

وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی  
طرح پژوهشی

# بررسی ساختار و مکانیسم سنتز سیستمهای سه حلقه ای ایمیدازو تری آزولو تیادی آزین

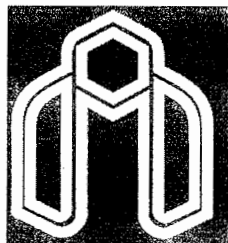
کد طرح ۲۲۰۱۰

اسفند سال ۱۳۸۳

مجری : محمد باخرد

همکار : سید مجید هاشمیان زاده

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی  
طرح پژوهشی

# بررسی ساختار و مکانیسم سنتر سیستمهای سه حلقه ای ایمیدازو تری آزولو تیادی آزین

کد طرح ۲۲۰۱۰

اسفند سال ۱۳۸۳

مجری: محمد باخرد

همکار: سید مجید هاشمیان زاده

(این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ های

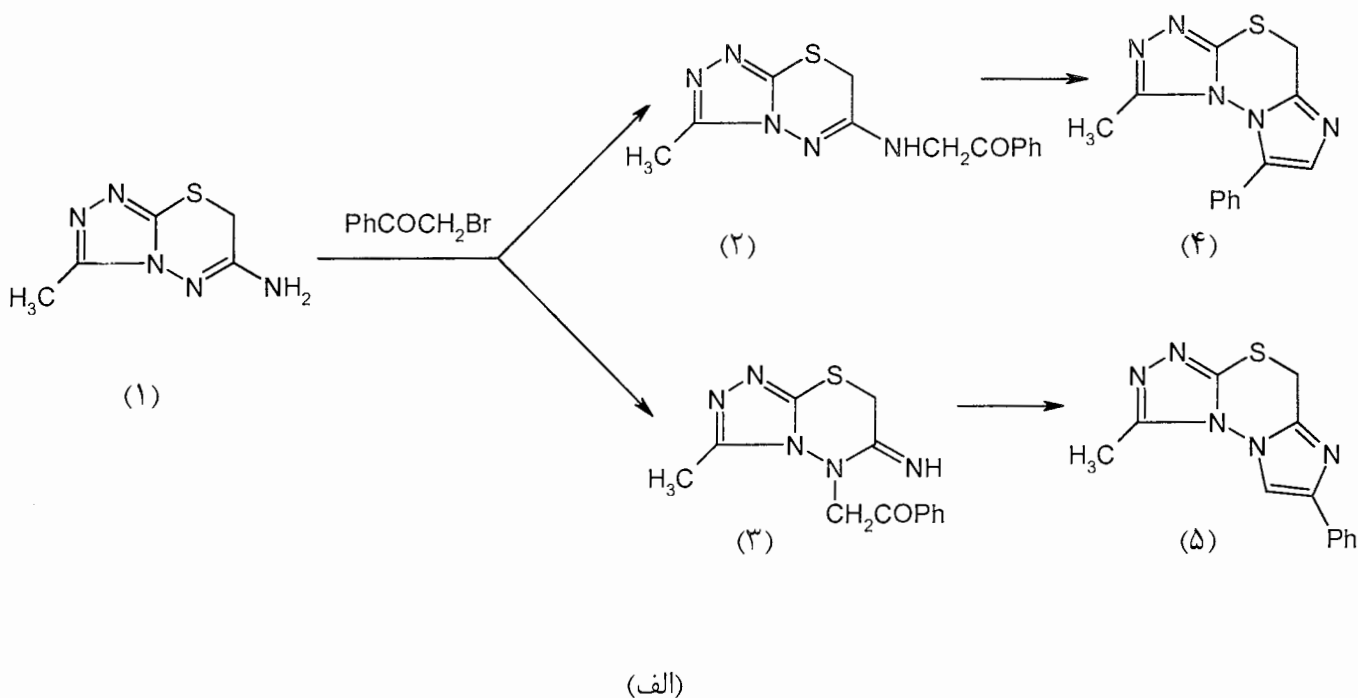
تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۳/۲/۱۹ و ۸۴/۲/۱۸ میباشد)

## بررسی ساختار و مکانیسم سنتز سیستمهای سه حلقه ای ایمیدازو تری آزولو تیادی آزین

چکیده:

از آنجا که ترکیبات تیادی آزین در صنایع مختلف دارویی، شیمیایی و کشاورزی موارد استفاده زیادی دارند لذا سنتز و بررسی خواص این دسته ترکیبات از اهمیت به سزایی برخوردار خواهد بود. با توجه به اینکه اثرات بیولوژیکی این ترکیبات به ساختار آنها بستگی دارد بنابراین بررسی ساختار ترکیبات سنتز شده از اهمیت خاصی برخوردار است. برای بررسی ساختار روشهای مختلفی وجود دارد، که یکی از این روشها استفاده محاسبات مکانیک کوانتوم است که در این طرح از آن استفاده شده است. در این طرح، با استفاده از نرم افزارهای کوانتوم شیمی از جمله Hyperchem و Gaussian ۹۸ جهت محاسبه سطوح انرژی و تعیین ساختار اصلی واسطه ها روشهای مختلفی از جمله DFT, HF و MP را مورد مطالعه قرار می دهیم و بهترین و مناسبترین روش را برای بررسی ساختار واسطه های ۳ و ۲، و تعیین مقدار انرژی آنها استفاده نموده که در انتها با مقایسه مقادیر انرژی پایداری واسطه ها، ترکیب واسطه ای که بیشترین مقدار انرژی پایداری را داشته باشد مشخص شده و به دنبال آن محصول اصلی واکنش که منتج از این واسطه است تعیین می گردد.

کلمات کلیدی: تری آزولو، ایمیدازو تری آزولو، تیادی آزین



## فهرست

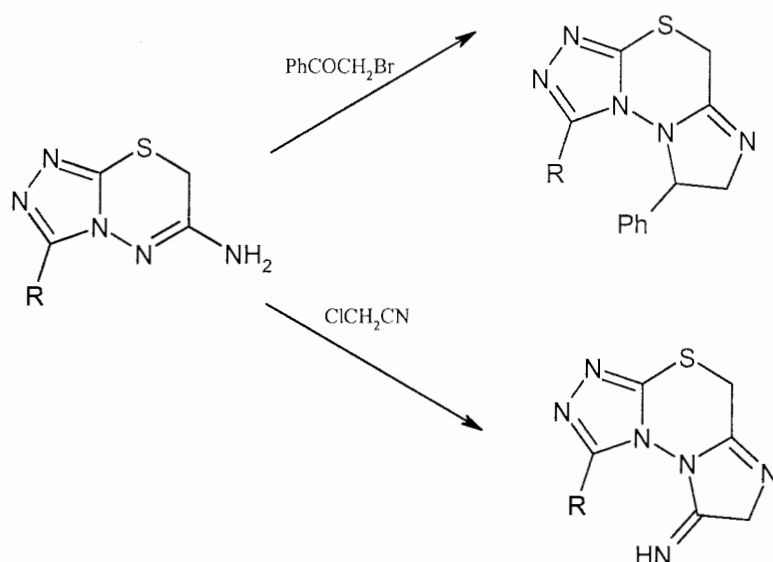
صفحه	عنوان
	<b>فصل اول</b>
۱-۱-۱-۱	مقدمه
۳	۲-۱-تری آزلو تیادی آزین
۸	۳-۱-ایمیدازو تری آزلو تیادی آزین
	<b>فصل دوم</b>
۱۲	۱-۲-تئوری های محاسباتی در مکانیک کوانتومی
۱۲	۱-۲-طبقه بندی روشهای کوانتومی
۱۲	۱-۱-۲-روشهای نیمه تجربی
۱۲	۲-۱-۲-روشهای AB initio
۱۳	۱-۲-۱-۲-روش هارتری فاک
۱۴	۲-۲-۱-۲-روش هارتری فاک محدود شده و غیر محدود شده
۱۴	۳-۲-۱-۲-گرادیان و مشتقات مرتبه دوم هارتری فاک
۱۵	۴-۲-۱-۲-توابع پایه
۱۶	۵-۲-۱-۲-سری های پایه
۱۸	۶-۲-۱-۲-همبستگی الکترونی
۱۹	۷-۲-۱-۲-تئوری اختلال
۲۰	۸-۲-۱-۲-روش برهمکنش پیکربندی
۲۱	۹-۲-۱-۲-سازگاری اندازه
۲۱	۱۰-۲-۱-۲-روش کلاستر جفت شده
۲۲	۱۱-۲-۱-۲-روش میدان خودسازگار چند پیکربندی
۲۲	۱۲-۲-۱-۲-روش DFT
۲۳	۱۳-۲-۱-۲-تئوری گوسین
۲۷	۲-۲-اصول و مبانی محاسبات ترموشیمی
۲۷	۳-۲-گرمای حالت استاندارد انرژی های آزاد تشکیل وواکنش
۲۹	۴-۲-بهبود پارامترها
۳۱	۵-۲-گرمای تشکیل نیمه تجربی
	<b>فصل سوم</b>
۳۲	۱-۳-روش انجام محاسبات
۳۹	۲-۳-نتیجه گیری
۴۰	۳-۳-نتایج محاسبات
۵۶	مراجع

# فصل اول

## ۱- تری آزولو تیادی آزین و ایمیدازو تری آزولو تیادی آزین

۱-۱- مقدمه :

از آنجاکه ترکیبات دو حلقه ای تری آزولو تیادی آزین دارای خواص بیولوژیکی می باشد لذا احتمال اینکه ترکیبات سه حلقه ای ایمیدازو تری آزولو تیادی آزین نیز دارای این خواص باشد فراوان بوده لذا سنتز این ترکیبات با توجه به اینکه تاکنون صورت نگرفته از اهمیت خاصی برخوردار بوده و از این جهت تعدادی از ترکیبات ایمیدازو تری آزولو تیادی آزینهای (۴) و (۸) از واکنش ۴- آمینو-۵- مرکاپتو- ۱،۲،۴- تری آزول (۱) با واکنشگرهای فناسیل برمید و کلرواستن سنتز گردیده در نمای زیر آورده شده است .



نکته حائز اهمیت در مورد ترکیبات سنتز شده اینست که تمام خواص داروئی و بیولوژیکی این ترکیبات به نوع ساختار آنها مربوط بوده و نوع ساختار و مشتقات آنها تاثیر مستقیم روی خواص داروئی آنها دارد . از اینرو تعیین ساختار ترکیبات سنتز شده مهم است .

برای تعیین ساختار ترکیبات راههای مختلفی وجود دارد که می توان به طور مثال به موارد زیر اشاره

کرد .

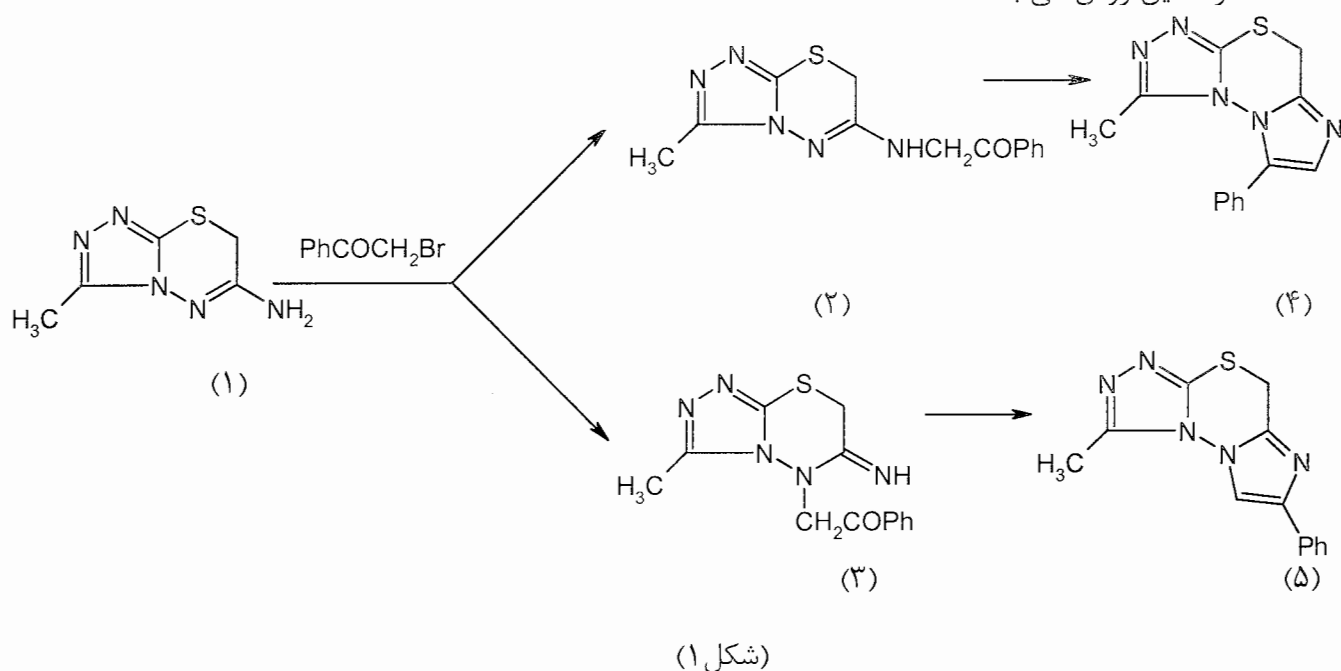
۱- استفاده از پراش اشعه ایکس روی تک بلور ترکیب سنتز شده

۲- داده های طیفی مانند NMR

۳- استفاده از روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی

از میان روشهای فوق ، روش اول پر هزینه بوده و همچنین در مورد ترکیباتی که ایجاد بلور نمی کنند مناسب نیست. در مورد ترکیبات سنتز شده نیز با استفاده از داده های طیفی نمی توان ساختار ترکیبات احتمالی ایجاد شده را از یکدیگر متمایز کرد ( شکل ۱ ). از اینرو استفاده از روش محاسبات مکانیک کوانتومی برای تعیین دقیق ساختار محصول ایجاد شده مناسب به نظر می رسد. که هدف این طرح نیز

استفاده از همین روش می باشد.



همانطور که در شکل (۱) مشاهده می شود هر واکنش دارای دو محصول متفاوت است که از دو مسیر متفاوت ایجاد می گردد. برای تعیین دقیق ساختار محصول اصلی با استفاده محاسبات مکانیک کوانتومی می بایست مقادار انرژی پایداری حالتهای واسطه ( ۲و ۳ ) را بدست آورده که در نهایت حالت واسطه با بیشترین مقدار انرژی پایداری مشخص و در انتها محصول اصلی منتج از آن نیز مشخص خواهد شد. فصل یک این طرح به چگونگی سنتز ترکیبات تیادی آزین و کاربردهای آنها می پردازد. در فصل دوم خلاصه ای از روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی و چگونگی استفاده از آنها برای تعیین ساختار ترکیبات آورده شده است. و در انتها در فصل سوم روش انجام محاسبات و بحث و نتیجه گیری صورت گرفته است.

## ۱-۲- تری آزولو تیادی آزین

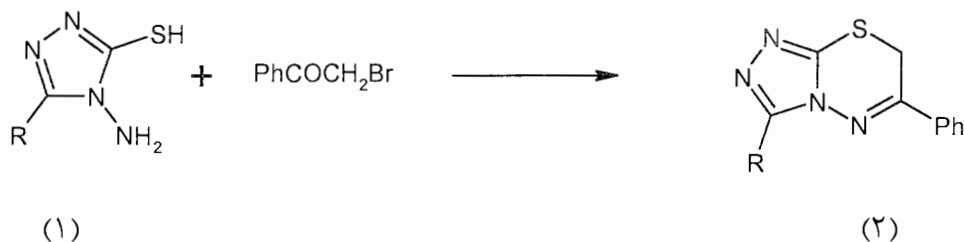
سنتز ترکیبات هتروسیکلی تری آزولو تیادی آزین از سال ۱۹۲۴ آغاز شده و تا کنون مشتقات فراوانی از آنها سنتز شده است. از آنجا که این ترکیبات در صنایع مختلف دارویی و شیمیایی کاربرد زیادی دارند سنتز و بررسی خواص این دسته از ترکیبات از اهمیت خاصی برخوردار است.

از جمله موارد استفاده از این ترکیبات می توان به خواص بیولوژیکی این ترکیبات اشاره کرد. به عنوان مثال این ترکیبات دارای خواص دارویی گوناگونی از قبیل ضدقارچ<sup>۱</sup>، ضد ویروس<sup>۲</sup>، ضدباکتری<sup>۳</sup>، ضد عفونی کننده<sup>۴</sup>، درمان بیماریهای اعصاب<sup>۵</sup>، خاصیت های ضدسرطانی<sup>۶</sup>، درمان بیماری ایدز<sup>۷</sup> و... می باشد.

## ۱،۲،۴- تری آزولو (۱،۳،۴) تیادی آزین

اولین بار در سال ۱۹۲۴ مشتقات تری آزولو تیادی آزین (۲) به وسیله حلقوی شدن مشتقات ۴-آمینو-

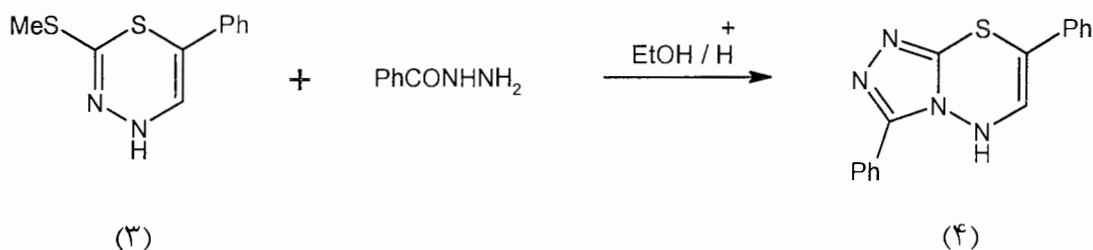
۵-مرکاپتو-۱،۲،۴- تری آزول (۱) با فناسیل برمید تهیه گردید.<sup>۸</sup>



R= Me , Ph

۵-مرکاپتو-۱،۲،۴- تری آزولو تیا دی آزین (۴) از واکنش تیا دی آزین (۳) با بنز هیدرازید در شرایط

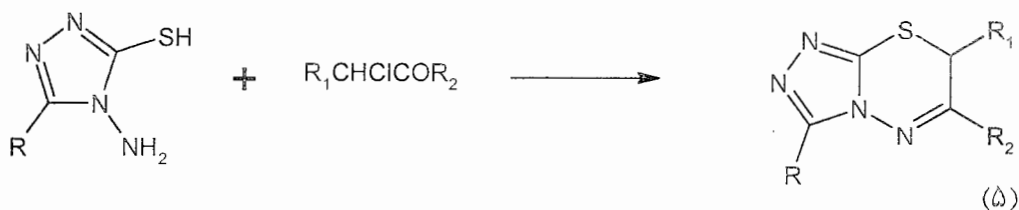
رفلاکس در اتانل و اسید کلریدریک تهیه شده است.<sup>۹</sup>



از واکنش مشتقات ۴- آمینو ۳-مرکاپتو-۱،۲،۴- تری آزول با هالوکتونها ترکیبات جدیدی از تری

آزولو تیادی آزین های (۵) در سال ۱۹۶۹ تهیه شد.<sup>۱۰</sup>





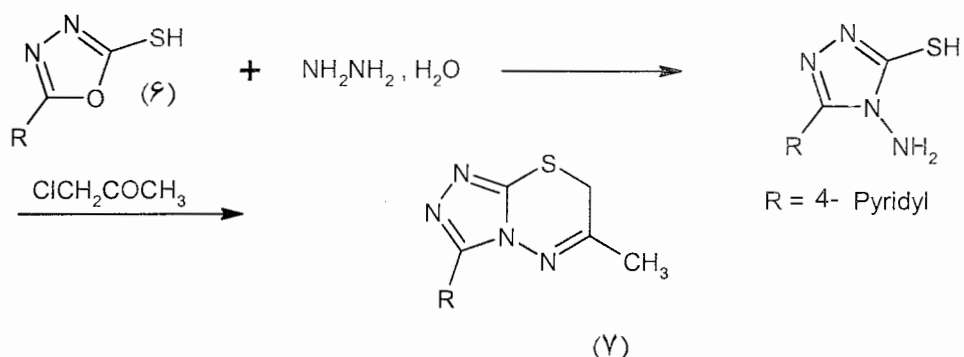
R = H, Me

R<sub>1</sub> = H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et

R<sub>2</sub> = Ph, P-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, P-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

در روش دیگر تری آزولو تیا دی آزین (۷) به وسیله واکنش ۲-(۴-پیریدیل)-۱،۲،۴-اکسادی

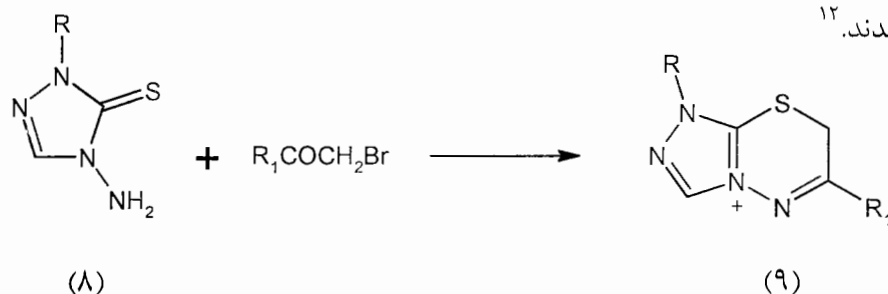
آزول-۵-نیول (۶) با هیدرازین و سپس حلقوی شدن ترکیب حاصل با کلرواستن تهیه گردید.<sup>۱۱</sup>



R = 4-Pyridyl

همچنین نمکهای تری آزولو تیادی آزینیومهای (۹) بوسیله حلقوی شدن ۱،۲،۴-اکسادی تری آزول-۳-تیون

(۸) با هالوکتونها سنتز شدند.<sup>۱۲</sup>

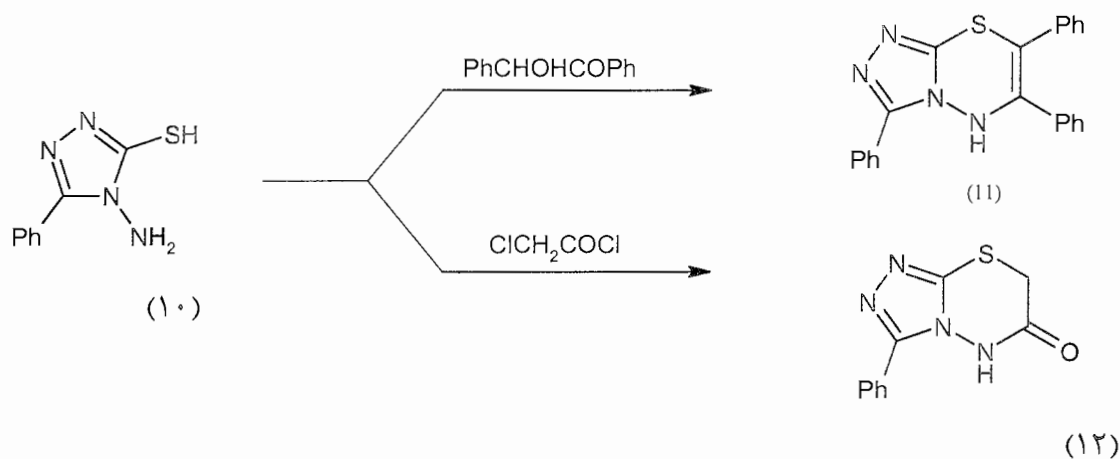


R<sub>1</sub> = Me, Ph

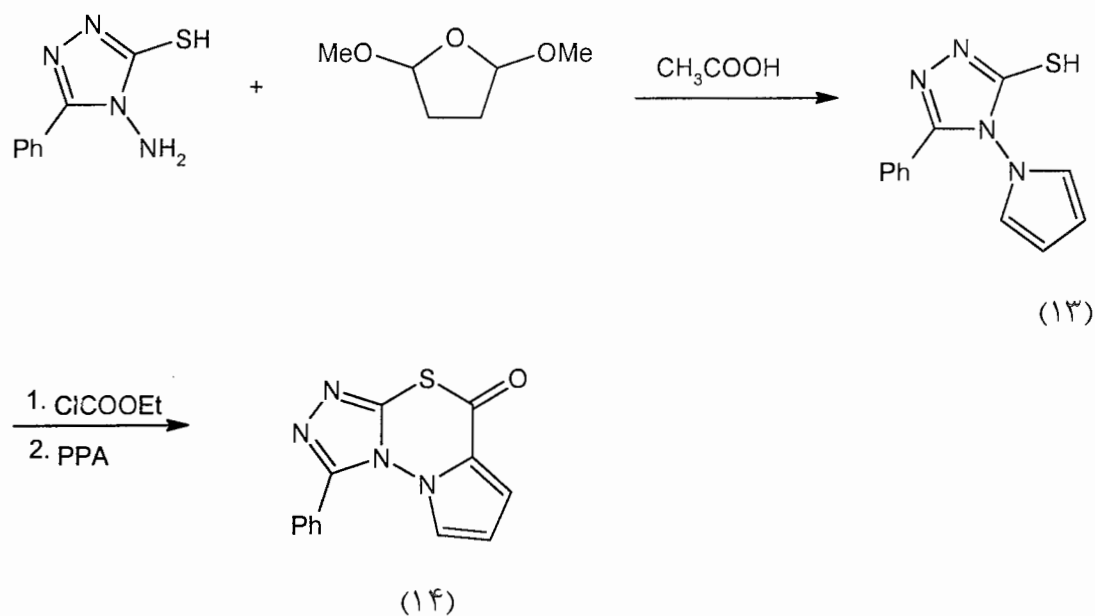
R = Me, Ph, ۴-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

در روشی دیگر تری آزولو تیا دی آزینهای (۱۱) و (۱۲) از واکنش ۴-آمینو-۳-فنیل-۵-مرکاپتو-۱،۲،۴-اکسادی

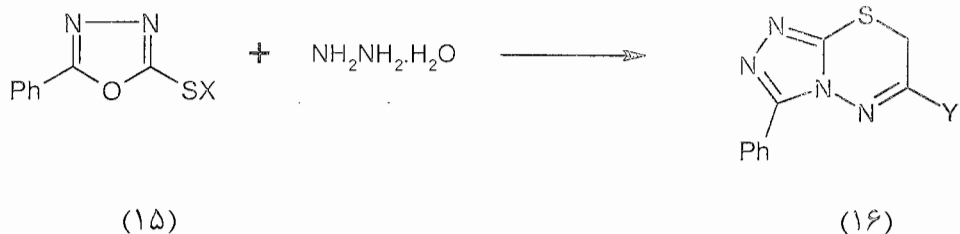
تری آزول (۱۰) به صورت زیر تهیه گردید.<sup>۱۳</sup>



واکنش ۴-آمینو-۳-فنیل-۵-مراپتو-۱،۲،۴-تری آزول با ۵،۲-دی متوکسی تترا هیدروفوران در حلال اسید استیک ترکیب (۱۳) را ایجاد می کند. در مرحله بعد از واکنش این ترکیب با اتیل کلروفرمات و سپس حلقوی شدن محصول ایجاد شده با پلی فسفریک اسید، ترکیب (۱۴) تهیه می شود.<sup>۱۴</sup>



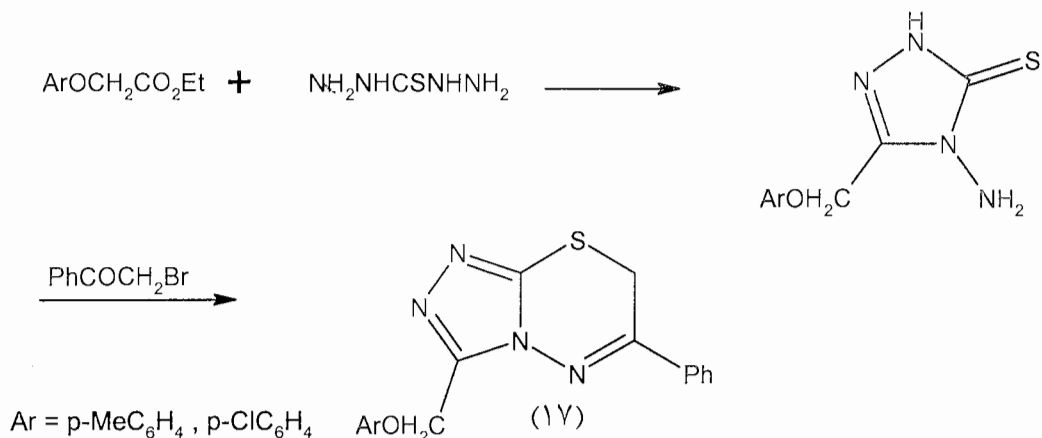
در سال ۱۹۹۱ تعداد دیگری از مشتقات تری آزولتیادی آزین (۱۶) از واکنش مشتقات اکسادی آزول (۱۵) با هیدرازین هیدرات سنتز شد که خاصیت ضد میکروبی دارند.<sup>۱۵</sup>



X = CH<sub>2</sub>COPh, CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-p, CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p

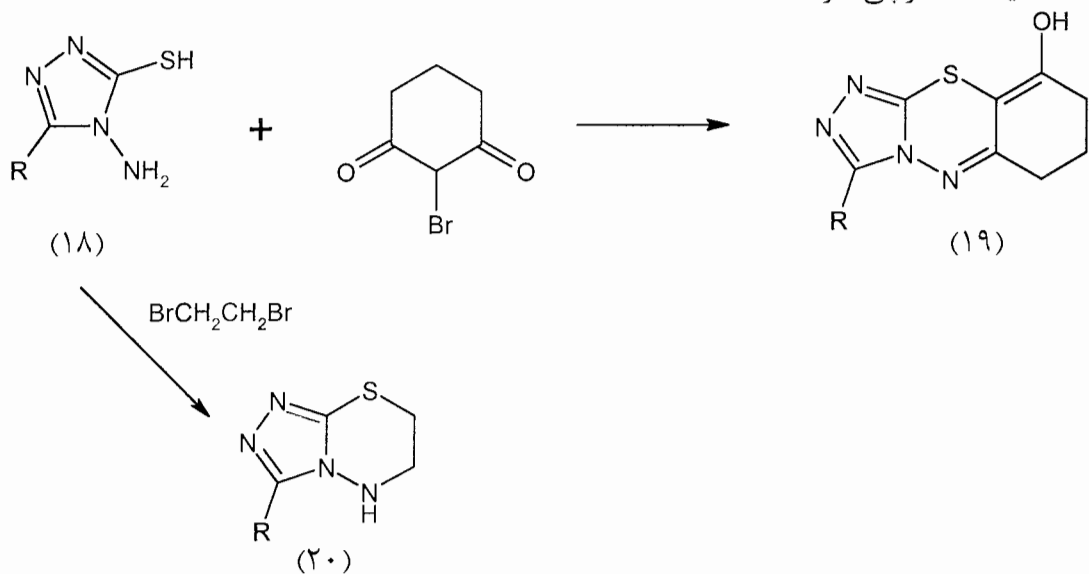
Y = Ph, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

در سال ۱۹۹۹ یک سری از ترکیبات تری آزولو تیا دی آزین (۱۷) با استفاده از تیوکربوهیدرازید به عنوان ماده اولیه سنتز گردید که از آن بعنوان داروی بی حس کننده استفاده می‌شود.<sup>۱۶</sup>

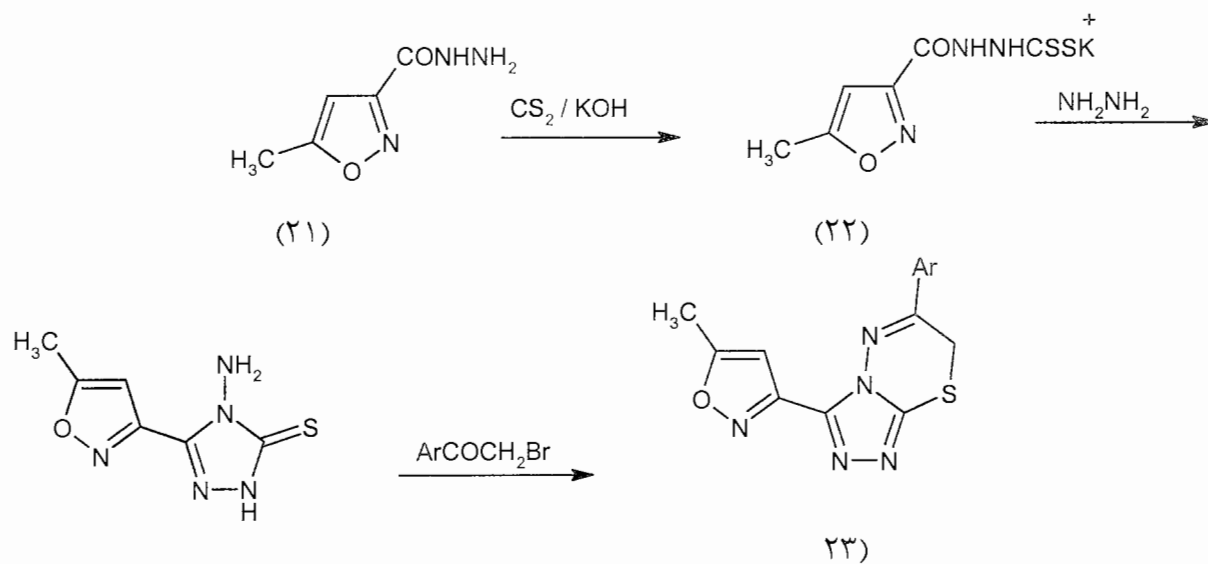


تعداد دیگری از مشتقات تری آزولوتیادی آزین (۱۹) و (۲۰) طبق نمای زیر به ترتیب از واکنش مشتقات ۴-آمینو-۳-مرکاپتو-۱-۲،۱-تری آزول (۱۸) با ۲-برموسیکلوهگزان-۳،۱-دی اون و ۲،۱-دی برمواتان تهیه شد

که خاصیت ضدقارچی دارند.<sup>۱۷</sup>



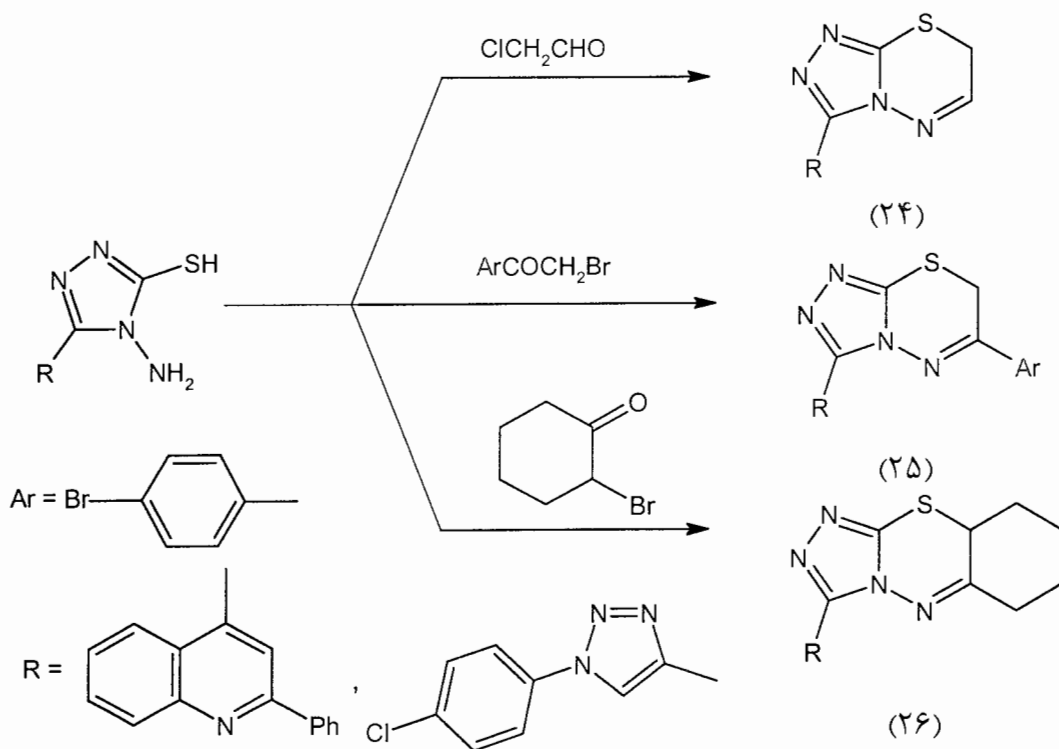
یک گروه چینی در سال ۲۰۰۰ با استفاده از ایزواکسازول (۲۱) به عنوان ماده اولیه طبق نمای زیر ترکیب ۴-آمینو-۵-مرکاپتو-۳-متیل ایزواکسازول (۵-۳-۴-۲،۱- ایل) -۳-تری آزول (۲۲) را سنتز کردند که در مرحله بعد با استفاده از واکنشگرهای مختلف، مشتقات گوناگونی از تری آزولو تیادی آزین (۲۳) را تهیه کردند.<sup>۱۸</sup>



Ar = ۴-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, Ph

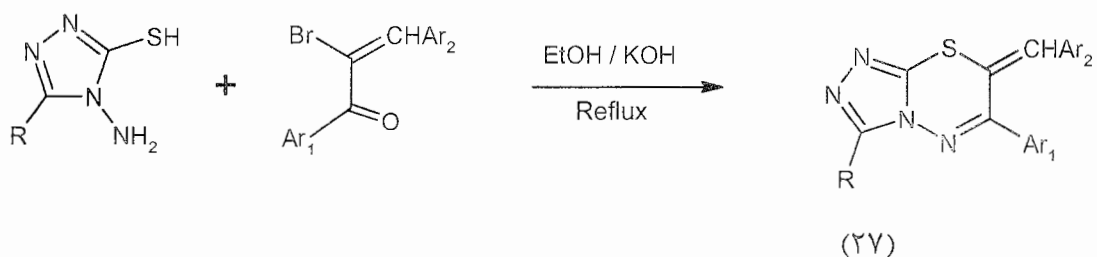
همین گروه در مطالعه‌ای دیگر مشتقات گوناگونی از ترکیبات تری آزولو تیادی آزین (۲۴، ۲۵، ۲۶) را طبق

واکنشهای زیر تهیه کردند.<sup>۱۹</sup>



در سال ۲۰۰۱ تعدادی از مشتقات ۷-آریلیدین - ۶ - (۲،۴-دی کلرو-۵-فلوئوروفنیل) - ۴،۲،۱-

تری آزولو [۱،۳،۴] [b-۳،۴] تیادی آزین (۲۷) سنتز شدند که خاصیت ضد سرطانی دارند.<sup>۲۰</sup>



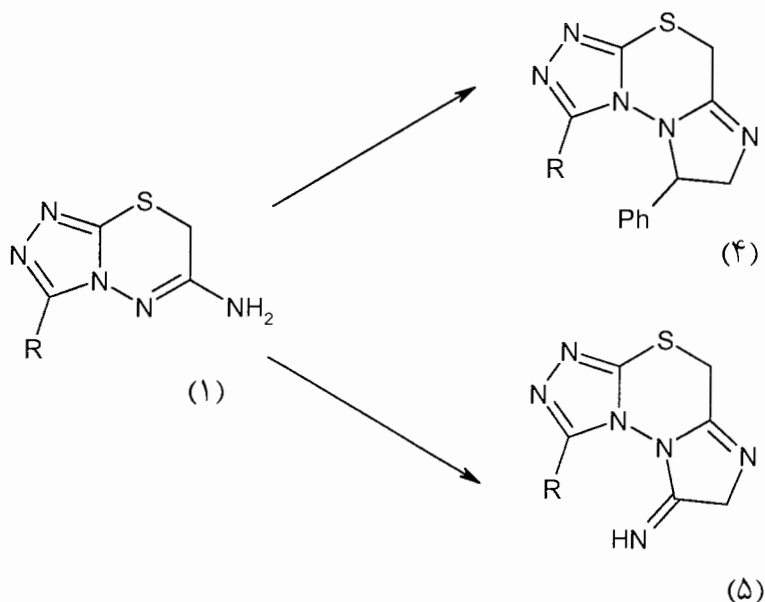
R = H , Me , Et , Ph

Ar<sub>1</sub> = ۲،۴-(Cl)<sub>۲</sub>-۵-FC<sub>6</sub>H<sub>۳</sub>

Ar<sub>2</sub> = ۴-ClC<sub>6</sub>H<sub>۴</sub> , ۳،۴-(MeO)<sub>۲</sub>C<sub>6</sub>H<sub>۳</sub>

### ۱-۳-ایمیدازوتری آزولوتیادی آزین

از آنجاکه ترکیبات دوحلقه ای تری آزولوتیادی آزین دارای خواص بیولوژیکی می باشد لذا احتمال اینکه ترکیبات سه حلقه ای ایمیدازوتری آزولوتیادی آزین نیز دارای این خواص باشد فراوان بوده لذا سنتز این ترکیبات با توجه به اینکه تاکنون صورت نگرفته از اهمیت خاصی برخوردار بوده و از این جهت تعدادی از ترکیبات ایمیدازوتری آزولوتیادی آزینهای (۴) و (۸) از واکنش ۴-آمینو-۵-مرکاپتو-۴،۲،۱-تری آزول (۱) با واکنشگرهای فناسیل برمید و کلرواستن سنتز گردیده در شمای زیر آورده شده است .



همانطور که در شکل (۱) مشاهده می شود هر واکنش دارای دو محصول متفاوت است که از دو مسیر متفاوت ایجاد می گردد . برای تعیین دقیق ساختار محصول اصلی با استفاده محاسبات مکانیک کوانتومی می بایست مقدار انرژی پایداری حالت‌های واسطه ( ۳و۲ ) را بدست آورده که در نهایت حالت واسطه با بیشترین مقدار انرژی پایداری مشخص و در انتها محصول اصلی منتج از آن نیز مشخص خواهد شد. به طور کلی یک واکنش شیمیائی می تواند از مسیرهای مختلفی گذشته که در طول این مسیر حالت‌های گذرا و واسطه های زیادی می تواند وجود داشته باشد ولی نکته مهم اینجاست که هر حالت واسطه ای نمی تواند منتج به محصول شود و درواقع از میان چند مسیر احتمالی واکنش، آن مسیری جهت دهنده اصلی واکنش است که در آن مسیر حالت‌های واسطه و گذرای با بیشترین مقدار انرژی پایداری ایجاد شود . لذا با در نظر گرفتن این مطلب استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی برای تعیین مقدار انرژی حالت‌های واسطه کمک موثری را در تعیین ساختار محصولات نهائی به ما خواهد کرد.

به همین منظور وبا توجه به شکل(۱) که مکانیسم و چگونگی سنتز ترکیبات سه حلقه ای ایمیدازوتری آزولوتیادی آزین را نشان می دهد، با استفاده از نرم افزارهای کوانتوم شیمی از جمله Hyperchem و Gaussian ۹۸ جهت محاسبه سطوح انرژی و تعیین ساختار اصلی واسطه ها روشهای مختلفی از جمله MP و HF , DFT را مورد مطالعه قرار می دهیم و بهترین و مناسبترین روش را برای بررسی ساختار واسطه ها و تعیین مقدار انرژی آنها استفاده نموده که در انتها با مقایسه مقادیر انرژی پایداری واسطه ها ، ترکیب واسطه ای که بیشترین مقدار انرژی پایداری را داشته باشد مشخص شده و به دنبال آن محصول اصلی واکنش که منتج از این واسطه است تعیین می گردد .

## فصل دوم

### ۲- تئوری های محاسباتی در مکانیک کوانتومی

#### ۲-۱- طبقه بندی روش های کوانتومی

اصولاً محاسبات کوانتومی به دو روش نیمه تجربی (Semi empirical) و ab initio انجام می پذیرد

#### ۲-۱-۱) روش های نیمه تجربی

در روش های نیمه تجربی برای حل معادله شرودینگر از یک هامیلتونی تقریبی که با استفاده از داده های تجربی بدست آمده است، استفاده می شود و ضمناً در این محاسبات از داده های تجربی یا از پارامترهایی که می توانند برای هماهنگی با داده های تجربی تنظیم شوند کمک می گیرند.

روش های نیمه تجربی معمولاً چندمرتبه سریعتر از روش های ab initio می باشند و نتایج آنها برای بعضی گروه از ترکیبات خوب و یا حتی بهتر از روش های ab initio است.

ساده ترین روش نیمه تجربی روش اربیتال مولکولی هوکل می باشد که برای هیدروکربنهای مزدوج به کار می رود. در این روش از هامیلتونی تک الکترونی و با فرض اینکه انتگرال های پیوندی قابل تعدیل می باشند، استفاده شده است.

لازم به تذکر است که نظریه های اربیتال مولکولی نیمه تجربی خود به دو دسته تقسیم می شوند، یک دسته آنهایی که از یک هامیلتونی متشکل از مجموع جملات تک الکترونی استفاده می کنند و دسته دیگر آنهایی که یک هامیلتونی شامل جملات تک الکترونی توأم با جملات دافعه دو الکترونی را به کار می گیرند.

به طور کلی روش های نیمه تجربی عبارتند از:

۱- روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد (FEMO)<sup>(۱)</sup>

۱) Free Electron Molecular Orbital

- ۲- روش اوربیتال مولکولی هوکل (HMO)<sup>(۲)</sup>
- ۳- روش پاریز- پار- پاپل ( PPPMO )<sup>(۳)</sup>
- " که این سه روش مختص سیستم الکترونی  $\pi$  می باشد "
- ۴- روش هوکل بسط یافته (EHMO)<sup>(۴)</sup>
- ۵- روش چشم پوشی کامل از همپوشانی دیفرانسیلی (CNDO)<sup>(۵)</sup>
- ۶- روش چشم پوشی متوسط از همپوشانی دیفرانسیلی (INDO)<sup>(۶)</sup>
- ۷- روش چشم پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی دواتمی (NDDO)<sup>(۷)</sup>
- ۸- روش ابقاء جزئی همپوشانی دیفرانسیلی دواتمی (PRDDO)<sup>(۸)</sup>
- ۹- روش چشم پوشی متوسط از همپوشانی دیفرانسیلی اصلاح شده (MINDO)<sup>(۹)</sup>
- ۱۰- روش چشم پوشی از همپوشانی دیفرانسیلی دواتمی اصلاح شده (MNDO)<sup>(۱۰)</sup>
- ۱۱- روش MNDO تصحیح شده (AM۱)<sup>(۱۱)</sup>
- ۱۲- روش AM۱ تصحیح شده (MNDO-PM۳)<sup>(۱۲)</sup>
- ۱۳- INDO عمود شده متقارن (SINDO)<sup>(۱۳)</sup>
- ۱۴- روش اندرکنش اختلالی با استفاده از اوربیتال های متمرکز ( PCILO )

## ۲-۱-۲) روش های Ab initio

در روشهای ab initio بدون هیچگونه اطلاعاتی معادله شرودینگر حل می شود (فقط از مولکول استفاده می شود) در اینجا هیچگونه تقریبی اعمال نمی شود. نتیجه کلی محاسبات، حل صریح معادله شرودینگر است.

- 
- ۲) Hockel Molecular Orbital  
 ۳) Pariser – Parr – Popel Molecular Orbital  
 ۴) Expantion of Huckel Molecular Orbital  
 ۵) Compelet Neglect of Differential Overlap  
 ۶) Intermediate Neglect of Differential Overlap  
 ۷) Neglect of Diatomic Differential Overlap  
 ۸) Partial Retention of Diatomic Differential Overlap  
 ۹) Modified Intermediated Neglect of Differential Overlap  
 ۱۰) Modified Neglect of Differential Overlap  
 ۱۱) Modified MNDO  
 ۱۲) Modified AM<sup>۱</sup>  
 ۱۳) Straighted Symetric INDO



$$[-\hbar^2 / 2m_e \sum V_i^2 + \sum e^2/r_{ij} - \sum Z_{i\alpha}e^2 / r_{i\alpha}] \Psi = E \Psi$$

## ۱-۲-۱-۲ روش هارتری فاک<sup>(۱۴)</sup>

یکی از پیشرفت های خیلی مهم در شیمی کوانتومی، محاسبه دقیق میدان خودسازگار در مورد بسیاری از مولکول های دواتمی و چنداتمی بوده است. به طور کلی اصول محاسبات SCF<sup>(۱۵)</sup> مولکولی اساساً نظیر محاسبات SCF اتمی است. توابع موج هارتری فاک مولکولی، بصورت حاصل ضربی از اسپین- اربیتال های نامتقارن شده ای (دترمینان های اسلیتری) نوشته می شود که در آن هراسپین- اربیتال خود نیز بصورت حاصل ضرب یک اربیتال فضایی  $\phi_i$  و یک تابع اسپین ( $\alpha$  یا  $\beta$ ) است. با جایگزینی یک دترمینان تکلی تابع موج در داخل معادله شرودینگر و انجام یک سری عملیات جبری معادلات هارتری فاک بدست می آیند. نتیجه معادلات هارتری فاک به عنوان یک معادله شرودینگر تغییر یافته در نظر گرفته می شود که هامیلتونی کامل بوسیله یک اپراتور تقریبی فاک، جایگزین شده است.

$$F \Psi = E \Psi$$

اختلاف میان اپراتور فاک و هامیلتونی کامل اینست که اپراتور کولمبی بوسیله یک اپراتور دیگر که برهمکنش میان هر الکترون با میدان متوسط حاصل از الکترونها را توصیف می کند، جایگزین شده است. از آنجایی که الکترونها تنها با این میدان متوسط برهمکنش می کنند معادلات هارتری فاک را می توان بصورت یک سری معادلات مستقل برای هر اربیتال الکترونی در نظر گرفت که اپراتور فاک تابعی از یک سری توابع موج تک الکترونی است و به این دلیل روش هارتری فاک به عنوان روش میدان خودسازگار (SCF) شناخته شده است. اربیتال های مولکولی هارتری فاک مربوط به زیرپوسته های بسته در رابطه زیر قرار می گیرند:

$$F_{(i)} \Phi_{i(1)} = \epsilon_i \Phi_{i(1)}$$

$\epsilon_i$  انرژی اربیتال است و  $F$ ، عملگر هارتری فاک (بر حسب واحدهای اتمی) است و بصورت زیر می باشد:

$$F_{(i)} = -1/2 V^2 - \sum Z_{\alpha} / r_{i\alpha} + \sum [ J_{i(1)} - K_{j(1)} ]$$

که در آن عملگر مبادله ای  $K_j$  و عملگر کولمبی  $J_j$  بصورت زیر تعریف می شوند :

<sup>۱۴</sup>) Hartree Fock Method

<sup>۱۵</sup>) Self Consistent Field

$$J_{j(i)} \Phi_{j(i)} = \Phi_{j(i)} \int |\Phi_{j(i)}|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2$$

$$K_{j(i)} \Phi_{j(i)} = \Phi_{j(i)} \int \Phi_{j(i)} \Phi_{j(i)} / r_{12} dv_2$$

اولین جمله در سمت راست معادله (۲-۴) عملگر انرژی جنبشی یک الکترون و جمله دوم عملگرهای انرژی پتانسیل مربوط به جاذبه های بین الکترون و هسته ها را نشان می دهد هامیلتونی مغزی، برهمکنش های همه الکترونها را حذف می کند.

## ۲-۱-۲ روش هارتری فاک محدود شده (RHF)<sup>(۱۶)</sup> و غیر محدود شده (UHF)<sup>(۱۷)</sup>

تابع موج کل هر مولکول باید تابع ویژه اپراتور اسپینی کل،  $S^2$ ، باشد. بدین منظور باید برای تابع موج محدودیت اسپینی در نظر گرفته شود زیرا در کلیه محاسبات توابع موج هارتری فاک به الکترونها می که در یک AO<sup>(۱۸)</sup> یا MO<sup>(۱۹)</sup> زوج شده اند، دقیقاً تابع اربیتال فضایی یکسان نسبت داده می شود، این کار منجر به تشکیل تابع موج هارتری فاک محدود شده (RHF) می شود.

در مورد اتم ها یا مولکول هایی با زیر پوسته های نسبتاً پر، دیده می شود که اگر الکترونها جفت شده مجاز به داشتن توابع اربیتال فضایی مختلفی باشند، می توان انرژی ورودی پایینتری را بدست آورد این امر منجر به تشکیل تابع موج هارتری فاک نامحدود (UHF) می شود.

## ۲-۱-۳ گرادیان و مشتقات مرتبه دوم هارتری فاک

علاوه بر انرژی هارتری فاک مشتقات اول و دوم این انرژی با در نظر گرفتن فواصل بین هسته ای برای بهینه سازی ساختار هندسی و محاسبه فرکانس های ارتعاشی مفید هستند، این مشتقات را می توان با استفاده از تفاوت های ناچیز میان انرژی های هارتری فاک بدست آورد.

$$\partial E_{HF} / \partial R |_R \approx E_{HF}[R'] - E_{HF}[R' + \Delta R] / \Delta R$$

اما روش دقیقتر و صحیح تر این است که این مشتقات را به طور مستقیم از دیفرانسیل گیری عبارت مربوط به انرژی هارتری فاک بدست آورد که به آنها گرادیان ها و مشتقات مرتبه دوم تحلیلی گویند.

$$\partial E_{HF} / \partial R = \sum_{\mu=1} \sum_{\nu=1} \rho_{\mu\nu} \partial H_{\mu\nu} / \partial R + \sum_{\mu=1} \sum_{\nu=1} \sum_{\lambda=1} \sum_{\sigma=1} \rho_{\mu\nu} \rho_{\lambda\sigma}$$

۱۶) Restricted Hartree Fock

۱۷) Unrestricted Hartree Fock

۱۸) Atomic Orbital

۱۹) Molecular Orbital

$$\partial (\mu\nu|\lambda\sigma) / \partial R + \sum_{\mu=1} \sum_{\nu=1} W_{\mu\nu} \partial S_{\mu\nu} / \partial R + \partial E^{NR} / \partial R$$

به طور مشابه ولی بامعادلات پیچیده‌تری می‌توان مشتقات دوم انرژی هارتری فاک را بدست آورد.

## ۲-۱-۲) توابع پایه

محاسبات در بیشتر روش های کوانتومی، با انتخاب نوع تابع پایه آغاز می‌گردد. استفاده از یک تابع پایه مناسب شرط ضروری برای موفقیت در محاسبات می‌باشد. در مورد مولکول های دو اتمی معمولاً توابع پایه بصورت اربیتال های اتمی انتخاب می شوند که بعضی از آنها روی یک اتم و بقیه روی اتم دیگر متمرکز شده‌اند. در حالی که هر AO به شکل یک ترکیب خطی از یک یا چند اربیتال نوع اسلیتری بیان می شود، در مورد مولکول های غیرخطی از شکل واقعی STO<sup>(۲۰)</sup> ها استفاده می‌شود در اینجا با اربیتال مولکولی-LC STO<sup>(۲۱)</sup> سروکار داریم. در مورد مولکول های چند اتمی روش LC-STO شامل یک و یا چند STO ی متمرکز روی هر یک از اتم هاست.

در کار محاسبه انتگرال مورد نیاز، ناشی از حضور بیشتر از دو اتم، مشکلاتی به بار می آید. در مورد مولکول های سه اتمی علاوه بر انتگرال های یک مرکزی و دو مرکزی باید درگیر انتگرال های سه مرکزی نیز باشیم. در مورد یک مولکول چهار اتمی یا بیشتر علاوه بر انتگرال های فوق الذکر، انتگرال های چهار مرکزی نیز در کارند.

محاسبه کامپیوتری انتگرال های سه یا چهار مرکزی بر روی توابع STO، کار بسیار وقتگیری است. این امر، ما را به دو انتخاب دیگر از توابع پایه رهنمون می سازد که عبارتند از روش بسط یک مرکزی و روش اربیتال گوسی<sup>(۲۲)</sup>.

روش بسط یک مرکزی (OEC)<sup>(۲۳)</sup>، هر MO را بصورت یک ترکیب خطی از توابع (معمولاً STO) انتخاب می‌کند که همه آنها در نقطه واحدی از فضا متمرکزند. به عنوان مثال در یک محاسبه اربیتال مولکولی یک مرکزی در مورد متان، هر MO بصورت یک ترکیب خطی از توابع همگن، متمرکز بر روی اتم کربن در نظر گرفته می‌شود. برای ساده سازی محاسبه انتگرال مولکولی، در سال ۱۹۵۰ بویس کاربرد اربیتال های نوع

۲۰) Slater Type Orbital

۲۱) Linear Combination of STO

۲۲) Gaussian Orbital Method

۲۳) One – Center Expansion Method

گوسی (GTO'S)<sup>(۲۴)</sup> را به جای روش STO ها برای اربیتال های اتمی در یک تابع موج LCAO پیشنهاد کرد. یک تابع گوسی متمرکز بر روی یک اتم خاص به شکل زیر است :

$$N r^l e^{-\xi r_a} Y_l(\theta, \varphi)$$

در تضاد با توابع اسلیتری و توابع هیدروژن مانند، که عامل نمایی آنها بصورت  $\exp(-\xi r_a)$  است. لازم به تذکر است که در محاسبات مولکولی همانند مورد اربیتال های اسلیتری، شکل واقعی هماهنگ کروی مورد استفاده قرار می گیرد. یک تابع گوسی دارای قله تیز مطلوب در روی هسته نیست و لذا برای مقادیر کوچک  $r_a$  نمایش آن از AO ، نمایشی ضعیف است. از این رو برای حصول نمایش دقیقی از یک AO، باید از یک ترکیب خطی متشکل از چندین گوسین استفاده شود. بنابراین، یک محاسبه اربیتال مولکولی LC-GTOSCF در قیاس با محاسبه اربیتال مولکولی LC-STO SCF درگیر ارزیابی تعداد بیشتری از انتگرال هاست، با این وصف تعیین مقدار انتگرال گوسی نسبت به انتگرال اسلیتری، زمان محاسبه کمتری می طلبد.

## ۲-۱-۲-۵) سری های پایه

یک سری پایه کمینه از یک STO ، برای هر پوسته داخلی و پوسته ظرفیتی اربیتال اتمی هراتم تشکیل می یابد. به عنوان مثال در مورد  $C_2H_2$  یک سری اساسی کمینه، متشکل از اربیتالهای اتمی  $1s$  ،  $2s$  ،  $2p_x$  ،  $2p_y$  و  $2p_z$  روی هراتم کربن و یک STO ی  $1s$  روی هراتم هیدروژن است. این سریها شامل دوسری STO از نوع  $s$  و یک سری STO از نوع  $p$  روی هر کربن و یک سری STO از نوع  $s$  روی هر اتم هیدروژن است. یک چنین سری بصورت  $(1s/1p/1s)$  نمایش داده می شود.

یک سری پایه زتایی- دوتایی<sup>(۲۵)</sup> از جایگزینی هریک از STO های مربوط به یک سری پایه کمینه، با دو نوع STO که از لحاظ نمای اربیتالی،  $\xi$  ، بایکدیگرتفاوت دارند بدست می آید. با تشکیل مولکول، AO ها قطبیده می شوند. برای آن که این قطبش به وجود آید باید آن STO هایی از توابع اساسی وارد شوند که اعداد کوانتومی  $l$  آنها بزرگتر از ماکزیمم مقدار  $l$  در اتم آزاد متناظرش باشد.

۲۴) Gaussian Type Orbitals

۲۵) Double Zeta Method

به عنوان مثال در مورد یک هیدروکربن، باید به سری اساسی زتایی-دوتایی، توابع قطبی زیر اضافه شوند: توابع  $2p_x$ ،  $2p_y$  و  $2p_z$ ، روی هراتم هیدروژن و یک سری متشکل از پنج تابع  $3d$  روی هر اتم کربن، که این کار منجر به یک سری اساسی زتایی-دوتایی ( $4s\ 2p\ 1d/1s\ 1p$ ) به اضافه یک سری اساسی خطی می شود. یک کار رایج در محاسبات اربیتال مولکولی استفاده از یک تابع گوسی منقبض<sup>(۲۶)</sup>، بجای هریک از STO ها است. شکل یک تابع گوسی منقبض بصورت  $\sum_i a_i f_i$  است که در آن توابع  $f_i$  از نوع گوسی اند (به نام گوسی ابتدایی) و ضرایب  $a_i$  طوری انتخاب می شوند که به خوبی با STO انطباق یابند و از این روست که در محاسبه مولکولی ثابت نگه داشته می شوند و بصورت STO-NG نمایش داده می شوند. درهرسری پایه STO-NG، یک سری اساسی کمینه، عبارت از یک STO درهر AO، به کار گرفته می شود که هر STO بصورت یک ترکیب خطی از N تابع گوسی تقریب می شود که در آن ضرایب موجود در ترکیب خطی و نماهای اربیتال گوسی طوری انتخاب می شود که بهترین انطباق را با STO ها داشته باشند.

در اغلب موارد  $N = 3$  انتخاب می شود چون هر STO توسط یک ترکیب خطی از سه تابع گوسی ابتدایی جایگزین می شود. لذا سری پایه STO-3G مربوط به یک هیدروکربن به نام و نشان ( $1s\ 2p / 6s$ ) به نوع [  $1s\ 1p / 2s$  ] انقباض می یابد که پرانتزها نشانگر نوع آزاد (ابتدایی) و گروه ها مبین نوع منقبض توابعند. درهرسری پایه 3-4 هر اربیتال اتمی پوسته داخلی (1s) بصورت یک ترکیب خطی از چهار تابع گوسی با ضرایب ثابت منظور می شود. در مورد هر اربیتال اتمی پوسته ظرفیتی ( $2s$  یا  $2p$ )، روش زتایی-دوتایی به کار می رود که از دو تابع مورد استفاده در این روش، اولی یک تابع  $2s$  (یا  $2p$ ) بصورت یک ترکیب خطی ثابت متشکل از سه تابع گوسی ودومی، یک تابع دیگر  $2s$  (یا  $2p$ ) متشکل از یک تابع گوسی می باشد که نمای اربیتال آن بانماهای موجود در ترکیب خطی شامل سه تابع گوسی متفاوت است. سری های پایه خانواده پاپل شامل سریهای پایه کمینه STO-NG و تعداد زیادی از سری های پایه ظرفیتی- شکافته<sup>(۲۷)</sup> است. در سری پایه ظرفیتی- شکافته برای هر اربیتال اتمی پوسته داخلی از یک تابع پایه نوع اسلیتری و برای هر اربیتال اتمی پوسته ظرفیت از دو یا تعداد بیشتری تابع پایه استفاده می شود که این توابع پایه اسلیتری بصورت توابع گوسی منقبض می باشند.

۲۶) Contracted Gaussian Function

۲۷) Split - Valence

علائم استاندارد پاپل بصورت  $L-M_1M_2M_3G$  می باشد که  $L$  تعداد توابع اولیه ای است که برای اربیتال های پوسته داخلی در نظر گرفته می شود. تعداد  $M_i$  ها نشان دهنده تعداد توابع پایه جداگانه ای است که برای توصیف پوسته ظرفیتی بکار میروند و عدد  $M_i$  نشان دهنده تعداد توابع اولیه در آن تابع پایه خاص است. برای مثال در سری پایه  $1G$  (۳۱-۶) برای اکسیژن، اربیتال اتمی پوسته داخلی (۱s) بوسیله یک تابع پایه که شامل شش تابع گوسین اولیه است، توصیف می شود و برای توصیف اربیتال های اتمی پوسته ظرفیتی، (۲s یا  $2p$ )، از سه تابع پایه استفاده می شود که اولی شامل سه تابع گوسین اولیه و دوتای بعدی هر کدام شامل یک تابع گوسین اولیه هستند.

برای در نظر گرفتن توابع قطبیده<sup>(۲۸)</sup> از نوع  $d$  روی اتم های غیر از هیدروژن از علامت "\*" استفاده می کنیم و افزودن توابع قطبیده از نوع  $p$  را روی اتم های هیدروژن با علامت "\*\*" روی  $G$ ، نشان می دهیم. بطور مشابه افزودن توابع پخش شده<sup>(۲۹)</sup> را با علامت "+" و "++" قبل از  $G$  نشان می دهیم که اولین "+" نشان دهنده افزودن تابع پخش شده روی اتم های غیر از هیدروژن و "++" نشان دهنده افزودن تابع مذکور روی اتم های هیدروژن و همچنین اتم های غیر هیدروژنی می باشد.

وقتی انرژی مولکول هایی را که بطور ضعیفی برهمکنش دارند، محاسبه می کنیم بدلیل اینکه توابع پایه، روی مولکول های مجاور هم، تأثیر می گذارند خطاهایی در محاسبه این انرژی ها بوجود می آید که این خطاها BSSE<sup>(۳۰)</sup> نامیده می شوند. مقدار BSSE را می توان با استفاده از تصحیح نیروی متعادل تخمین زد که همان کاهش انرژی یک مولکول تک، در حضور توابع پایه مجازی که روی اتم های دیگر قرار دارد.

## ۲-۱-۲-۱ همبستگی الکترونی<sup>(۳۱)</sup>

مطابق با تقریب هارتری فاک الکترون ها با یکدیگر از طریق دانسیته الکترونی متوسط برهمکنش دارند. در واقع یک دافعه ذاتی بین الکترون ها وجود دارد تغییر انرژی بدلیل این برهمکنش های ذاتی بین الکترون ها انرژی همبستگی<sup>(۳۲)</sup> نامیده می شود.

$$E_{\text{exact}} = E_{\text{Hartree-Fock}} + E_{\text{correlation}}$$

۲۸) Polarization Functions

۲۹) Diffuse Functions

۳۰) Basis Set Superposition Errors

۳۱) Electron Correlation

۳۲) Correlation Energy

چندین روش برای محاسبه انرژی همبستگی بسط داده شده است که عمومی ترین آنها شامل تئوریهای اختلال<sup>(۳۳)</sup>، برهمکنش پیکربندی<sup>(۳۴)</sup>، کلاستر جفت شده<sup>(۳۵)</sup>، MCSCF<sup>(۳۶)</sup> (که شامل CASSCF<sup>(۳۷)</sup> و GVB<sup>(۳۸)</sup> می باشد) و تئوری تابع چگال (DFT)<sup>(۳۹)</sup> می باشند که بطور اختصار هر یک شرح می دهیم.

## ۲-۱-۲-۷ تئوری اختلال

در تئوری اختلال هامیلتونی کامل به دو قسمت تقسیم می شود، هامیلتونی مرتبه صفر،  $H$ ، و عامل اختلال. سیستم با هامیلتونی  $H$  راسیستم مختل نشده می نامیم و سیستم با هامیلتونی  $H_{\text{exact}}$ ، سیستم مختل شده نامیده می شود. تفاوت بین دو هامیلتونی "اختلال" بوده و برابر  $V$  است که بصورت زیر نشان داده می شود:

$$H_{\text{exact}} = H. + \lambda V$$

$\lambda$  پارامتری است که با صفر شدن مقدار آن، به یک سیستم مختل نشده دست می یابیم و با افزایش  $\lambda$  به طرف عدد یک، مقدار اختلال نیز بیشتر شده و در  $\lambda = 1$  اختلال کامل می شود.

کاری که ما باید انجام دهیم عبارت از یافتن رابطه بین مقادیر ویژه و توابع ویژه مجهول سیستم مختل شده با مقادیر ویژه و توابع ویژه سیستم مختل نشده است. برای کمک به انجام آن فرض می کنیم که اختلال طی چند پله کوچک اعمال می شود بطوری که فرایند تغییر از حالت مختل نشده به حالت مختل را می توان یک فرایند پیوسته تلقی کرد.

حل معادله فوق با استفاده از هامیلتونی دقیق منجر به یک سری معادلات برای انرژی و تابع موج می شود که عبارتند از:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | V | \Psi^{(2)} \rangle$$

$$H. |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle$$

$$H. |\Psi^{(1)}\rangle + V |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\Psi^{(0)}\rangle$$

$$H. |\Psi^{(2)}\rangle + V |\Psi^{(1)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(2)}\rangle + E^{(1)} |\Psi^{(1)}\rangle$$

۳۳) Perturbation Theories

۳۴) Configuration Interaction

۳۵) Coupled Cluster

۳۶) Multiconfiguration SCF

۳۷) Complete – Active – Space SCF

۳۸) Generalized Valance Bond

۳۹) Density Function Theory

که  $E^{(0)}$ ،  $E^{(1)}$ ،  $E^{(2)}$  و  $E^{(3)}$  به ترتیب انرژی هارتری فاک، تصحیحات مرتبه اول، مرتبه دوم و مرتبه سوم انرژی می باشند.

اگر H اپراتور فاک باشد به این روش نظریه اختلال مولر- پلست (MPPT) <sup>(۴۰)</sup> گوئیم و اولین تصحیح انرژی هارتری فاک یک تصحیح از مرتبه دوم انرژی می باشد. مرتبه های مختلف MPPT برای محاسبه انرژی همبستگی مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از مرتبه های پیاپی MPPT بخش بزرگتری از انرژی همبستگی را شامل می شود ولی ارزش محاسباتی بالاتری را می طلبد.

لازم به یادآوری است که MPPT می تواند براساس توابع موجی UHF (UMP<sub>۲</sub>، UMP<sub>۴</sub>، ...) یا توابع موجی RHF (RMP<sub>۲</sub>، RMP<sub>۴</sub>، ...) باقشربسته نیز مورد استفاده قرار گیرد.

## ۸-۲-۱-۲ روش برهمکنش پیکربندی (CI) <sup>(۴۱)</sup>

در روش CI تابع موج مورد استفاده شامل جملاتی است که برانگیختگی ها از اربیتال های هارتری فاک اشغال شده به اشغال نشده را در نظر می گیرد.

$$\Psi^{(0)} = 1/\sqrt{N} \det | \Psi_1(x_1) \Psi_2(x_2) \dots \Psi_N(x_N) | \rightarrow \Psi^{N+2} = 1/\sqrt{N} \det | \Psi_1(x_1) \Psi_{N+2}(x_2) \dots \Psi_N(x_N) |$$

تابع موج Full CI جملاتی را دارا است که همه برانگیختگی های الکترونی ممکن از اربیتال های اشغال شده به اربیتال های مجازی از نوع هارتری فاک را در نظر می گیرد و در نتیجه بصورت ترکیبی رشد می یابد.

$$\Psi_{Full CI} = \Psi_0 + \sum C_i \Psi_i + \sum C_{ij} \Psi_{ij} + \sum C_{ijk} \Psi_{ijk}$$

روش Full CI حل واقعی معادله الکترونی شرودینگر را با استفاده از یک سری پایه اختیاری فراهم می آورد

البته این امر برای مولکول های کوچک و با استفاده از یک سری پایه متوسط امکانپذیر است. برای مولکول های بزرگتر سری های پایه بزرگتر بسط تابع موج CI فقط شامل برانگیختگی تعداد معینی از الکترونها است. عمومی ترین بسط CI که مورد استفاده قرار می گیرد CI یکتایی-دوتایی (CISD) <sup>(۴۲)</sup> می باشد.

$$\Psi_{(CISD)} = \Psi_0 + \sum C_i \Psi_i + \sum C_{ij} \Psi_{ij}$$

۴۰) Moller Pleset Perturbation Theory

۴۱) Configuration Interaction Method

۴۲) CI Singles and Doubles



#### ۲-۱-۲-۹) سازگاری اندازه<sup>(۴۳)</sup>

انرژی محاسبه شده بوسیله یک روش شیمی کوانتومی باید متناسب با اندازه سیستم مورد بررسی تصحیح شود به عنوان مثال انرژی صد اتم هلیم که درفاصله زیادی از هم قرار دارند و کاملاً مجزا هستند صدبرابر انرژی یک اتم هلیم تک می باشد. ولی در یک سیستم واقعی ذرات تشکیل دهنده سیستم بر روی هم اثر می گذارند پس باید انرژی بدست آمده تصحیح شود که به این خاصیت "سازگاری اندازه" گویند.

روش های HF ، MPPT ، Full CI ، این ویژگی را دارند، درحالیکه روش CI که تابع موج آن منقبض شده باشد فاقد این ویژگی می باشد. برای روش CISD انرژی همبستگی به ازای هر مونومردریک سیستم که شامل N مونومر است با ریشه دوم N افزایش می یابد.

$$E_{\text{corr}} = \sqrt{N} \cdot E_{\text{corr}}$$

گرچه برای تصحیح این خطا عباراتی توسعه داده شده اند ولی بدلیل اینکه روش CI فاقد خاصیت "سازگاری اندازه" است استفاده از آن در مورد روش هایی که بطور نزدیکی در رابطه با خاصیت مذکور هستند، به سرعت کاهش می یابد.

#### ۲-۱-۲-۱۰) روش کلاستر جفت شده (CC)<sup>(۴۴)</sup>

شبهه روش CI ، بسط تابع موج مورد استفاده در روش CC شامل عباراتی است که برانگیختگی ها از اربیتال های اشغال شده به اربیتال های مجازی از نوع هارتری فاک را نشان می دهند. تابع موج روش CC با یک رابطه نمایی بصورت زیر نشان داده می شود :

$$\Psi_{\text{cc}} = \exp(T) \Psi_0 = (1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots) \Psi_0$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

که  $T_i$  اپراتوری است که برانگیختگی های  $i$  امین الکترون را نشان می دهد. همانند روش CI تابع موج CC فقط شامل برانگیختگی های مجاز با حداکثر احتمال می باشد یعنی از یک تابع موج منقبض استفاده می کند.

تابع موج روش CC دوتایی (CCD)<sup>(۴۵)</sup> بصورت زیر است :

$$\Psi_{\text{ccd}} = \exp(T) \Psi_0 = (1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots) \Psi_0$$

$$= \Psi_0 + \sum_{ij} t_{ij} \Psi_{ijk} + \sum_{ijkl} t_{ij} t_{kl} \Psi_{ijkl}$$

۴۳) Size Consistency

۴۴) Coupled Cluster Method

۴۵) CC Doubles

تابع موج CID فقط شامل دو عبارت اول است و عبارات اضافی دیگر در تابع موج ناشی از اثر "سازگاری اندازه" در انرژی می باشند.

## ۲-۱-۲-۱۱) روش میدان خودسازگار چندپیکربندی (MCSCF) (۴۶)

تابع موج روش MCSCF شبیه روش CI یا CC است با این تفاوت که در اینجا منحصراً اربیتال های تک الکترونی را بهینه می کنیم. روش های MCSCF بویژه در مورد سیستم هایی که برای توصیف کامل تابع موج آنها به یک یا تعداد بیشتری ساختمان های الکترونی مجزا نیاز است، اهمیت دارند. برای مثال بررسی رفتار دقیق در فرایند شکستن پیوند بصورت هم جور (همولیتیک) با تابع موج زیر نشان داده می شود :

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{A-B} + \Psi_A + \Psi_B$$

بهر حال پیچیدگی محاسباتی MCSCF بطور عمده ای اندازه دترمینانهایی را که در عبارت تابع موج قرار می گیرند، محدود می کند که دلیل آن اینست که توابع موج مورد استفاده بطور منطقی و با توجه به فرایندهای شیمیایی انتخاب می شوند.

یک شکل عمومی از MCSCF ، CASSCF می باشد که تابع موج آن شامل همه برانگیختگی های الکترونی ممکن در یک فضای فعال<sup>(۴۷)</sup> از اربیتال های مجازی<sup>(۴۸)</sup> و اربیتال های اشغال شده می باشد.

## ۲-۱-۲-۱۲) روش DFT

در طی پنج سال گذشته، تئوری DFT به عنوان یک روش محاسباتی مناسب برای محاسبه همبستگی الکترونی پدیدار شده است. در آغاز DFT برای استفاده در فیزیک حالت جامد بسط داده شده بود. انرژی همبستگی الکترون (و در بعضی موارد انرژی تبادل) را به عنوان تابعی از چگالی الکترون محاسبه می کرد.

$$E_{\text{exchange-correlation}} = \int dr F_{\text{exchange-correlation}}[\rho(r)]$$

برای کاربردهای شیمی کوانتومی توابع پیچیده تری که به چگالی و همچنین تغییرات چگالی الکترون وابسته هستند، گسترش داده شده اند که این توابع به عنوان توابع غیرمتمرکز<sup>(۴۹)</sup> یا تصحیح گرادیان<sup>(۵۰)</sup>

۴۶) Multiconfiguration SCF Method

۴۷) Active - Space

۴۸) Virtual Orbitals

۴۹) Non - Local Functions

۵۰) Gradient - Corrected

شناخته می شوند. گرچه روش DFT تنها کمی ارزشمندتر از روش HF می باشد ولی در بعضی مطالعات شیمی کوانتومی مشاهده شده است که نتایج DFT غیرمتمرکز در مورد بعضی خواص شیمیایی مانند ساختمان، انرژی واکنش و فرکانسهای ارتعاشی به خوبی MP<sub>2</sub> یا حتی CCSD(T) می باشد. علاوه بر این DFT بعضی ناتوانیهای HF را تصحیح می کند. بهر حال روش DFT نسبتاً جدیدی است که در بعضی موارد کاستیهای هم در آن به چشم می خورد که بعضی از آنها عبارتند از:

- ۱- انجام تصحیحات بصورت قانونمند انجام نمی گیرد.
- ۲- در مورد حالات گذار ضعیف عمل می کند.
- ۳- در این روش حالات برانگیخته اساساً قابل بررسی نیستند.

## ۲-۱-۲ (۱۳-۲-۱-۲) تئوری گوسین<sup>(۵۱)</sup>

کرتیس<sup>(۵۲)</sup>، پاپل و دیگران یک سری روش های تصحیح شده را توسعه داده اند که انرژی های اتمی شدن، الکترون خواهی و دیگر خواص را با دقت بالایی پیش بینی می کنند. این روش ها شامل  $G_1$ ،  $G_2$  و چند تغییر و تبدیل در  $G_2$  است.

### الف) روش $G_1$

روش  $G_1$  یک روش مرکب است به این معنی که از چند مرحله تشکیل شده است و برای محاسبه ساختمان تعادلی، فرکانس های ارتعاشی و انرژی کل مربوط به پایین ترین سطح ارتعاشی یک حالت الکترونی معین مورد استفاده قرار می گیرد. انرژی محاسبه شده برای بدست آوردن کمیت های ترمودینامیکی از قبیل انرژی اتمی شدن، الکترون خواهی، پتانسیل یونیزاسیون و پروتون خواهی مورد استفاده قرار می گیرد. بطور خلاصه مراحل مورد استفاده در روش  $G_1$  به ترتیب زیر است:

- ۱- ابتدا ژئومتری های تعادلی ترکیبات مورد نظر در سطح هارتری فاک با استفاده از سری پایه  $G^*3-6$  بدست می آیند. برای حالت یکتایی از روش RHF و برای حالات دیگر از روش UHF استفاده می شود.

۵۱) Gaussian Theory

۵۲) Curtiss

۲- فرکانس های ارتعاشی با استفاده از روش  $HF/6-31G^*$  محاسبه شده سپس این مقادیر برای در نظر گرفتن تصحیح بیشتر، در یک ضریب  $0/893$  ضرب می شوند.

۳- ژئومتری های تعادلی مجدداً در سطح محاسباتی  $MP2/6-31G^*$  و با در نظر گرفتن همه الکترونها برای انرژیهای همبستگی، بدست می آیند. این ژئومتری ها، ژئومتری های تعادلی نهایی هستند که در محاسبات بعدی استفاده می شوند.

۴- انرژیها در سطح  $MP4SDTQ/6-31G^*$  محاسبه می شوند و سپس با استفاده از چند تصحیح تغییراتی پیدا می کنند.

۵- یک تصحیح برای در نظر گرفتن توابع پخش شده (از نوع  $SP$ ) بصورت زیر اعمال می کنیم

$$\Delta E (+) = E (MP4/6-311+G^{**}) - E (MP4/6-311G^{**})$$

۶- یک تصحیح برای در نظر گرفتن قطبش پذیری های بالاتر روی اتم های غیر از هیدروژن، بصورت زیر اعمال می کنیم

$$\Delta E (2df) = E [MP4/6-311G^{**}(2df)] - E (MP4/6-311G^{**})$$

۷- یک تصحیح برای اثرات همبستگی بالاتر از مرتبه چهارم تئوری اختلال در نظر گرفته می شود. در این تصحیح از روش های بسط یافته برهمکنش پیکربندی چهارتایی استفاده می شود.

$$\Delta E (QCI) = E (QCISD(T)/6-311G^{**}) - E (MP4/6-311G^{**})$$

۸- سه تصحیح اخیر بصورت افزایشی باهم ترکیب می شوند

$$E_{combined} = E(MP4/6-311G^{**}) + \Delta E(+)+ \Delta E(2df) + \Delta E(QCI)$$

۹- یک تصحیح نهایی بالاتر،  $HLC^{(53)}$ ، برای در نظر گرفتن انرژی همبستگی میان الکترون ها با اسپین

جفت شده با استفاده از عبارت زیر اعمال می شود

$$E_e = E (combined) + \Delta E(HLC)$$

که  $E_e$  انرژی الکترونی بدست آمده از روش  $G1$  می باشد. برای  $HLC$  بر حسب میلی هارتری داریم:

$$\Delta E(HLC) = -5.95 n_{\beta} - 0.19 n_{\alpha}$$

$n_{\alpha}$  و  $n_{\beta}$  تعداد الکترون های ظرفیتی  $\alpha$  و  $\beta$  می باشند و همچنین  $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$  است.

۱۰- در نهایت انرژی  $E$  را می توان با افزایش تصحیح نقطه صفر  $(54)$  به  $E_e$  بدست آورد

۵۳) Higher Level Correction

۵۴) Zero Point Correction

$$E_0 = E_e + \Delta(ZPE)$$

در روش  $G_1$  کاستیهایی به چشم میخورد که بعضی از آنها را می توان به شرح زیر بیان کرد:  
 روش  $G_1$  بویژه در مورد انرژی تفکیک مولکول های یونی مانند LiF، حالت سه گانه مولکول هایی نظیر  $O_2$  و  $S_2$  و در مورد اختلاف انرژی حالات سه گانه و یکتایی مولکول هایی نظیر  $CH_2$ ،  $SiH_2$  و بعضی هیدریدها مثل  $NH_2$  و  $N_2H_4$  ضعیف عمل می کند. همچنین نظریه  $G_1$  در مورد انرژی اتمی شدن گونه های فوق ظرفیتی مانند  $SO_2$ ،  $ClO_2$  اختلافاتی و را با مقدار واقعی (در حدود ۸-۶ کیلوکالری بر مول) نشان میدهد.

### ب) روش $G_2$

نظریه  $G_2$  نیز یک روش مرکب است که در حقیقت نوع تکامل یافته ای از روش  $G_1$  است. در روش  $G_2$  سعی بر آنست که با تغییراتی کاستیهای موجود در روش  $G_1$  بهبود داده شود. دو نظریه متفاوت از  $G_2$  معرفی شده اند،  $G_2MP_2$  و  $G_2MP_3$ .

در  $G_2MP_2$  تصحیحات انرژی با استفاده از تئوری اختلال مرتبه دوم بدست آمده اند و در  $G_2MP_3$  برای تصحیح انرژی از تئوری اختلال مرتبه سوم استفاده می شود. این روش ها در مورد ۱۲۵ سیستم آزمایش شده اند و مشاهده شده است که متوسط انحراف مطلق مقادیر حاصل از تئوریهای  $G_2MP_2$  و  $G_2MP_3$  نسبت به مقادیر تجربی به ترتیب  $1/58$  و  $1/52$  کیلوکالری بر مول می باشد و در مورد روش  $G_2$  این انحراف  $1/21$  کیلوکالری بر مول است.

در روش  $G_2$  ژئومتری ها در سطح  $MP_2 = Full/6-31G^*$  بادر نظر گرفتن همه الکترونها برای محاسبه اثرات همبستگی، بهینه شده اند. انرژی هادر سطح  $MP_4SDTQ/6-31G^*$

بادر نظر گرفتن تصحیحاتی در مورد سطوح بالاتر محاسباتی بدست آمده اند که بطور خلاصه می توان مراحل زیر را برای آن در نظر گرفت :

۱- یک تصحیح برای در نظر گرفتن توابع پخش شده (از نوع SP) بصورت زیر اعمال می کنیم

$$\Delta E (+) = E [MP_4/6-311+G(d,p)] - E [MP_4/6-311G(d,p)]$$

۲- یک تصحیح برای در نظر گرفتن قطبش پذیری های بالاتر روی اتم های غیر از هیدروژن اعمال می

کنیم

$$\Delta E (2df) = E [MP_4/6-311G(2df,p)] - E [MP_4/6-311G(d,p)]$$

۳- تصحیح دیگری در مورد افزایش تابع  $3d$  روی اتم های غیرهیدروژن و تابع  $2p$  روی اتم های هیدروژن از رابطه زیر بدست می آید

$$\Delta = E [MP_{2/6-311} + G(3df, 2p)] - E[MP_{2/6-311}G(2df, p)]$$

$$- E [MP_{2/6-311} + G(d, p)] + E [MP_{2/6-311} + G(d, p)]$$

۴- یک تصحیح برای اثرات همبستگی بالاتر از مرتبه چهارم تئوری اختلال با استفاده از روش برهمکنش کنفیگوراسیون چهارتایی بصورت زیر اعمال می شود

$$\Delta E (QCI) = E [QCISD(T)/6-311G(d, p)] - E[MP_{4/6-311}G(d, p)]$$

۵- برای منظور کردن نقص های باقیمانده سری پایه یک تصحیح، با سطح بالاتری

(HLC) اعمال می شود:

$$\Delta E(HLC) = -A n_{\beta} - B n_{\alpha}$$

$A=4/81$  و  $B=0/19$  میلی هارتری می باشند.

۶- انرژی  $E$  را از افزودن تصحیح نقطه صفر (ZPE) که البته در ضریب  $0/893$  ضرب شده است، به مقادیر

حاصل از مراحل قبلی بدست می آوریم.

$$E. = E [MP_{4/6-311}G(d, p)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df) + \Delta + \Delta E(QCI) + HLC + E (ZPE)$$

همانطور که مشاهده می شود اختلاف انرژی بین روش  $G_1$  و  $G_2$  عبارت  $\Delta$  می باشد. در  $MP_2$  تصحیحات مراحل (۱) تا (۳) را بایک تصحیح در سطح  $MP_2$ ، جایگزین می کنیم

$$\Delta_{MP_2(+)} = E [MP_{2/6-311} + G(d, p)] - E [MP_{2/6-311}G(d, p)]$$

بنابراین انرژی کل  $G_2MP_2$  از رابطه زیر بدست می آید

$$E. = E [QCISD(T)/6-311G(d, p)] + \Delta_{MP_2} + HLC + E (ZPE)$$

در رابطه HLC مقدار  $A$  را برای روش  $G_2MP_2$  طوری انتخاب شده است که متوسط انحراف مطلق نسبت به مقدار تجربی در مورد ۱۲۵ سیستم بررسی شده، کمترین مقدار باشد که مقدار آن با مقدار بدست آمده در روش  $G_2$  یکسان است ( $A=4/81$ ). در سطح  $G_2MP_2$  تنها به دو محاسبه نیاز داریم  $*G_{311}(T)/6-311$  و  $*G_{311}(T)/6-311$ .

در روش  $G_2MP_3$  تصحیحات مراحل (۱) و (۲) با دو تصحیح در سطح  $MP_3$  جایگزین می شود

$$\Delta_{MP_3(+)} = E [MP_{3/6-311} + G(d, p)] - E [MP_{3/6-311}G(d, p)]$$

$$\Delta_{MP_2}(2df) = E [MP_{3/6-311}G(2df,p)] - E [MP_{3/6-311}(d,p)]$$

انرژی کل  $G_{2MP_2}$  از رابطه زیر بدست می آید :

$$E. = E [QCISD(T)/6-311G(d,p)] + \Delta_{MP_2}(+) + \Delta_{MP_2}(2df) + \Delta + HLC + E(ZPE)$$

در این روش مقدار  $A$  ،  $5/13$  میلی هارتری و مقدار  $B$  بامقدار آن در  $G_2$  و  $G_{2MP_2}$  یکسان است. در سطح  $G_{2MP_2}$  به چهار محاسبه نیاز داریم که شامل :

$$QCISD(T)/6-311G(d,p) , MP_{3/6-311}G(2df,P) , MP_{3/6-311}+G(d,p)$$

و  $MP_{2/6-311}+G(2df,2p)$  هستند.

با بهبود بخشیدن طرز عمل در مورد همبستگی الکترونی و افزایش اندازه وانعطاف پذیری سری پایه نتایج شیمی کوانتومی بصورت قانونمندی نسبت به نتیجه واقعی بهبود پیدا می کند.

## ۲-۲) اصول و مبانی محاسبات ترموشیمی:

### ۳-۲) گرماهای حالت استاندارد انرژی های آزاد تشکیل و واکنش :

قرارداد تجربی برای اختصاص دادن یک مقدار صفر به آنتالپی یا انرژی آزاد این است که : مقدار گرما یا انرژی آزاد تشکیل مربوط به هر عنصر در پایدارترین حالت خود تحت شرایط استاندارد (۲۷۳ , ۱ atm)  $k$  است . بنابراین به عنوان مثال ، شرایط استاندارد عنصری برای عناصر : گاز هیدروژن (دو اتمی) ، گاز هلیم (تک اتمی) ، لیتیم جامد ، کربن جامد (به فرم گرافیت) ، گاز نیتروژن (دو اتمی) ، گاز اکسیژن (دو اتمی) ، گاز فلورین (دو اتمی) ، گاز نئون (تک اتمی) هستند . به دنبال این قرارداد ، معنای گرمای تشکیل تجربی برای یک مولکول این است که : تغییر آنتالپی مولی مربوط به تبدیل هر یک از اتم ها از فرم مولکولی به حالت استاندارد عنصری . با این روش ، یک فرآیند به عنوان یک فرایند ۹ مرحله ای را در نظر می گیریم . ابتدا ، میزان آنتالپی برای خارج کردن هر یک از اتم ها از حالت استاندارد عنصری خودشان ، که معمولاً به مقدار مثبت است تعیین می گردد. مرحله بعد تغییر آنتالپی برای ترکیب اتم ها و تشکیل ساختار مولکولی می باشد که این مقداری منفی است .

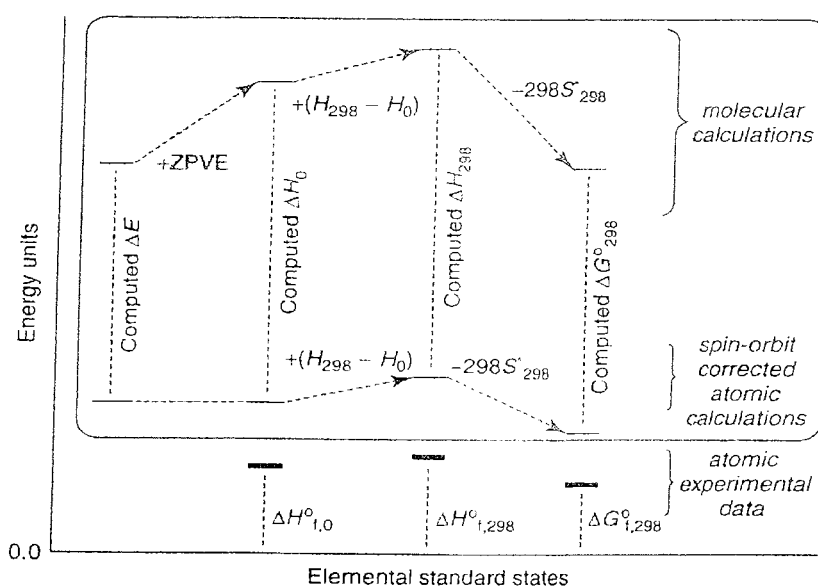
انرژی اتم های حاصله در چه حالتی محاسبه شده است (حالت پایه یا برانگیخته). کار کردن در یک حالت و شرایط تعیین شده راحت تر است . این نکته برای تعیین گرمای تشکیل محاسبه شده یا انرژی آزاد تشکیل

محاسبه شده یا انرژی آزاد تشکیل که بعدها بحث خواهد شد نیز حیاتی است .

محاسبه مستقیم :

محاسبه مستقیم گرمای مولکولی یا انرژی آزاد تشکیل یک مفهوم غلط است بلکه باید تفاوت آنها اندازه گیری شود تا بتوان با شرایط استاندارد عنصری مرجع مقایسه کرد.

به عنوان نتیجه ، تقریباً همه آنچه که دستور محاسبات گرماهای تشکیل نامیده می شود در شکل نشان داده شده است.



برای تعیین یک مقدار ترمودینامیکی حالت استاندارد مولکولی ، تفاوت انرژی محاسبه شده بین مولکول و اتم های تشکیل دهنده آن ، به مقدار ترمودینامیکی حاصل از آزمایش که برای اتمهای یکسان و همانند تعیین شده ، اضافه می گردد.

یک نکته قابل توجه در مورد شکل فوق این است که اگر بخواهیم مقادیر محاسبه ای را با تجربی تطابق دهیم ، هیچ تضمینی وجود ندارد که دقیقاً سازگار باشند .

در نتیجه نمی توان  $\Delta H^\circ_{f,298}$  را برای یک مولکول از طریق ، تطبیق سطوح اتمی و بعد در نظر گرفتن سطح  $H_{298}$  به عنوان  $\Delta H^\circ_{f,298}$  بدست آورد.

با بررسی شکل:

$$\Delta H^\circ_{f,298}(M) = E(M) + ZPVE(M) + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \sum_z^{\text{atoms}} \{E(X_z) + \sum_z^{\text{atoms}} \Delta H^\circ_{f,0}(X_z)\}$$

با دقت بیشتر در شکل این فرآیند به صورت ریاضی به صورت زیر بیان می شود :



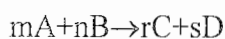
$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(M) = E(M) + ZPVE(M) + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \sum_z^{\text{atoms}} \{E(X_z) + [H_{298}(X_z) - H_0(X_z)]\}$$

در این مورد که چگونه می توان گرماها و انرژی های آزاد تشکیل را محاسبه کرد باید توجه کرد که چگونه روش های ساختار الکترونی ویژه برای این هدف مفید هستند . جواب مایوس کننده این است که اغلب سطوح منفرد مجزای تئوری به دلیل اشتباه اولیه (ابتدایی) در محاسبه  $\Delta E$  بین مولکول و اتم های وابسته به آن به طور در دسر زایی بد هستند. (خط عمودی سمت چپی در شکل (۱) همچنین مقدار زیادی انرژی همبستگی در یک مولکول وجود دارد و این به دلیل جفت الکترونیهای پیوندی در مولکول است که در مجموعه ای از اتم ها قرار دارد . در عمل روش هایی که ساختار الکترونی همبسته را نیز به حساب می آورند در نهایت ۹۰-۷۰٪ از انرژی همبستگی را در نظر می گیرند. خطای دیفرانسیلی می تواند خیلی بزرگ باشد ، تنها برای مولکولهای خیلی خیلی کوچک امکان به کار بردن یک سطح بالای تئوری به منظور محاسبه دقیق گرماها و انرژی های آزاد تشکیل در محاسبات ab-initio وجود دارد . هر چند تعدادی از روش های متفاوت کاربردی در درجات مختلف از روش های نیمه تجربی برای پیشرفت و بهبود در این شرایط گسترش یافته است.

#### ۴-۲) بهبود (تصحیح) پارامترها :

بیشتر توجه در محاسبه  $\Delta E$  متمرکز می باشد، زیرا حتی سطوح پایین تئوری می توانند هندسه های مولکولی و فرکانس های ارتعاشی را با دقت کافی برای بدست آوردن یک ZPVE خوب و سهم های گرمایی ، محاسبه کنند . به ویژه اگر فرکانس ها با فاکتور مناسبی مقیاس بندی شوند. آسان ترین روش برای بهبود بخشیدن تخمین و برآورد  $\Delta E$  این است که آن را به خوبی مقدار خام اولیه آن اندازه بگیریم و این جز اصول روشهای ۸۰ - PCI و SAC است. در سطوح بالاتر و پیچیده تر انرژی های همبستگی محاسبه شده اند با فرض اثرات وابسته به نقص های مجموعه پایه و سطوح ناقص از تئوری اغتشاش که می توانند با یک Piecewise fashion اصلاح شوند.

یکی از روش های دیگر محاسبه گرماها (یا انرژی های آزاد) ، مورد توجه قرار دادن یک معادله شیمیایی در حال تعادل است :



که در آن A, B, C, D مولکول و m, n, r, s تعداد مولها در معادله موازنه شده هستند. گرمای واکنش برای یک انتقال شیمیایی به صورت تفاوت بین گرمای تشکیل محصولات و واکنش دهنده ها وقتی که در حالت استاندارد هستند، تعریف می شود. برای واکنش فوق داریم:

$$\Delta H_{\text{rxn},298}^{\circ} = [r\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{C}) + s\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{D}) + n\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{B})]$$

که در آن K ۲۹۸ را به عنوان دمای مورد نظر انتخاب نموده ایم. باید توجه کرد که استاندارد به کار رفته برای گرمای تشکیل در دو طرف معادله باید از بین برود زیرا واکنش موازنه است. و نماد حالت استاندارد در گرمای واکنش، حالت استاندارد و عناصر را شامل نمی شود که صفر آنتالپی را بدهد از این رو:

$$\Delta H_{\text{rxn},298}^{\circ} = [r\Delta H_{298}(\text{C}) + s\Delta H_{298}(\text{D})] - [m\Delta H_{298}(\text{A}) + n\Delta H_{298}(\text{B})]$$

که در آن  $H_{298}$  مقدار ویژه ای است که به صورت تئوری نشان داده شده یعنی آنتالپی وابسته به همه هسته ها و الکترونها جدا شده و دور از یکدیگر.

اگر گرمای تشکیل تجربی همه گونه ها در معادله فوق به جز یکی مثلاً B مشخص باشد ما برای تعیین این مقدار از معادله زیر استفاده می کنیم:

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{B}) = -\frac{1}{n} \{ [r\Delta H_{298}(\text{C}) + s\Delta H_{298}(\text{D}) - [m\Delta H_{298}(\text{A}) + n\Delta H_{298}(\text{B})] - [r\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{C}) + s\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{D})] + m\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{A}) \}$$

این تکنیک در ابتدا کمی دشوار به نظر می رسد از آنجایی که باید محاسبه  $H_{298}$  را برای ۴ گونه متفاوت در این مثال انجام دهیم. اما یک مزیت بزرگ نسبت به محاسبه ظاهر ساده قیاسی *a priori calculation* از گرما تشکیل منفرد دارد و آن این است که مشکل محاسبه گرماهای اتمیزه شدن را می توان صرفه نظر کرد. همانطور که گفته شد، گرماهای اتمیزه شدن محاسبه شده. خیلی غیر دقیق است مگر این که سطوح تئوری بالا به کار گرفته شود، چرا که انرژی های همبستگی برای الکترونها در اتم ها و مولکول به مقدار خیلی زیادی متفاوت است.

به هر حال، با فرض داده های موجود باید معادلات شیمیایی خود را به گونه ای انتخاب کنیم که پیوندهای سمت چپ و راست برابر باشند. نکته قابل توجه این است که باید خطاهای پیوند - پیوند را در انرژی

همبستگی در نظر بگیریم تا در محاسبه گرمای واکنش دیگر آن را نداشته باشیم. بنابراین دیگر خطاهایی به بزرگی خطاهای مربوط به گرمایی که از طریق تجربی اندازه گیری شده اند را نباید داشته باشیم، چنین واکنشی ایزودسمیک نام دارد.

باید توجه شود که ساخت یک معادله ایزودسمیک تا حدی یک هنر است. و وابسته به درک شیمیایی و داده های در دسترس آزمایشگاهی است.

توجه کنید که بحث فوق را می توان به روش بهتر بیان نمود. یک معادله ایزودسمیک خوب باید گرمای نزدیک صفر واکنش را پیش بینی کند. هر چه تغییر انتالپی پیش بینی شده بزرگتر باشد، احتمال اینکه سطوح پائین تر تئوری نتوانند برای محاسبه تفاوت های انرژی بین پیوندهای غیر مشابه به کار رود بیشتر می شود. توجه کنید که تعیین و پیش بینی تغییر انتالپی نزدیک صفر ضرورتاً بیانگر اینکه پیوندها در هر دو طرف معادله شبیه یکدیگرند نیست. تغییرات زیاد در یک گونه ممکن است با تغییرات مشابه در گونه دیگر معادل شود. بنابراین گرمای نزدیک صفر واکنش شرط لازم بوده اما شرط کافی برای اینکه یک معادله ایزودسمیک باشد، نمی باشد.

## ۲-۵) گرمای تشکیل نیمه تجربی

روشهای نیمه تجربی به گونه ای است که انرژی های الکترونی محاسبه شده با گرماهای تشکیل را در بر می گیرد نه آن چه که با انتالپی ها محاسبه شده است بنابراین وقتی برنامه نیمه تجربی ساختار الکترونی گرمای تشکیل ۲۹۸ را برای AM گزارش می کند، مقدار گزارش نشده از اضافه کردن انرژی متمیزه نشدن  $\Delta E$  به گرمای تشکیل تجربی ۲۹۸ بدست می آید. بررسی شکل ۱ نشان می دهد که این با نتایج محاسبه شده نوسانگر هارمونیک چرخنده صلب از طریق ZPVE و سهم گرمایی دیفرانسیلی انتالپی مولکول مقایسه شده با اتم ها متفاوت خواهد بود.

## فصل سوم

### ۳-۱- روش انجام محاسبات:

ابتدا جهت انجام هر محاسبه و بهینه سازی ساختار هندسی با نرم افزار هایپرکم یک بهینه سازی ابتدایی با روش نیمه تجربی  $PM_3$  صورت گرفته است. لازم به توضیح می باشد که ساختار حدواسط ها بعد از استفاده از دستور ساختن ملکول با مدل تعریف شده در هایپرکم امکان بهینه سازی برایشان وجود ندارد و با کمی تغییر در ساختار این مسئله امکان پذیر می باشد. این مورد مربوط به همان گیر افتادن ملکول در کمینه های موضعی می باشد که در روشهای نیمه تجربی به ندرت پیش می آید مگر ساختار ورودی بسیار دور از ساختار نهایی باشد و پیوندها در هم گره خورده باشند. از دیدگاه محاسباتی قاعدتا نیابستی مشکلی بوجود آید اما این مسئله وابسته به نوع الگوریتم بهینه سازی دارد لذا تحت این شرایط تغییر الگوریتم گاه می تواند مشکل را حل نماید. ما فقط با تغییری منطقی در ساختار (در جهت کاهش سطح انرژی) این مسئله را حل نمودیم و به سراغ تغییر الگوریتم نرفتیم.

محاسبات فاز گازی را برای ترکیبات حدواسط (شکل ۱) انجام دادیم. نتایج محاسبات بهینه سازی را برای سطح HF,MP2,DFT بدست آوردیم. نتایج نشان میدهد که انرژی اختلال نزدیک به محاسبات تابع چگال می باشد لذا با توجه به این که محاسبات فرکانس در نظریه تابع چگال بسیار دقیقتر و قابل اعتمادتر می باشند و از طرفی نتایج توابع ترمودینامیکی بر حسب این فرکانسها بدست می آید بنابراین بررسی توابع ترمودینامیکی با استفاده از روش اختلال لزومی ندارد.

نتایج فرکانس نشان می دهد که سطح انرژی ماده حدواسط (۲) پایینتر از حدواسط (۳) می باشد این مسئله در فاز گازی به هر دو روش هارتری فاک و نظریه چگال قابل بررسی و تایید می باشد. جدول زیر میزان پایداری حدواسط دوم نسبت به سومی را نشان میدهد:

روش DFT	۳۳،۶۹ KJ/mol
روش هارتری فاک	۳۳ KJ/mol

جالب توجه می‌باشد که نتایج ترمودینامیکی در روش هارتری فاک تفاوت قابل توجهی با روش نظریه تابع چگال ندارد.

همین محاسبات در حلال نیز تکرار شد که روند تغییرات به همین صورت بدست آمد جدول زیر میزان پایداری حدواسط دوم را در حلال نسبت به حدواسط اول نشان می‌دهد. این میزان اختلاف نسبت به فاز گازی مربوط به اثر حلال می‌باشد. حال این که چطور این حلال می‌تواند کمی پایداری بیشتری به حدواسط دوم بدهد خود جای بحث دارد

روش DFT (در حلال)	۴۱،۶ KJ/mol
-------------------	-------------

بررسی محاسبات در فاز حلال برای محصولات نشان می‌دهد که سطح انرژی محصول (۵) به اندازه  $15/8 \text{ KJ/mol}$  پایین تر از محصول (۴) می‌باشد که اختلاف در سطوح انرژی حدواسطها بیش از  $2/5$  برابر این مقدار می‌باشد بنابراین از دیدگاه سینتیکی تشکیل محصول (۴) محتملتر می‌باشد.

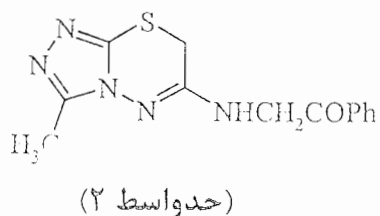
مقادیر در جداول بر حسب هارتری می‌باشد:

۱ هارتری برابر  $627/51$  کیلو کالری بر مول می‌باشد

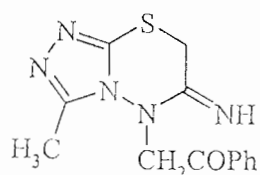
۱ کالری برابر  $4/18$  ژول می‌باشد

مقادیر عددی در جداول زیر بر حسب هارتری گزارش شده است

برخی از نتایج جدول محاسبات که ضروری می‌باشد در زیر آورده شده است:

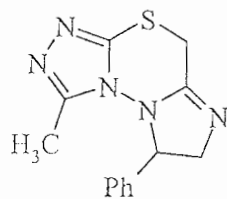


<i>INTERMEDIATE 2</i>	
<i>HF OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	-1244.123925
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	-1244.107913
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	-1244.106968
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	-1244.169705
<i>B3LYP OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	-1250.053190
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	-1250.035968
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	-1250.035024
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	-1250.100129
<i>B3LYP SCRF:</i>	
<i>Polarization energy =</i>	-0.535960724781E-02
<i>Total energy of solute =</i>	-1250.31648084
<i>Total energy (include solvent energy) =</i>	-1250.31112123
<i>Total energy (without reaction field) =</i>	-1250.30576163
<i>INTERMEDIATE 2</i>	
<i>MP2 OPT:</i>	
<i>E(RHF) =</i>	-1244.38451229
<i>E2 =</i>	-0.2782251372D+01 <i>EUMP2 =</i> -0.12471667636593D+04



(جد واسط ٣)

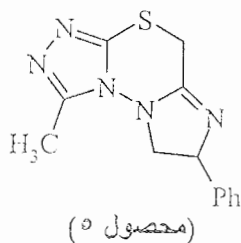
<i>INTERMEDIATE 3</i>	
<i>HF OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	<i>-1244.137027</i>
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	<i>-1244.120546</i>
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	<i>-1244.119602</i>
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	<i>-1244.185459</i>
<i>B3LYP OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	<i>-1250.066461</i>
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	<i>-1250.048809</i>
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	<i>-1250.047865</i>
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	<i>-1250.115505</i>
<i>B3LYP SCRF:</i>	
<i>Polarization energy =</i>	<i>-0.209805422702E-01</i>
<i>Total energy of solute =</i>	<i>-1250.36358414</i>
<i>Total energy (include solvent energy) =</i>	<i>-1250.34260360</i>
<i>Total energy (without reaction field) =</i>	<i>-1250.32162305</i>



(محصول ؛)

<i>PRODUCT 4</i>
<i>HF SCRF:</i>
<i>Polarization energy = -0.209880280767E-02</i>
<i>Total energy of solute = -1168.38367360</i>
<i>Total energy (include solvent energy) = -1168.38157480</i>
<i>Total energy (without reaction field) = -1168.37947599</i>
<i>B3LYP SCRF:</i>
<i>Polarization energy = -0.325277778684E-02</i>
<i>Total energy of solute = -1173.90039176</i>
<i>Total energy (include solvent energy) = -1173.89713899</i>
<i>Total energy (without reaction field) = -1173.89388621</i>





<i>PRODUCT 5</i>	
<i>HF SCRF:</i>	
<i>Polarization energy =</i>	<i>-0.226717340253E-02</i>
<i>Total energy of solute =</i>	<i>-1168.37844188</i>
<i>Total energy (include solvent energy) =</i>	<i>-1168.3761747</i>
<i>Total energy (without reaction field) =</i>	<i>-1168.37390753</i>
<i>B3LYP SCRF:</i>	
<i>Polarization energy =</i>	<i>-0.359304746961E-02</i>
<i>Total energy of solute =</i>	<i>-1173.89505220</i>
<i>Total energy (include solvent energy) =</i>	<i>-1173.89145916</i>
<i>Total energy (without reaction field) =</i>	<i>-1173.88786611</i>

<i>HF OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	<i>-1168.128361</i>
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	<i>-1168.114519</i>
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	<i>-1168.113575</i>
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	<i>-1168.170080</i>
<i>B3LYP OPT FREQ:</i>	
<i>Sum of electronic and zero-point Energies=</i>	<i>-1173.661086</i>
<i>Sum of electronic and thermal Energies=</i>	<i>-1173.646151</i>
<i>Sum of electronic and thermal Enthalpies=</i>	<i>-1173.645206</i>
<i>Sum of electronic and thermal Free Energies=</i>	<i>-1173.703752</i>

### ۳-۲) نتیجه گیری:

برای مطالعه جامع یک واکنش هم بررسی ترمودینامیکی و هم بررسی سنتیکی آن واکنش ضروری می‌باشد. چنین بررسی‌هایی مکمل یکدیگر می‌باشند. معمولاً بررسی یک واکنش با مطالعات ترمودینامیکی شروع می‌شود. اگر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مناسب تشخیص داده شد باید از لحاظ سنتیکی مورد مطالعه قرار گیرد. مطالعات ترمودینامیکی و سنتیکی تفاوت‌های عمده‌ای دارند. در ترمودینامیک روش بررسی بر مبنای منطق ریاضی استوار است و نتیجه به صورت یک جواب قطعی ارائه می‌شود. با استفاده از یک سری روابط ریاضی و یا جداول ترمودینامیکی می‌توان انرژی آزاد گیبس را برای واکنش در شرایط مورد نظر محاسبه نمود و بر مبنای آن صریحاً نتیجه گرفت که واکنش در شرایط عادی خودبخودی است یا انجام نمی‌شود.

در بررسی واکنش مورد نظر نتایج تجربی نشان می‌دهد که یک واکنش خودبخودی می‌باشد و از لحاظ ترمودینامیکی واکنش انجام پذیر می‌باشد. از طرفی دیگر نتایج محاسبات کوانتومی در فاز گازی و همچنین فاز حلال تایید کننده این موضوع می‌باشد. محاسبات ترموشیمی نشان می‌دهد که سطح انرژی محصولات به میزان قابل توجهی پایینتر از مواد اولیه به ازای هر دو محصول می‌باشد. دیدگاه تجربی و محاسبات DFT بیان کننده این موضوع می‌باشد که شرایط انجام واکنش به لحاظ ترمودینامیکی مهیا است لذا درصد فراوانی هر نوع محصول وابسته به مسیر سینتیکی در رسیدن به آن محصول خواهد داشت.

مطالعات سینتیکی تنها بر مبنای یک منطق ریاضی شکل نمی‌گیرد و معمولاً از روشهای متنوعی استفاده می‌شود. از مطالعات سینتیکی ممکن است به یک جواب قطعی و صریح نرسیم. از بررسی سینتیک یک واکنش می‌توان بعضی از مکانیزمهای پیشنهادی را رد کرد و با استفاده از شواهد تجربی مناسبترین و محتملترین مکانیزم را پیشنهاد نمود. در هر صورت از مطالعات سینتیکی نمی‌توان برای یک واکنش یک مکانیزم قطعی ارائه داد، فقط ممکن است مکانیزمهایی را یافت که با شواهد و مدارک تجربی موجود سازگار

باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود روش کار یک روش داوری است یعنی یافتن مدارکی که مکانیزم را رد کند یا در جهت تایید آن باشد. بدیهی است که این امکان وجود دارد که مکانیزمی سالها بر اساس مدارک موجود پذیرفته شده باشد، لیکن بر مبنای مشاهدات جدیدتری رد شود و مکانیزم مناسبتری به جای آن پیشنهاد شود. بنابراین از مطالعات سینتیکی مکانیزم قطعی مشخص نمی‌شود، بلکه احتمالا بهترین مکانیزمی که با شواهد موجود سازگاری دارد مشخص و معین می‌شود.

در بررسی سینتیکی واکنش مورد نظر دو مکانیزم محتمل از نتایج تجربی وجود دارد. بررسیهای انجام گرفته نشان می‌دهد برای رسیدن به دو محصول مورد نظر باید دو حدواسط محتمل در نظر گرفت. با توجه به این که واکنش تبدیل حدواسط به محصولات بسیار سریع صورت می‌گیرد لذا مرحله‌ای که می‌تواند تعیین کننده سرعت واکنش باشد مرحله تولید حدواسط می‌باشد. معمولا در بررسیهای سینتیکی باید اختلاف سطح انرژی مواد اولیه با کمپلکس فعال را ارزیابی نمود، اما به دلیل محاسبات سنگین برای کمپلکس فعال می‌توان از تعیین سطح انرژی حدواسط استفاده نمود چون ساختار نزدیک به کمپلکس فعال دارد از این رو سطح انرژی آن نیز به کمپلکس فعال نزدیک می‌باشد. حال می‌توان با مقایسه سطح انرژی دو ترکیب حدواسط تشخیص داد که کدام مسیر واکنش محتمل تر می‌باشد و از آنجا این امکان وجود دارد که محصول غالب را بتوان بر این اساس تعیین نمود.

اختلاف سطح انرژی بیان کننده این موضوع می‌باشد که ماده حدواسط ۲ با سرعت بیشتری تشکیل می‌گردد لذا محصول ۴ غالب می‌باشد.

۳-۳) نتایج محاسبات :

### **REACTANT IN SOLVENT:**

-----

# hf/۶-۳۱g\*\* scrf=pcm

-----

AT CONVERGENCE

333 Tesserae over a maximum of 150.

Surface Area (Ang\*\*2) = 201.16829

Volume (Ang\*\*3) = 200.15826

Escaped Charge= 0.30249

-----  
-----  
IN VACUO Dipole moment (Debye):

X= -6.5600 Y= 4.6931 Z= -0.3131 Tot= 8.0720

IN SOLUTION Dipole moment (Debye):

X= -9.5905 Y= 6.1480 Z= -0.2439 Tot= 11.3945

SCF Done: E(RHF) = -163.125212410 A.U. after 5  
cycles

Convg = 0.225VD-04 -V/T =  
2.0023

S\*\*2 = 0.0000

-----  
----- VARIATIONAL PCM RESULTS -----  
-----

<Psi(·) | H | Psi(·)> (a.u.) = -163.91293

<Psi(·) | H+V(·) / 2 | Psi(·)> (a.u.) = -163.118445

<Psi(·) | H+V(f) / 2 | Psi(·)> (a.u.) = -163.125228

<Psi(f) | H | Psi(f)> (a.u.) = -163.011803

<Psi(f) | H+V(f) / 2 | Psi(f) > (a.u.) = -1.63125382

Total free energy in sol.

(with non electrost.terms) (a.u.) = -1.63123600

---

--

(Unpol.Solute)-Solvent (kcal/mol) = -17.04

(Polar.Solute)-Solvent (kcal/mol) = -27.35

Solute Polarization (kcal/mol) = 5.95

Total Electrostatic (kcal/mol) = -21.39

---

--

Cavitation energy (kcal/mol) = 2.48

Dispersion energy (kcal/mol) = -24.29

Repulsion energy (kcal/mol) = 4.95

Total non electr. (kcal/mol) = 1.12

---

--

DeltaG (solv) (kcal/mol) = -20.27

---

--

Total atomic charges:

1  
1 N -.416081  
2 N -.449273  
3 C .295165

4	C	.555647
5	N	-.52511.
6	S	.29.793
7	N	-.4111.2
8	C	-.414356
9	C	-.3965.1
10	C	.56173.
11	H	.243.17
12	H	.246796
13	H	.175112
14	H	.173243
15	H	.1771.3
16	N	-.73466.
17	H	.349616
18	H	.349421

Sum of Mulliken charges= .....

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

		1
1	N	-.416.11
2	N	-.449273
3	C	.295165
4	C	.555647

5	N	-0.525180
6	S	0.290793
7	N	-0.418802
8	C	0.005527
9	C	0.129020
10	C	0.561730
11	H	0.000000
12	H	0.000000
13	H	0.000000
14	H	0.000000
15	H	0.000000
16	N	-0.355450
17	H	0.000000
18	H	0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.000000

Electronic spatial extent (au):  $\langle R^{*2} \rangle = 1913.0068$

Charge= 0.000000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= -9.5905      Y= 6.1480      Z= -0.2439      Tot= 11.3945

Quadrupole moment (Debye-Ang):

XX= -59.6086      YY= -74.8040      ZZ= -71.9963  
 XY= 9.3603      XZ= 1.5197      YZ= -2.9429

Octapole moment (Debye-Ang\*\*2):

XXX= -1.24883 YYY= 47.8801 ZZZ= 2.8628 XYY=  
-22.936.

XXY= 53.1879 XXZ= -9.1977 XZZ= -2.8047 YZZ=  
3.8929

YYZ= -1.3229 XYZ= 11.6498

Hexadecapole moment (Debye-Ang\*\*3):

XXXX= -1378.863 YYYX= -891.8954 ZZZZ= -94.8506 XXXY=  
52.1199

XXXZ= 31.6999 YYYX= -11.1686 YYYZ= -22.2631 ZZZX=  
-5.6175

ZZZY= -5.5833 XXYY= -374.2286 XXZZ= -264.5082 YYZZ= -  
177.1234

XXYZ= -28.0536 YYXZ= 25.2756 ZZXY= 2.6959

N-N= 6.953076180888D+02 E-N=-3.424591494473D+03 KE=  
8.611550532077D+02

1|1|UNPC-UNK|SP|RHF|6-31G(d,p)|C5HVN5S1|PCUSER|21-Jun-  
2003|0||# HF/6-3

IG\*\* SCRF=PCM||No title

specified||.1|N|N,1.1.32941228|C,1.1.35219599

,2.110.2.244516|C,2.1.35810.751.1.11.83781395.3.0.4713219.0|N,3.1.415

65744.1.1.5.53.5.164.2,-.23449148.0|S,3.1.74.46459.1.129.8.1.8723.5.1



٧٨.٢٨٨٤.٢١٤. | N, ٥.١.٣٩٤٣٤٤.٨.٣.١٢٤.٨٥٩٧٤٥.٥.١.١٧٧.٠.٢٣٩٤٤٥٥. | C, ٤.١.٨٢٧  
 ٧٥٤٩١.٣.٩٨.١٤٧٩٧٨.٠.١.١.١٤١.٨٢٢.٠.١٢٩١. | C, ٤.١.٤٧٧.٠.٧٧١٨.٢.١٢٤.٤٤٩٥٢١٩.١.١٧  
 ٩.٥٨٣٢٨٧٧٧. | C, ٧.١.٣٢١٣٤٨١٨.٥.١٢.٠.٤٨٢٩٧٧٤.٣.١٥.٢١.٨٨٢٨٤. | H, ٨.١.١.٠.٩٢١  
 .٩٨.٤.١.٥.٤.٣٤١٨١٨.٣.١٥٥.٤٤١٥٢٧٢٤. | H, ٨.١.١.٠.٩٤٨٨٤٢.٤.١.٠.٩.٧٥٩١١٧٩٣.١١.١  
 ١٣.٢٩١٩٨٥٩١. | H, ٩.١.١.٠.٢.٠.١٨.٤.١١.٠.٣٤٥٤٧٢٧٧.٢.٤٧.٤٣٤٩٤.٠.٤٤. | H, ٩.١.٠.٩٧٧٧  
 .٤٧.٤.١١٢.٥٧٢٨٤.٢.١٣.١٢.٠.٤.٠.٢.٠.٧٨. | H, ٩.١.٠.٩٨٩١١٢٨.٤.١١.٠.٤٢٢٢٨.٨٣.١٣, -  
 ١١٨.٨٤٤٤٩٣.٠.٤. | N, ١.٠.١.٤.٥٤٧٢.٨.٧.١١٤.٥.٩٧٤٨١٧.٥.١٧٥.٢١٧٢٤١٢٧. | H, ١٤.٠.  
 ٩٩٤٢٤٤٩٤.١.٠.١١٣.٤٢٤١٨٥٩١.٧.١٥١.٤١٣٤٨٩١٩. | H, ١٤.٠.٩٩٥١٥١٢٤.١.٠.١١٤.٢١٨٢٤  
 ٩٥١.١٧, -١٣٤.٣٨٤٥٤.٧٨. | |Version=x٨٤-Win٣٢-G٩٨RevA.٧|HF=-  
 ٨٤٣.١٢٣٤|RMSD=  
 ٢.٢٥٧e-٠.٥|Dipole=٤.٣٥٤٨٣٣٣.٠.١١٨٤.٧٨, -١.٠.٤٨٩٩١٨|PG=C.٠١  
 [X(C٥H٧N٥S١)] |  
 |@

محاسبات ترموشیمی :

### INTERMEDIATE ٢

-----

- Thermochemistry -

-----

Temperature ٢٩٨.١٥. Kelvin. Pressure ١.٠.٠.٠.٠. Atm.

Atom ١ has atomic number ٧ and mass ١٤.٠.٠.٣.٧

Atom ٢ has atomic number ٧ and mass ١٤.٠.٠.٣.٧

Atom 3 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 4 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 5 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 6 has atomic number 16 and mass 31.97207

Atom 7 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 8 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 9 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 10 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 11 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 12 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 13 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 14 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 15 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 16 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 17 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 18 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 19 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 20 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 21 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 22 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 23 has atomic number 8 and mass 15.99491

Atom 24 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 15 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 16 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 17 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 18 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 19 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 20 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 21 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 22 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 23 has atomic number 1 and mass 1.00783

Molecular mass: 287.0848 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

1 2 3

EIGENVALUES -- 2693.71875\*\*\*\*\*

X 0.99998 0.00226 -0.00560

Y -0.00236 0.99984 -0.01748

Z 0.00556 0.01749 0.99983

THIS MOLECULE IS AN ASYMMETRIC TOP.

ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER 1.

ROTATIONAL TEMPERATURES (KELVIN) 0.3215 0.0641 0.0593

ROTATIONAL CONSTANTS (GHZ) 0.66998 0.13364 0.12351

Zero-point vibrational energy 667413.0 (Joules/Mol)

159.51553 (Kcal/Mol)

VIBRATIONAL TEMPERATURES: 15.86 30.72 57.97 111.56 126.32

(KELVIN) 141.15 173.13 196.22 205.44 230.75

210.10 304.04 320.29 449.11 502.24

516.54 530.11 541.55 597.27 632.17

660.56 667.16 723.96 795.51 1250.41

1119.77 901.30 956.93 967.11 911.60

1009.93 1014.31 1024.54 1013.11 1119.15

1145.35 1191.19 1244.52 1279.02 1335.43

1369.11 1419.36 1432.75 1459.01 1466.59

1461.73 1411.13 1512.07 1516.49 1552.41

1553.90 1601.71 1630.52 1717.91 1721.11

1747.15 1772.52 1803.67 1843.62 1815.45

1925.92 1945.71 1964.25 1974.19 2026.10

2065.14 2070.44 2135.50 2146.10 2151.92

2151.29 2166.33 2191.95 2204.21 2216.49

2275.56 2354.91 2315.23 2425.10 2555.19

2311.02 2400.91 2411.74 2447.12 2471.93

2553.14 2556.17 2590.79 2606.91 2621.66

2646.02 2649.76 51000.6

Zero-point correction= .254204 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= .271156

Thermal correction to Enthalpy= 0.272800  
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.205160  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1250.66461  
 Sum of electronic and thermal Energies= -1250.48809  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1250.47865  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1250.115505

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	170.592	66.182	142.360
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	42.862
ROTATIONAL	0.889	2.981	34.629
VIBRATIONAL	168.815	60.221	64.869
VIBRATION 1	0.593	1.987	7.817
VIBRATION 2	0.593	1.985	6.504
VIBRATION 3	0.594	1.981	5.245
VIBRATION 4	0.597	1.973	4.407
VIBRATION 5	0.601	1.958	3.709
VIBRATION 6	0.604	1.951	3.492
VIBRATION 7	0.609	1.932	3.087
VIBRATION 8	0.614	1.917	2.854
VIBRATION 9	0.616	1.910	2.766

VIBRATION 10	0.622	1.891	2.545
VIBRATION 11	0.635	1.847	2.183
VIBRATION 12	0.643	1.824	2.032
VIBRATION 13	0.648	1.807	1.938
VIBRATION 14	0.700	1.651	1.351
VIBRATION 15	0.726	1.577	1.170
VIBRATION 16	0.734	1.557	1.126
VIBRATION 17	0.741	1.536	1.084
VIBRATION 18	0.751	1.510	1.034
VIBRATION 19	0.779	1.437	0.909
VIBRATION 20	0.799	1.384	0.829
VIBRATION 21	0.817	1.341	0.769
VIBRATION 22	0.821	1.331	0.755
VIBRATION 23	0.858	1.243	0.650
VIBRATION 24	0.908	1.133	0.538
VIBRATION 25	0.930	1.088	0.497
VIBRATION 26	0.978	0.993	0.419

***INTERMEDIATE 3***

- Thermochemistry -

-----

Temperature 298.15 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 2 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 3 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 4 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 5 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 6 has atomic number 16 and mass 31.97207

Atom 7 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 8 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 9 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 10 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 11 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 12 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 13 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 14 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 15 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 16 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 17 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 18 has atomic number 7 and mass 14.00307

Atom 19 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 20 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 21 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 1 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 3 has atomic number 8 and mass 15.994915

Atom 4 has atomic number 8 and mass 15.994915

Atom 5 has atomic number 8 and mass 15.994915

Atom 6 has atomic number 8 and mass 15.994915

Atom 7 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 8 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 9 has atomic number 8 and mass 15.994915

Atom 10 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 11 has atomic number 1 and mass 1.007825

Atom 12 has atomic number 1 and mass 1.007825

Molecular mass: 287.0848 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

1 2 3

EIGENVALUES -- 2676.23.3.\*\*\*\*\*

X 0.99995 -0.00412 -0.00869

Y 0.00405 0.99996 -0.00758

Z 0.00872 0.00755 0.99993

THIS MOLECULE IS AN ASYMMETRIC TOP.

ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER 1.

ROTATIONAL TEMPERATURES (KELVIN) 0.3236 0.0832 0.0751



ROTATIONAL CONSTANTS (GHZ)      0.67436      0.17329      0.15642

Zero-point vibrational energy    667265.2 (Joules/Mol)

159.48.22 (Kcal/Mol)

VIBRATIONAL TEMPERATURES:    29.37    46.88    56.39    117.53    129.61

(KELVIN)                    165.35    212.61    223.35    248.57    252.03

262.68    343.15    430.87    448.16    488.16  
535.19    589.36    592.28    605.07    616.66  
638.84    679.71    717.08    787.23    833.85  
863.61    907.83    934.40    956.77    975.49  
1013.44    1017.83    1063.97    1089.81    1112.60  
1161.38    1177.29    1243.88    1296.63    1327.90  
1365.09    1417.60    1428.22    1453.83    1462.25  
1467.09    1477.73    1488.19    1522.64    1536.44  
1554.59    1567.64    1607.71    1688.90    1719.85  
1723.16    1749.43    1779.77    1801.01    1840.17  
1914.28    1942.10    1946.27    1971.25    2014.00  
2044.68    2074.57    2092.26    2119.42    2133.82  
2148.49    2151.86    2167.90    2195.64    2218.43  
2265.66    2357.26    2386.78    2455.73    2571.10  
2393.45    2419.71    2446.33    2495.21    2498.71  
2550.76    2560.04    2587.97    2602.60    2615.76  
2628.66    2645.28    2646.14

Zero-point correction=	0.254148 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.271370
Thermal correction to Enthalpy=	0.272314
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.207209
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1250.053190
Sum of electronic and thermal Energies=	-1250.035968
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1250.035024
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1250.100129

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	170.287	66.015	137.026
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	42.862
ROTATIONAL	0.889	2.981	34.130
VIBRATIONAL	168.510	60.053	60.034
VIBRATION 1	0.593	1.986	6.594
VIBRATION 2	0.594	1.983	5.666
VIBRATION 3	0.594	1.981	5.300
VIBRATION 4	0.600	1.962	3.850
VIBRATION 5	0.602	1.956	3.658
VIBRATION 6	0.608	1.937	3.184

VIBRATION 7	0.617	1.905	2.701
VIBRATION 8	0.620	1.897	2.607
VIBRATION 9	0.626	1.876	2.405
VIBRATION 10	0.627	1.873	2.379
VIBRATION 11	0.630	1.864	2.302
VIBRATION 12	0.656	1.782	1.814
VIBRATION 13	0.692	1.675	1.420
VIBRATION 14	0.700	1.652	1.354
VIBRATION 15	0.719	1.597	1.215
VIBRATION 16	0.744	1.530	1.072
VIBRATION 17	0.774	1.449	0.928
VIBRATION 18	0.776	1.445	0.921
VIBRATION 19	0.783	1.426	0.890
VIBRATION 20	0.790	1.408	0.863
VIBRATION 21	0.804	1.374	0.814
VIBRATION 22	0.829	1.311	0.731
VIBRATION 23	0.854	1.254	0.662
VIBRATION 24	0.902	1.146	0.550
VIBRATION 25	0.936	1.076	0.486
VIBRATION 26	0.958	1.031	0.449

## References:

1. Nursibel Gunay , Gultzae capan , Nuray ulusoy , *II Farmaco.*, 54 (1999) 826-831
2. N. Yoshida , K. tanaka , Y. Iizaka , *Chem.Abs.* , 82,57744 (1972)
3. G. Vam Reet ,J.Heeres ,*Us Pat.* , 4,160,838 , *Chem.Abs.*, 1979,91.753612
4. I. Kenich , S.Hideo and H.Tatso, *Chem. Abs.*, 164 012 f (1980)
5. D.L.TrePanier , P.E.Krieger , J. Mennear , *Med.Chem.* ,1985 (1967)
6. M. M. Gorab , S. G. Abdel – Hamide , M. S. A. El-Gaby, S. M. El – Sayed  
*Acta. Pharm.* , 49 (1999) 1-10
7. E. Arranz , J. Aiaz , S. Ingate , M. Witvrouw, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*  
7 (1999) 2811\_2822
8. Bose , *J.Indian.Chem.Soc.*, 1,51(1924)
9. U Yoshiro, *Chem.Abs.*, 71,61352d (1969)
10. G. Westphal and P. Henklein, *Z.Chem.* 9,111 (1969), *Chem.Abs.*, 70,96771w (1969)
11. L. Giammanco . *Atti Accad.Sci.,Lett.Arti palermo , parte 1.* 33,235 (1973)  
*Chem.Abs.* , 83,97228 e (1975)
12. M.G.O.Becker, D.nager, and M.J.Timle, *J Prakt.Chem.*, , 315,1131, (1973)
13. N.D.Meindel , and J.R.Reid , *Org. Prep. Proced. Int.* 13,123 (1981)  
*Chem.Abs.*, 95.43055a (1981)
14. B. Dash , E.K.Dora, and C.S. Panda , *Indian.J.Chem.,Sec.B.* 369 (1981)
15. A.K.EL.shafe, and H.S.EL-Kashef , *Gazz.Chim.Ital.* 112,345 (1982)  
*Chem.Abs.*, 98,89267m (1983)
16. W.D.Pfeiffer, E.Dilk , and E.Bulka , *Z.Chem.* , 17,15 (1977)  
*Chem.Abs.* , 86.171395n (1977)
17. B.N.Goswami , J.C. **Kataky**, *J. heterocycl. Chem.* , 23,1439 (1986)
18. B.S.Holla ,B . Kalluraya , and K.K.sridhar . *Rev.Roum.Chim.*, 33,277 (1988)  
*Chem.Ads.*, 109,190372n (1988)
19. Z.K.Adb EL\_Samie ,M.AL\_Ashwami, and B.Adb EL\_Fattab, *Egypt.J.Pharm.Sci.*  
29,251 (1988) ; *Chem.Abs.*, 111,232685r (1989)
20. J.Mohan , *Chim.Acta.Turc.*, 16,91(1988)
21. J.Mohan , G.S.R.Anjaneyulu, *Indian.J.Chem.Sect.B.*, 29B,88(1990)