررسی ماکرو پروتون خواهی این سری از ترکیبات و مقایسه نتایج با نتایج به دست آمده از معادله ۱-۴ و

همچنین مقایسه همبستگی‌های به‌دست آمده با استفاده از سه معادله ۱-۴ و ۷ و ۸ با فاز محلول ارائه دهند [۲].

$$x_i = \frac{e^{-\Delta G_i^0/RT}}{\sum_{i=1}^n e^{-\Delta G_i^0/RT}} \quad (۶-۱)$$

$$\overline{PA}_n = \frac{\sum_{i=1}^n PA_{n,i} \times x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (۷-۱)$$

$$\overline{PA}_n = \frac{\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^m PA_{n,i} \times R_{n,j} \times S_{n,i} \times x_i}{\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^m R_{n,j} \times S_{n,i} \times x_i} \quad (۸-۱)$$

همچنین با استفاده از معادله (۱-۹) معادله‌ای برای محاسبه اولین ماکرو پروتون‌خواهی مربوط به کمپلکس‌ها به دست آمد:

$$\overline{PA}_1 = \frac{\sum_{i=1}^m PA_i \times S_i}{\sum_{i=1}^m S_i} \quad (۹-۱)$$

اولین ماکرو پروتون‌خواهی کمپلکس‌ها با در نظر گرفتن معادله بولتزمن به دو حالت زیر نیز بررسی شده است:

الف) محاسبه ماکرو پروتون‌خواهی مرحله اول بدون در نظر گرفتن سایت مربوط به هر میکرو پروتون‌خواهی.

ب) محاسبه ماکرو پروتون‌خواهی مرحله اول با در نظر گرفتن سایت مربوط به هر میکرو پروتون‌خواهی.

در نتیجه به ترتیب دو معادله زیر را خواهیم داشت: