

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی آلی

عنوان:

طراحی چند ماشین مولکولی با ساختار تری کربونیلی بر اساس محاسبات کوانتومی

Ab initio

استاد راهنما:

دکتر مرجانه صمدی زاده

استاد مشاور:

دکتر شیوا مسعودی

پژوهشگر:

روزا توسلی

تابستان ۱۳۹۰

تقدیم به :

پدر و مادر مهربانم که در تمامی مراحل زندگی مرا یاری نمودند.

تشکر و قدردانی :

با تشکر از زحمات اساتید گرامی سرکار خانم دکتر صمدی زاده استاد راهنما، سرکار خانم

دکتر مسعودی استاد مشاور و جناب آقای دکتر زبرجد که مرا در انجام این پروژه یاری

نمودند.

بسمه تعالی

در تاریخ: ۱۳۹۰ / ۴ / ۲۹

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم روزا توسلی از پایان نامه خود دفاع نموده

و با نمره ۲۰ بحروف بیست و با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضا استاد راهنما

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	فصل اول: مبانی نظری شیمی محاسباتی
۱-۱-۱	مقدمه
۲
۱-۲-۱	تئوری مکانیک مولکولی (MM)
۳
۱-۳-۱	تئوری ساختار الکترونی
۴
۱-۳-۱-۱	روش های نیمه تجربی
۴
۱-۳-۲	روش های از اساس یا آغازین
۷
۱-۴-۱	روش های کوانتومی اب اینیشیو
۹
۱-۵-۱	روش میدان خودسازگار هارتری-فاک
۱۲
۱-۵-۱-۱	معادلات هارتری-فاک
۱۳
۱-۵-۲	تقریب هارتری-فاک
۱۵
۱-۵-۳	تقریب هارتری
۱۶
۱-۵-۴	محاسبات هارتری-فاک محدود و نامحدود شده
۱۶
۱-۵-۵	روش هارتری-فاک مولکولها
۱۷

فصل دوم: تئوری محاسبات

- ۲۰ ۱-۲- معرفی نرم افزار گوسین ۹۸
- ۲۲ ۱-۱-۲- واژه های کلیدی رایج در گوسین ۹۸
- ۲۳ ۲-۱-۲- مروری بر مشخصات مولکول در گوسین
- ۲۵ ۳-۱-۲- محاسبات انجام پذیر در گوسین ۹۸
- ۲۶ ۲-۲- ترموشیمی در گوسین ۹۸
- ۲۶ ۳-۲- انتخاب روش
- ۲۷ ۴-۲- محاسبات *Ab initio* با نرم افزار گوسین
- ۱-۴-۲- مطالعه تابعیت چگالی اثر حلقه روی حلقوی شدن مایر و مقایسه با حلقوی شدن
برگمن ۲۷
- ۲-۴-۲- محاسبه دینامیک مستقیم *Ab initio* برای سرعت واکنش CH_3OCl با OH
- ۲۸
- ۳-۴-۲- مطالعه *Ab initio* در مورد صورت بندی ها و توزیع صورت بندی تریپتوفان
- ۲۹
- ۴-۴-۲- محاسبات *Ab initio* در مورد موانع پیچش و تبدیل حلقه گروه آمینوپریمیدین ها
- ۳۱

- ۳۲ ۲-۴-۵- مطالعه Ab initio بر روی رادیکال سیکلواکتاترانیل
- ۳۲ ۲-۵- نرم افزار هایپرکم
- ۳۳ ۲-۵-۱- کاربردهای هایپرکم
- ۳۶ ۲-۶- معرفی نرم افزار Chem office
- ۳۶ ۲-۶-۱- کاربردهای Chem office
- ۳۷ ۲-۷- نرم افزار Gaussview

فصل سوم: ماشین های مولکولی

- ۳۹ ۳-۱- مقدمه
- ۳۹ ۳-۲- عوامل مهم در طراحی ماشین مولکولی
- ۳۹ ۳-۳- برنامه های تحقیقاتی موثر در زمینه طراحی و ساخت ماشین های مولکولی
- ۴۰ ۳-۴- نحوه عملکرد ماشین های مولکولی
- ۴۲ ۳-۵- روش پائین به بالا در نانوماشین ها
- ۴۳ ۳-۶- منبع انرژی ماشین های مولکولی
- ۴۴ ۳-۷- ویژگی های موتورهای مولکولی و ماشین ها
- ۴۵ ۳-۸- انواع ماشین های مولکولی
- ۴۵ ۳-۸-۱- ماشین های مولکولی طبیعی و انواع آن ها

- ۴۶ ماشین های مولکولی مصنوعی ۲-۸-۳
- ۴۷ روتاکسان ها و کاتنان ها ۱-۲-۸-۳
- ۵۰ قطارهای مولکولی ۲-۲-۸-۳
- ۵۱ انبرک ها یا قیچی های مولکولی ۳-۲-۸-۳
- ۵۲ سوئیچ های مولکولی ۴-۲-۸-۳
- ۵۴ حسگرهای مولکولی ۵-۲-۸-۳
- ۵۴ چرخنده های مولکولی ۶-۲-۸-۳
- ۵۹ چرخنده های مولکولی تری کربونیلی ۱-۶-۲-۸-۳

فصل چهارم: روش های محاسبه

- ۶۶ مقدمه ۱-۴
- ۶۸ روش کار ۲-۴
- ۷۰ ترکیبات تری کربونیلی دارای استخلاف OH ۳-۴
- ۷۳ ترکیبات تری کربونیلی دارای استخلاف NH_۲ ۴-۴
- ۷۶ ترکیبات تری کربونیلی دارای استخلاف Cl ۵-۴
- ۷۹ ترکیبات تری کربونیلی دارای استخلاف NO_۲ ۶-۴
- ۸۲ ترکیبات تری کربونیلی دارای استخلاف بر حلقه پیرول ۷-۴

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱-۵- نتیجه گیری ۸۷

۲-۵- پیشنهادات ۸۸

فهرست منابع ۸۹

خلاصه انگلیسی ۹۱

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۲	شکل (۲-۱): ساختارهایی برای رادیکال سیکلواکتاترانیل
۴۳	شکل (۳-۱): مقایسه ابزارهای ماکروسکوپی با ابزارها در مقیاس مولکولی
۴۷	شکل (۳-۲): ساختار روتاکسان ها (a) و کاتنان ها (b)
۴۸	شکل (۳-۳): حرکات روتاکسان ها و کاتنان ها
۴۹	شکل (۳-۴): ساختار [۲] شبه روتاکسان
۴۹	شکل (۳-۵): ساختار یک [۲] روتاکسان
۵۰	شکل (۳-۶): ساختار یک [۲] کاتنان
۵۰	شکل (۳-۷): مکانیسم حرکت شاتل ها
۵۱	شکل (۳-۸): یک نمونه از شاتل ها که اجزای سازنده آن مشخص است
۵۲	شکل (۳-۹): نمونه ای از یک انبرک مولکولی
۵۳	شکل (۳-۱۰): نمونه ای از یک سوئیچ مولکولی فتوکرومیک
	شکل (۳-۱۱): شکل چرخنده های مولکولی متصل به سطح و اجزای تشکیل دهنده یک
۵۶	چرخنده مولکولی
۶۳	شکل (۳-۱۲): سنتز ترکیبات تری کربونیلی

شکل (٤-١): ٦٩

شکل (٤-٢): ٧٠

شکل (٤-٣): ٧٣

شکل (٤-٤): ٧٩

شکل (٤-٥): ٨٢

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۷۱	جدول (۱-۴)
۷۲	جدول (۲-۴)
۷۴	جدول (۳-۴)
۷۵	جدول (۴-۴)
۷۷	جدول (۵-۴)
۷۸	جدول (۶-۴)
۸۰	جدول (۷-۴)
۸۱	جدول (۸-۴)
۸۴	جدول (۹-۴)
۸۵	جدول (۱۰-۴)

فصل اول:

مبانی نظری شیمی محاسباتی

فصل اول: مبانی نظری شیمی محاسباتی

۱-۱ مقدمه

شیمی محاسباتی در تعیین خواص ساختاری، واکنش پذیری و سایر ویژگی های اتم و مولکول های کوچک و بزرگ، پلیمرها و دیگر سیستم های مولکولی کاربرد دارد.

از این علم در طراحی مولکول های زیستی در بیوشیمی، طراحی داروها در علم داروسازی، در شیمی زراعت برای مدلسازی و اطلاع گیری در جهت مبارزه با آفات، در تهیه ابزارهای ویژه شیمیایی شامل رنگها، رنگ دانه ها، افزودنیهای روغن، ضد خوردگیها، کاتالیست ها و، طراحی ساختارهای جدید مولکولی و ماشین هایی در مقیاس مولکولی در علوم شیمی، مکانیک و الکترونیک و همچنین نانو شیمی و ... کاربرد دارد. همچنان که تئوری به درک بهتر سیستم های بسیار جزئی که تاکنون به طور تجربی مورد آزمایش قرار گرفته اند کمک می کند، تصویری هیجان انگیز هم برای کشف پدیده های جدید شیمی ارائه می کند.

محاسبات به مراتب ارزانتر از آزمایشها هستند و رایانه ها با قیمتی کمتر از یک طیف سنج جرمی یا یک دستگاه NMR قادر به انجام همه محاسبات توصیف شده در کتابهای کوانتومی هستند.

این علم شامل عباراتی نظیر بهینه سازی^۱، حداقل سازی^۲، شبیه سازی^۳، و بررسی ساختاری است که جهت پیش بینی رفتار سیستم های مولکولی به کار می روند.

دو تئوری مختص شیمی محاسباتی درباره ساختار مولکول ها و فعالیت آنها وجود دارد:

۱- تئوری مکانیک مولکولی^۴

۲- تئوری ساختار الکترونی^۵

این تئوری ها، برخی از انواع محاسبات پایه را انجام می دهند که از مهمترین آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- محاسبه انرژی یک ساختار مولکولی خاص (با توجه به آرایش اتمها یا هسته و الکترونها)

- انجام عمل بهینه سازی شکل هندسی ساختار مولکول ها

- محاسبه فرکانس ارتعاشی مولکول ها و ...

۱-۲- تئوری مکانیک مولکولی (MM)

روش های محاسباتی مکانیک مولکولی (MM) امروزه به عنوان ابزاری مهم در پژوهش های مربوط به علم شیمی به شمار می آیند. چون توانایی پیش بینی ساختار، انرژی و سایر ویژگیهای موجود در مولکول ها را دارا هستند. روش های مکانیک مولکولی سریعند هستند و برای سیستم های خیلی بزرگ مانند آنزیم ها به آسانی قابل استفاده هستند.

از مهمترین روش های مکانیک مولکولی می توان به روش های محاسباتی مونت کارلو و دینامیک مولکولی اشاره کرد.

^۱ Optimization
^۲ Minimization
^۳ Simulation
^۴ Molecular Mechanic (MM)
^۵ Electronic Structure

نکته مهم در این روش ها این است که روش های مکانیک مولکولی معمولاً برای حالت های پایه مولکول ها فرمولبندی شده اند؛ بنابراین نمی توانند بهینه سازی هایی که شامل فرآیندهای تشکیل یا گسستن پیوند می باشند را محاسبه کنند.

۱-۳- تئوری ساختار الکترونی

روش های ساختار الکترونی، پایه محاسباتی می باشند که با استفاده از قوانین مکانیک کوانتوم^۶ طبقه بندی شده است. در این روش ها به وسیله تقریبهای ریاضی، حل معادله شرودینگر صورت می گیرد. روش های ساختار الکترونی به دو دسته تقسیم می شوند:

- روش های نیمه تجربی^۷ از قبیل AM^۱،^۸ MINDO/۳، PM^۳،^۹ MNDO

- روش های آغازین یا از اساس^{۱۰} از قبیل HF, CL

۱-۳-۱- روش های نیمه تجربی

در هر دو روش فرمول های ریاضی توابع موج که اوربیتال های هیدروژن مانند را توصیف می کنند، مورد استفاده قرار می گیرد. این روش ها مانند روش های مکانیک مولکولی از پارامترهای تجربی استفاده می کنند. اما اساس کار آنها بر مبنای مکانیک کوانتوم است. در این روش ها از تقریب ها استفاده فراوانی شده. ولی با استفاده از اطلاعات تجربی، پارامترهای لازم برای استفاده در تقریب ها مشخص شده اند. به طوری که دقت لازم در محاسبات حفظ می شود. روش های نیمه تجربی، در مورد مولکول های بزرگ و متوسط کاربرد دارند.

^۶ Quantum Mechanical. QM

^۷ Semi- Empirical

^۸ Austin Model^۱

^۹ Parametric Model

^{۱۰} Ab initio

در این روش ها فقط از الکترونهاى لایه ظرفیت در محاسبات استفاده می شود و فقط آرایش

الکترونی حالت پایه در نظر گرفته می شود. (۱)

مثالی از این روش ها، روش اوربیتال مولکولی هوکل در مورد هیدروکربن های مزدوج است که در

آن از یک اپراتور هامیلتونی تک الکترونی استفاده شده است و انتگرال های پیوندی را به عنوان

پارامترهای تنظیم پذیر به جای کمیت های قابل محاسبه در نظر می گیرند.

روش های نیمه تجربی، با محدود ساختن اوربیتال های مولکولی، و با استفاده از اطلاعات ساختاری

و انرژی تشکیل ترکیبات آلی، معادله شرودینگر را به طور تقریبی حل می کنند.

از مزیت های روش نیمه تجربی:

۱- سریع بودن آنها نسبت به روش های از اساس بوده که حساسیت کمتری نسبت به عمل

پارامترسازی در مقایسه با روش مکانیک مولکولی دارند.

۲- نسبتاً ارزان ترند و به علت تقریب هایی که به کار می برند سبب صرفه جویی در مدت زمان

انجام محاسبات می شوند.

از معایب روش های نیمه تجربی این است که از الکترون های نزدیک هسته صرف نظر می شود. با در

نظر گرفتن الکترون های لایه ظرفیت، معادله شرودینگر هم با هامیلتونی الکترونی ظرفیتی به صورت

معادله (۱-۱) خواهد بود:

$$H_{valence} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_i \right) + \sum_{i=1} \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-1)$$

در معادله (۱-۱)، n عبارت است از تعداد الکترون های لایه ظرفیت، i عبارت است از تعداد الکترون های لایه ظرفیت در میدان هسته ها و الکترون های پوسته داخلی و انرژی پتانسیل الکترون می باشد. عبارتهای داخل پرانتز هامیلتونی پوسته داخلی v_i است.

با آنکه این روش ها برای سیستمهای آلی و بیولوژیکی تنظیم شده اند و از اطلاعات تجربی بهره می برند، اما این روش ها توانایی دستیابی به اطلاعات درستی درباره ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی، ترکیبات نیترو، انتقالات شیمیایی و حالتهای برانگیخته را ندارند. (۲)

این روش ها، محاسبات مکانیک کوانتومی، مدل های نیمه تجربی *Ab initio* هارتری فاک و اخیراً DFT را برای محاسبه توصیف گرها به کار می برند. یک قاعده بنیادی این است که توصیف کننده ها باید بوسیله همان سطح از تئوری محاسبه شوند که برای مولکول ها در یک مجموعه از داده ها به کار می روند. به عنوان مثال مقادیر بار اتمی ممکن است بوسیله روش $AM1$, MNDO با هم متفاوت باشند. اما در قالب یک روش میزان نسبی مقادیر عددی می توانند شبیه به هم باشند. باید در نظر داشت که پارامترهای مولکولی مکانیک کوانتومی به طور کلی سطح پایه الکترونی را برای یک صورتبندی مجزا از سیستم در صفر کلونین به کار می برند. هامیلتونی های نیمه تجربی به طور معمول در محاسبات اوربیتال مولکولی استفاده می شوند. روش های محاسباتی نیمه تجربی به سرعت محاسباتی بیشتری نسبت به سایر روش ها نیاز دارند که نقصی برای مولکول های بزرگ می باشند. (۳)

از جمله تقریب هایی که در روش های نیمه تجربی کاربرد دارند عبارت است از استفاده از روش SCF، که در آن معادله هارتری-فاک، یک الکترون منفرد را در نظر گرفته و تأثیر سایر الکترون ها را به عنوان یک میدان نیروی منفرد به شمار می آورد. سپس معادله شرودینگر را برای الکترون منفرد در

حضور میدان حل می کند و برای ایجاد سیستم، تابع موج و انرژی را ترکیب می کند. از جمله روش های محاسباتی نیمه تجربی می توان به روش AM₁ اشاره کرد.

این روش به طور گسترده برای فلزات واسطه و معدنی کاربرد دارد. روش PM₃ نیز روش نیمه تجربی دیگری است که مجموعه داده های بزرگتر را برای پارامترسازی شبیه AM₁ می کند. MNDO و MINDO نیز جزء این روش ها می باشند.

۱-۳-۲- روش های از اساس یا آغازین

بین کلیه روش های محاسباتی، روش های از اساس مطمئن ترین و معتبرترین روش ها هستند. چرا که بهترین تقریب های ریاضی را برای سیستم های واقعی به کار می برند. کلمه لاتین *Ab initio* به معنای از اساس یا آغاز می باشد. این نشانگر محاسبه بر مبنای اصول بنیادی است. (۴) به نحوی که در این روش ها از هامیلتونی واقعی استفاده شده و پارامترهای تجربی کاربردی ندارند.

در این روش ها معادله شرودینگر به صورت دقیق حل می شود و در حل این معادله از ثابتهای فیزیکی مانند سرعت نور، جرم، بار الکترون ها و ثابت پلانک استفاده می شود.

این روش ها از جمله روش های دقیق محاسبات کوانتومی بوده که دارای صحت بالایی نیز هستند. زیرا در این روش ها، تمام برهم کنش ها در نظر گرفته می شوند. در این سری روشها از تقریبهها و روش های عددی به صورت گسترده ای استفاده می شود زیرا حل معادله شرودینگر، تنها برای اتمهای هیدروژن مانند میسر می باشد و حل آن بدون استفاده از تقریبهها، برای مولکول ها میسر نیست. از این رو در روش های از اساس، از انواع مختلف تقریب ها استفاده می شود.