



دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

محاسبه پروتون دوستی و الکترون دوستی ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار

اساتید راهنما:

دکتر منصور نمازیان

دکتر محمدرضا نوربالا

استاد مشاور:

دکتر بی بی فاطمه میر جلیلی

پژوهش و نگارش:

مهدیه دریجانی

اسفند ۸۹

چکیده

الکترون دوستی و پروتون دوستی دو ویژگی از شیمی یون‌ها در فاز گازی هستند که الکترون دوستی به یون‌های منفی و پروتون دوستی به یون‌های مثبت در فاز گازی مرتبط می‌شوند. پروتون دوستی رابطه‌ی نزدیکی به قدرت بازی ذاتی یک مولکول دارد و الکترون دوستی در واکنش‌های انتقال الکترون به‌ویژه در الکتروشیمی مهم است. از آنجایی که تعیین مقادیر تجربی مطلق کمیت با محدودیت‌هایی همراه است، روش‌های نظری برای به‌دست آوردن این کمیت‌ها به‌کار می‌روند. در این تحقیق مقادیر پروتون دوستی و الکترون دوستی مطلق ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار با فرمول کلی $C_{6-n}N_nH_{6-n}$ محاسبه شده است. در این تحقیق الکترون دوستی و پروتون دوستی ترکیبات مورد بررسی از محاسبات استاندارد از اساس (ab initio) با روش‌های گروه G3 شامل G3, G3(MP2), G3//B3LYP, G3(MP2)//B3LYP محاسبه شده است. در مواردی که مقادیر تجربی گزارش شده است، مقادیر محاسبه شده با روش‌های فوق کم و بیش در توافق خوبی با نتایج تجربی است و متوسط خطای مطلق روش‌ها در محدوده متوسط خطای مطلق مجموعه آزمایشی G2/97 قرار می‌گیرد. برای آن دسته از ترکیباتی که مقادیر تجربی برای کمیت‌های مورد بررسی گزارش نگردیده است یا اینکه صحت مقادیر تجربی مورد تردید است، مقادیر نظری در محدوده گزارش شده محاسبه گردیده و گزارش شده است. با افزایش نیتروژن‌ها پروتون دوستی روند کاهشی دارد و الکترون دوستی روند افزایشی دارد. تاثیرات مجموعه پایه بالاتر و تصحیح سطح بالاتر در روش‌های G3(MP2) و G3(MP2)//B3LYP بررسی شد و نتایج نشان می‌دهد که این تاثیرات در به‌دست آوردن مقادیر الکترون دوستی و پروتون دوستی نزدیک به مقادیر تجربی مهم است. در توجیه روند کاهش پروتون دوستی پیوند هیدروژنی در بعضی از مولکول‌ها در نظر گرفته شده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
(۱-۱) مقدمه	۳
(۲-۱) روش G2	۳
(۱-۲-۱) مجموعه آزمایشی G2/97	۵
(۲-۲-۱) ارزیابی روش G2 با مجموعه آزمایشی G2/97	۵
(۳-۲-۱) توسعه روش G2	۶
(۳-۱) روش G3	۷
(۱-۳-۱) مراحل روش G3	۸
(۲-۳-۱) ارزیابی روش G3 با مجموعه آزمایشی G2/97	۱۲
(۳-۳-۱) ارزیابی تصحیحات جدید روش G3	۱۵
(۴-۳-۱) نتایج برای موارد خاص	۱۸
(۴-۱) روش G3(MP2)	۱۸
(۱-۴-۱) ارزیابی روش G3(MP2) با مجموعه آزمایشی G2/97	۲۱
(۲-۴-۱) مقایسه روش G3(MP2) با روش های Gn	۲۱
(۳-۴-۱) نتایج برای گونه های ویژه	۲۳
(۱-۳-۴-۱) آنتالپی های تشکیل	۲۳
(۲-۳-۴-۱) انرژی های یونش، الکترون دوستی ها و پروتون دوستی ها	۲۳
(۵-۱) روش های G3//B3LYP و G3(MP2)//B3LYP	۲۴
(۱-۵-۱) ارزیابی روش G3//B3LYP با مجموعه آزمایشی G2/97	۲۵

۳۰G3(MP2)//B3LYP روش (۲-۵-۱)
۳۱ انرژی‌های نقطه صفر (۳-۵-۱)
۳۱ فصل دوم
۳۵ مقدمه (۱-۲)
۳۵ تعریف پروتون دوستی (۲-۲)
۳۶ روش‌های اندازه‌گیری پروتون دوستی و قدرت بازی (۱-۲-۲)
۳۶ اندازه‌گیری‌های تعادلی (۱-۱-۲-۲)
۳۷ مقیاس مطلق برای قدرت بازی و پروتون دوستی ترکیبات در فاز گازی (۳-۲)
۴۰ تاریخچه محاسباتی پروتون دوستی ترکیبات هتروکسیل نیتروژن‌دار (۴-۲)
۴۷ محاسبه پروتون دوستی ترکیبات هتروکسیل نیتروژن‌دار (۵-۲)
۶۵ پروتون دوستی گوانین (۴-۲)
۶۶ بحث و نتیجه‌گیری (۵-۲)
۶۷ فصل سوم
۶۹ مقدمه (۱-۳)
۷۰ تعریف الکترون دوستی (۲-۳)
۷۲ روش‌های اندازه‌گیری الکترون دوستی (۳-۳)
۷۵ تاریخچه‌ی محاسباتی الکترون دوستی (۴-۳)
۷۶ تاریخچه‌ی محاسباتی الکترون دوستی ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار (۵-۳)
۷۹ محاسبه الکترون دوستی ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار (۶-۳)
۸۳ بحث و نتیجه‌گیری (۷-۳)
۸۴ پیوست
۹۷ مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) مقایسه مجموعه‌های پایه استفاده شده در مراحل مختلف روش‌های G3 و G2.....	۱۰
جدول (۲-۱) مقایسه متوسط خطای مطلق و خطای میانگین برای روش‌های G3 و G2 برحسب kcal/mol.....	۱۳
جدول (۳-۱) اثر تغییرات مختلف بر روی روش G2 برحسب kcal/mol.....	۱۳
جدول (۴-۱) مقایسه زمان CPU و فضای دیسک استفاده شده در محاسبات انرژی تک نقطه‌ای برای بنزن و سیلیکون تتراکلرید.....	۱۷
جدول (۵-۱) زمان‌های CPU نسبی استفاده شده در محاسبات انرژی تک نقطه‌ای برای بنزن و سیلیکون تتراکلرید.....	۲۰
جدول (۶-۱) مقایسه متوسط خطاهای مطلق روش‌های G3(MP2) و G2(MP2) و G3 و G2.....	۲۱
جدول (۷-۱) مراحل روش‌های G3 و G3(MP2).....	۲۵
جدول (۸-۱) مقایسه متوسط خطای مطلق روش‌های G3 و G3//(B3LYP).....	۲۶
جدول (۹-۱) مقدار خطای آنتالپی استاندارد تشکیل، انرژی یونش و الکترون‌دوستی برای گونه‌ها با اختلاف بیشتر از ۱ kcal/mol بین روش‌های G3 و G3//B3LYP.....	۲۷
جدول (۱۰-۱) مقایسه طول و زوایای پیوندی محاسبه شده برای هندسه ۲۷ گونه‌ای که نتایج G3 و G3//B3LYP بیشتر از ۱ kcal/mol اختلاف دارند. ترکیبات مندرج در جدول (۱۹-۱).....	۲۸
جدول (۱۱-۱) مقایسه انرژی‌های نقطه صفر ۲۷ گونه‌ای که نتایج G3 و G3//B3LYP بیشتر از ۱ kcal/mol اختلاف دارند.....	۲۹

- جدول (۱-۱۲) مقدار خطای آنتالپی استاندارد تشکیل، انرژی یونش و الکترون دوستی گونه‌ها با اختلاف بیشتر از kcal/mol ۱ بین روش‌های G3(MP2) و G3(MP2)//B3LYP ۳۱
- جدول (۱-۱۳) وابستگی نتایج به ضریب استفاده شده برای انرژی‌های نقطه صفر B3LYP/6-31G(d) ۳۲
- جدول (۲-۱) پروتون دوستی محاسبه شده برای پیریدین و دیازین‌ها توسط دل برحسب kcal/mol ۴۰
- جدول (۲-۲) انرژی‌های پروتونه شده محاسبه شده ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار توسط مو برحسب kcal/mol ۴۱
- جدول (۲-۳) انرژی‌های پروتونه شده برای پیریدین و دیازین‌ها توسط امبرتو ۴۴
- جدول (۲-۴) پروتون دوستی برای موقعیت‌های متفاوت پیریدین توسط هیلبرند برحسب kcal/mol ۴۶
- جدول (۲-۵) پروتون دوستی برای موقعیت‌های پیریدین توسط نگاین و فرانتسیک برحسب kcal/mol ۴۷
- جدول (۲-۶) پروتون دوستی محاسبه شده ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار با روش‌های گروه G3 برحسب kcal/mol همراه با بعضی مقادیر تجربی ۴۹
- جدول (۲-۷) اثر تصحیحات بر انرژی QCISD(T) در روش G3(MP2) برحسب kcal/mol ۵۱
- جدول (۲-۸) اثر تصحیحات بر انرژی QCISD(T) در روش G3MP2//B3LYP برحسب kcal/mol ۵۱
- جدول (۲-۹) قدرت بازی محاسبه شده با روش‌های گروه G3 برحسب kcal/mol ۶۰
- جدول (۲-۱۰) زاویه‌ی پیوند هیدروژن- نیتروژن با دو اتم مجاورش برای بعضی ترکیبات مورد بررسی ۶۲

- جدول (۲-۱۱) زاویه داخلی حلقه در شکل‌های پروتونه و خنثی برای بعضی ترکیبات مورد بررسی ۶۳
- جدول (۲-۱۲) طول پیوندهای مجاور در مرکز بازی در شکل خنثی و پروتونه برحسب Å ۶۴
- جدول (۲-۱۳) مقادیر پروتون‌دوستی و قدرت بازی برای شکل کتونی گوانین برحسب kcal/mol ۶۶
- جدول (۲-۱۴) مقادیر پروتون‌دوستی و قدرت بازی برای شکل انولی گوانین برحسب kcal/mol ۶۶
- جدول (۳-۱) مقادیر گزارش شده الکترون‌دوستی آدیباتیک و عمودی برای پیریدین و پیریمیدین توسط سویلا و همکارانش برحسب eV ۷۸
- جدول (۳-۲) الکترون‌دوستی گزارش شده کوپمن برای پیریدین و پیریمیدین توسط سویلا و همکارانش برحسب eV ۷۸
- جدول (۳-۳) مقادیر الکترون‌دوستی گزارش شده ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار توسط ادوارد و همکارانش برحسب eV ۷۸
- جدول (۳-۴) مقادیر الکترون‌دوستی گزارش شده برای پیریدین دیازین‌ها و ۱،۳،۵-تری-آزین توسط بناسی ۷۹
- جدول (۳-۵) الکترون‌دوستی محاسبه شده ترکیبات مورد مطالعه با روش‌های گروه G3 برحسب eV ۸۱
- جدول (۳-۶) اثر تصحیحات بر انرژی QCISD(T) در روش G3(MP2)//B3LYP ۸۲
- جدول (۳-۷) اثر تصحیحات بر انرژی QCISD(T) در روش G3(MP2) ۸۲
- جدول (۳-۸) مقایسه داده‌های تجربی پرکویت با مقادیر محاسبه شده روش G3(MP2) ۸۳
- جدول (پ-۱) انرژی کل G3 و تصحیح اسپین-اوربیت برای گونه‌های اتمی برحسب Hartree ۸۴

جدول (پ-۲) انحراف آنتالپی‌های تشکیل گزارش شده با روش G3 از مقادیر تجربی	
برحسب kcal/mol	۸۵
ادامه جدول (پ-۲)	۸۶
ادامه جدول (پ-۲)	۸۷
ادامه جدول (پ-۲)	۸۸
ادامه جدول (پ-۲)	۸۹
جدول (پ-۳) انرژی یونش گزارش شده با روش G3 و انحراف از مقدار تجربی برحسب	
kcal/mol	۸۹
ادامه جدول (پ-۳)	۹۰
جدول (پ-۴) الکترون‌دوستی گزارش شده با روش G3 و میزان انحراف از مقادیر تجربی	
برحسب kcal/mol	۹۱
ادامه جدول (پ-۴)	۹۲
جدول (پ-۵) پروتون‌دوستی گزارش شده با روش G3 و انحراف از مقادیر تجربی برحسب	
kcal/mol	۹۲
جدول (پ-۶) انرژی کل G3(MP2) و تصحیح اسپین-اوربیت گونه‌های اتمی برحسب	
Hartree	۹۲
جدول (پ-۷) آنتالپی‌های تشکیل گزارش شده با روش G3(MP2) و انحراف از مقادیر	
تجربی برحسب kcal/mol	۹۳
جدول (پ-۸) انرژی یونش گزارش شده با روش G3(MP2) و انحراف از مقادیر تجربی بر	
حسب kcal/mol	۹۴
جدول (پ-۹) الکترون‌دوستی گزارش شده با روش G3(MP2) و انحراف از مقادیر تجربی	
برحسب kcal/mol	۹۵

جدول (پ-۱۰) پروتون دوستی گزارش شده با روش G3(MP2) و انحراف از مقادیر تجربی

بر حسب kcal/mol ۹۵

جدول (پ-۱۱) انرژی‌های اتمی شدن گزارش شده با روش‌های G3//B3LYP و

G3(MP2)//B3LYP بر حسب Hartree ۹۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) متوسط خطای مطلق از نتایج تجربی برای دو زیر مجموعه G2-1 و G2-2 در روش G2	۶
شکل (۲-۱) متوسط خطاهای مطلق از مقادیر تجربی برای دو زیر گروه G2-1 و G2-2 در روش G3	۱۵
شکل (۳-۱) نمودار ستونی از خطای روش‌های G2 و G3 برای مجموعه آزمایشی G2/97..	۱۸
شکل (۱-۲) ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار	۴۸
شکل (۲-۲) شکل‌های رزونانسی دیازین‌ها	۵۳
شکل (۳-۲) شکل‌های رزونانسی تری‌آزین‌ها	۵۵
شکل (۴-۲) شکل‌های رزونانسی تترازین‌ها	۵۷
شکل (۵-۲) شکل‌های رزونانسی پنتازین	۵۸
شکل (۶-۲) مولکول‌های پروتونه‌شده ترکیبات مورد مطالعه با پیوند هیدروژنی درون مولکولی	۵۹
شکل (۷-۲) توزیع بار مثبت در بعضی مولکول‌های مورد مطالعه	۶۱
شکل (۸-۲) ساختار مولکولی گوانین	۶۵
شکل (۱-۳) دیاگرام کیفی از سطح انرژی پتانسیل برای یک مولکول فرضی در شکل آنیونی و شکل خنثی	۷۲
شکل (۲-۳) جریان انتقال داده شده به صورت مشتقی به‌عنوان تابعی از انرژی الکترون	۷۵

فصل اول

محاسبات نظری

۱-۱) مقدمه

روش‌های محاسباتی شیمی کوانتومی برای محاسبه داده‌های ترموشیمیایی توسعه داده شده‌اند و می‌توانند داده‌های تجربی ترکیبات ناشناخته را به‌طور نسبتاً دقیق پیشگویی کنند. مجموعه‌های گوسین- n^1 انواع جدیدی از این محاسبات هستند. هدف مجموعه‌های گوسین- n ، محاسبه انرژی با صحت بالا است. یکی از این روش‌ها گوسین- 2 یا $G2$ است که در ادامه روش $G1$ آمده است [۱]. روش $G2$ دومین مجموعه از روش‌هایی است که به‌عنوان روش‌های گوسین- n معرفی می‌شوند و برای محاسبه انرژی‌های سیستم‌های مولکولی شامل عنصرهای هیدروژن تا کلر (H-Cl) پیشنهاد شده است. هدف این روش‌ها محاسبه کمیت‌هایی مانند انرژی یونش، انرژی اتمی‌شدن، الکترون‌دوستی و پروتون‌دوستی و سایر کمیت‌های ترمودینامیکی با خطایی معادل خطای اندازه‌گیری‌های تجربی است.

۱-۲) روش $G2$

مراحل اصلی در روش $G2$ به شرح زیر است:

ساختار پایدار اولیه در سطح $HF/6-31G(d)$ به‌دست می‌آید. برای حالت‌های یکتایی RHF و برای حالت‌های دیگر UHF به‌کار می‌رود. برای محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی از سطح $HF/6-31G(d)$ استفاده شده و نتایج در عدد $0/8929$ ضرب می‌گردد تا نقص‌های آن که ناشی از به‌کار بردن مدل نوسانگر هماهنگ است، رفع شود. از فرکانس‌های ارتعاشی انرژی نقطه صفر به‌دست می‌آید و هندسه پایدار مجدداً در سطح $MP2/6-31G(d)$ برای محاسبه انرژی همبستگی بهینه می‌شود. اولین محاسبه سطح بالای نظری با روش $MP4/6-311G(d,p)$ است که این انرژی، با مجموعه‌ای از تصحیحات زیر اصلاح می‌گردد.

الف) تصحیح تابع نفوذ^۲، که با $\Delta E(+)$ نمایش داده می‌شود.

¹Gaussian-n

² Diffuse

ب) تصحیح برای توابع قطبش^۱ بالاتر در اتم‌های غیرهیدروژنی، که با $\Delta E(2df)$ نمایش داده می‌شود.

ج) تصحیح اثر همبستگی در روش اختلال مرتبه بالاتر از چهار، با استفاده از روش برهم‌کنش پیوندی مربعی^۲ که با $\Delta E(QCI)$ نمایش داده می‌شود.

د) تصحیح برای اثرات مجموعه پایه بزرگ‌تر عدم جمع‌پذیری در محدوده مجموعه پایه برای توابع نفوذ و قطبش بالاتر که با $\Delta E(3df,2p)$ نمایش داده می‌شود.

در تمام این تصحیحات مجموعه پایه و سطح نظری به گونه‌ای تغییر می‌کنند که تصحیحات مورد نیاز برای روش G2 فراهم می‌شود. مثلاً در تصحیح تابع نفوذ، به مجموعه پایه علامت + اضافه می‌شود. تفاوت در محاسبات انجام شده و محاسبات قبلی که در آن تابع نفوذ در نظر گرفته نشده بود را با $\Delta E(+)$ نمایش می‌دهند. یعنی با فرض معادله (۱-۱)، تصحیح تابع نفوذ به صورت معادله (۲-۱) تعریف می‌شود:

$$E = E[MP4/6 - 311G(d, p)] \quad (1-1)$$

$$\Delta E(+) = E[MP4/6 - 311 + G(d, p)] - E \quad (2-1)$$

تصحیح سطح بالاتر^۳ (HLC) برای تصحیح نقص‌های باقیمانده است:

$$E(\text{HLC}) = -An_{\alpha} - Bn_{\beta} \quad (3-1)$$

$$E_e[G2] = E_4 + \Delta E(\text{HLC}) \quad (4-1)$$

که E_e انرژی کل در صفر کلوین، E_4 انرژی حاصل از مرحله قبل (MP4) و n_{α} و n_{β} به ترتیب تعداد الکترون‌های ظرفیت با اسپین α و β هستند. الکترون‌های با اسپین α بزرگتر یا مساوی تعداد الکترون‌های با اسپین β هستند. مقدار پارامتر B به گونه‌ای انتخاب می‌شود که E_e برای اتم هیدروژن مقدار دقیقی نتیجه دهد و مقدار پارامتر A با داشتن مقادیر تجربی معتبر برای انرژی اتمی شدن ۵۵ مولکول به دست می‌آید. در مرحله آخر انرژی کل در صفر کلوین، با افزودن تصحیح

¹ Polarization

² Quardatic

³ High level correction