



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی صورت بندی های ترکیب $(z)-2$ -(تیوکسو سیلیل) اتیلن سلنول و مطالعه
اثر استخلاف بر روی ساختار، دانسیته الکترونی و قدرت پیوند هیدروژنی در
ترکیب N' -هیدروسلنو- N -تیوکسو ایمیدو فرمامید

استاد راهنما:

دکتر حیدر رئیسی

استاد مشاور:

دکتر محمد سعید حسینی

نگارش:

زهرا کمالی

شهریور ۱۳۹۱

چکیده:

محاسبات نظری (DFT و *ab initio*) برای ۲۰ صورت بندی ممکن (z)-۲-(تیوکسو سیلیل) اتیلن سلنول گزارش شده اند. این محاسبات برای تمامی صورت بندی‌ها در سطوح B3LYP/6-311++G**، G2MP2 و MP2/6-311++G** انجام شده اند. فرکانس‌های ارتعاشی نوسانگر هماهنگ در همان سطح به منظور تأیید ماهیت نقاط ایستا و همچنین برای تصحیح انرژی نقطه (ZPVE) تخمین زده شده بودند. انرژی پیوند هیدروژنی برای صورت بندی‌های TES-1 و MES-1 از طریق روش‌های شوستر و اسپینوزا بدست آمده بودند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی توسط عدم استقرار الکترون‌های π درون حلقه کیلیت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. اثر حلال بر ترتیب پایداری صورت بندی‌ها و قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از روش‌های PCM، SCI-PCM و IEF-PCM در نظر گرفته شده است. نظریه اتم‌ها در مولکول‌های بادر برای بررسی نقاط بحرانی و مطالعه ماهیت پیوند هیدروژنی استفاده شده است. بررسی‌های اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) برای فهم بهتر ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی انجام شده بود. محاسبات بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) با فاصله اوربیتال‌های جبهه‌ای موجوداند. همچنین محاسبات $^1\text{HNMR}$ در همان سطح انجام گردید. در کاری دیگر، ساختار مولکولی، پیوند هیدروژنی درون مولکولی و انرژی سد چرخشی حول پیوند N-Se در ترکیب N'-هیدروسلنو-N-تیوکسوایمیدوفرمامید (HTIF) و مشتقاتش با استفاده از نظریه تابعی چگال (DFT) با تابع پایه 6-311++G** در فاز گاز و آب مطالعه گردید. مدل PCM در سطح DFT/B3LYP برای تعیین اثر حلال و استخلاف‌ها بر ساختار و پیوند هیدروژنی استفاده شد. ماهیت این برهمکنش‌ها که تحت عنوان پیوند هیدروژنی کمک رزونانس شناخته شده اند، بحث شده است. خواص توپولوژیکی توزیع دانسیته الکترونی بر پل هیدروژنی S^{δ-}H-Se با استفاده از نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها بررسی شد. روش اوربیتال پیوندی طبیعی، اسپکتروسکوپی $^1\text{HNMR}$ ، همچنین فرکانس‌های $\nu\text{Se-H}$ و $\gamma\text{Se-H}$ در سطح B3LYP/6-311++G** به منظور استخراج برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی، محاسبه شدند. از سوی دیگر، آروماتیسیته حلقه توسط چندین شاخص آروماتیسیته نظیر NICS، HOMA، PDI، FLU و $\text{FLU}\pi$ تعیین شده است. انرژی‌های HOMO و LUMO نشان می‌دهد که انتقال بار درون HTIF و مشتقاتش رخ می‌دهد. همچنین اثر حلال بر خواص فیزیکی نظیر پتانسیل و سختی شیمیایی با استفاده از مدل PCM و با تابع پایه B3LYP/6-311++G** بررسی شده است. در ادامه برای واکنش‌های انتقال پروتون محاسباتی پیرامون حالت گذار انجامو ساختار حالت گذار بهینه گردید، سپس انرژی فعال سازی، فرکانس‌های ارتعاشی، ثابت سرعت و پارامترهای ترمودینامیکی حالت گذار محاسبه شد.



University of Birjand
Faculty of science

A Thesis Presented For the M.SC. Degree in Physical Chemistry

Investigation of (Z)-2-(thioxosilyl) ethylselenol conformers and the study of substitution effect on structure, electron density and hydrogen bonding in N'-hydro-seleno-N-thioxoimidoforamide compound

Supervisor:

Dr. Heidar Raissi

Advisor:

Dr. Mohammad Saeid Hosseini

By:

Zahra Kamali

September 2012

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و ... از پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد. نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

نام بعضی نفرات رزق روح شده است

جرأت می بخشد، روشم می دارد.....

تقدیم به تمامی کسانی که می کوشند بشریت را به سوی علم، آزادی، عدالت و زندگی بهتر، سمنون نمایند.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: شیمی محاسباتی

۲ ۱-۱ مقدمه
۲ ۲-۱ نگاه اجمالی
۳ ۱-۲-۱ حرکت ذره آزاد
۳ ۲-۲-۱ خصوصیات معادله شور دینگر
۴ ۳-۱ طبقه بندی روش های مختلف کوانتومی
۴ ۱-۳-۱ روش های سری آغازین
۵ ۱-۱-۳-۱ تقریب راه حل های غیر نسبی
۵ ۲-۱-۳-۱ تقریب بورن-اوپن هایمر
۵ ۳-۱-۳-۱ تقریب ذره ساده
۵ ۴-۱-۳-۱ ترکیب خطی اوربیتال های اتمی
۶ ۱-۴-۱-۳-۱ مجموعه های پایه از اوربیتال های اتمی
۶ ۱-۴-۱-۳-۱ STO ها و GTO ها
۶ ۲-۴-۱-۳-۱ منابع مجموعه پایه
۷ ۳-۴-۱-۳-۱ مجموعه پایه اوربیتال های درونی و ظرفیت
۷ ۴-۴-۱-۳-۱ توابع قطبش
۸ ۵-۴-۱-۳-۱ توابع نفوذی
۸ ۶-۴-۱-۳-۱ مجموعه پایه اندازه حرکت زاویه ای بالا
۹ ۵-۱-۳-۱ روش هارتری-فاک
۹ ۶-۱-۳-۱ روش برهمکنش پیکربندی
۱۰ ۷-۱-۳-۱ نظریه اختلال مولر-پلست
۱۱ ۸-۱-۳-۱ روش خوشه جفت شده
۱۱ ۲-۳-۱ روش های نیمه تجربی
۱۲ ۱-۲-۳-۱ روش هوکل
۱۲ ۲-۲-۳-۱ روش هوکل توسعه یافته
۱۲ ۳-۳-۱ روش های تابعی چگالی

۱۴ نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها
۱۵ ۱-۴-۱ تشخیص پیوند هیدروژنی به کمک نظریه AIM
۱۵ ۱-۱-۴-۱ یافتن BP,IAS و BCP در هر پیوند هیدروژنی
۱۶ ۲-۱-۴-۱ مقدار چگالی الکترونی (ρ) و لاپلاسیان چگالی الکترونی ($\nabla^2\rho$) در نقاط بحرانی (BCP)
۱۶ ۵-۱ نظریه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)
۱۷ ۱-۵-۱ اوربیتال طبیعی (NO)
۱۷ ۲-۵-۱ اوربیتال‌های اتمی طبیعی (NAO)
۱۷ ۳-۵-۱ اوربیتال‌های هیبریدی طبیعی (NHO)
۱۸ ۴-۵-۱ محاسبه انرژی اختلال مرتبه دوم توسط NBO
۱۸ ۶-۱ ثابت‌های پوشیدگی NMR
۱۹ ۷-۱ اثرات حلال
۲۰ ۱-۷-۱ روش SCRF انزاگر-کوانتومی
۲۰ ۲-۷-۱ روش بسط-چندقطبی
۲۱ ۳-۷-۱ روش PCM
۲۱ ۱-۳-۷-۱ مدل IPCM
۲۱ ۲-۳-۷-۱ مدل SCI-PCM
۲۲ ۳-۳-۷-۱ مدل IEF-PCM
۲-۱ فصل دوم: بررسی ساختار مولکولی، پیوند هیدروژنی و صورت بندی‌های مختلف ترکیب (z)-۲-(تیوکسو سیلیل) اتیلن سلنول	
۲۴ ۱-۲ مقدمه
۲۵ ۲-۲ روش محاسبات
۲۶ ۳-۲ بررسی ساختار مولکولی، پیوند هیدروژنی و صورت بندی‌های مختلف ترکیب (z)-۲-(تیوکسو سیلیل) اتیلن سلنول
۲۷ ۴-۲ گروه TES
۲۸ ۱-۴-۲ بررسی صورت بندی‌های فاقد پیوند هیدروژنی در گروه TES
۳۰ ۵-۲ گروه MES
۳۲ ۱-۵-۲ بررسی صورت بندی‌های فاقد پیوند هیدروژنی در گروه MES
۳۳ ۶-۲ گروه TE
۳۳ ۷-۲ پیوند هیدروژنی درون مولکولی و تاتومری سلنال-سلنول
۳۶ ۱-۷-۲ اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای
۳۷ ۲-۷-۲ پتانسیل یونش

۳۸ ۸-۲ تجزیه و تحلیل AIM
۳۹ ۲-۸-۲ مقایسه صورت بندی‌های فاقد پیوند هیدروژنی
۴۰ ۹-۲ تجزیه و تحلیل NBO
۴۰ ۱-۹-۲ مقایسه صورت بندی‌های دارای پیوند هیدروژنی
۴۱ ۲-۹-۲ مقایسه صورت بندی‌های دارای پیوند هیدروژنی
۴۲ ۱۰-۲ تشریح نتایج در فاز محلول
۴۴ ۱-۱۰-۲ بررسی صورت بندی‌های TES در حلال آب
۴۵ ۲-۱۰-۲ بررسی صورت بندی‌های MES در حلال آب
۴۶ ۳-۱۰-۲ بررسی صورت بندی‌های TE در حلال آب

فصل سوم: مطالعه اثر استخلاف بر روی ساختار مولکولی، دانسیته الکترونی و قدرت

پیوند هیدروژنی در ترکیب N-هیدروسولنو-N-تیوکسو ایمیدو فرمامید

۴۹ ۱-۳ مقدمه
۴۹ ۲-۳ روش محاسبات
۵۰ ۳-۳ بررسی اثر استخلاف‌ها بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب (HTIF) در موقعیت پارا در فاز گاز
۵۲ ۱-۳-۳ تجزیه و تحلیل AIM
۵۴ ۲-۳-۳ تجزیه و تحلیل NBO
۵۶ ۴-۳ شاخص‌های رزونانس
۵۶ HOMA ۱-۴-۳
۵۷ NICS ۲-۴-۳
۵۸ PDI ۳-۴-۳
۵۸ FLU ۴-۴-۳
۵۹ FLU π ۵-۴-۳
۶۰ ۵-۳ بررسی اثر استخلاف‌ها بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب HTIF در حلال آب
۶۲ ۶-۳ اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای
۶۳ ۷-۳ سختی شیمیایی و انرژی یونش
۶۳ ۸-۳ وابستگی میان ثابت‌های استخلاف و پارامترهای مختلف سیستم‌ها
۶۴ ۱-۸-۳ بررسی سیستم‌ها در موقعیت پارا ترکیب HTIF

فصل چهارم: بررسی سد چرخشی و واکنش انتقال پروتون در ترکیب HTIF و

استخلاف‌های آن

۷۲ ۱-۴ مقدمه
۷۲ ۲-۴ روش انجام محاسبات

۷۳ ۳-۴ نظریه حالت گذار.....
۷۳ ۴-۴ نتایج محاسبات.....
۷۴ ۵-۴ محاسبه ΔH ، ΔG و ΔS برای واکنش انتقال پروتون.....
۸۶ جداول
۱۲۷ اختصارات
۱۲۹ منابع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸۶	جدول (۱-۲) انرژی‌های نسبی برای تمام صورت بندی‌های ممکن TSES در فاز گاز و محلول آبی
۸۷	جدول (۲-۲) پارامترهای ساختاری بهینه شده، فرکانس‌های ارتعاشی، جابجایی‌های شیمیایی، ممان مغناطیسی محاسبه شده در سطوح MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G** و سطح G2MP2 (مقادیر داخل براکت) برای تمامی صورت بندی‌های ممکن و همچنین حالت گذار
۸۸	جدول (۳-۲) پارامترهای توپولوژیکی ($\nabla^2\rho$) برای صورت بندی های TES
۸۸	جدول (۴-۲) پارامترهای توپولوژیکی ($\nabla^2\rho$) برای صورت بندی های MES
۸۹	جدول (۵-۲) پارامترهای توپولوژیکی ($\nabla^2\rho$) برای صورت بندی های TE
۸۹	جدول (۶-۲) پارامترهای توپولوژیکی منتخب مهم برای صورت بندی‌های TES و MES در فاز گاز و محلول
۸۹	جدول (۷-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم برای ترکیب TES-1
۹۰	جدول (۸-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-2
۹۰	جدول (۹-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-3
۹۰	جدول (۱۰-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-4
۹۱	جدول (۱۱-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-5
۹۱	جدول (۱۲-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-6
۹۱	جدول (۱۳-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-7
۹۲	جدول (۱۴-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب TES-8
۹۲	جدول (۱۵-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب MES-1.
۹۲	جدول (۱۶-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب MES-2
۹۳	جدول (۱۷-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب MES-3
۹۳	جدول (۱۸-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب MES-4
۹۳	جدول (۱۹-۲) مقادیر انرژی و عدد اشغال و انتقالات مهم برای ترکیب MES-5
۹۴	جدول (۲۰-۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-6
۹۴	جدول (۲۱-۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-7
۹۴	جدول (۲۲-۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-8

- جدول (۲-۲۳) پارامترهای هندسی و ممان دایپل برای تمام صورت بندی‌های TSES در فاز
محلول ۹۵
- جدول (۲-۲۴) پارامترهای توپولوژیکی (ρ و $\nabla^2\rho$) برای صورت بندی‌های TES در فاز محلول ۹۶
- جدول (۲-۲۵) پارامترهای توپولوژیکی (ρ و $\nabla^2\rho$) برای صورت بندی‌های MES در فاز محلول ۹۶
- جدول (۲-۲۶) پارامترهای توپولوژیکی (ρ و $\nabla^2\rho$) برای صورت بندی‌های TE در فاز محلول ۹۷
- جدول (۲-۲۷) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-1 در فاز
محلول ۹۷
- جدول (۲-۲۸) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-2 در فاز
محلول ۹۷
- جدول (۲-۲۹) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-3 در فاز
محلول ۹۸
- جدول (۲-۳۰) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-4 در فاز
محلول ۹۸
- جدول (۲-۳۱) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-5 در فاز
محلول ۹۸
- جدول (۲-۳۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-6 در فاز
محلول ۹۹
- جدول (۲-۳۳) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-7 در فاز
محلول ۹۹
- جدول (۲-۳۴) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب TES-8 در فاز
محلول ۹۹
- جدول (۲-۳۵) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-1 در فاز
محلول ۱۰۰
- جدول (۲-۳۶) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-2 در فاز
محلول ۱۰۰
- جدول (۲-۳۷) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-3 در فاز
محلول ۱۰۰
- جدول (۲-۳۸) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-4 در فاز
محلول ۱۰۱
- جدول (۲-۳۹) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-5 در فاز
محلول ۱۰۱
- جدول (۲-۴۰) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-6 در فاز
محلول ۱۰۱

محلول

جدول (۲-۴۱) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-7 در فاز

محلول

جدول (۲-۴۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم ترکیب MES-8 در فاز

محلول

جدول (۳-۱) پارامترهای ساختاری، انرژی پیوند هیدروژنی ترکیبات استخلافی HTIF

جدول (۳-۲) پارامترهای توپولوژیکی برای ترکیبات استخلاف دار

جدول (۳-۳) فاصله بین اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، فرکانس کششی و خمشی خارج صفحه ای برای ترکیب HTIF و مشتقاتش

جدول (۳-۴) مقادیر انرژی و عدد اشغال ترکیب HTIF و مشتقات آن

جدول (۳-۵) انتقالات مشترک درون حلقه کیلیت ترکیب HTIF و مشتقاتش

جدول (۳-۶) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب HTIF

جدول (۳-۷) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب F-HTIF

جدول (۳-۸) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب Cl-HTIF

جدول (۳-۹) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب Br-HTIF

جدول (۳-۱۰) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CN-HTIF

جدول (۳-۱۱) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب COH-HTIF

جدول (۳-۱۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب COCH₃-HTIF

جدول (۳-۱۳) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب SH-HTIF

جدول (۳-۱۴) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب SCH₃-HTIF

جدول (۳-۱۵) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب OH-HTIF

جدول (۳-۱۶) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب NH₂-HTIF

جدول (۳-۱۷) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₃-HTIF

جدول (۳-۱۸) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب NHCH₃-HTIF

جدول (۳-۱۹) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب NO₂-HTIF

جدول (۳-۲۰) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب OCH₃-HTIF

جدول (۳-۲۱) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CF₃-HTIF

جدول (۳-۲۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂CH₂OH-

HTIF

جدول (۳-۲۳) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب NHCOCH₃-

HTIF

جدول (۳-۲۴) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂Cl-HTIF

جدول (۳-۲۵) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂F-HTIF

- جدول (۳-۲۶) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂OH-HTIF ۱۱۴
- جدول (۳-۲۷) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂COOH-HTIF ۱۱۵
- جدول (۳-۲۸) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب SCOCH₃-HTIF ۱۱۵
- جدول (۳-۲۹) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب SCF₃-HTIF ۱۱۵
- جدول (۳-۳۰) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب OCHF₂-HTIF ۱۱۶
- جدول (۳-۳۱) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂CF₃-HTIF ۱۱۶
- جدول (۳-۳۲) مقادیر انرژی، عدد اشغال و انتقالات الکترونی مهم در ترکیب CH₂OCH₃-HTIF ۱۱۶
- جدول (۳-۳۳) مقادیر پارامترهای رزونانس در ترکیبات استخلاف شده ۱۱۷
- جدول (۳-۳۴) پارامترهای ساختاری و انرژی پیوند هیدروژنی برای ترکیب HTIF و مشتقات آن در فاز محلول ۱۱۸
- جدول (۳-۳۵) پارامترهای توپولوژیکی برای ترکیبات استخلاف دار در فاز محلول ۱۱۹
- جدول (۳-۳۶) مقادیر ثابت‌های استخلاف برای برای ترکیبات استخلاف دار ۱۲۰
- جدول (۴-۱) انرژی با تصحیح نقطه صفر، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس مرتبط با مواد اولیه، حالت گذار و محصولات ۱۲۱
- جدول (۴-۲) انرژی سد چرخشی (kJmol^{-1}) در دو فاز گاز و محلول ۱۲۲
- جدول (۴-۳) پارامترهای ساختاری بهینه شده در حالت گذار ۱۲۳
- جدول (۴-۴) مقادیر محاسبه شده ΔH ، ΔG و ΔS برای واکنش انتقال پروتون ۱۲۴
- جدول (۴-۵) مقادیر محاسبه شده انرژی فعالسازی، ضریب پیش‌نمایی، ثابت سرعت، ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger برای واکنش انتقال پروتون ۱۲۵

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۶	شکل (۱-۱) گراف مولکولی (a) cubane و (b) 4-methyl-1,12-difluoro[4]helicene که مسیر باندها و نقاط بحرانی را نشان می‌دهد. در اینجا هسته C به رنگ مشکی، H طوسی و F طلایی است. نقاط بحرانی باندها به رنگ قرمز کوچک، حلقه‌ها به رنگ نقاط زرد
۲۰	شکل (۲-۱) مراحل فرآیند حلال پوشی
۲۴	شکل (۱-۲) تعادل تاتومری در مولکول (Z)-۲-(تیوکسو سیلیل) اتیلن سلنول
۲۷	شکل (۲-۲) صورت بندی‌های گروه TES
۲۹	شکل (۳-۲) برهمکنش‌های بین اتمی موجود در TES-1 (صورت بندی درگیر در پیوند هیدروژنی)، TES-3 (صورت بندی دارای جاذبه الکترواستاتیک) و TES-5 (صورت بندی دارای پیوند هیدروژنی دوتایی)
۳۰	شکل (۴-۲) صورت بندی‌های گروه MES
۳۲	شکل (۵-۲) برهمکنش بین اتمی در صورت بندی MES-1 (صورت بندی درگیر در پیوند هیدروژنی)، صورت بندی MES-3 (صورت بندی دارای جاذبه الکترواستاتیک)
۳۳	شکل (۶-۲) صورت بندی‌های گروه TE
۳۶	شکل (۷-۲) مسیر تبدیل MES-1 → TES-1
۳۷	شکل (۸-۲) اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای مرتبط با ترکیبات TES و MES
۳۹	شکل (۹-۲) منحنی کانتوری صورت بندی‌های درگیر در پیوند هیدروژنی
۴۵	شکل (۱۰-۲) برهمکنش‌های صورت بندی TES-8 با مولکول‌های آب
۴۹	شکل (۱-۳) ساختار HTIF
۵۲	شکل (۲-۳) برهمکنش‌های موجود در استخلاف‌های Ph و CH ₂ CH ₂ OH بر اساس یافته‌های حاصل از AIM
۵۳	شکل (۳-۳) نمودار فاصله S [⋯] H و طول پیوند Se-H در برابر ρS [⋯] H
۵۳	شکل (۴-۳) نمودار فاصله S [⋯] H و طول پیوند Se-H در برابر ∇ _ρ ² S [⋯] H
۵۴	شکل (۵-۳) نمودار فاصله S [⋯] H و طول پیوند Se.H در برابر E [*] _{HB}
۵۵	شکل (۶-۳) نمودار انرژی پیوند هیدروژنی در برابر عدد اشغال σ*Se-H
۵۵	شکل (۷-۳) نمودار انرژی انتقال بار در برابر انرژی پیوند هیدروژنی
۶۲	شکل (۸-۳) اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای ترکیب HTIF و مشتقات COH و COCH ₃ آن

۶۳	شکل (۹-۳) چگونگی قرار گرفتن استخلاف و مرکز واکنش پذیری
۶۵	شکل (۱۰-۳) طرح نموداری HTIF استخلاف دار شده
۶۷-۷۰	شکل (۱۱-۳) اثر استخلاف بر چگالی دانسیته اطراف هر اتم در ترکیب‌های استخلاف شده
۷۷-۸۴	شکل (۱-۴) منحنی‌های انرژی پتانسیل سد چرخشی در فاز گاز
۷۴	شکل (۲-۴) نمودار انرژی سد چرخشی بین دو فاز محلول و گاز

فصل اول

شیمی محاسباتی

۱-۱ مقدمه

زمانی روش‌های شیمی محاسباتی فقط توسط متخصصین باتجربه مورد استفاده قرار می‌گرفت و اغلب فهم و بکارگیری ابزارهای مورد استفاده در این روش‌ها دشوار بودند. امروزه با پیشرفت‌های صورت گرفته در این نرم افزارها برنامه‌هایی تولید شدند که به آسانی قابل استفاده برای شیمی دانان هستند. اصطلاح شیمی محاسباتی ممکن است به صورت توصیف ریاضی علم شیمی تعریف شود. این اصطلاح عموماً هنگامی مورد استفاده قرار می‌گیرد که یک روش ریاضی آنقدر توسعه یافته باشد که بتوان آن را بصورت یک برنامه قابل اجرا درآورد. باید توجه داشت که تعداد بسیار اندکی از جنبه‌های شیمی می‌توانند به طور دقیق محاسبه شوند و تقریباً اکثر آنها بطور تقریبی محاسبه می‌شوند. بطوری‌که، بزرگ‌ترین اشتباه یک شیمی دان محاسباتی این است که فرض کند مقادیر حاصله از محاسبات مقادیر دقیق و واقعی هستند. اگرچه همین مقادیر تقریبی می‌توانند در اکثر موارد دید روشنی به یک شیمی دان محاسباتی بدهد. به زبان ساده‌تر، شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسائل شیمی با کمک رایانه‌ها دارد. در این شاخه از رایانه‌ها برای پیش بینی ساختار مولکولی، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین، از نتایج شیمی محض که در قالب برنامه های موثر رایانه ای درآمده‌اند برای محاسبه ساختار و خواص مولکول‌ها و جامدات استفاده می‌شود. درحالی‌که نتایج آن معمولاً کامل کننده اطلاعات بدست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند اما در برخی موارد می‌تواند منجر به پیش بینی پدیده های مشاهده نشده شیمیایی شود، بنابراین شیمی محاسباتی می‌تواند به شیمی آزمایشگاهی کمک کرده و در یافتن موضوعات جدید شیمیایی با شیمی تجربی رقابت نماید. جنبه‌های شیمی محاسباتی شامل مدلسازی مولکولی روش‌های محاسباتی و طراحی مولکول به کمک کامپیوتر و همچنین داده-های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می‌باشد. همچنین از این رشته به گستردگی برای طراحی داروها، کاتالیست‌ها و مواد نو استفاده می‌شود.

۱-۲ نگاه اجمالی

زمانی تصور می‌شد که حرکت ذرات اتمی و زیراتمی را می‌توان با استفاده از قوانین مکانیک کلاسیک که در قرن هفدهم توسط اسحاق نیوتون معرفی شد بیان کرد، زیرا این قوانین در توضیح حرکت اشیاء معمولی و سیارات بسیار موفق آمیز بودند [۱]. به‌هرحال، در اواخر قرن نوزدهم، شواهد تجربی بدست آمد که ناکامی

مکانیک کلاسیک در مورد ذرات خیل کوچک را عیان ساخت، تا اینکه در حدود سال ۱۹۲۶ مفاهیم و معادلات مناسب توصیف این گونه ذرات کشف شدند، این مفاهیم جدید مکانیک کوانتومی نامیده شد. کوانتوم از واژه لاتین باندل^۱ به معنی بسته اشتقاق یافته است. مکانیک کوانتومی برای شناخت اتم‌ها، مولکول‌ها، هسته‌های اتم‌ها و انبوهی از آن‌ها ضروری است. که در آن با معادله شوردینگر^۲ و تعبیر مناسب جواب‌های آن به مطالعه می‌پردازند.

۱-۲-۱ حرکت ذره آزاد

معمولاً ساده‌ترین حالت در مکانیک کوانتومی حرکت یک ذره آزاد است. این، مدل آرمانی مولکول گازی است که آزاد است در ظرفی یک بعدی حرکت کند. جرم این ذره m بوده و بین دو دیواره محصور شده است. در چاه مربعی نامتناهی انرژی پتانسیل ذره در داخل جعبه صفر است ولی در دیواره‌ها ناگهان به بی‌نهایت افزایش می‌یابد. آنگاه با فرض حرکت یک بعدی ذره، معادله شوردینگر بصورت زیر خواهد بود:

$$i\hbar\partial\Psi(x, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} \quad ۱-۱$$

در رابطه فوق m جرم ذره، \hbar ثابت پلانک، $\Psi(x,t)$ تابع موج است که در تشریح دیدگاه موجی، به ذره مورد نظر نسبت داده می‌شود. همچنین i یک واحد موهومی است که مجذور آن برابر -۱ می‌باشد (عدد مختلط). در این رابطه نماد $\frac{\partial}{\partial t}$ بیانگر مشتق نسبی نسبت به زمان و $\frac{\partial}{\partial x}$ نشانگر مشتق نسبی نسبت به مکان است).

۱-۲-۲ خصوصیات معادله شوردینگر

معادله شوردینگر اساس مکانیک کوانتومی و همچنین پایه اغلب روش‌های محاسباتی است [۲]. این معادله در زیر آورده شده است:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad ۲-۱$$

در این معادله \hat{H} عملگر هامیلتونی، Ψ تابع موج و E انرژی است. در زبان ریاضیات این معادله، معادله مقدار ویژه نامیده می‌شود. این معادله احتمال حضور الکترون را در یک ناحیه از فضا مشخص می‌کند اما مکان دقیق آن را نمی‌تواند پیش بینی کند.

در حالت کلی اپراتور هامیلتونی \hat{H} بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{particles}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{particles}} \sum \frac{q_j q_i}{r_{ij}} \quad ۳-۱$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad ۴-۱$$

^۱Bundle

^۲Schrodinger Equation

∇_i^2 اپراتور لاپلاسیان بر روی ذره i است، ذرات شامل الکترون‌ها و هسته می‌باشند. نمادهای m_i و q_i جرم و بار ذره i و r_{ij} فاصله بین ذرات است. اولین جمله انرژی سینتیکی ذرات از فرموله کردن تابع موج بدست می‌آید و جمله دوم انرژی ناشی از نیروهای جاذبه و دافعه کولنی را بدست می‌دهد. این معادله مستقل از زمان است و معادله شور دینگر غیر نسبیته می‌باشد. جملات اضافی وقتی در هامیلتونی وارد می‌شوند که نسبیته یا برهمکنش با تابش الکترومغناطیس و یا برهمکنش با میدان اعمال شود.

۱-۳ طبقه بندی روش‌های مختلف کوانتومی

۱. روش‌های سری آغازین^۱
۲. روش‌های نیمه تجربی^۲
۳. روش‌های تابعی چگالی^۳

۱-۳-۱ روش‌های سری آغازین

در محاسبات آغازین [۳] (محاسبه‌ای را نشان می‌دهد که بر اساس اصول بنیادی استوار است) از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود و به غیر از مقادیر ثابت‌های فیزیکی بنیادی، داده‌های تجربی دیگری بکار نمی‌روند. در این روش از بسط دادن مجموعه به صورت سری تیلور استفاده می‌شود و تابع موج کلی به صورت حاصل ضربی از توابع تک الکترونی تقریب زده می‌شود. اساس این روش بر مبنای حل معادله شور دینگر بر اساس اصول اولیه می‌باشد، منظور این است که در این روش‌ها، انرژی‌های حالت الکترونی و سایر خواص فیزیکی (بصورت تابعی از مکان‌های هسته‌ای) از روی اصول اولیه و بدون استفاده از داده‌های تجربی، محاسبه می‌شوند. یعنی با در نظر گرفتن مولکول به صورت هسته‌های مثبت و الکترون‌های منفی که تحت تأثیر پتانسیل کولنی حرکت دارند، و از هیچگونه معلومات قبلی دیگری در باره رفتار اینگونه‌های شیمیایی استفاده نمی‌شود. استفاده عملی از این دیدگاه نیاز به تقریب‌هایی دارد زیرا همانطور که می‌دانیم معادله شور دینگر بجز برای مسایل مدلی ساده، بسیار دشوار است. این تقریب‌ها دارای مفاهیم فیزیکی‌ای (برای مثال، اوربیتال‌ها، آرایش‌ها، اعداد کوانتومی، نمادهای جمله طیفی، سطوح انرژی، قواعد انتخاب و غیره) می‌شوند. از جمله تقریب‌های بکار گرفته شده در این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

۱. تقریب راه‌حل‌های غیرنسبیتی^۱

¹Ab-initio

²Semi-Emperical

³Density Function Theory