





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

ایمیدازول-۴-ال و حالت گذار مربوط به H- بررسی فرآیندهای توتومری ۲-آمینو-
آنها در فاز گازی با استفاده از روش DFT

دانشجو:

نوید عبداللهی

استاد راهنما:

دکتر بهزاد چهکندی

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر سید جواد حسینی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

مرداد ۱۳۹۱

تقدیم به:

سرآمد و مقتدای همه عارفان، امیر پهلوانان، شاه مردان خدا، امیر المؤمنین امام علی (ع)

علی ترکیبی از زیاترینهاست

علی تلفیقی از شیواترینها

علی روح بک بکالی و پرواز

علی راز شگفت روز آغاز

علی تنها ترین مرد خدا بود

علی با درد غربت آشنا بود

شهادت هر چه دارد از او یافت

شهادت از وجودش آبرویافت

سخن در خدا و سودای عام است

سخن هر چه گویم ناتمام است

تقدیم ہے:

پدر عزیزم

کہ تمہیں ارادہ و صلابت است و تضمین امکان و حمایت

مادر عزیزم

کہ وجود پر مہرش تجلی واژہ ایثار و محبت است.

تقدیم بہ:

برادران و خواہران عزیزم

سعید، دکتر امید، لیلیا، ریحانہ

آنان کہ وجود پر مہرشان پایہ امید و دلگرمی ام است و آفتاب مجتہان کرمانش زندگی ام می باشد

تقدیم و سپاس فراوان

از استاد ارجمندم

جناب آقای دکتر بنزاد چکنندی

که با نهایت محبت راهنمایی مراد این پایان نامه بر عهده گرفتند

یاری خالصانه تان را بهواره ارج می نهم. «»

چکیده

کراتینین یکی از ترکیبات مهم در بافت موجودات زنده می باشد و بررسی توتومری آن از نظر بیولوژیکی مهم و حائز اهمیت است در این تحقیق به بررسی توتومری مولکول کراتینین پرداخته می شود. در این مطالعه توتومرهای ناشی از انتقال هیدروژن بین اتمهای اکسیژن و نیتروژن و کربن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ساختار و انرژی این توتومرها با استفاده از محاسبات کوانتومی در سطح B3LYP/6-311++G** مورد بررسی قرار گرفت ابتدا ساختار توتومرهای محتمل در سطح B3LYP/6-311++G** بهینه سازی شده و با استفاده از محاسبات فرکانس در سطح محاسباتی مشابه توتومرهای پایدار از نظر ترمودینامیکی تعیین شدند. سپس تعادلات بین این توتومرها مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ترمودینامیکی از قبیل ΔE , ΔG , ΔH , ΔS آنها تعیین و با محاسبه ثابت تعادل آنها پایداری آنها مورد بررسی قرار گرفت. و پایدارترین تعادل و توتومر تعیین شد. سپس با استفاده از محاسبات در سطح مشابه حالت گذار مربوط به واکنشهای توتومری کراتینین تعیین و مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش با استفاده از روشهای QST2 یا QST3 حالت گذار مربوط به واکنشهای توتومری کراتینین را به دست آورده و با استفاده از محاسبات ثابت نیرو در سطح B3LYP/6-311++G** حالت گذار به دست آمده بهینه شده و با استفاده از محاسبات فرکانس در این سطح در خصوص تایید حالت گذار اقدام شد. سپس با استفاده از داده های مربوط به مقادیر ترمودینامیکی مربوط به واکنشهای رفت و برگشت از قبیل انرژی فعالسازی و آنتالپی فعالسازی تعیین و در خصوص سرعت واکنشهای رفت و برگشت بحث شد. برای تعیین مسیر واکنش از محاسبات IRC استفاده شد. در ادامه اثر حلالهای آب، متانول، استون، تتراهیدروفوران، کلروفرم و سیکلو هگزان طبق محاسبات بالا مورد بررسی قرار گرفت. در فاز گاز توتومر چهارم توتومر پایه شناخته شدولی در شش حلال بررسی شده توتومر هفتم توتومر پایه شناخته شد. از فاز گاز به حلال پایداری توتومرها افزایش پیدا کرد و در حلال آب که ثابت دی الکتریک بالا دارد بیشترین پایداری را میبینیم. همچنین در آب کوچکترین ثابت سرعت را داریم.

کلمات کلیدی: توتومری، کراتینین، B3LYP/6-311++G**, QST2, QST3, IRC

مقالات چاپ شده از پایان نامه

- **Determination of The stability of Tautomeric form of Creatinine molecule in The Gas phase by using DFT method**
هجدهمین سمینار شیمی آلی ایران، زاهدان دانشگاه سیستان بلوچستان با همکاری انجمن شیمی ایران اسفند ۱۳۹۰
- **Theoretical Study of Tautomerism , and Geometrical Isomerism of 2-amino-1-methyl-1H-imidazol-4-ol in Water Solvent**
هجدهمین سمینار شیمی آلی ایران، زاهدان دانشگاه سیستان بلوچستان با همکاری انجمن شیمی ایران اسفند ۱۳۹۰
- **DFT Study on Tautomerism of Creatinine in The Chloroform Solvent**
هجدهمین سمینار شیمی آلی ایران، زاهدان دانشگاه سیستان بلوچستان با همکاری انجمن شیمی ایران اسفند ۱۳۹۰
مقالات چاپ شده خارج از پایان نامه
- **Calculation of The vibrational frequencies for furan molecule and calculation of The entropy for cubane molecule at the temperature of 298.15K**
چهاردهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران با همکاری انجمن شیمی ایران در پردیس بین المللی کیش اسفند ۱۳۸۹
- **Compare vibrational frequencies for Two calculation (HF/6-31G* and MP₂FC/6-31G*) for Furan, tetrahydro (C₄H₈O)**
پانزدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه بوعلی سینا همدان با همکاری انجمن شیمی ایران شهریور ۱۳۹۰
- **Configuration changes and contributions to Entropy for 1,2-Dichloroethane and Hexane molecules By HF/6-31G* method**
هجدهمین سمینار شیمی آلی ایران، زاهدان دانشگاه سیستان بلوچستان با همکاری انجمن شیمی ایران اسفند ۱۳۹۰
- **Calculation of the vibrational frequencies for C₄H₈S (Thiophene, tetrahydro-) by mPW1PW91/6-311G****
هجدهمین سمینار شیمی آلی ایران، زاهدان دانشگاه سیستان بلوچستان با همکاری انجمن شیمی ایران اسفند ۱۳۹۰
- **Calculation of the vibrational frequencies for C₈H₈ (cyclooctatetraene) by B3LYP/CEP-121G* method**
اولین کنفرانس ملی شیمی نوین دانشگاههای آزاد اسلامی منطقه ۱ شیراز، اردیبهشت ۱۳۹۰
- **Compare vibrational frequencies for two calculations for HCOOHH₂O(Formic acid water dimer)**
اولین کنفرانس ملی شیمی نوین دانشگاههای آزاد اسلامی منطقه ۱ شیراز، اردیبهشت ۱۳۹۰
- **Calculation of the Entropy and Integrated Heat Capacity for furan tetrahydro at The temperature of 298.15K**
اولین کنفرانس ملی شیمی نوین دانشگاههای آزاد اسلامی منطقه ۱ شیراز، اردیبهشت ۱۳۹۰
- **Compare vibrational frequencies for two calculations for H₂OH₂O(Water dimer)**
اولین کنفرانس ملی شیمی نوین دانشگاههای آزاد اسلامی منطقه ۱ شیراز، اردیبهشت ۱۳۹۰

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۲-۱- طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل
۱	۱-۲-۱- هتروسیکل های غیرآروماتیک
۱	۲-۲-۱- هتروسیکل های آروماتیک
۲	۳-۱- موارد استفاده ترکیبات هتروسیکل
۴	۴-۱- مفهوم توتومری
۴	۵-۱- معرفی کراتینین
۵	۶-۱- سنتز کراتینین
۶	۷-۱- فرم های توتومری مولکول کراتینین و نامگذاری آنها
۱۷	۱-۳- مقدمه
۱۷	۲-۳- روش های مدل سازی کامپیوتری
۱۹	۳-۳- مکانیک کوانتومی
۲۰	۴-۳- روش های نیمه تجربی
۲۱	۵-۳- روش آغازین
۲۲	۱-۵-۳- توابع موج SCF و هارتری-فاک
۲۳	۲-۵-۳- روش های Post-HF
۲۳	۱-۲-۵-۳- روش بر هم کنش پیکربندی (CI)
۲۵	۲-۲-۵-۳- روش SCF چند پیکربندی (MC-SCF)
۲۵	۳-۲-۵-۳- نظریه ی اختلال Moller-pleeset
۲۷	۴-۲-۵-۳- روش CC
۲۷	۳-۵-۳- مفهوم همبستگی الکترون
۲۸	۶-۳- نظریه ی تابعی-دانسیته (DFT)
۲۸	۱-۶-۳- قضیه Hohenbery-kohn
۲۹	۲-۶-۳- روش kohn-sham
۳۱	۳-۶-۳- تابعی انرژی تبادل-همبستگی E_{xc}
۳۲	۴-۶-۳- قابلیت DFT
۳۴	۷-۳- مجموعه ی پایه
۳۶	۱-۷-۳- اوربیتال های اسلیتری (STO)

۳۶مجموعه های پایه گوسی.....	۲-۷-۳
۳۷اوربیتال های گوسی منطبق (CGTO).....	۱-۲-۷-۳
۳۸مجموعه های پایه ی مینیمال.....	۳-۷-۳
۳۸مجموعه های پایه ی ظریفیتی مجزا.....	۴-۷-۳
۳۹مجموعه های پایه ی قطبیده.....	۵-۷-۳
۳۹توابع پخش شده.....	۶-۷-۳
۴۰ترموشیمی در گوسین.....	۸-۳
۴۰انرژی الکترونی.....	۱-۸-۳
۴۰انرژی ارتعاش.....	۲-۸-۳
۴۱تصحیح انرژی کل.....	۳-۸-۳
۴۱تصحیحی گرمایی انرژی داخلی.....	۴-۸-۳
۴۱آنتالپی.....	۵-۸-۳
۴۲برنامه Gaussian.....	۹-۳
۴۴مقدمه.....	۱-۴
۴۵محاسبات در فاز گاز.....	۲-۴
۴۷انرژی و مقادیر ترمودینامیکی.....	۳-۴
۵۳بررسی پایداری توتومرها.....	۴-۴
۵۴بررسی پایداری حالات گذار در فاز گاز.....	۱-۴-۴
۵۵بررسی پایداری تعادلات در فاز گاز.....	۲-۴-۴
۵۵بررسی پایداری ثابت تعادل در فاز گاز.....	۳-۴-۴
۵۵تفسیر منحنیهای IRC در فاز گاز و حلال.....	۵-۴
۵۶تفسیر منحنی IRC برای تعادل اول.....	۱-۵-۴
۵۷تفسیر منحنی IRC برای تعادل دوم.....	۲-۵-۴
۵۸تفسیر منحنی IRC برای تعادل سوم.....	۳-۵-۴
۵۹تفسیر منحنی IRC برای تعادل چهارم.....	۴-۵-۴
۶۰تفسیر منحنی IRC برای تعادل پنجم.....	۵-۵-۴
۶۱بررسی عوامل محتمل در پایداری توتومرها.....	۶-۴
۶۲زاویه پیوندی.....	۱-۶-۴
۶۳طول پیوند.....	۲-۶-۴
۶۳زوایای دو سطحی.....	۳-۶-۴

۶۴	۴-۶-۴ بررسی تغییرات طول پیوند و زوایای پیوند.....
۶۷	۴-۶-۵ نیروهای جاذبه
۶۹	۴-۶-۶ رزونانس
۷۰	۴-۶-۷ آروماتیسیته
۷۱	۴-۷-۷ توجیه علل پایداری توتومرها
۷۴	۴-۷-۱ تغییرات طول پیوند در حالات گذار در فاز گاز.....
۷۵	۴-۸-۱ ایزومری در کراتینین.....
۷۶	۴-۸-۱ ایزومری هندسی.....
۸۰	۴-۹-۱ محاسبات در حلالهای مختلف.....
۱۰۳	۴-۱۰-۱ بررسی پایداری توتومرها در شش حلال.....
۱۰۴	۴-۱۰-۱ بررسی پایداری حالات گذار در شش حلال.....
۱۰۴	۴-۱۰-۲ بررسی پایداری تعادلات در شش حلال.....
۱۰۵	۴-۱۰-۳ بررسی ثابت تعادل در شش حلال.....
۱۰۹	۴-۱۱-۱ بررسی مقادیر E_{Tot} توتومرهای کراتینین در فاز گاز یو حلال های مختلف.....
۱۰۹	۴-۱۲-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_1 در حلال های مختلف.....
۱۱۲	۴-۱۳-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_2 در حلال های مختلف.....
۱۱۴	۴-۱۴-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_3 در حلال های مختلف.....
۱۱۶	۴-۱۵-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_4 در حلال های مختلف.....
۱۱۸	۴-۱۶-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_5 در حلال های مختلف.....
۱۲۰	۴-۱۷-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی ایزومر 1-6 در حلال های مختلف.....
۱۲۲	۴-۱۸-۱ بررسی مقادیر ترمودینامیکی ایزومر 2-3 در حلال های مختلف.....
۱۲۴	۴-۱۹-۱ بحث و نتیجه گیری.....
۱۲۶	۴-۲۰-۱ آینده نگری.....
۱۲۷	فهرست منابع فارسی و غیر فارسی.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲). انرژیهای محاسبه شده و ممان دوقطبی توتومرها و حالت‌های گذارشان با استفاده از محاسبات B3LYP/6-311G(d,p).....	۸
جدول (۲-۲). پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده بطور نظری برای فرآیندهای تبدیل ۲-پیرولیدینون به ۲-پیرولیدینول.....	۹
جدول (۳-۲). داده های ترمودینامیکی نسبی محاسبه شده در روشهای مختلف برای ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز.....	۱۰
جدول (۴-۲). انرژیهای اکتیواسیون و انرژیهای آزاد اکتیواسیون برای واکنش انتقال پروتون در توتومرهای تترازول تیون در فاز گاز.....	۱۱
جدول (۵-۲). پایداریهای نسبی و ممانهای دوقطبی ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز و محلول محاسبه شده در روشهای MP2 و B3LYP در سری پایه 6-311++G(d,p).....	۱۲
جدول 1-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومرهای کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل اول.....	۵۰
جدول 2-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل دوم.....	۵۰
جدول 3-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل سوم.....	۵۱
جدول ۴-۴ : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل چهارم.....	۵۱
جدول 5-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل پنجم.....	۵۲
جدول ۶-۴- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای توتومری کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** برحسب درجه.....	۶۲
جدول ۷-۴- مقادیر طول‌های پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** (برحسب °A).....	۶۳
جدول ۸-۴- مقادیر زوایای دای هدرالتوتومرهای کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** (برحسب درجه).....	۶۴
جدول ۹-۴- مقادیر طول‌های پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** (برحسب °A).....	۶۶

جدول ۴-۱۰- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در اختارهای حالت گذار توتومری کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ بر حسب درجه ۶۶

جدول ۴-۱۱- مقادیر زوایای دای هدرال حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری BLYP/6- $311++G^{**}$ (بر حسب درجه).....

۶۷

جدول ۴-۱۲- مقادیر بار الکتریکی اتمهای داخل حلقه در فاز گاز..... ۶۹

جدول ۴-۱۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 1-6 ۷۷

جدول ۴-۱۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 2-3 ۷۸

جدول ۴-۱۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال آب..... ۸۱

جدول ۴-۱۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال آب..... ۸۱

جدول ۴-۱۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال آب..... ۸۲

جدول ۴-۱۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال آب..... ۸۲

جدول ۴-۱۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال آب..... ۸۳

جدول ۴-۲۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال آب..... ۸۳

جدول ۴-۲۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال آب..... ۸۴

جدول ۴-۲۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال متانول..... ۸۵

جدول ۴-۲۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال متانول..... ۸۵

جدول ۴-۲۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال متانول..... ۸۶

جدول ۴-۲۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال متانول..... ۸۶

جدول ۴-۲۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال متانول..... ۸۷

جدول ۴-۲۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال متانول..... ۸۷

جدول ۴-۲۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال متانول..... ۸۸

جدول ۴-۲۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال استون..... ۸۸

جدول ۴-۳۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال استون..... ۸۹

جدول ۴-۳۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال استون..... ۸۹

جدول ۴-۳۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال استون..... ۹۰

جدول ۴-۳۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال استون..... ۹۰

جدول ۴-۳۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال استون..... ۹۱

جدول ۴-۳۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال استون..... ۹۱

جدول ۴-۳۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۲

- جدول ۴-۳۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۲
- جدول ۴-۳۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۳
- جدول ۴-۳۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۳
- جدول ۴-۴۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۴
- جدول ۴-۴۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 6-1 در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۴
- جدول ۴-۴۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 3-2 در حلال تتراهیدروفوران..... ۹۵
- جدول ۴-۴۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال کلروفرم..... ۹۵
- جدول ۴-۴۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال کلروفرم..... ۹۶
- جدول ۴-۴۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال کلروفرم..... ۹۶
- جدول ۴-۴۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال کلروفرم..... ۹۷
- جدول ۴-۴۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال کلروفرم..... ۹۷
- جدول ۴-۴۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 6-1 در حلال کلروفرم..... ۹۸
- جدول ۴-۴۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 3-2 در حلال کلروفرم..... ۹۸
- جدول ۴-۵۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال سیکلوهگزان..... ۹۹
- جدول ۴-۵۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال سیکلوهگزان..... ۹۹
- جدول ۴-۵۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال سیکلوهگزان..... ۱۰۰
- جدول ۴-۵۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال سیکلوهگزان..... ۱۰۰
- جدول ۴-۵۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال سیکلوهگزان..... ۱۰۱
- جدول ۴-۵۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 6-1 حلال سیکلوهگزان..... ۱۰۱
- جدول ۴-۵۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 3-2 حلال سیکلوهگزان..... ۱۰۲
- جدول ۴-۵۷- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای. جاذبه درون مولکولی در ساختارهای توتومری کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ برحسب درجه در شش حلال..... ۱۰۵
- جدول ۴-۵۸- مقادیر طول‌های پیوند مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار توتومرهای کراتینین در شش حلال در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب A°)..... ۱۰۵
- جدول ۴-۵۹- مقادیر زوایای دای هدرال حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب درجه) در شش حلال..... ۱۰۶
- جدول ۴-۶۰- مقادیر طول‌های پیوند مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار حالت گذار توتومرهای کراتینین در شش حلال در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب A°)..... ۱۰۶
- جدول ۴-۶۱- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای حالت گذار توتومری کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ برحسب درجه در شش حلال..... ۱۰۷

- جدول ۴-۶۲- مقادیر زوایای دای هدرال حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری -B3LYP/6
- 311++G** (برحسب درجه) در شش حلال..... ۱۰۷.
- جدول ۴-۶۳- مقادیر بار الکتریکی اتمهای داخل حلقه در شش حلال..... ۱۰۸.
- جدول ۴-۶۴- مقایسه مقدار انرژی کل در فاز گاز و حلال های مختلف برای توتومرها و ایزومر های کراتینین ۱۰۹
- جدول ۴-۶۵- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل اول مولکول کراتینین
..... ۱۱۰.
- جدول ۴-۶۵- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل دوم مولکول کراتینین
..... ۱۱۲.
- جدول ۴-۶۶- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل سوم مولکول کراتینین
..... ۱۱۴.
- جدول ۴-۶۷- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل چهارم مولکول کراتینین
..... ۱۱۶.
- جدول ۴-۶۸- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل پنجم مولکول کراتینین
..... ۱۱۸.
- جدول ۴-۶۹- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای ایزومر 1-6 مولکول کراتینین
..... ۱۲۰.
- جدول ۴-۷۰- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای ایزومر 2-3 مولکول کراتینین
..... ۱۲۲.

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳	شکل (۱-۱).....
۳	شکل (۲-۱) فوران ها به عنوان ترکیبات پنهان ۱ و ۴- دی کربونیل.....
۷	شکل (۱-۲). پروفایل انرژی برای چرخش گروه O-H در ۲-پیرولیدینول بوسیله B3LYP/6-311G(d,p).....
۳	شکل (۲-۲). ساختارها و شماره گذاری ۵ ایزومر تترازول تیون.....
۱۲	شکل (۳-۲). دیاگرام reaction coordinate تبدیل متقاطع ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p).....
۱۳	شکل (۴-۲). ساختارهای بهینه سازی شده تترازول تیون در حضور یک مولکول آب.....
۱۵	شکل (۶-۲). ساختار کلی توتومرهای آمیدرازون.....
۱۵	شکل (۷-۲). ساختارهای بهینه سازی شده ایزومر و حالت گذار مولکول A.....
۱۶	شکل (۸-۲). ساختارهای بهینه سازی شده توتومرهای همراه با آب و حالات گذار مولکول A در حضور یک تا سه مولکول آب.....
۵۷	شکل ۱-۴ منحنی مسیر واکنش برای تعادل اول.....
۵۸	شکل ۲-۴ - منحنی مسیر واکنش برای تعادل دوم.....
۵۹	شکل ۳-۴ - منحنی مسیر واکنش برای تعادل سوم.....
۶۰	شکل ۴-۴ - منحنی مسیر واکنش برای تعادل چهارم.....
۶۱	شکل ۵-۴ - منحنی مسیر واکنش برای تعادل پنجم.....
۷۸	شکل ۶-۴ - منحنی مسیر واکنش برای ایزومر 1-6.....

فهرست نمودارها

صفحه	عنوان
۱۱۰.....	نمودار ۱-۴ بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح ΔT_2 برای تعادل E نمودار ۲-۴- تغییرات
۱۱۳.....	مقادیر بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح ΔT_3 برای تعادل E نمودار ۳-۴- تغییرات مقادیر
۱۱۵..... بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح ΔT_4 برای تعادل E نمودار ۴-۴- تغییرات
۱۱۷.....	مقادیر بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح ΔT_5 برای تعادل E نمودار ۵-۴- تغییرات مقادیر
۱۱۹..... بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح Δ برای ایزومر ۱-۶ E نمودار ۴-۶- تغییرات
۱۲۱.....	مقادیر بر حسب ضریب دی الکتریک حلال B3LYP در سطح Δ برای ایزومر ۲-۳ E نمودار ۴-۷- تغییرات
۱۲۳.....	مقادیر

۱-۱- مقدمه

ترکیبات آلی شناخته شده، ساختمان گوناگونی دارند و بسیاری از این ساختمان ها واجد سیستم حلقوی هستند. اگر سیستم حلقوی متشکل از اتم های کربن و حد اقل یک عنصر دیگر باشد، این ترکیب به عنوان هتروسیکل طبقه بندی میگردد. عناصری که معمولا به همراه کربن در سیستم حلقوی وجود دارند، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد میباشد. حدود نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده دارای حداقل یک جزء هتروسیکل هستند مانند انواع آلکالوئید های موجود در گیاهان همچنین بسیاری از ترکیبات دارویی مهم مانند آنتی بیوتیک ها هم جزء هتروسیکل ها هستند. گذشته از ترکیبات مفید، ترکیبات مضرى مانند هروئین و مرفین و LSD که یک ترکیب توهم زاست، جزء ترکیبات هتروسیکل به شمار میروند.

۱-۲- طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل

۱-۲-۱- هتروسیکل های غیر آروماتیک

هتروسیکل های غیر آروماتیک مشتقاتی از سیکلون ها هستند. هترو سیکل های کوچک مانند مشتقات هتروسیکل سیکلو پروپان ها یا سیکلو بوتان ها، به علت کشش حلقه نسبتا واکنش پذیرند، زیرا با انجام واکنش های هسته دوستی دچار باز شدن حلقه شده، از کشیدگی رها می شوند. هتروسیکل های سه ضلعی به علت اندازه کوچک حلقه، واکنش پذیر تر از همتهای چهار ضلعی خود هستند.

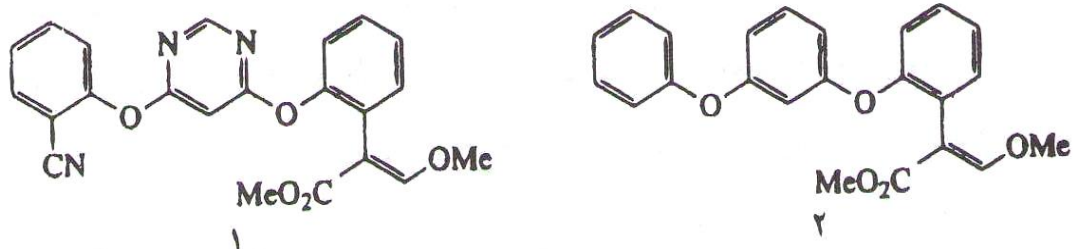
۱-۲-۲- هتروسیکل های آروماتیک

هتروسیکل های با حلقه بزرگ تر به علت نبودن کشش حلقه، نسبتا بی اثرند و نسبت به هتروسیکل های کوچکتر واکنش پذیری کمتری دارند. اما به هر حال وجود هترو اتم در ساختمان این ترکیبات میتواند باعث انجام واکنش های خاصی شود.

۱-۳- موارد استفاده ترکیبات هتروسیکل

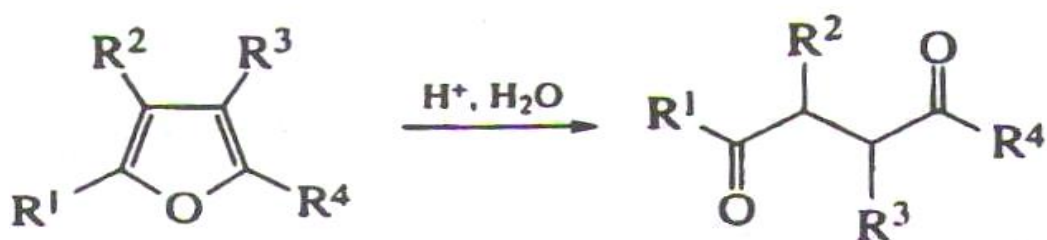
از میان حدوداً ۲۰ میلیون ترکیبات شیمیایی که تا کنون مشخص گردیده اند، تقریباً نیمی از آنها مولکولهای هتروسیکل هستند. مولکولهای هتروسیکل به سبب فراوانی در طبیعت و اهمیت بیولوژیکی و شیمیایی آنها ارزشمند هستند.

ترکیبات هتروسیکل محدوده استفاده وسیعی دارند در میان انواع ترکیبات دارویی، دامپزشکی و شیمی گیاهی سهم عمده ای دارند [4]. آنها به عنوان عوامل شفاف کننده نوری، ضد اکسایش، ضد خوردگی، افزودنی ها و بسیاری از عوامل دیگر به کار می روند [5]. یکی از دلایل استفاده وسیع از ترکیبات هتروسیکل آن است که میتوان ساختمان آنها را برای دستیابی به تغییر دلخواه در عملکرد، ماهرانه دستکاری کرد. بسیاری از هتروسیکل ها را میتوان در یک گروه ساختمانی قرار داد که روی هم رفته دارای تشابهاتی هستند اما اختلاف عمده ای درون هر گروه وجود دارد چنین اختلافاتی شامل اختلاف در خاصیت اسیدی یا بازی، اختلاف در قابلیت حمله توسط الکترون دوست ها یا هسته دوست ها و اختلاف قطبیت می باشد. اختلافات ساختمانی ممکن شامل جابه جایی یک هترو اتم با هترو اتم دیگر در یک حلقه و موقعیت های متفاوت همان هترو اتم داخل حلقه باشد. مثالی از نحوه ی استفاده از هتروسیکل ها، بررسی روند تهیه یک ضد قارچ فرا گیر جدید ۱، می باشد. علت وارد کردن پیریمیدین در این ساختمان این است که ترکیب شماره ۲، بسیار چربی دوست است (شکل ۱-۱). حلالیت در آب و انتقال ضد قارچ در درون گیاه توسط جایگزینی یک حلقه بنزن با یک حلقه هتروسیکل قطبی تر بهبود یافته است [6].



شکل ۱-۱

ترکیبات هیتروسیکل به عنوان حد واسط سنتزهای آلی نیز استفاده ی فزاینده ای یافته اند [7]. در بسیاری از موارد این مسئله به این دلیل است که یک سیستم حلقوی مناسب می تواند در شماری از مراحل سنتز وارد شده و سپس در مرحله دلخواه برای آزاد کردن سایر گروه های فعال، به کار رود. نگاهی به استفاده ی معمول سیستم حلقه فوران به عنوان یک ترکیب پنهان ۱ و ۴-دی کربونیل، مشخص کننده اصول کلی می باشد. میتوان فوران را جهت برد زاین عملکرد به وسیله ی اسید شکست (شکل ۱-۲).

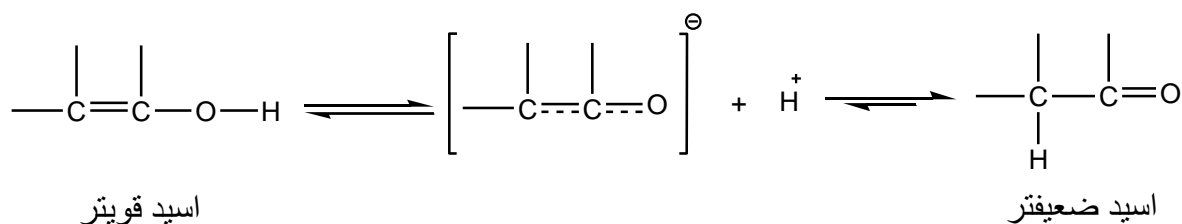


شکل ۱-۲- فوران ها به عنوان ترکیبات پنهان ۱ و ۴-دی کربونیل

۱-۴- مفهوم توتومری:

به ترکیبهایی که ساختار آنها از نظر آرایش اتمها متفاوت باشد ، اما به صورت تعادلی سریع و آسان وجود داشته باشند، توتومر گفته می شود. متداولترین نوع توتومری ، شامل ساختارهایی است که از لحاظ موضع اتصال هیدروژن متفاوتند. در این موارد، مانند توتومری کتو- انول ، تعادل توتومری به سود ساختارهایی است که در آنها، هیدروژن به جای اتم الکترونگاتیوتر، به کربن متصل است ، یعنی تعادل به سود اسید ضعیفتر است [13].

برای درک این مطلب می توان تعادل زیر را در نظر گرفت.



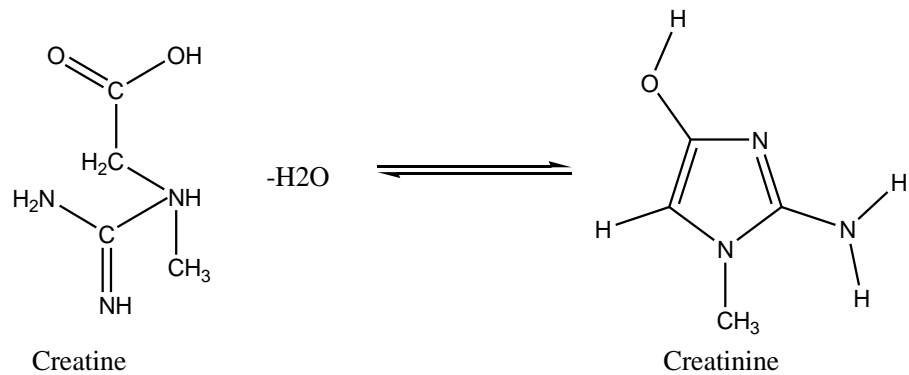
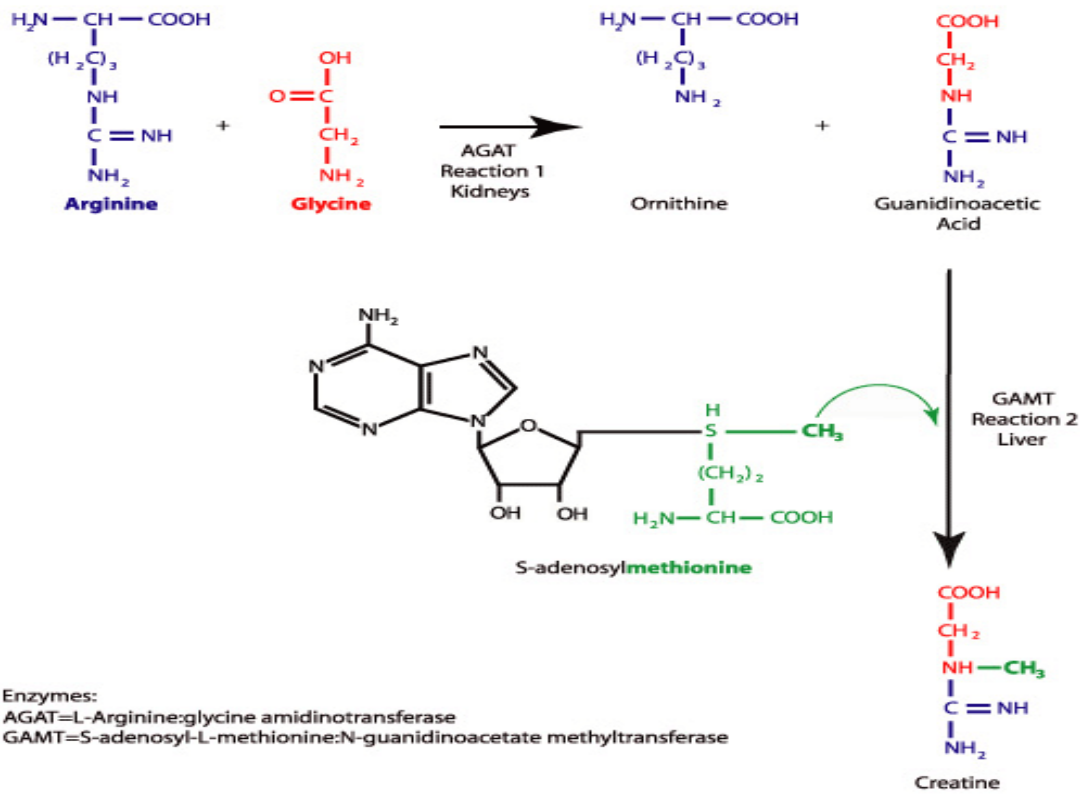
۱-۵- معرفی کراتینین

کراتینین ، پروتئینی است که توسط عضلات تولید و وارد جریان خون می شود . و میزان آن در هر فردی تقریباً ثابت است . و چون حذف کراتینین در جریان خون توسط کلیه ها صورت می گیرد بنابراین اندازه گیری میزان کراتینین در سرم خون می تواند نشان دهنده عملکرد کلیه ها باشد. کراتینین محصول کاتابولیکی کراتینین فسفات است که در انقباض عضله اسکلتی مصرف می شود و سپس با جریان خون به کلیه ها می رود.

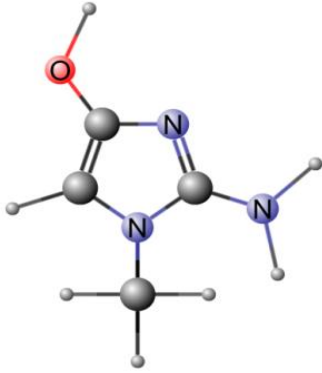
در شرایط فیزیولوژیک کراتین به طور خود به خود آب از دست داده به فرم امید حلقوی کراتینین تبدیل می شود. کراتینین در متابولیسم بدن مصرف نشده و تنها به عنوان یک محصول زائد عمل می کند.

۱-۶- سنتز کراتینین

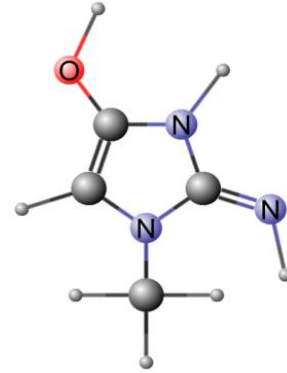
برای سنتز کراتینین ابتدا کراتین سنتز شده سپس با آب زدایی از کراتین کراتینین تولید می شود. کراتین طبق واکنش زیر سنتز شده.



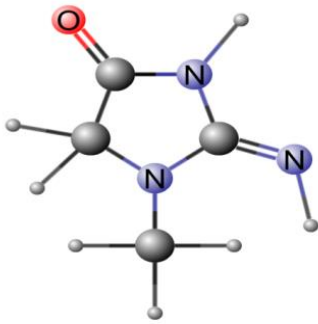
۷-۱- فرم های توتومری مولکول کراتینین و نامگذاری آنها



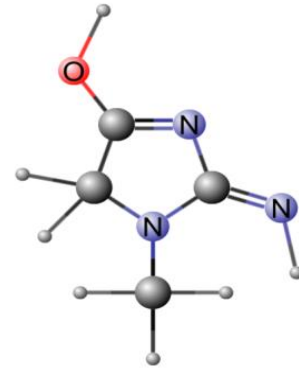
۲-آمینو-۱-متیل-۱-H-ایمیدازول-۴-ال



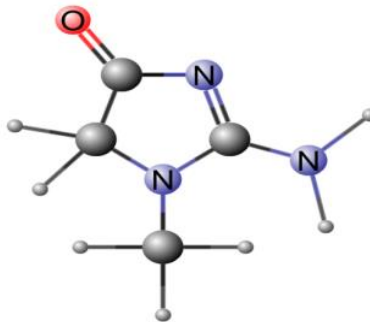
۲-ایمینو-۱-متیل-۳و۲-دی هیدرو-۱-H-ایمیدازول-۴-ال



۲-ایمینو-۱-متیل ایمیدازولیدین-۴-ان



۲-ایمینو-۱-متیل-۵و۲-دی هیدرو-۱-H-ایمیدازول-۴-ال



ال دفرای و همکارانش

۲-آمینو-۱-متیل-۵و۴-دی هیدرو-۱-H-ایمیدازول-۴-ان

در سال ۲۰۱۱ احمد ام.

به بررسی فرآیند های توتومری ارجح ۲-پیرولیدینون پرداختند .

پایداری مولکولی و همچنین مطالعه ترمودینامیکی فرم های توتومری کتو- و انول- بصورت نظری به

ترتیب با استفاده از سطوح محاسباتی B3LYP و RHF و سریهای پایه 6-311G(d,p) و 6-

31G(d) به ترتیب مورد بررسی قرار گرفته است . پارامترهای ترمودینامیکی در محدوده دمایی ۳۰۰-

۵۰۰ درجه کلون محاسبه شدند .

انتقال کامل هیدروژن اسیدی متعلق به نیتروژن به اتم اکسیژن پایه ی گروه کتونی در مولکول مشابه ،

منجر به تشکیل فرم توتومری ۲-پیرولیدینول می شود و حالت تعادلی بین توتومرهای کتو و انولی باید

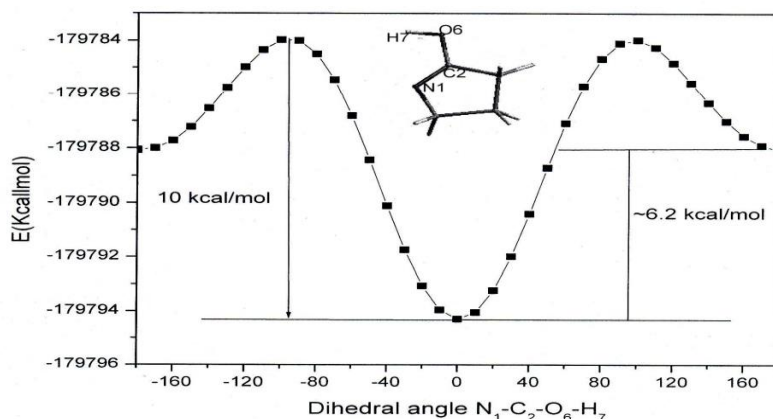
برقرار باشد . دو کنفورماسیون امکان پذیر ۲-پیرولیدینول باید در نظر گرفته شوند . اسکن های انرژی

پتانسیل تک بعدی برای اندازه گیری پایدارترین ساختار ، با استفاده از روش B3LYP/6-311G(d,p)

در موقعیتی که زاویه پیچشی $N_1-C_2-O_6-H_7$ در محدوده -180° تا 180° درجه تغییر می کند و از O-

H کنفورماسیون cis بسمت اتم نیتروژن شروع شده ($N_1-C_2-O_6-H_7 = 0^\circ$) با 20° درجه افزایش

زاویه (شکل ۱-۲) صورت گرفت .



شکل (۱-۲). پروفایل انرژی برای چرخش گروه O-H در ۲-پیرولیدینول بوسیله B3LYP/6-311G(d,p)

همانطور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است ، پروفایل انرژی حداقل جایگاه (پایدارترین جایگاه) را در حدود 180° و 180° و حداقل global را در 0° نشان می دهد که به فرم سیس که در حدود ۶/۲ کیلوکالری از فرم ترانس پایدارتر است ، مربوط است .

انرژیهای ایتیم محاسبه شده برای دو توتومر و حالت گذار ۲-پیرولیدینون و برخی پارامترهای هندسی برای حالت گذار در جدول ۱-۲ نشان داده شده است .

جدول (۱-۲). انرژیهای محاسبه شده و ممان دوقطبی توتومرها و حالتهای گذارشان با استفاده از محاسبات B3LYP/6-311G(d,p)

Conformation	Total Energy (K Cal/mol)	Dipole Moment (Debye)	Ring twist angle
Keto	-179802.82	4.134	25
Enol	-179794.29	1.264	17
Transition state	-179735.95	3.343	21

همانطور که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است ، فرم کتو با داشتن ۸/۵ کیلوکالری بر مول انرژی کمتر از فرم انول ، پایدارتر بدست آمد . فرآیند تبدیل از فرم کتو به فرم انول به سد انرژی در حدود ۶۶/۹ کیلوکالری بر مول نیاز دارد . همچنین از جدول ۱-۲ ، یک زاویه پیچشی حلقه در فرم های کتو و انولی به ترتیب در ۲۵ و ۱۷ درجه می توان دید . این مطلب نشان می دهد که فرآیند انتقال پروتون باعث کاهش زاویه پیچشی و پایداری کمتر فرم انولی می شود .

ممان دوقطبی (μ) ، یکی از ابزار مهمی است که ممکن است برای نشان دادن توزیع بار در یک مولکول مورد استفاده قرار گیرد و یکی از ویژگیهایی است که اغلب برای تفسیر ساختار بسیاری از سیستم های شیمیایی بکار می رود [16] . بنابراین با مقایسه مقادیر ممان دوقطبی های مقایسه شده ۴/۱۳۴ و ۱/۲۶۴ دبی به ترتیب برای ساختارهای بهینه سازی شده توتومرهای کتو و انول ، با مقادیر اندازه گیری شده آزمایشگاهی برای ۲-پیرولیدینون مونومری (۳/۹۶ دبی) [125] ، یک دلیل قوی برای وجود

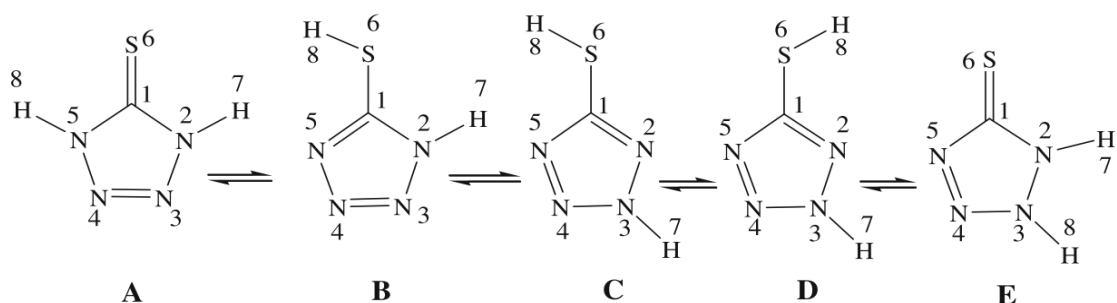
مولکول ۲-پیرولیدینون در فرم کتو به جای فرم انول می تواند مورد تایید قرار گیرد . پس از تعیین نقاط ایستا (stationary points) , فرکانس های ارتعاشی برای اثبات اینکه ساختارهای بدست آمده با حداقل سطح انرژی پتانسیل در ارتباطند , محاسبه شدند . بر اساس آنالیزهای ارتعاشی , تغییرات ویژگیهای ترمودینامیکی : تغییر در انرژی آزاد ΔG , تغییر در آنتالپی ΔH , تغییر در آنتروپی ΔS و نیز ثابت تعادل (K) بعنوان تابعی از دما برای فرآیند تبدیل کتو-انول , بطور نظری از نتایج الکترونیکی , ارتعاشی و مولفه های الکترونیکی با استفاده از سطح محاسباتی RHF/6-31G(d) برای فرآیند توتومریزاسیون با دامنه از ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه کلوین تعیین شد (جدول ۲-۲) .

جدول (۲-۲). پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده بطور نظری برای فرآیندهای تبدیل ۲-پیرولیدینون به ۲-پیرولیدینول

Temp (Kelvin)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)	ΔS (cal/mol/deg)	K
300	9.688	9.40	0.00096	1.45×10^{-7}
320	9.690	9.38	0.00097	4.01×10^{-7}
340	9.697	9.36	0.00099	9.83×10^{-7}
360	9.704	9.34	0.00101	2.17×10^{-7}
380	9.711	9.32	0.00103	4.44×10^{-6}
400	9.716	9.30	0.00104	8.45×10^{-6}
420	9.715	9.27	0.00106	1.51×10^{-5}
440	9.731	9.26	0.00107	2.57×10^{-5}
460	9.727	9.23	0.00108	4.16×10^{-5}
480	9.738	9.21	0.00110	6.48×10^{-5}
500	9.750	9.19	0.00112	9.75×10^{-5}

در سال ۲۰۱۰ علیرضا نجفی چرم‌هایینی و همکارانش به مطالعه بر روی توتومری تترازول ۵-تیون پرداختند .

در شکل ۲-۲ توتومرهای تترازول تیون با شماره گذاری اختیاری نمایش داده شده اند .



شکل (۲-۲). ساختارها و شماره گذاری ۵ ایزومر تترازول تیون

توتومر A با ساختار متقارن در ساختار تیون است. ایزومر B توتومر ۱-H تترازول ۵-تیون است و C و D فرم ۲-H هستند و در ایزومر E فرم تیون دو هیدروژن در موقعیت های ۲ و ۳ دارد. پنج توتومر در پایدارترین نقطه سطح انرژی پتانسیل قرار دارند. مقادیر کلی محاسبه شده انرژیهای نسبی و داده های جدول (۳-۲). داده های ترمودینامیکی نسبی محاسبه شده در روشهای مختلف برای ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز

	MP2 ^a	ΔE^b	ΔE_{ZPV}	ΔH	ΔG	DFT ^a	ΔE	ΔE_{ZPV}	ΔH	ΔG
A	-655.3268739 ^c	0	0	0	0	-656.5536813	0.00	0.00	0.00	0.00
B	-655.3197565	4.47	2.29	1.81	0.93	-656.538496	9.53	2.58	7.24	6.68
C	-655.32654260	0.21	1.9	-2.02	-2.74	-656.5427556	6.86	2.10	4.96	4.57
D	-655.3265852	0.18	1.92	-1.50	-2.17	-656.5418976	7.39	2.13	5.47	5.06
E	-655.2821920	27.36	0.26	27.02	27.19	-656.5137513	25.06	0.70	24.39	24.33
	CBS-QB3					CBS-Q				
A	-655.6477306	0.0	0.0	0.0	0.0	-655.6446331	0.00	0.00	0.00	0.00
B	-655.6412731	4.05	2.53	4.34	3.78	-655.6378574	4.25	2.44	4.59	3.89
C	-655.6448680	1.80	2.11	2.01	1.60	-655.6419141	1.71	2.08	1.99	1.37
D	-655.6441801	2.23	2.13	2.44	2.03	-655.6411792	2.17	2.07	2.43	1.90
E	-655.4681582	25.70	0.81	25.78	25.66	-655.6043696	25.26	0.65	25.34	25.20
	QCISD									
A	-655.3420394	0								
B	-655.3337242	5.21								
C	-655.3372265	3.02								
D	-655.3365063	3.47								
E	-655.3020797	25.07								

^a 6-311++G(d,p) basis set

^b Total energies in Hartree

^c Relative stabilities in kcal/mol

محاسبات MP2 و DFT ترتیب پایداری را بدین صورت نشان می دهند: $A > C > D > B > E$

از آنجائیکه اختلاف انرژی نسبی در بین توتومرهای A، B و D بسیار کوچک است، بسیار محتمل است

که تترازول تیون اغلب در مخلوط این سه فرم توتومری در فاز گاز وجود دارد. با استفاده از محاسبات

مکانیک کوانتومی Abinitio سطح بالا (روش QCISD) ترتیب پایداری بصورت بالا بدست آمد که آشکار می سازد که ایزومر تترازول تیون پایدارترین است .

از جدول ۲-۳ سازگاری خوبی بین محاسبات DFT/B3LYP و روشهای CBS قابل مشاهده است که در نتیجه مورد انتظار است که مقادیر انرژی بسیار درستی به ما بدهد . براساس نتایج ارائه شده در جدول ۲-۳ ایزومرهای D و B پایدارتر از E هستند که این یافته در شیمی تترازولها که ایزومرهای H₂ پایدارترند ، ریشه دارد . از نتایج بدست آمده ، مورد انتظار است که ایزومر E ناپایدارترین ایزومر باشد که این مورد در ترمهای تعداد فرمهای رزونانسی آنها قابل توضیح است . این نتایج در سازگاری خوبی با داده های آزمایشگاهی موجود است در جائیکه فرم A بصورت عمده بدست آمد [129-128-127-126] . همچنین پایداری A را می توان به وجود جفت تنهای نیتروژن که با پیوند C=S در قسمت تیوآمید حلقه تترازول تیون درهم آمیخته اند ، نسبت داد .

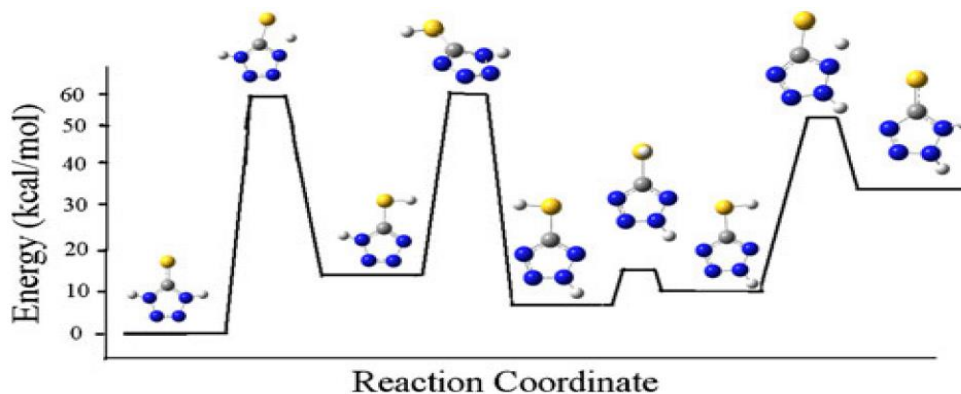
مقادیر انرژیهای فعالسازی و انرژیهای آزاد فعالسازی توتومری از فرم A تا فرم E برای ترکیبات ذکر شده در جدول ۲-۴ لیست شده اند .

جدول (۲-۴). انرژیهای اکتیواسیون و انرژیهای آزاد اکتیواسیون برای واکنش انتقال پروتون در توتومرهای تترازول تیون در فاز گاز

	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT
	A → B		B → C		C → D		D → E	
E_a	41.36 ^a	43.76	49.43	52.98	1.67	2.71	55.94	50.26
ΔG^\ddagger	37.03 ^a	39.59	46.05	49.28	2.25	2.64	54.69	47.61

^a Activation energies and activation free energies in kcal/mol

در شکل ۲-۳ دیاگرام reaction coordinate برای تبدیل متقاطع ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز ارائه شده است .



شکل (۲-۳). دیاگرام reaction coordinate تبدیل مقاطع ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p)

با مقایسه نتایج بدست آمده در فاز گاز و محلول ، با رفتن بسمت حلالهای قطبی تر ، در همه توتومرها کاهش انرژی رخ می دهد . نتایج پایداریهای نسبی و ممانهای دوقطبی توتومرهای A تا E در جدول ۲-۲-۸ جدول (۲-۵). پایداریهای نسبی و ممانهای دوقطبی ایزومرهای تترازول تیون در فاز گاز و محلول محاسبه شده در روشهای MP2 و B3LYP در سری پایه 6-311++G(d,p)

	ϵ	MP2		DFT	
		ΔE^a	μ^b	ΔE	μ
A	1	0	1.11	0	1.28
	7.6	-14.50	2.93	-14.20	2.35
	46.7	-18.00	3.20	-17.57	2.61
	78.4	-18.35	3.23	-17.92	2.63
B	1	0	4.98	0	4.76
	7.6	-14.52	6.53	-14.20	6.30
	46.7	-18.06	6.91	-17.64	6.66
	78.4	-18.47	6.92	-18.05	6.70
C	1	0	1.66	0	1.46
	7.6	-10.54		-11.44	1.87
	46.7	-14.58	2.44	-14.19	1.94
	78.4	-14.88	2.45	-14.48	1.95
D	1	0	3.31	0	3.20
	7.6	-11.93	4.52	-11.37	4.38
	46.7	-14.85	4.86	-14.57	4.77
	78.4	-15.16	4.90	-14.87	4.80
E	1	0	6.34	0	6.00
	7.6	-21.93	12.20	-20.41	11.40
	46.7	-28.40	13.20	-26.37	12.39

داده های محاسبه شده نشان می دهد که انرژی کل برای همه ایزومرها در محلول کمتر از فاز گاز است ؛ به بیان دیگر انرژی کل در آب بعنوان قطبی ترین حلال انتخاب شده ، کمتر از دیگر حلالها (DMSO, THF) است . این نتایج اشاره می کند که ایزومرهای A تا E به آسانی در حلالهای قطبی حل می شوند و در حلالهای قطبی تر ، پایدارترند . همانند فاز گاز ترتیب پایداری بدین صورت است :

A>C>D>B>E

جدول ۶-۲ نشان می دهد که ترتیب ممان دوقطبی محاسبه شده به روشهای MP2 و DFT در فاز گاز

بدین شکل می باشد :

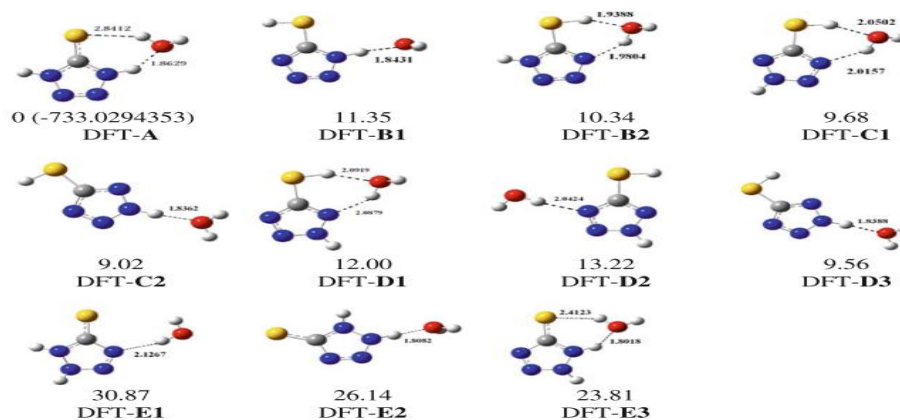
E>B>D>A>C

نتایج محاسبات نشان می دهد که ممان های دوقطبی ایزومرهای تترازول تیون با تغییر قطبیت محیط ،

تحت تاثیر قرار می گیرد و در همه توتومرها افزایش منظمی در ممان دوقطبی با رفتن بسمت حلال

قطبی تر مشاهده می شود . در ادامه ، فرآیند انتقال پروتون محیط میکروهیدراته با یک مولکول آب در

نزدیکی ایزومرهای تترازول تیون مورد بررسی قرار گرفت . در شکل ۴-۲ ساختارهای بهینه سازی شده



شکل (۴-۲). ساختارهای بهینه سازی شده تترازول تیون در حضور یک مولکول آب

با یک مولکول آب در ناحیه ای که آب می تواند پیوند هیدروژنی بدهد و همچنین مقادیر فاصله پیوندی و

پایداریهای نسبی توتومر پایدارتر نمایش داده شده است .

ترتیب پایداری برای کمپلکس A+H₂O محاسبه شده در روشهای MP2 و DFT به ترتیب بدین

صورت بدست آمد:

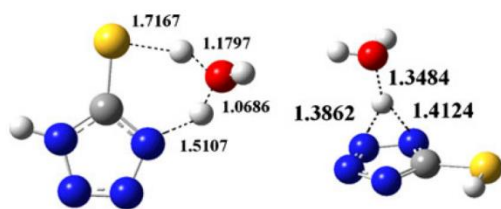
A>C₂>D₃>B₁>B₂>C₁>D₁>D₂>E₃>E₂>E₁

A>C₂>D₃>C₁>B₁~B₂>D₁>D₂>E₃>E₂>E₁

نتایج انرژیهای برهم کنش و انرژیهای برهمکنش تصحیح شده محاسبه شده برای پیوندهای هیدروژنی تترازول-آب بر اساس اختلافات بین انرژی دایمر و انرژیهای مونومر، که با استفاده از سطوح MP2 و DFT در سری پایه 6-311++G(d,p) محاسبه شده اند، در جدول ۲-۷ نشان داده شده است. جدول (۲-۲۲). نتایج انرژیهای برهم کنش و انرژیهای برهمکنش تصحیح شده محاسبه شده برای پیوندهای هیدروژنی تترازول-آب

	MP2		DFT	
	E_{int}	$E_{int} + ZPE$	E_{int}	$E_{int} + ZPE$
A	-9.07	-8.23	-10.81	-8.73
B1	-7.89	-6.76	-8.98	-7.35
B2	-7.43	-5.40	-10.00	-7.58
C1	-5.71	-3.97	-7.98	-5.70
C2	-7.93	-6.47	-8.64	-7.31
D1	-3.89	-2.61	-6.20	-4.16
D2	-3.76	-2.85	-4.98	-3.50
D3	-7.89	-6.29	-8.64	-7.24
E1	-4.23	-2.79	-4.99	-3.44
E2	-8.43	-6.85	-9.72	-8.17
E3	-8.88	-7.68	-12.05	-10.12

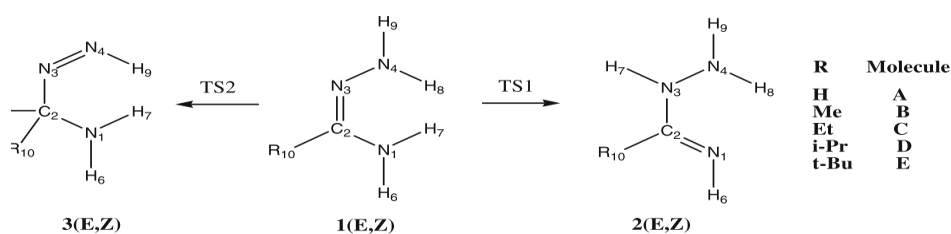
در برهمکنش نواحی مختلف مولکول ذکر شده با مولکول آب A پایدارترین ایزومر است اما برهمکنش می تواند پایداری نسبی ایزومرهای مختلف مولکول تترازول تیون را تغییر دهد. بسیار واضح است که مولکول آب بطور قابل ملاحظه ای انرژی اکتیواسیون انتقال پروتون را کاهش می دهد. ساختار بهینه سازی شده حالت گذار همراه با مولکول آب که در سطح محاسباتی DFT/6-31++G(d,p) محاسبه شده، در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.



شکل (۲-۳۳). ساختار بهینه سازی شده حالت گذار توتومری تترازول تیون در حضور یک مولکول آب

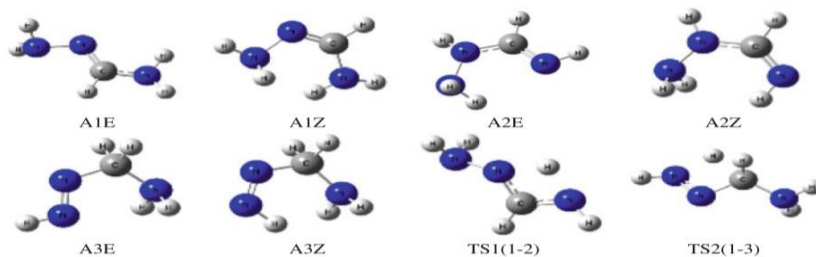
در سال ۲۰۱۱ حسین توکل به مطالعه توتومری ساده و همراه با آب در آمیدرازون ها به دو روش MP2 و DFT پرداخت. ساختار حالت های گذار مربوط به هر دو توتومر با استفاده از روش QST3 بدست

آمده و بوسیله محاسبات فرکانسی و IRC مورد تأیید قرار گرفتند. انرژی آزاد حلالپوشی برای هر مولکول با استفاده از مدل SCRF-PCM محاسبه شدند. چهار حلال کلروفرم، تتراهیدروفوران، استن و آب مورد استفاده قرار گرفتند. آمیدرازونها ترکیبات مورد توجهی بدلیل کاربرد آنها در کمپلکس ها و دارو شناسی هستند. ساختمان آمیدرازون می تواند بوسیله سه فرم توتومری و شش ایزومر ارائه شود. در این مطالعه ساختار ایزومرها و حالات گذار آمیدرازون منتخب بهینه سازی شده و محاسبات فرکانسی بر روی ساختارهای بهینه سازی شده با استفاده از سطوح محاسباتی B3LYP/6-311++G** و MP2/6-311++G** انجام شده است. سپس پارامترهای مولکولی مهم، فرکانسهای IR و نتایج مربوط به انرژی استخراج گردیدند. ساختار کلی توتومرهای آمیدرازون همراه با شماره گذاری در شکل ۲-۶ نمایش داده شده است.



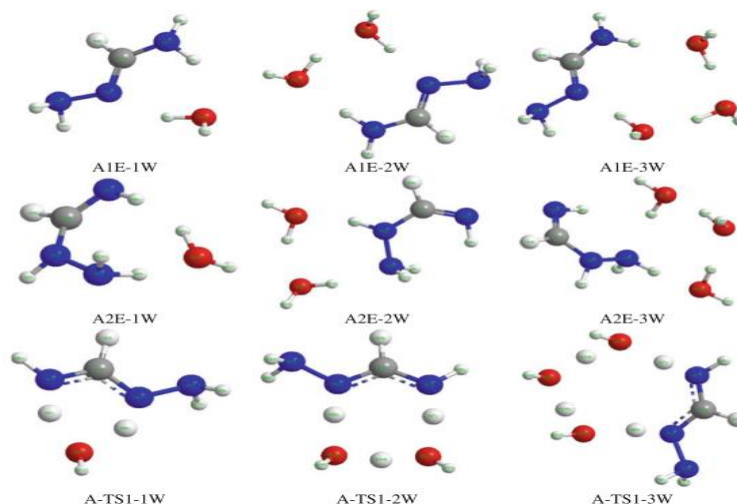
شکل (۲-۶). ساختار کلی توتومرهای آمیدرازون

در شکل ۲-۷ ساختارهای بهینه سازی شده ایزومر و حالت گذار مولکول A نشان داده شده است.



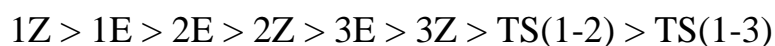
شکل (۲-۷). ساختارهای بهینه سازی شده ایزومر و حالت گذار مولکول A

در شکل ۲-۸ ساختارهای بهینه سازی شده توتومرهای همراه با آب و حالات گذار مولکول A در حضور یک تا سه مولکول آب ارائه شده است .



شکل (۲-۸). ساختارهای بهینه سازی شده توتومرهای همراه با آب و حالات گذار مولکول A در حضور یک تا سه مولکول آب

پایداری نسبی ایزومرهای آمیدرازون در فاز گاز اینگونه بدست آمد :



داده های انرژی تائید می کند که توتومر اصلی ۱ است و همه تبدیلات متقاطع توتومری امکان پذیر ، سرعت بسیار پایینی در دمای اتاق دارند . داده های ترمودینامیکی سینتیکی در حلالهای ذکر شده بسیار شبیه به مقادیر آن در فاز گاز بود ، اما ثوابت سرعت اندکی کمتر از مقادیر آن در فاز گاز بدست آمد . خصوصیات ترمودینامیکی این توتومری در حضور ۱-۳ مولکول آب تفاوت مهمی با مقادیر آنها در فاز گاز و حلالها نداشت ، اما سدهای فعالسازی در توتومر همراه با آب کمتر از فاز گاز بود .

۳-۱- مقدمه

رایانه به عنوان ابزار قدرتمند، سرعت و دقت کارها را فوق العاده افزایش داده و گذرگاه های صعب العبور علم را به شاه راه های هموار مبدل ساخته است، به همین دلیل در جهان کنونی آموزش و یادگیری علوم رایانه، یک ضرورت اجتناب ناپذیر می باشد.

رایانه در عرصه ی علوم پایه گام های بلندی برداشته است، نرم افزارهای متعددی در این راستا طراحی شده، که استفاده از آنها انجام محاسبات را آسانتر کرده و در بسیاری از موارد پاسخگوی نیازمندی های بشر بوده است.

نرم افزار Gaussian یکی از چندین نرم افزاری است که وارد علوم پایه شده است.

Gaussian یک برنامه فورتن پیچیده است که می تواند تعدادی از خواص مولکول و واکنش ها، شامل ساختار و انرژی های مولکولی، انرژی ها و ساختارهای حالت گذار، انرژی های پیوند و واکنش، اوربیتال های مولکولی، ممان های چند قطبی، بارهای اتمی و پتانسیل های الکتروستاتیک، فرکانس های ارتعاشی، طیف های IR و رامان خواص NMR، قطبش پذیری ها و فوق قطبش پذیری، خواص گرمایشی، مسیره های واکنش و ... را پیش بینی کند. محاسبات بر روی سیستم ها در فاز گازی یا در محلول، و در حالت پایه یا در حالت برانگیخته انجام می شود.

۳-۲- روش های مدل سازی کامپیوتری

شیمی محاسباتی به خارج از مرزهایی که شیمی را از علوم فیزیک، بیولوژی و کامپیوتر جدا می کرد توسعه یافته است. در تایید این گفته می توان به پیدایش مجلات شیمی در دهه ۱۹۸۰ اشاره کرد. با استفاده از کامپیوتر کشف مولکول هایی که در آزمایشگاه های تحقیقاتی غیر عملی و غیر ممکن بود میسر گشت. شیمی محاسباتی شامل مدلسازی مولکولی، روش های محاسباتی و طراحی مولکول

به کمک کامپیوتر و همچنین داده های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می باشد. شیمی محاسباتی شامل روش های مختلف ریاضی در دو گروه تقسیم بندی می شود:

۱- مکانیک مولکولی (MM)

۲- مکانیک کوانتومی

مکانیک مولکولی قوانین کلاسیک فیزیک را برای هسته ی مولکول ها بدون ملاحظه صریح الکترون ها بکار می بندد.

مکانیک کوانتومی با تکیه بر معادله ی شرودینگر به تشریح مولکول با در نظر گرفتن رفتار صریح ساختار الکترونی اش می پردازد. عموماً روش های مکانیک کوانتومی به دو زیر گروه تقسیم می گردد:

الف: آغازین^۱

ب: نیمه تجربی^۲

که هر کدام شامل چندین زیر شاخه می باشد.

نه تمامی محاسبات برای تمامی روش ها ممکن است و نه یک روش برای یک منظور بهتر است. برای هر کاربرد، هر روش، یک سری مزیت و یک سری معایب دارد. انتخاب روش، به تعدادی فاکتور شامل طبیعت مولکول، نوع اطلاعات خواسته شده، قابلیت دسترسی پارامترهای اندازه گیری شده تجربی مناسب و همچنین قابلیت دسترسی منابع کامپیوتری و زمان، بستگی دارد. سه نوع مهم این فاکتورها بدین ترتیب است:

۱- اندازه مدل: اندازه مدل یک عامل محدود کننده برای یک روش ویژه است. عموماً محدودیت عددی اتم

ها در مولکول به طور تقریبی با یک توان ما بین روش ها از آغازین به مکانیک مولکولی افزایش می

¹ Ab initio

² semiempirical

یابد. مطابق این، آغازین به ۱۰ اتم، نیمه تجربی ۱۰۰ اتم و مکانیک مولکولی به ۱۰۰۰ اتم محدود می گردد.

۲- قابلیت دسترسی پارامتر: تعدادی از روش ها به پارامترهای اندازه گیری شده تجربی برای ایفای محاسبات نیاز دارد. اگر مدل شامل اتم هایی باشد که پارامترهایش با روش مخصوص قابل دسترسی نباشد آن روش ممکن است پیشگویی های ضعیفی را ارائه دهد. به عنوان مثال مکانیک مولکولی به پارامترهای تعویض میدان-نیرو تکیه دارد.

۳- منبع کامپیوتری: اگر چه تئوری شیمیایی نقش مهمی را در کارشیمیدان محاسباتی ایفا می کند، پیشگویی فیزیکی قابل مشاهده با ظرفیت کامپیوتر قابل دسترس محدود می گردد. کامپیوترهای موازی عظیم، با صدها پردازشگر (MPP) خروجی با معنی از نظر ظرفیت و ارزش اجرایی دارد. توسعه کاربرد نرم افزارهای مدل سازی مولکولی، مطالعه سیستم های پیچیده شیمیایی را امکان پذیر می سازد. نیازمندی ها طبق روش زیر متناسب با اندازه مدل برای هر روش افزایش می یابد:

الف: آغازین: زمان لازم برای ایفای محاسبات با مرتبه N^4 (تعداد اتم ها در مدل است) افزایش می یابد.

ب: نیمه تجربی: زمان لازم برای محاسبات با N^3 یا N^2 (تعداد اتم ها در مدل است) افزایش می یابد.

ج: مکانیک مولکولی: زمان لازم برای محاسبات با N^2 (تعداد اتم ها در مدل است) افزایش می یابد [39].

۳-۳- مکانیک کوانتومی

واقعیتی که الکترون ها و ذرات میکروسکوپی دیگر علاوه بر رفتار ذره مانند رفتار موج مانند نیز از خودشان نشان می دهند، موید آن است که الکترون ها از مکانیک کلاسیکی پیروی نمی کنند. مکانیک کلاسیکی از مشاهدات روی اجسام ماکروسکوپی فرمول بندی شده است، و برای ذرات میکروسکوپی به کار نمی رود. مکانیکی که سیستم های میکروسکوپی از آن پیروی می کنند مکانیک کوانتومی نامیده می

شود، زیرا یکی از جنبه های شاخص این مکانیک، کوانتس انرژی است. قوانین مکانیک کوانتومی توسط هایزنبرگ^۱، بورن^۲ و جوردن^۳ در سال ۱۹۲۵ و توسط شرودینگر^۴ در سال ۱۹۲۶ کشف شد. در مکانیک کوانتومی، حالت سیستم به وسیله یک تابع ریاضی Ψ به نام تابع حالت یا تابع موج وابسته به زمان تعیین می شود. تابع Ψ تابعی از مختصات ذرات سیستم و نیز تابعی در زمان است. تابع حالت با زمان تغییر می کند. برای یک سیستم n -ذره ای مکانیک کوانتومی فرض می کند که معادله ی مربوط به چگونگی تغییرات Ψ با T مطابق زیر است:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) \dots \quad (1-3)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

در این معادله \hbar برابر است با ثابت پلانک تقسیم بر 2π

i برابر $\sqrt{-1}$ ؛ m_1, \dots, m_n جرم های ذرات ۱،، n ؛ x_1 و y_1 و z_1 مختصات فضایی ذره ۱؛ و V انرژی پتانسیل سیستم است.

۳-۴- روش های نیمه تجربی

در روش های نیمه تجربی برای حل معادله ی شرودینگر از یک هامیلتونی تقریبی که با استفاده از داده های تجربی به دست آمده است، استفاده می شود.

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 چند مرتبه سریعتر از روش های *ab initio* می باشند و نتایج آنها برای بعضی گروه از ترکیبات خوب و یا حتی بهتر از *ab initio* می باشند. یک روش نیمه تجربی از یک هامیلتونی ساده تر از هامیلتونی واقعی استفاده میکند، از داده های تجربی برای اختصاص دادن مقادیر به

¹ Heisenberg

² Born

³ Jordan

⁴ Schrodinger

برخی از انتگرال گیری هایی که در محاسبه حاصل می شوند استفاده می کند، و از برخی انتگرال ها صرف نظر می کند. علت استفاده از روش های نیمه تجربی این است که محاسبات *ab initio* دقیق روی مولکول های نسبتاً بزرگ فعلاً امکان پذیر نیست. روش های نیمه تجربی در ابتدا برای مولکول های مزدوج آلی توسعه یافت و بعداً گسترش داده شد تا تمام مولکول ها را در بر گیرد. روش هایی مانند PM_3 ، AM_1 و $MNDO$ و... از روش هایی هستند که در بررسی نیمه تجربی به کار می روند. محاسبات تابعی دانسیته را به سختی می توان به صورت *ab initio* یا نیمه تجربی طبقه بندی کرد و معمولاً به عنوان دسته ی سوم از روش های شیمی کوانتومی در نظر گرفته می شود.

۳-۵- روش آغازین

در روش *ab initio* یک هامیلتونی واقعی مولکولی برای محاسبات به کار می رود و از داده های تجربی در محاسبات استفاده نمی شود، مانند روش میدان خود سازگار هارتری-فاک ($SCF-HF$)، روش بر هم کنش آرایشی (CI) که همبستگی الکترون را نیز در نظر می گیرد، روش اختلال *coupled cluster*.

روش Density functional

روش های مکانیک کوانتومی که به بررسی مولکول ها می پردازد به صورت *ab initio* و نیمه تجربی طبقه بندی می شوند. یک محاسبه ی *ab initio* هامیلتونی واقعی مولکولی را به کار می برد و از داده های تجربی در محاسبه استفاده نمی کند (*ab initio* در لاتین به معنی از شروع است).

روش هارتری فاک یک حاصلضرب پاد متقارن شده ی Φ از اسپین اوربیتال ها را محاسبه می کند، که انتگرال تغییری $\int \phi^* \hat{H} \Phi d\tau$ را مینیمم می کند. در این انتگرال \hat{H} هامیلتونی واقعی مولکولی است. بنابراین یک محاسبه ی هارتری-فاک یک محاسبه *ab initio* است.

البته به علت شکل محدود شده ی Φ ، روش هارتری-فاک به تابع موج واقعی منتهی نمی شود. و در اصل به تابع موج و انرژی واقعی همگرا می شوند. به شرط آنکه مجموعه ی پایه به اندازه ی کافی بزرگ باشد و سطح محاسبه به اندازه کافی بالا باشد.

۳-۵-۱- توابع موج SCF و هارتری-فاک

بهترین تابع موج ممکن که الکترون ها را به اوربیتال ها اختصاص می دهد، تابع موج هارتری-فاک است، با شروع دهه ۱۹۶۰، با استفاده از رایانه های الکترونیکی، توابع موج هارتری-فاک برای بسیاری از مولکول ها محاسبه شدند. اوربیتال های هارتری-فاک Φ_i یک مولکول از حل معادلات هارتری-فاک $\hat{F}\Phi_i = \sum_i \Phi_i$ پیدا می شوند.

هر اوربیتال مولکولی هارتری-فاک به صورت یک ترکیب خطی از مجموعه ای از توابع، به نام توابع پایه، نوشته می شود. اگر توابع پایه به تعداد کافی در نظر گرفته شود آنگاه می توان اوربیتال های مولکولی را که به میزان قابل اغماض از اوربیتال های مولکولی واقعی هارتری-فاک تفاوت دارند، به دست آورد. برای دقیق نشان دادن یک اوربیتال مولکولی به صورت یک ترکیب خطی از یک مجموعه ی کامل از توابع بیان می شود. این موضوع بدین معنی است که تمام اوربیتال های اتمی یک اتم بخصوص، اشغال شده و اشغال نشده در اتم آزاد، در اوربیتال های مولکولی سهیم هستند. برای ساده شدن محاسبه اغلب معادلات هارتری-فاک با به کار بردن مجموعه ای پایه ای متشکل از اوربیتال های اتمی هر اتم که عدد کوانتومی اصلی آنها از عدد کوانتومی اصلی الکترون های والانس آن اتم تجاوز نکند، حل می شود. چنین مجموعه پایه ای محدود به اوربیتال های اتمی لایه درونی و لایه ی والانس است، مجموعه ی پایه ی مینیمال نامیده می شود.

استفاده از یک مجموعه ی پایه ی مینیمال تنها منجر به یک تقریب برای اوربیتال های مولکولی هارتری-فاک می شود. هر تابع موجی که از حل معادلات هارتری-فاک پیدا شود، یک تابع موج میدان-

خود سازگار (SCF) نامیده می شود. تنها اگر مجموعه ی پایه بسیار بزرگ باشد آنگاه تابع موج SCF دقیقاً با تابع موج هارتری-فاک یکسان می شود.

منابع مهم خطا در محاسبات مکانیکی کوانتومی خواص مولکولی حالت پایه عبارت اند از:

الف: کافی نبودن مجموعه ی پایه

ب: صرفنظر کردن یا بررسی ناقص از همبستگی الکترون

پ: صرفنظر کردن از اثرات نسبیتی

اثرات نسبیتی به شدت در خواص مولکولهای دارای اتم های بسیار سنگین نظیر Au و Hg و Pd تاثیر دارند. اما برای مولکول های متشکل از اتم های با عدد اتمی کمتر از ۵۴ از اثرات نسبیتی می توان صرفنظر کرد.

۳-۵-۲- روش های Post-HF

۳-۵-۲-۱- روش برهم کنش پیکربندی (CI)

برای محاسبه ی خواص مولکولی با دقت زیاد، باید به آن سوی روش (SCF) هارتری-فاک گام نهاد و همبستگی الکترونی را وارد کرد. یک روش متداول برای این منظور برهم کنش آرایشی (CI) است. هنگامی که تابع موج هارتری-فاک حالت پایه ی یک اتم یا مولکول محاسبه می شود، عبارت هایی نیز برای اوربیتال های اشغال نشده حالت برانگیخته به دست می آید. می توان نشان داد که مجموعه ی توابعی که از تمام تخصیص های ممکن الکترون ها به اوربیتال های قابل دسترس به دست می آید یک مجموعه ی کامل است. بنابراین، تابع موج واقعی Ψ حالت پایه را می توان مطابق زیر بیان کرد:

$$\psi = \sum_j a_j \Psi_{orb} \cdot j \quad (4-3)$$

که $\Psi_{orb \cdot j}$ توابع موج تقریبی اوربیتالی هستند که در تخصیص الکترون ها به اوربیتال ها با هم تفاوت دارند. هر $\Psi_{orb \cdot j}$ یک دترمینال اسلیتر از اسپین-اوربیتال ها است. توابع $\Psi_{orb \cdot j}$ را توابع آرایشی می نامند. با به کار بردن روش تغییر می توان مقادیری از ضرایب a_j که انتگرال تغییری را مینیمم می کند پیدا کرد این نوع محاسبه را بر هم کنش آرایشی (CI) می نامند. پس مراحل محاسبه ی CI عبارتند از:

۱- مجموعه ای از توابع پایه ی $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$ انتخاب می شوند.

۲- هر اوربیتال مولکولی Φ_j به صورت یک ترکیب خطی از توابع پایه نوشته می شود.

که ضرایب بسط c_i می بایست تعیین شوند. این عبارت برای اوربیتال های مولکولی در معادلات هارتری-فاک $\hat{F}\phi_j = \sum_j \phi_j$ قرار داده می شوند، روش تکرار انجام می شود تا ضرایب c_i که اوربیتال های مولکولی ϕ_j را معین می کنند به دست آیند. درست همان گونه که روش تغییر خطی ساده $C_A IS_A + C_B IS_B$ برای H_2^+ دو اوربیتال مولکولی را حاصل می کند. که در حالت پایه یکی از آنها اشغال و یکی از اشغال نشده هستند. روی SCF عبارتهایی برای بسیاری از اوربیتالهای مولکولی حاصل میکنند، که برخی از آنها اشغال شده و برخی اشغال نشده هستند. اوربیتال های اشغال شده را اوربیتال های مجازی می نامند. تابع موج SCF حالت پایه، یک دترمینال اسلیتر است که در آن پایین ترین اوربیتال های مولکولی اشغال شده اند.

۳- تابع موج مولکولی Ψ را به صورت یک ترکیب خطی از تابع موج SCF پیدا شده در مرحله ی ۲ و توابعی که یک یا چند الکترون در اوربیتال های مجازی قرار دارند، نوشته می شود: $\Psi = \sum_j a_j \Psi_{orb, j}$ و روش تغییر برای پیدا کردن ضرایب a_j که انتگرال تغییری را مینیمم کند به کار می رود.

مجموع $\sum_j a_j \Psi_{orb, j}$ توابعی با تمام تخصیص های ممکن الکترون ها به اوربیتال های مجازی را شامل شود (که آن را CI کامل می نامند). و اگر مجموعه ی پایه ی g_1, g_2, \dots که برای بسط اوربیتال های

مولکولی به کار می روند یک مجموعه ی کامل باشند آنگاه می توان نشان داد که تابع موج واقعی به دست خواهد آمد.

در عمل،مجموعه ی پایه باید از نظر اندازه محدود شودو بنابراین کامل نباشد و محاسبه ی رایانه ای CI کامل به زمان بسیار زیادی نیاز دارد که انجام آن امکان پذیر نیست.(مگر برای مولکول های کوچک و مجموعه های پایه ی کوچک)

تجربه نشان داد که محاسبات CI با مجموعه های پایه ی کوچک منجر به نتایجی با دقت بالا برای خواص مولکولی نمی شود و باید مجموعه های پایه ای با بزرگی $31G^* - 6$ در محاسبات CI به کار رود.معمولی ترین نوع محاسبه ی CI،محاسبه ی نوع CISD است،که در حروف محاسبه ی CISD با مجموعه ی پایه ای با بزرگی کافی منجر به نتایج بسیار دقیق می شود.به هر حال،همان گونه که تعداد الکترون ها زیاد می شود،CISD بیشتر نادقیق خواهد شد. یک محاسبه ی CISDTQ و یک مجموعه پایه با بزرگی کافی برای مولکول هایی که تا تعداد ۵۰ الکترون دارند،نتایج کاملاً دقیقی حاصل می کند. به هر حال محاسبات رایانه ای CISDTQ با مجموعه های پایه ی بزرگ به زمان بسیار زیادی نیاز دارد. و به جز برای مولکول های کوچک انجام آنها عملی نیست.

۳-۵-۲-۲-روش SCF چند پیکربندی(MC-SCF)

در روش SCF چند پیکربندی (MC-SCF)،تابع موج مولکولی به صورت ترکیب خطی از چند تابع پیکر بندی

ϕ_i نوشته می شود و بعد علاوه بر ضرایب بسط c_i در $\phi_i = \sum_i c_i \phi_i$ اشکال اوربیتال های مولکولی سازنده ی توابع پیکربندی را نیز تغییر می دهند.

۳-۵-۲-۳-نظریه ی اختلال Moller-plesset

به علت عدم کارایی محاسبات CI، محققین شیمی کوانتومی روش های دیگری را برای وارد کردن همبستگی الکترونی توسعه دادند. یکی از این روش ها، نظریه ی اختلال (MP) Moller-plesset است. تابع موج هارتری-فاک یک حاصلضرب پاد متقارن شده از اسپین-اوربیتال هاست، که هر اوربیتال مولکولی Ψ_i از حل معادلات هارتری-فاک $\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$ پیدا می شود. در نظریه ی اختلال MP، هامیلتونی الکترونی مولکولی \hat{H} به صورت مجموع یک هامیلتونی اختلال نیافته \hat{H}^0 و یک هامیلتونی مختل شده \hat{H}^1 نوشته می شود که \hat{H}^0 برابر مجموع عملگرهای هارتری-فاک \hat{F} برای الکترون ها در مولکول اختیار می شود با انتخاب \hat{H}^0 ، معلوم می شود که تابع موج اختلال نیافته ی Ψ^0 برابر تابع موج هارتری-فاک و انرژی $E^{(0)} + E^{(1)}$ برابر انرژی هارتری-فاک است. آنگاه برای بهبود بخشیدن به انرژی هارتری-فاک تصحیح های انرژی مراتب بالاتر $E^{(2)}$ و $E^{(3)}$ و ... محاسبه می شود. محاسبات MP بر حسب آنکه بالاترین مرتبه ی تصحیح انرژی $E^{(2)}$ و $E^{(3)}$ یا $E^{(4)}$ باشد به MP_2 ، MP_3 ، MP_4 نشان میدهند محاسبات MP_2 را می توان به مراتب سریعتر از محاسبات CI انجام داد و روش متداولی برای وارد کردن همبستگی در محاسبات مربوط به حالت پایه ی مولکول ها است. یک محاسبه MP با انتخاب یک مجموعه باید برای نشان دادن اوربیتال های مولکولی شروع شود و آنگاه تابع موج SCF مطابق با این مجموعه پیدا می شود مراحل ۱ و ۲ در بحث فوق درباره ی CI عبارت ها برای تصحیح انرژی MP، $E^{(2)}$ و $E^{(3)}$ و... مستلزم انتگرال ها روی توابع پایه ربط داده شود. با محاسبه ی این انتگرال ها و قرار دادن در فرمول های مربوطه کمیت های $E^{(2)}$ و $E^{(3)}$ و... پیدا می شوند. بیشتر محاسبات MP از نوع MP_2 هستند ولی هرگز محاسبات به آن سوی MP_4 کشیده نشده است. گرادیان انرژی می تواند به سهولت در روش MP محاسبه شود و به موجب آن شکل هندسی تعادلی MP به سهولت پیدا شود.

۳-۵-۲-۴-روش CC¹

¹ Copled-cluster

این روش (CC)، روش سومی برای وارد کردن همبستگی الکترون است همانند روش های CI و MP سطوح مختلفی برای محاسبات CC وجود دارند: CCSD، CCSDT، ...
از آنجا که محاسبات CCSDT معمولاً برای رایانه بسیار وقت گیر است، تقریبی برای CCSDT به نام CCSD(T) متداول تر از CCSDT است. CCSD(T) منجر به نتایج بسیار دقیق می شود، اما محدود به مولکول های بسیار کوچک است.

۳-۵-۳- مفهوم همبستگی الکترون

انرژی هایی که به روش هارتری-فاک محاسبه می شوند، نوعاً در حدود یک درصد خطا دارند. بر مبنای مطلق، این مقدار قابل ملاحظه ای نیست، اما برای شیمی دان ها، مقداری خیلی بزرگ است. به عنوان مثال، انرژی کل اتم کربن در حدود 1000ev است، که یک درصد آن برابر 10ev خواهد شد. مرتبه انرژی های پیوند شیمیایی در حدود 100kcal/mol یا معادل 5ev/mol است. سعی بر محاسبه ی انرژی یک پیوند با استفاده از تفاوت مابین انرژی های اتمی و مولکولی هارتری-فاکی، که در مورد اتم های سبک با خطایی در حدود چند الکترون ولت مواجه است، یک عمل مطمئنی نیست. بایستی دنبال راهی باشیم که بتواند توابع موج و انرژی هارتری-فاک را بهبود بخشد. وارد کردن برهم کنش های بین الکترونی به کمک یک تابع موج هارتری-فاک تنها به صورت میانگینی ممکن است. در حقیقت ما باید برهم کنش های لحظه ای بین الکترون ها را در نظر بگیریم. چون الکترون ها همدیگر را دفع می کنند، لذا سر راه هم قرار نمی گیرند. به عنوان مثال، اگر در اتم هلیم یکی از دو الکترون در یک لحظه ی معین نزدیک به هسته قرار گرفته باشد، از نقطه نظر انرژی وضعیت مطلوب برای الکترون دیگر این است که در همان لحظه از هسته دور باشد. که از این وضع به عنوان وجود یک حفره کولن هر الکترون تعبیر می شود. این حفره ناحیه ای از اتم است که در آن احتمال یافتن یک الکترون دیگر کم است. حرکات الکترون ها بستگی به یکدیگر دارند

و از این به، همبستگی الکترونی عنوان می شود. ما باید به دنبال راهی باشیم که همبستگی لحظه ای الکترونی را در تابع موج وارد کند.

عملاً یک تابع موج هارتی-فاک دارای نوعی همبستگی الکترونی لحظه ای، ولی منسجم است. یک تابع هارتی-فاک، شرط نامتقارن بودن اصل پاولی را در بر دارد، برای یک تابع هارتی-فاک، احتمال یافتن الکترون هایی با اسپین یکسان در یک ناحیه از فضا کوچک است، از این رو یک تابع هارتی-فاک حاوی نوعی همبستگی در بین حرکات الکترون های با اسپین مساوی است. همین امر موجب می گردد که انرژی هارتی-فاک «حفره ی فرمی» نامیده می شود، که منظور ناحیه ای است که در آن احتمال یافتن یک الکترون دیگر با همین اسپین کم است.

۳-۶- نظریه ی تابعی-دانسیتته (DFT)

در طول دوره ی ۱۹۹۵-۲۰۰۰ نظریه ی تابعی-دانسیتته ی (DFT) به طور برق آسیایی موجب بالا رفتن محبوبیت محاسبات شیمی کوانتومی شد.

۳-۶-۱- قضیه Hohenberg-kohn

در DFT، کوششی برای محاسبه ی تابع موج مولکولی نمی شود. به جای آن، دانسیته ی احتمال الکترون ($\rho(x,y,z)$) مورد محاسبه قرار می گیرد. DFT مبتنی بر قضیه ای است که توسط pierre henberyho و kohn walter در سال ۱۹۶۴ اثبات شد. به موجب این قضیه، انرژی و تمام خواص دیگر یک ملکول در حالت پایدار می توان به وسیله ی دانسیته ی احتمال الکترون در حالت پایه $\rho(x,y,z)$ ، به طور منحصر به فرد تعیین کرد. بنابراین، گفته می شود که انرژی الکترونی حالت پایه E_{gs} تابعی از ρ است و نوشته می شود $E_{gs} = E_{gs}[\rho(x,y,z)]$ یا به طور ساده

$$E_{gs} = E_{gs}[\rho] \quad (۳-۵)$$

که در آن گروه نشانگر یک رابطه تابعی است.

۳-۶-۲-روش kohn-sham

متاسفانه تابع Egs[p] در معادله ی (۳-۵) نامعلوم است و بنابراین قضیه ی Hohenberg-kohn معلوم نمی کند چگونه می توان Egs را از روی P محاسبه کرد و یا چگونه می توان P را بدون پیدا کردن تابع موج الکترونی مولکول در حالت پایه پیدا کرد.

در سال ۱۹۶۵ از kohn , sham یک روش علمی برای پیدا کردن p و محاسبه ی Egs از p معرفی کردند. معادلات sham-kohn تابعی نامعلوم را شامل می شود. اما با استفاده از تلفیقی از بینش و درک، فیزیکدان ها و شیمیدان ها تقریبهایی برای این تابع توسعه داده اند که محاسبات دقیق خواص مولکولی را ممکن می سازد و DFT را به صورت روشی کلیدی در شیمی کوانتومی معرفی می کند. روش Kohn-sham (KS) از یک سیستم مرجع ساختگی استفاده می کند که تعداد الکترون های آن (n) برابر تعداد الکترونهای مولکول مورد نظر است، اما تفاوت آن با مولکول مورد نظر از آن جهت است که (الف) الکترونها در سیستم مرجع نیرویی روی یکدیگر اعمال نمی کنند. (ب) هر الکترون $i (i=1,2,\dots,n)$ در سیستم مرجع دارای انرژی پتانسیل $v_s(x_j, Y_i, Z_i)$ است که v_s برای هر الکترون تابع یکسانی است و به قسمتی مربوط است که دانسیته ی احتمال الکترون v_s در سیستم مرجع با دانسیته ی احتمال الکترون در حالت پایه ی مولکول واقعی دقیقاً برابر می شود:

$P=ps$ شکل واقعی N_s نامعلوم است. (در مولکول واقعی، الکترون ها جاذبه های هسته ای را دریافت می کنند. اما این جاذبه ها در سیستم مرجع وجود ندارد) از آنجا که در سیستم مرجع، الکترون ها برهم

کنش با یکدیگر ندارند، هامیلتونی $S \hat{H}$ سیستم مرجع برابر مجموع هامیلتونی های الکترون های

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2me} \sum_{j=1}^n \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^n v_s(x_j, y_j, z_j) \equiv \sum_{j=1}^n \hat{h}_j^{ks}$$

جداگانه است:

(۳-۶) , (۳-۷)

$$\hat{h}_i^{ks} = -\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2 + V_s(x_j, y_j, z_j)$$

که \hat{h}_i^{ks} هامیلتونی Kohn-sham یک الکترونی

است. از آنجا که سیستم مرجع S شامل ذرات بدون برهم کنش است. اگر از اسپین واصل طرد پائولی چشمپوشی شود تابع موج آن برابر حاصل ضرب توابع موج فضایی یک الکترونی است، که هر تابع یک ویژه تابع \hat{h}_i^{ks} است. برای وارد کردن لازمه های اسپین و پاد متقارن بودن اصل پاولی تابع موج حالت پایه ی سیستم مرجع به صورت یک دترمینال اسلیتر از اسپین - اوربیتال ها، یکی برای هر الکترون نوشته می شود هر اسپین - اوربیتال برابر با حاصل ضرب یک اوربیتال فضایی θ_i^{ks} و یک تابع اسپینی (β, α)

است، اوربیتال های $kohn - sham$ ، ویژه تابع \hat{h}_i^{ks} هستند: $\hat{h}_i^{ks} \theta_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}$

که در آن ϵ_i^{ks} ، انرژی اوربیتال $kohn - sham$ ، θ_i^{ks} است هر اوربیتال $kohn - sham$ به دو الکترون با اسپین مخالف مربوط می شود.

می توان ثابت کرد که دانسیته ی احتمال p برای تابع موجی که به صورت یک دترمینال اسلیتر است. برابر با مجموع دانسیته های احتمال $[\theta_i^{ks}]^2$ اوربیتالی جداگانه است. نیز به موجت تعریف، سیستم مرجع و مولکول مورد نظر دارای p یکسان هستند:

$$P = P_s = \sum_{j=1}^n |\theta_j^{ks}|^2 \quad (۸-۳)$$

محاسبه ی DFT بایک حدس اولیه برای دانسیته ی الکترون مولکول $P(X, Y, Z)$ شروع می شود. این مقدار اولیه از بر هم نهی دانسیته های الکترون محاسبه شده برای اتمهای جداگانه پیدا می شود. از روی P اولیه، $E_{xc}[p]$ پیدا می شود و نگاه، مشتق تابعی آن محاسبه می شود تا یک تخمین اولیه برای V_{xc} به دست آید. این V_{xc} در حل معادلات $kohn - sham$ ، $\hat{h}_j^{ks} \theta_j^{ks} = \epsilon_j^{ks} \theta_j^{ks}$ به کار می رود تا تخمین های اولیه برای اوربیتالهای θ_j^{ks} برای محاسبه ی دانسیته ی احتمال p بهبود یافته، با استفاده از معادله (۸-۳) به کار می روند این p بهبود یافته برای پیدا کردن $E_{xc}[p]$ ، به کار می رود و از آنجا یک V_{xc} بهبود یافته پیدا می شود. V_{xc} بهبود یافته در معادلات ks به کار می رود تا اوربیتال های بهبود یافته پیدا شوند. الی آخر.

این تکرارها انقدر ادامه پیدا می کنند تا تغییر محسوسی از یک تکرار به تکرار حاصل نشود. سرانجام، انرژی مولکولی از روی معادله ای که sham, kohn برای ارائه کردند (۳-۹) و با استفاده از اوربیتال های نهایی و p پیدا می شود.

$$E_e = \langle k_{es} \rangle + \langle V_{en} \rangle + j + v_{MN} + E_{xc}[p] \quad (۳-۹)$$

۳-۶-۳- تابعی انرژی تبادلی - همبستگی E_{xc}

sham, kohn شکل خاصی برای $E_{xc}[p]$ به نام تقریب دانسیته موضع (LSDA) یا (LDA) را پیشنهاد کردند، که برای مواردی که دانسیته الکترون ρ بسیار آهسته با امکان تغییر می کند، نتایج دقیقی را حاصل می کند. در یک مولکول، ρ بسیار آهسته تغییر نمی کند. معلوم شده است که محاسبات LSDA، DFT، TKS، منجر به نتایج خوبی برای هندسه های مولکولی، ممان های دو قطبی و فرکانس های ارتعاشی می شوند، اما نتایج انرژی های اتمی شدن رضایت بخش نیست. LSDA E_{xc} یک انتگرال معین برای نوعی تابع ρ است.

جهت سهولت برای در نظر گرفتن تقریب هایی برای E_{xc} کمیت E_{xc} معمولا به بخش تبادلی و بخش همبستگی تجزیه می شوند:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (۳-۱۰)$$

و تقریب های جداگانه ای را برای E_x , E_c بنا می کنند.

Becke در اواخر دهه ی ۱۹۸۰ نشان داد که با اختیار کردن E_{xc} به صورت یک انتگرال روی تابعی از ρ

و مشتقات $\frac{\partial \rho}{\partial z}$, $\frac{\partial \rho}{\partial y}$, $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ نتایج برای انرژی های اتمی شدن مولکولی به میزان قابل ملاحظه ای بهبود پیدا

می کند. چنین تابعی را تابعی تصحیح شده با گرادیان می نامند و استفاده از یک تابع تصحیح شده با

گرادیان را، تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) می نامند. Becke در سال ۱۹۹۳ بهبود دیگری برای

E_{xc}^{GGA} با افزودن یک جمله αE_x^{HF} به آن، پیشنهاد کرد. در اینجا E_x^{HF} شکل عبارتی را دارد که برای

انرژی تبادلی در محاسبات هارتری فاک به کار می رود. اما در محاسبه ی آن به جای اوربیتال های هارتری فاک از اوربیتال های KS استفاده می شود. α یک پارامتر تجربی است و مقدار آن به طوری انتخاب شده است که تاثیر E_{XC} را در محاسبات روی یک سری از مولکول ها بهینه کند. یک GGA E_{XC} که سهمی از E_x^{HF} را شامل می شود یک تابعی هیبرید نامیده می شود. به نظر می رسد تابع های هیبرید منجر به بهترین نتایج نهایی می شوند. متداولترین تابعی که در محاسبات DFT در طول سال های ۲۰۰۰-۱۹۹۵ به کار رفته است. نوعی تابع هیبرید به نام B3LYP بوده است، که B شامل شدن یک جمله E_x^{GGA} (پیشنهاد شده توسط Becke) و LYP شامل شدن یک جمله E_c^{GGA} پیشنهاد شده توسط (Parr, Yang, Lee) و ۳ شامل شدن سه پارامتر تجربی (که مقادیر آن ها به قسمی انتخاب شدند که محاسبه را بهینه کند) را نشان می دهد. تابع هیبرید B3PW91 مشابه با B3LYP است به جز آن که به جای فرمول LYP برای E_c در سال ۱۹۹۷، یک E_{XC} هیبرید به نام B97 را پیشنهاد کرده که شامل ده پارامتر تجربی است و مقادیر آن ها برای بهینه کردن محاسبه انتخاب می شوند.

قابلیت چند تا از تابع های E_{XC} با استفاده از مجموعه ی پایه ی نسبتا بزرگ بررسی شده است. برای مجموعه ای از ۹۷ انرژی، متوسط خطاهای مطلق برای B3LYP برابر با $3.4 kcal/mol$ و برای B97 برابر با $2.5 kcal/mol$ شد. B97, B3LYP قابلیت های خوب و مشابهی را برای هندسه های مولکولی ارائه دادند. قابلیت های B3LYP و B3PW91 مشابه بودند.

۳-۶-۴- قابلیت DFT

مدت زمان لازم برای انجام یک محاسبه ی DFT تقریبا برابر مدت زمان لازم برای انجام یک محاسبه ی هارتری فاک روی مولکول یکسان و با مجموعه ی پایه ی یکسان است. یک محاسبه ی هارتری فاک تنها یک تابع موج و انرژی تقریبی را حاصل می کند. مهم نیست که مجموعه ی پایه چقدر بزرگ باشد. بر

عکس، یک محاسبه ی DFT در اصل قادر است مقادیر دقیق انرژی و خواص مولکولی دیگر را حاصل کند.

در عمل از آنجا که تابعی واقعی $E_{XC}[P]$ نامعلوم است. محاسبات DFT منجر به نتایج تقریبی می شود. کیفیت نتایج بستگی به کیفیت E_{XC} ای دارد که در محاسبه وارد می شود. با تابع های E_{XC} که امروزه از آن ها استفاده می شود محاسبات DFT به میزان قابل ملاحظه ای نتایج دقیق تری در مقایسه با محاسبات هاتری فاک حاصل می کنند. محاسبات DFT نباید با مجموعه های پایه ی کوچکتر از $6-31G^*$ انجام شوند.

محاسبات هاتری فاک اغلب برای ترکیبات فلز واسطه غیر قابل اعتماد هستند، بر عکس انرژی های ساختاری و نسبی DFT برای ترکیبات فلز-واسطه معمولاً قابل اعتماد هستند، و شیمی محاسباتی فلز-واسطه امروزه با DFT برای مولکول هایی با اندازه ی متوسط برابری می کند.

اگر چه اوربیتال های Kohn-sham برای سیستم مرجع ساختگی محاسبه می شوند، اما اوربیتال های Kohn-Sham شباهت نزدیکی به اوربیتال های مولکولی SCF هاتری فاک برای مولکول واقعی دارند. اوربیتال های مولکولی هاتری فاک برای توضیح کیفی و پیش بینی های بسیاری از پدیده های شیمیایی به کار رفته اند و اوربیتال های Kohn-sham نیز می توانند برای همین منظور به کار روند. با وجود موفقیت های بسیار، DFT دارای برخی اشکالات است.

اساساً DFT یک نظریه ی حالت پایه است. محققین سعی دارند تا آن را به حالت های برانگیخته تعمیم دهند. از آنجا که از E_{XC} تقریبی استفاده می شود امکان دارد که یک محاسبه ی DFT منجر به انرژی ای شود، که از انرژی حالت پایه کمتر است. در محاسبات *ab initio* در اصل چگونگی بهبود بخشیدن به دقت محاسبات معلوم است از مجموعه های پایه بزرگتر و سطوح بالاتر نظریه استفاده می شود در DFT

قابلیت یک تابعی خاص را نمی توان پیش بینی کرد و باید روی انواع مولکول ها و خواص آزمایش شود تا قابلیت آن معلوم شود.

۳-۷- مجموعه ی پایه

بسیاری از محاسبات مکانیک کوانتومی از یک مجموعه ی پایه برای نشان دادن اوربیتالهای مولکولی استفاده می کنند. محاسبات SCF که یک مجموعه ی پایه مینیمال (تنها شامل اوربیتالهای اتمی لایه ی-درونی و والانس) را به کار می برند، نمی توانند منجر به خواص مولکولی قابل اعتماد شوند. محاسبات با مجموعه های پایه ی بسیار بزرگ که برای نزدیک شدن به تابع موج هاتری-فاک نیاز است، تنها برای مولکولهای کوچک امکان پذیر است. برای مولکولهایی با اندازه ی متوسط می بایست بزرگی مجموعه ی پایه را محدود کرد، و این منبع مهم خطا برای محاسبه ی خواص است. اگر چه اوربیتالهای نوع اسلیتر (STOها) به عنوان مجموعه های پایه در محاسبات اتمی به کار می روند، اما کاربرد STOها به عنوان تابع پایه در محاسبات مربوط به ملکول چند اتمی، انتگرالهایی را به وجود می آورد که محاسبه ی آنها به وسیله ی یک رایانه به زمان بسیار زیادی نیاز دارد. بنابراین بیشتر محاسبات مکانیک کوانتومی به جای STO به عنوان توابع پایه، از توابع گوسی استفاده می کند. یک تابع گوسی دارای عامل $e^{-\sigma^2}$ به جای $e^{-\sigma}$ در یک STO است، و انتگرالهای مولکولی با توابع پایه ی گوسی بسیار سریع تر به وسیله یک رایانه محاسبه می شوند. به هر حال عامل $e^{-\sigma^2}$ به اندازه ی عامل $e^{-\sigma}$ برای نمایش رفتار واقعی یک اوربیتال اتمی، دقیق نیست، بنابراین، باید از یک ترکیب خطی از چند تابع گوسی برای نمایش یک اوربیتال اتمی استفاده شود. بسیاری از مجموعه های پایه ی گوسی برای استفاده در محاسبات مولکولی پیشنهاد شده است. متداول ترین آنها، مجموعه های پایه ای هستند که در برنامه ی رایانه ای ساختار الکترونی مولکولی Gaussian وجود دارد. این مجموعه های پایه، به ترتیب افزایش بزرگی، $sto - 3G, 3 - 21G, 3 - 21G^*, 6 - 31G^*, 6 - 31G^{**}, 6 - 311 + + G^{**}$ هستند. که در آنها اعداد و نشانه ها به

تعداد توابع پایه ی روی هر اتم مربوط است. STO-3G یک مجموعه پایه $6-31G^{**}$ که 6- $31G(d,p)$ نیز نامیده می شود، یک مجموعه ی بزرگ نیست و بسیاری مجموعه های بزرگتر با افزودن توابع به $6-31G^{**}$ تشکیل شده اند.

یک مجموعه ی کامل از توابع پایه که معمولا در محاسبات اتمی به کار می رود، مجموعه ی اوربیتال های نوع اسلیتر است. اگر چه اوربیتال های نوع اسلیتر به عنوان مجموعه های پایه در محاسبات اتمی به کار می رود، اما کاربرد آن ها به عنوان پایه در محاسبات مربوط به مولکول های چند اتمی، انتگرال هایی را به وجود می آورد که ارزیابی آن ها به وسیله یک رایانه به زمان بسیاری زیادی نیاز دارد و هر چه ملکول بزرگتر شود محاسبه ی انتگرال هایی مانند دافعه ی بین دو اتم و انتگرالهای همپوشانی مشکل تر خواهد شد.

برای سرعت بخشیدن به بررسی انتگرال ها در سال ۱۹۵۰ بویز استفاده از توابع گوسی را به عنوان توابع پایه پیشنهاد کرد، بنابراین در بیشتر محاسبات مکانیک کوانتومی از توابع گوسی به جای توابع اسلیتر استفاده می کنند. یک تابع گوسی دکارتی عادی را می توان مطابق زیر تعریف کرد:

$$g_{ijk}(a,r) = N x^i y^j z^k e^{-ar^2} \quad (11-3)$$

که در آن X, Y, Z مولفه های دکارتی بردار r هستند. I, J, K اعداد غیر منفی، N ثابت نرمال کنندگی و a پارامتر تغییر است که اندازه تابع را نیز تعیین می کند. هنگامی که $i+j+k$ برابر با ۰، ۱، ۲، ۳ می باشد توابع

گوسی به ترتیب از نوع f, d, p, s است. توابع گوسی از نوع d_{xy}, p_y, s به صورت زیر هستند:

توابع گوسی g_{ij} راگوسی های اولیه و ترکیب خطی از گوسین های اولیه که می تواند تابع پایه ی واقعی را تشکیل دهد، تابع گوسی مرکب (CGF) می نامند.

$$X_{\mu} = \sum u d_{\mu u} g_u \quad (12-3)$$

و در آن d_{mu} ضرایب بسط هستند که در طول انجام محاسبات ثابت نگه داشته می شوند. وقتی که در مجموعه های پایه به جای گوسی های اولیه از گوسی های نوع مرکب استفاده شود، زمان انجام ارزیابی انتگرال های درگیر در محاسبات، به وسیله رایانه بسیار کاهش می یابد، توابع مرکب برای توابع تقریبی اسلیتر یا اوربیتال های اتمی هارتری فاک یا هر مجموعه ی دیگر از توابع مورد نظر انتخاب می شوند. بسیاری از مجموعه های پایه ی گوسی که برای محاسبات مولکولی پیشنهاد شده اند به ترتیب افزایش بزرگی عبارتند از:

$$STO - 3G, 3 - 21G, 3 - 21G^*, 6 - 31G^* 6 - 31G(d), 6 - 311 + + G^{**}, \dots$$

که اعداد و نشانه ها به تعداد توابع پایه روی هر اتم مربوط است. از آنجا که مجموعه های پایه نقش مهمی در محاسبات ایفا می کنند، به صورت اجمالی به بررسی مجموعه های پایه می پردازیم.

۳-۷-۱- اوربیتال های اسلیتری (STO):

در تقریب LACO می خواهیم هر اوربیتال مولکولی را با ترکیب خطی اوربیتال های اتمی نشان دهیم. اگر این اوربیتال ها اوربیتال های اتمی شعاعی هیدروژنی باشند آنها را اوربیتال های استیلری می نامیم. اگر برای هر اوربیتال مولکولی، یک STO در نظر گرفته شود، مجموعه پایه مینیمال نامیده می شود. با افزایش مجموعه پایه، می توان به نتایج بهتری دست یافت. یکی از راهها برای زتا دارند. این مجموعه یک مجموعه ی پایه با زتای مضاعف (DZ) نامیده می شود. مقدار زتا در مجموعه پایه اغلب با کمینه سازی انرژی های مولکولی یا، در صورت غیر عملی بودن این کار، با کمینه سازی انرژی اتمی تعیین می شود (ریچاردز و کوپر، ۱۹۸۳).

۳-۷-۲- مجموعه های پایه گوسی

اوربیتال های استیلری، بخش شعاعی $r^{(n-r)} e^{-zr}$ را دارند، به راحتی توسط کامپیوتر مورد استفاده قرار نمی گیرند، ولی اوربیتال های گوسی که بخش شعاعی e^{-zr^2} را دارند، چنین نیستند. به ویژه حاصل ضرب دو تابع گوسی یک گوسی است، در حالی که چنین چیزی در مورد STO ها صادق نیست. تقریباً در حال حاضر، استفاده از توابع گوسی در مجموعه های پایه آغازین متداول است. ساده ترین راه برای انجام این کار آن است که برای STO یی که می خواهیم از آن به همراه ترکیب خطی توابع گوسی استفاده کنیم، یک تقریب بزنیم. کمترین تعداد اوربیتال های گوسی که تقریب خوبی از یک STO به دست می دهند، برابر با سه است، بنابراین کوچکترین مجموعه پایه برای استفاده های معمول، مجموعه پایه STO-3G است. برای آن که STO به بهترین نحو تقریب زده شود، توان های موجود در مجموعه پایه گوسی از پارامترهای برازش یافته برگزیده می شوند، ترکیب خطی عبارت است از

$$\psi = d_1 e^{-a_1 r^2} + d_2 e^{-a_2 r^2} + d_3 e^{-a_3 r^2} \quad (3-13)$$

که در آن d_1 ضرایب انقباض و a_1 توان ها (یا ضرایب نهایی) هستند.

۳-۷-۲-۱- اوربیتال های گوسی منطبق (CGTO)

بسط مجموعه پایه به بیش از سه تابع گوسی، فوایدی در بر دارد. با انجام این کار می توان STO ها را هرچه بهتر تقریب زد یا از جنبه ی محاسبات معاصر، می توان واقعا بدون نگرانی از این که آیا مجموعه پایه تقریبی از STO ها هستند یا نه اوربیتال های مولکولی را بهبود بخشید. با انجام چنین عملی از رویه LCAO فاصله می گیریم. با بسط مجموعه پایه گوسی، مشکلات محاسباتی مجددا افزایش می یابند. هیوزیناگا (۱۹۷۹) نشان داد که می توان توابع گوسی موجود در مجموعه های پایه بزرگ را به گروه هایی تقسیم کرد و به جای بهینه سازی هر تابع، این کار را برای گروه ها انجام داد. با این راهکار، مشکلات محاسباتی باز هم کمتر می شود، ولی تقریباً تمام مزیت مجموعه پایه بزرگتر حفظ می گردد. همچنین

گفته می شود که این مجموعه های پایه گروهی، منقبض اند. طراحی های مختلف انقباض به انواع مختلفی از مجموعه های پایه مانند ۲۱G-۶ و مجموعه های پایه بزرگتر با والانس تفکیک شده، منتهی می شود(هیر و دیگران، ۱۹۸۶).

به طور خلاصه، مجموعه پایه مینیمال STO به صورت ترکیبی خطی از سه یا چند تابع گوسی بیان می شود، مانند STO-3G یا بالاتر، هر تابع گوسی یک پارامتر نمایی برازش یافته (یادوتادر DZ) دارد. برای کاهش زمان محاسبه، مجموعه های پایه بزرگتر را به صورت گروه در می آورند. در اثر ترکیب های منقبض، مجموعه دیگری از پارامتر ها به نام ضرایب انقباض به دست می آید.

۳-۷-۳- مجموعه های پایه ی مینیمال^۱

مجموعه های پایه مینیمال شامل حداقل تعداد توابع پایه مورد نیاز برای هر اتم می باشد. به عنوان مثال این مجموعه های پایه برای اتم کربن و هیدروژن عبارتند از: مجموعه های پایه ی مینیمال از اوربیتال های اتمی با اندازه ثابت استفاده می کنند. مجموعه ی پایه STO-3G یک مجموعه پایه ی مینیمال است. (هر چند این کوچکترین مجموعه ی پایه ممکن نیست.) این مجموعه ی پایه از سه تابع گوسی اولیه استفاده می کند که 3G در آن به همین مطلب اشاره می کند و STO مخفف اوربیتال های نوع اسلیتر است.

۳-۷-۴- مجموعه های پایه ی ظرفیتی مجزا^۲

اولین روشی که می توان یک مجموعه ی پایه بزرگتری تولید کرد، افزایش دادن تعداد توابع پایه بر روی هر اتم است. در مجموعه های پایه ی ظرفیتی مجزا مانند 3-21G, 6-31G به ازای هر اوربیتال ظرفیتی، دو یا تعداد بیشتری توابع پایه با اندازه های مختلف دارند. برای مثال هیدروژن و کربن دارای مجموعه های پایه ی ظرفیتی مجزای زیر هستند:

¹ Minimal basis sets

² split valance basis sets

$$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z \quad H : 1s, 1s'$$

که در آن اوربیتال های پریم دار و غیر پریم دار در اندازه با یکدیگر متفاوت هستند. مجموعه های پایه ی دوتایی زتا مانند مجموعه ی پایه Dunning-Huzinge (D95) کلیه ی اوربیتال های مولکولی حاصل از ترکیب های خطی توابع با دو اندازه برای هر اوربیتال اتمی را تشکیل می دهند. به طور مشابهی مجموعه های پایه ی ظرفیتی مجزای سه تایی مانند 6-311G از سه اندازه ی توابع مرکب برای هر نوع اوربیتال استفاده می کنند.

۳-۷-۵- مجموعه های پایه ی قطبیده^۱

مجموعه های پایه ظرفیتی مجزا امکان تغییر در اندازه ی اوربیتال ها را می دهند، اما تغییر در شکل آنها امکان پذیر نیست. مجموعه های پایه قطبیده با استفاده از افزایش اوربیتال هایی با اندازه حرکت زاویه ای آن سوی اندازه حرکت مورد نیاز برای توصیف حالت پایه هر اتم، این محدودیت را از بین می برند. برای مثال مجموعه های پایه قطبیده، توابع d را به اتم های کربن، توابع f را به فلزات واسطه و توابع p را به اتم های هیدروژن اضافه می کنند. یکی از مجموعه های پایه قطبیده 6-31G(d) است. نام آن نشان می دهد که در مجموعه ی پایه 6-13G توابع d به اتم های سنگین آن اضافه شده اند.

این مجموعه پایه یک مجموعه پایه عمومی است و در محاسباتی که مستلزم سیستم هایی با اندازه متوسط هستند، استفاده می شوند. این مجموعه ی پایه را به صورت 6-31G* نیز نشان می دهند. 6-31G(d, p) یا 6-31G** تابع قطبیده دیگری است که در آن علاوه بر اضافه کردن توابع D به اتم های سنگین، توابع p را به اتم های هیدروژن اضافه می کند

۳-۷-۶- توابع پخش شده^۱

¹ Polarized basis sets

¹ Diffuse Functions

توابع پخش شده، توابعی با اندازه ی بزرگ از نوع s و p هستند(در مقابل توابع ظرفیتی با اندازه ی معمول). این توابع به اوربیتال ها این امکان را می دهند که ناحیه ی بزرگتری از فضا را اشغال کنند. مجموعه های پایه با توابع پخش شده برای سیستم هایی که الکترون ها به طور نسبی از هسته دور هستند، مهم می باشد مانند مولکول هایی که با زوج تنها، آنیون ها و سیستم های دیگر با بار منفی موثر، سیستم هایی در حالت برانگیخته، سیستم هایی با پتانسیل های یونش پایین و ...

مجموعه ی پایه 6-31G(d) که در آن توابع پخش شده به اتم های سنگین اضافه شده اند، مجموعه ی پایه 6-31+G(d) را تشکیل می دهند. مجموعه ی پایه 6-31++G(d) توابع پخش شده را علاوه بر اتم های سنگین به اتم های هیدروژن نیز اضافه می کنند. توابع پخش شده بر روی اتم های هیدروژن به ندرت سبب اختلاف عمده ای در دقت محاسبات می شوند.

۳-۸- ترموشیمی در گوسین

تمام محاسبات مقادیر ترموشیمی در Gaussian، بر اساس محاسبه ی فرکانس های ارتعاشی است. در اینجا به بررسی پارامترهای ترموشیمی می پردازیم.

۳-۸-۱- انرژی الکترونی

این پارامترها برای مولکول هیدروژن با سطح HF/6-31G و با مجموعه ی پایه 6-31G بررسی می شوند. اولین پارامتر ترموشیمیایی انرژی الکترونی کل (E_{total}) است که در فایل خروجی قبل از هر داده ی ترموشیمی ارائه می شود (E_{total}). انرژی سیستم مولکولی تحت بررسی است که بر اساس جدا کردن حرکت الکترون ها از هسته ها می باشد. این انرژی کل در موقعیت تعادلی هسته های

هیدروژن(طول پیوند تعادلی ۷۲/۶۹۹ پیکومتر) بر حسب هارتری و به صورت زیر در فایل خروجی آورده

می شود: SCF Done: E(RHF) = -1.12682782541 A.U.after 4cycles

۳-۸-۲- انرژی ارتعاش

پارامتر ترموشیمیایی دیگر انرژی ارتعاشی نقطه ی صفر (ZPE یا ZPVE) است. این انرژی از حرکت ارتعاشی سیستم های مولکولی حتی در صفر کلون نتیجه می شود و برای مدل نوسانگر هماهنگ به صورت زیر محاسبه می شود:

که در آن \tilde{V}_i عدد موجی شیوه ی عادی ارتعاش i ام است و جمع بر روی تمام شیوه های عادی ارتعاش مولکول انجام می شود. برای مولکول هیدروژن فقط یک شیوه ی ارتعاشی با عدد موجی $4646/1744\text{cm}^{-1}$ وجود دارد و بنابراین انرژی ارتعاشی نقطه ی صفر آن $0/010585$ هارتری است. این نتیجه در فایل خروجی Gaussian به صورت زیر نشان داده می شود:

$$\text{Zero-point correction}=0.010585(\text{Hartree/Particle})$$

با ضرب در عدد آووگادرو، و تبدیل آن به ژول و کیلو کالری نتایج زیر بدست می آیند:

$$\text{Zero-point vibrational energy}=27790.3(\text{Joules/Mol}) = 6.64204(\text{Kcal/Mol})$$

۳-۸-۳- تصحیح انرژی کل

پارامتر دیگر، تصحیح نقطه ی صفر انرژی کل (E_0) است که جمع انرژی الکترونی کل و انرژی ارتعاشی نقطه صفر می باشد.

۳-۸-۴- تصحیحی گرمایی انرژی داخلی

برای مولکول هیدروژن این انرژی در فایل خروجی به صورت زیر نمایان می شود:

$$\text{Sum of electronic and zero-point Energies} = -1.116243$$

پارامتر دیگر عبارت است از تصحیح گرمایی انرژی داخلی در $298/15\text{K}$ و برابر با مجموع چهار سهم از درجه های آزادی الکترونی، ارتعاشی، چرخشی و انتقالی است.

۳-۸-۵- آنتالپی

پارامتر دیگر، آنتالپی بر اساس دمای $298/15$ کلون (E_{298}) است که از معادله زیر به دست می آید:

و انرژی گیبس (G_{298}) که از معادله زیر به دست می آید:

این انرژی ها در فایل خروجی به صورت زیر نشان داده می شود [41]:

$$\text{Sum of electronic and thermal Energies} = \varepsilon_0 + E_{total}$$

$$\text{Sum of electronic and thermal Energies} = \varepsilon_0 + E_{corr}$$

$$\text{Sum of electronic and thermal free Energies} = \varepsilon_0 + E_{corr}$$

۳-۹- برنامه Gaussian

یکی از عمومی ترین برنامه های کامپیوتری محاسبات شیمی کوانتومی سری گوسین است که به وسیله گروه جان پایل در پیتزبورگ توسعه یافته است.

گوسین ۹۸ قابلیت پیشگویی انواع خواص مولکولها و واکنش ها که شامل موارد زیر می باشد را دارد :

ساختار و انرژی های مولکول ها

انرژی ها و ساختار حالت های انتقالی

فرکانس های ارتعاشی ، IR

طیف و رامان

خواص ترمو شیمیایی

انرژی های پیوند واکنش

مسیر واکنش، اوربیتال های مولکولی

بارهای اتمی، مومنتوم های چند قطبی

NMR پوشش و توانایی جذب مغناطیسی

شدت های منشوری چرخش ارتعاشی

الکترون خواهی و پتانسیل یونیزاسیون

قابلیت پلاریزاسیون و فوق پلاریزاسیون

پتانسیل های الکتروستاتیک و دانسیته الکترون

محاسبات می تواند بروی سیستم ها در حالت فاز گازی یا در محلول و در حالت پایه یا برانگیخته اتفاق

افتد. پس گوسین می تواند به عنوان ابزار قوی برای نواحی شیمیایی شبیه اثرات جایگزینی، مکانیزم

واکنش ها، سطوح انرژی پتانسیل و انرژیهای برانگیخته بکار رود [40].

توتومریزاسیون ترکیبات شیمیایی از جمله هتروسیکل ها و بررسی پایداری گونه های حاصل از توتومری شدن در فاز گازی و حلال های مختلف از مباحث مهمی است که در شیمی مورد توجه علاقمندان به این موضوع قرار می گیرد. مولکول کراتینین پنج فرم توتومری و دو تعادل ایزومری دارد به دلیل اینکه بررسی پایدارترین توتومرها در هتروسیکلها به روش تجربی، کاری دشوار و وقت گیر می باشد، می توان با روش های محاسباتی از قبیل $Ab\ Initio$, DFT ساختار و ترتیب پایداری توتومرهای مختلف یک هتروسیکل را مورد بررسی قرار داد.

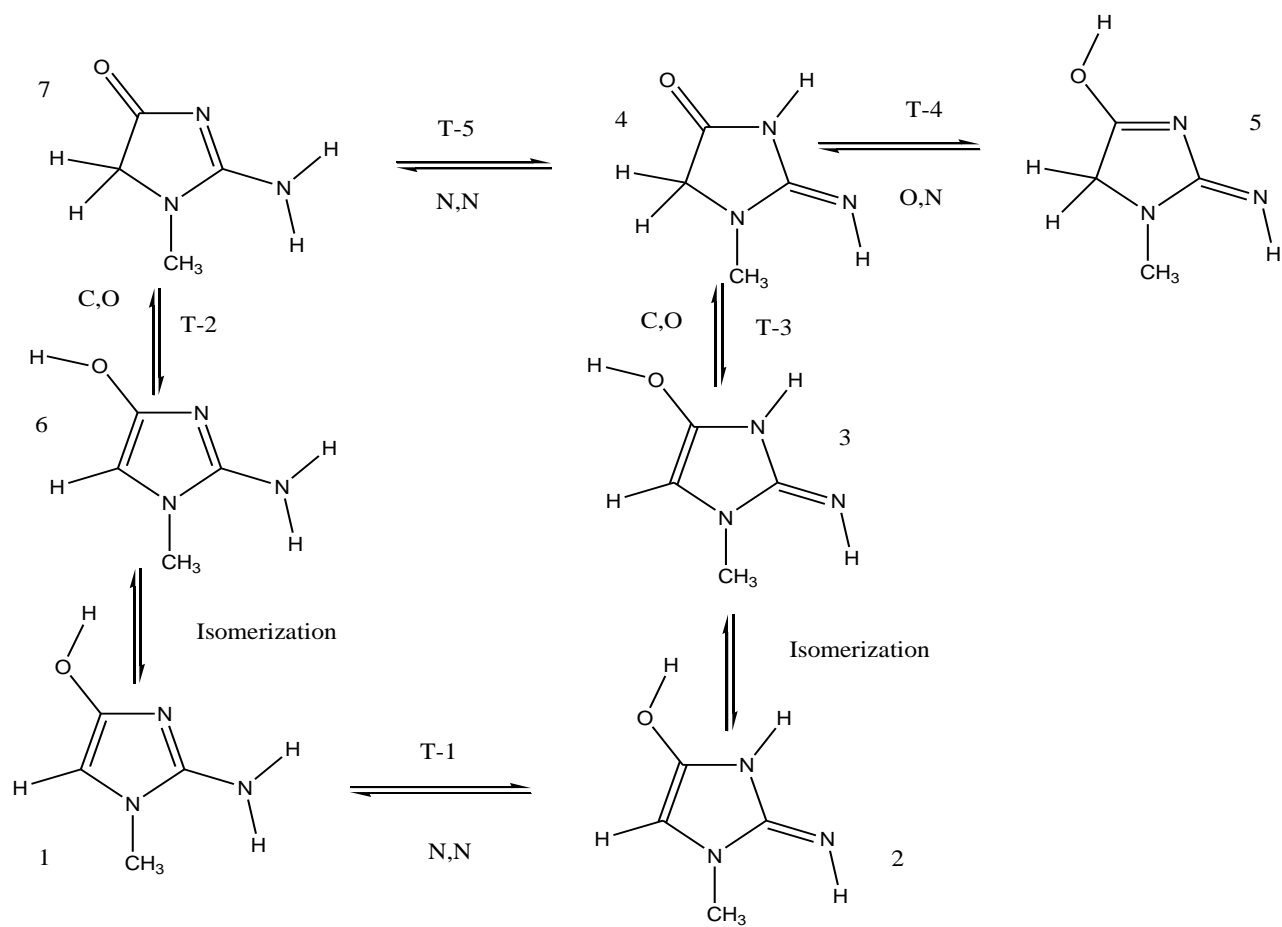
با استفاده از مقادیر بدست آمده مربوط به توابع ترمودینامیکی (انرژی آزاد گیبس، آنتروپی) حاصل از این محاسبات، می توان به تخمین پایداری این توتومرها دست پیدا کرد.

در این تحقیق، حالت های گذار واکنشهای توتومری مولکول کراتینین با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی DFT در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ با استفاده از نرم افزار $Gaussian\ 09$ مورد بررسی قرار گرفتند. ساختار حالت های گذار با استفاده از روشهای $QST2$ و $QST3$ ، تعیین و بهینه سازی شدند. سپس ژئومتری حالت های گذار با استفاده از محاسبات فرکانسی و IRC در سطح محاسباتی مشابه مورد بررسی قرار گرفتند و صحت آنها تأیید گردید. این محاسبات در فاز گاز و در حلالهای مختلف صورت پذیرفت. با استفاده از محاسبات فرکانسی، مقادیر تغییرات توابع ترمودینامیکی و سینتیکی ΔH ، ΔG و ΔE و ثوابت سرعت، برای مسیرهای رفت و برگشت بین توتومرها و حالت های گذارشان در هر واکنش توتومری بدست آمده اند. همچنین اثر ضریب دی الکتریک حلال (حلالهای آب، متانول، استون، تتراهیدروفوران، کلروفرم و سیکلوهگزان) در این مقادیر نیز، در سطح محاسباتی $B3LYP$ و سری پایه $6-311++G^{**}$ با استفاده از روش $SCRF$ و مدل PCM بررسی گردید.

۲-۴- محاسبات در فاز گاز

ساختارهای بهینه شده، انرژی ها و مقادیر ترمودینامیکی مربوط به توتومرهای ۲- آمینو ۱- متیل -۱-
H- ایمیدازول -۴- ال در فاز گازی با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح B3LYP در
سری پایه $6-311++G^{**}$ تعیین شده اند. همچنین مقادیر تغییرات توابع ترمودینامیکی $\Delta E, \Delta G, \Delta H$
و ΔS در این سطوح محاسباتی بدست آمده اند. سپس تعادلات بین توتومرها مورد بررسی قرار گرفت
ساختارهای حالت گذار و خواص ترمو دینامیکی آنها تعیین سپس با استفاده از محاسبات IRC مسیر
واکنش تعیین شد

کلیه محاسبات در دمای 298.15K و فشار 1 atm با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 انجام شد
شکل زیر تعادلات توتومری و ایزومری را برای کراتینین نمایش می دهد.



Tautomerism and Geometrical Isomerism of Creatinine

4-3- انرژی و مقادیر ترمودینامیکی

مقادیر انرژی و مقادیر خواص ترمودینامیکی از قبیل

$$(1-4) \quad (E_0 + E_{\text{ther}}), (E_0 + H_{\text{corr}}), (E_0 + G_{\text{corr}}), S_{\text{total}}, E_0$$

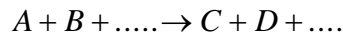
برای کراتینین در سطوح B3LYP در فاز گازی در (جدول های ۱-۴ تا ۵-۴) آورده شده است.

ما با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی میتوانیم هر یک از توابع ترمودینامیکی این توتومرها را

محاسبه کنیم

می توان مفهوم توابع ترمودینامیکی را اینطور بررسی کرد :

با توجه به واکنش زیر



الف . بررسی تغییر انرژی درونی واکنش :

$$\Delta E = \sum (\varepsilon_0 + E_{\text{tot}})_p - \sum (\varepsilon_0 + E_{\text{tot}})_r \quad (2-4)$$

انرژی کل (E_{tot}) عبارت است از :

$$E_{\text{tot}} = E_t + E_r + E_v + E_{\text{ele}} \quad (3-4)$$

که در این رابطه:

E_t : انرژی انتقالی

E_r : انرژی چرخشی

E_v : انرژی ارتعاشی

E_{ele} : انرژی الکترونی

ب. بررسی تغییر آنتالپی واکنش

$$\Delta H = \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_p - \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_r \quad (4-4)$$

$$H_{corr} = E_{tot} + K_B T \quad (5-4)$$

ج. بررسی انرژی آزاد گیبس واکنش :

$$\Delta G = \sum (\varepsilon_0 + G_{corr})_p - \sum (\varepsilon_0 + G_{corr})_r \quad (6-4)$$

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot} \quad (7-4)$$

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_{ele} \quad (8-4)$$

مقادیر بدست آمده از $\Delta H, \Delta E$ و ΔG بر حسب هارتری بوده که با ضرب در عدد 627.5095 می توان

آن را بر حسب $\frac{Kcal}{mol}$ گزارش نمود .

د. بررسی تغییر آنتروپی واکنش :

$$\Delta S = \sum S_{products} - \sum S_{reactants} \quad (9-4)$$

در این تحقیق ، مقادیر ΔS بر حسب کیلو کالری گزارش شده اند و ثوابت تعادل طبق رابطه زیر

بدست می آید.

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

(۱۰-۴)

به طوری که مقادیر $T = 298.15 \text{ K}$ و $R = 1.987 \times 10^{-3} \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ فرض شده اند.

جدول 1-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومرهای کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل اول

	1	2	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248553/9102	-248539/4464	-248498/8584
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248553/3179	-248538/8534	-248498/2654
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248578/822	-248564/8902	-248524/7146
Equilibrium	1-2	1-TS	2-TS
ΔE (Kcal/mol)	14/4638	55/0518	40/588
ΔG (kcal/mol)	13/192	53/3676	40/1756
ΔH (kcal/mol)	14/4645	55/0525	40/588
ΔS (kcal/mol.k)	0/004268	0/005651	0/001383
Keq	$2/129 \cdot 10^{-10}$	$7/414 \cdot 10^{-40}$	$3/532 \cdot 10^{-30}$
K (S ⁻¹)		$4/6055 \cdot 10^{-27}$	$2/1940 \cdot 10^{-17}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول 2-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل دوم

	6	7	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248550/8882	-248564/4761	-248497/0744
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248550/2958	-248563/8831	-248496/4821
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248576/2455	-248589/9018	-248521/8939
Equilibrium	6-7	6-TS	7-TS
ΔE	-13/5879	53/8138	67/4017
ΔG (kcal/mol)	-13/6563	54/3516	68/0079
ΔH (kcal/mol)	-13/5873	53/8137	67/401
ΔS (kcal/mol.k)	0/000231	-0/001802	-0/002033
Keq	$1/026 \cdot 10^{10}$	$1/432 \cdot 10^{-40}$	$1/395 \cdot 10^{-50}$
K (S ⁻¹)		$8/895 \cdot 10^{-28}$	$8/665 \cdot 10^{-38}$

جدول 3-4 : توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل سوم

	3	4	T.S
--	---	---	-----

$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248539/9772	-248566/2915	-248491/1464
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248539/3849	-248565/6991	-248490/5541
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248565/7323	-248591/2063	-248516/0444
Equilibrium	3-4	3-TS	4-TS
ΔE (Kcal/mol)	26/3143	48/8308	75/1451
ΔG (kcal/mol)	25/474	49/6879	75/1619
ΔH (kcal/mol)	26/3142	48/8308	75/145
ΔS (kcal/mol.k)	0/002818	-0/002875	-0/000057
Keq	$2/116 \cdot 10^{-19}$	$3/756 \cdot 10^{-37}$	$7/948 \cdot 10^{-56}$
K (S ⁻¹)		$2/333 \cdot 10^{-24}$	$4/937 \cdot 10^{-43}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۴: توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل چهارم

	4	5	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248566/2915	-248548/3261	-248511/3036
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248565/6991	-248547/7338	-248510/7113
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248591/2063	-248573/0295	-248535/9888
Equilibrium	4-5	4-TS	5-TS
ΔE (Kcal/mol)	-17/9654	54/9879	37/0225
ΔG (kcal/mol)	-18/1768	55/2175	37/0407
ΔH (kcal/mol)	-17/9653	54/9878	37/0225
ΔS (kcal/mol.k)	0/000711	-0/000771	-0/000006
Keq	$2/114 \cdot 10^{13}$	$3/319 \cdot 10^{-41}$	$7/017 \cdot 10^{-28}$
K (S ⁻¹)		$2/061 \cdot 10^{-28}$	$4/358 \cdot 10^{-15}$

جدول ۴-۵: توابع ترمودینامیکی و سینتیکی برای توتومر کراتینین و حالت گذار آنها در فاز گاز برای تعادل پنجم

	4	7	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248566/2915	-248564/4761	-248521/333

$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248565/6991	-248563/8831	-248520/7406
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248591/2063	-248589/9018	-248547/0203
Equilibrium	4-7	4-TS	7-TS
ΔE (Kcal/mol)	-1/8154	44/9585	43/1431
ΔG (kcal/mol)	-1/3045	44/186	42/8815
ΔH (kcal/mol)	-1/816	44/9585	43/1425
ΔS (kcal/mol.k)	-0/001714	0/000259	0/000876
Keq	9/0۴۲۸	4/056*10 ⁻³³	3/667*10 ⁻³²
K (S ⁻¹)		2/519*10 ⁻²⁰	2/277*10 ⁻¹⁹

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

۴-۴- بررسی پایداری توتومرها

با توجه به مقادیر جدول‌های ۱-۴ و ۲-۴ و ۳-۴ و ۴-۴ و ۵-۴ به بررسی پایداری اشکال مختلف توتومری در فازگازی، در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه‌ی $G^{**}311++6$ می‌پردازیم. مقادیر انرژی کل (E_{Tot}) در سطوح مختلف محاسباتی به دست آمده که در جداول (۴-۱) تا (۴-۵) آورده شده‌اند.

حال با توجه به این مقادیر می‌توان پایداری این توتومرها را بدست آورد.

انرژی کل به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$E_{Tot} = E_t + E_r + E_v + E_e$$

که در آن:

$$E_t = \text{انرژی انتقالی}$$

$$E_r = \text{انرژی چرخشی}$$

$$E_v = \text{انرژی ارتعاشی}$$

$$E_e = \text{انرژی الکترونی}$$

می‌باشد.

مقادیر E_{Tot} استخراج شده از این سطح محاسباتی نشان می‌دهد که توتومر 4 منفی ترین مقدار E_{Tot} را دارد و پس از آن توتومر 7 کمترین مقدار را دارد، به دنبال آن توتومر 1 بیشترین پایداری را دارد سپس توتومر 6 پایدارتر می‌باشد در ادامه توتومر 5 سپس توتومر 3 و در نهایت مثبت ترین E_{Tot} را توتومر شماره 2 دارد.

سایر مقادیر نیز در توافق خوبی با مقدار بدست آمده برای E_{Tot} در توتومرهای 1 تا 7 هستند.

بنابراین می‌توان با استفاده از نتایج بدست آمده، ترتیب پایداری توتومرها در فازگازی را به صورت زیر بیان کرد:

$$2 < 3 < 5 < 6 < 1 < 7 < 4$$

۱-۴-۴- بررسی پایداری حالات گذار در فاز گاز

با توجه به مقادیر جدولهای ۱-۴ و ۲-۴ و ۳-۴ و ۴-۴ و ۵-۴ به بررسی مقادیر ترمودینامیکی حالات گذار به دست آمده با استفاده از روش QST2 یا QST3 در فازگازی و در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه‌ی $G^{**}6-311++$ می‌پردازیم.

$$T.S_{3-4} < T.S_{6-7} < T.S_{1-2} < T.S_{4-5} < T.S_{4-7}$$

همانطور که گفته شد، فرایند توتومری شامل جابجایی هیدروژن به بین دو گروه مجاور می‌باشد. بر اساس این قاعده، ما 5 تعادل توتومری را بین این 5 توتومر محتمل پیش بینی کرده‌ایم.

با استفاده از مقادیر توابع ترمودینامیکی بیان شده در جداول (۱-۴) تا (۵-۴) در سطوح تئوری B3LYP/6- $G^{**}311++$ می‌توان تغییرات انرژی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی تعادلات را بدست آورد.

به عنوان مثال تغییر آنتالپی واکنش (تعادلات) به روش زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta H = (\epsilon_0 + H_{\text{corr}})_P - (\epsilon_0 + H_{\text{corr}})_R$$

$$H_{\text{corr}} = E_{\text{Tot}} + K_B T$$

و تغییر انرژی آزاد گیبس:

$$\Delta G = (\epsilon_0 + G_{\text{corr}})_P - (\epsilon_0 + G_{\text{corr}})_R$$

$$G_{\text{corr}} = H_{\text{corr}} - T S_{\text{Tot}}$$

و تغییر انرژی درونی:

$$\Delta E = (\epsilon_0 + E_{\text{tot}})_P - (\epsilon_0 + E_{\text{tot}})_R$$

مقادیر بدست آمده بر حسب هارتری می‌باشند که با ضرب کردن در عدد 627.5095 بر حسب کیلو کالری بر مول (Kcal/mol) بدست می‌آیند.

۲-۴-۴- بررسی پایداری تعادلات در فاز گاز

با توجه به مقادیر جدولهای ۱-۴ و ۲-۴ و ۳-۴ و ۴-۴ و ۵-۴ به بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادلات توتومری برای توتومرهای موجود در فاز گازی در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه $G^{**}6-311++$ می پردازیم.

مقادیر ΔE بدست آمده از این جدول نشان می دهد که تعادل T_4 دارای منفی ترین مقدار ΔE است و پس از آن T_2 کمترین مقدار ΔE و به دنبال آن T_5 سپس T_1 و در نهایت تعادل T_3 است که مثبت ترین مقدار ΔE را شامل می شود.

بنابراین با توجه به مقادیر بدست آمده میتوان تعادلات توتومری را از نظر سهولت تبدیل به شکل زیر نشان داد:

$$T_4 > T_2 > T_5 > T_1 > T_3$$

مقادیر ΔH نیز همگام با مقادیر ΔE تغییر کرده و روند یکسانی را با آن طی می کند و T_4 دارای منفی ترین مقدار و پس از آن به ترتیب T_2 و T_1 و T_5 و T_3 قرار می گیرند.

مقادیر ΔG نیز نشان می دهد که در این پنج تعادل سهم T_4 کمترین مقدار است T_3 مثبت ترین مقدار را در اختیار دارد به صورت زیر:

$$T_4 > T_2 > T_5 > T_1 > T_3$$

در ادامه بحث تعادلات به موضوع ثابت تعادل و سرعت تعادل می رسیم.

۴-۴-۳- بررسی پایداری ثابت تعادل در فاز گاز

انتظار داریم پایدارترین تعادل دارای بزرگترین ثابت تعادل نیز باشد. به عبارت دیگر ترتیب افزایش ثابت تعادل همان ترتیب پایداری تعادلات نیز باشد. طبق نتایج حاصل از محاسبات انتظار ما تایید شده است و

ترتیب افزایش ثابت تعادل به صورت زیر است $T_4 > T_2 > T_5 > T_1 > T_3$

۴-۵- تفسیر منحنی های IRC در فاز گاز و حلال

۴-۵-۱- تفسیر منحنی IRC برای تعادل اول

در تعادل اول مقدار ΔE واکنش رفت (تبدیل ماده اولیه به حالت گذار) بزرگتر از حالت برگشت می باشد (تبدیل محصول به حالت گذار) نتیجه اینکه در تعادل T_1 واکنش برگشت واکنش غالب می باشد برای تایید این مساله می توان از سرعت واکنش رفت و برگشت و همچنین منحنی مسیر واکنش IRC کمک گرفت. با استفاده از معادله سرعت آیرینگ که از تئوری حالت گذار به دست آمده است سرعت واکنش رفت و برگشت برای هر تعادل توتومری را محاسبه می کنیم

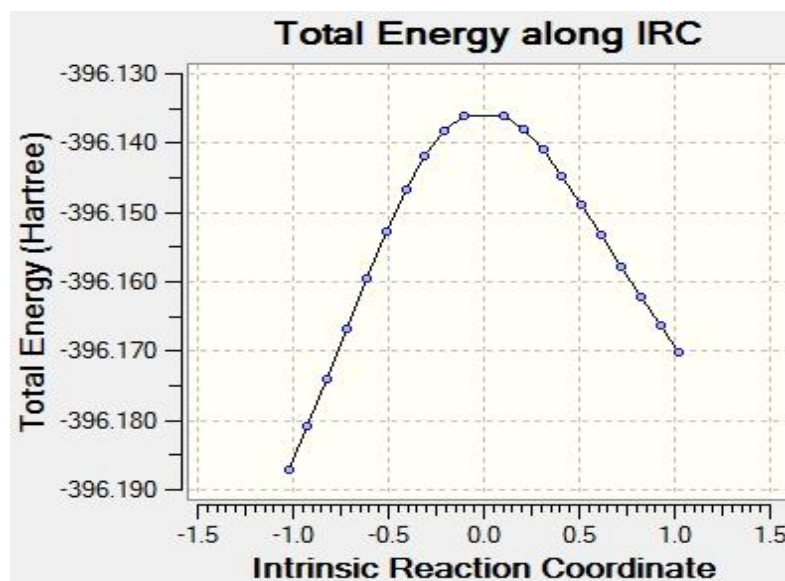
معادله آیرینگ به فرم رو به رو می باشد $K(T) = K_B T/h e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$

$K_B =$ ثابت بولتسمن مقدار آن برابر $1.380662 * 10^{-23}$ است.

$T =$ دمای مطلق بر حسب واحد کلوین که در این مطالعه برابر $298.15K$ در نظر گرفته شده است.

$h =$ ثابت پلانک که مقدار آن برابر $6.626176 * 10^{-34}$ است.

بر طبق نتایج حاصل از جدول ۴-۱ سرعت واکنش برگشت بزرگتر از سرعت واکنش رفت می باشد منحنی مسیر واکنش برای تعادل اول در زیر آمده است.



شکل ۴-۱ منحنی مسیر واکنش برای تعادل اول

طبق این منحنی انرژی فعالسازی واکنش رفت بزرگتر از انرژی فعالسازی حالت برگشت می باشد. در

نتیجه سرعت واکنش برگشت بزرگتر از سرعت واکنش رفت میباشد.

نتیجه گیری

تعادل اول در حالت برگشت غالب می باشد. تعادل اول گرما گیر می باشد.

۴-۵-۲- تفسیر منحنی IRC برای تعادل دوم

در تعادل دوم مقدار ΔE واکنش رفت (تبدیل ماده اولیه به حالت گذار) کوچکتر از حالت برگشت می

باشد (تبدیل محصول به حالت گذار) نتیجه اینکه در تعادل دوم واکنش رفت غالب می باشد برای تایید

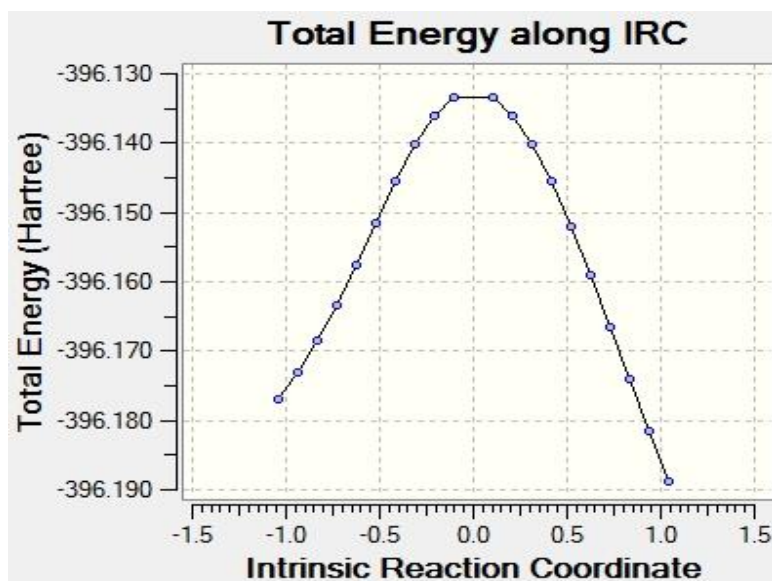
این مساله از سرعت واکنش رفت و برگشت که از معادله سرعت آیرینگ به دست آمده و همچنین

منحنی مسیر واکنش کمک می گیریم

نتایج موجود در جدول ۴-۲ نشان می دهد که سرعت واکنش بزرگتر بیشتر از سرعت واکنش برگشت می

باشد

منحنی مسیر واکنش برای تعادل دوم که از محاسبات IRC به دست آمده است در زیر آمده است.



شکل ۴-۲ - منحنی مسیر واکنش برای تعادل دوم

طبق این منحنی انرژی فعالسازی واکنش رفت کوچکتر از انرژی فعالسازی واکنش برگشت می باشد

نتیجه اینکه سرعت واکنش رفت بزرگتر از سرعت واکنش برگشت می باشد

نتیجه گیری

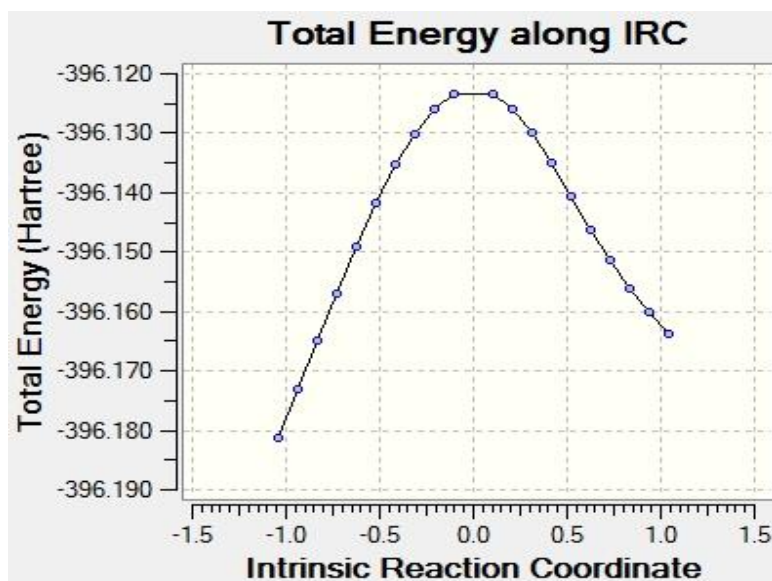
تعادل دوم در حالت رفت غالب است و تعادل گرما ده است.

۴-۵-۳-تفسیر منحنی IRC برای تعادل سوم

در تعادل سوم مقدار ΔE واکنش رفت (تبدیل ماده اولیه به حالت گذار) بزرگتر از حالت برگشت می باشد (تبدیل محصول به حالت گذار) نتیجه اینکه در تعادل سوم واکنش برگشت غالب می باشد برای تایید این مساله از سرعت واکنش رفت و برگشت که از معادله سرعت آیرینگ به دست آمده و همچنین منحنی مسیر واکنش کمک می گیریم

نتایج موجود در جدول ۴-۳ نشان می دهد که سرعت واکنش رفت کوچکتر از سرعت واکنش برگشت می باشد

منحنی مسیر واکنش برای تعادل سوم که از محاسبات IRC به دست آمده است در زیر آمده است. در این تعادل توتومر چهارم ماده اولیه و توتومر سوم محصول است.



شکل ۴-۳- منحنی مسیر واکنش برای تعادل سوم

طبق این منحنی انرژی فعالسازی واکنش رفت بزرگتر از انرژی فعالسازی واکنش برگشت می باشد نتیجه

اینکه سرعت واکنش رفت کوچکتر از سرعت واکنش برگشت می باشد

نتیجه گیری

تعادل سوم در حالت برگشت غالب است و تعادل گرماگیر است.

۴-۵-۴- تفسیر منحنی IRC برای تعادل چهارم

در تعادل چهارم مقدار ΔE واکنش رفت (تبدیل ماده اولیه به حالت گذار) کوچکتر از حالت برگشت

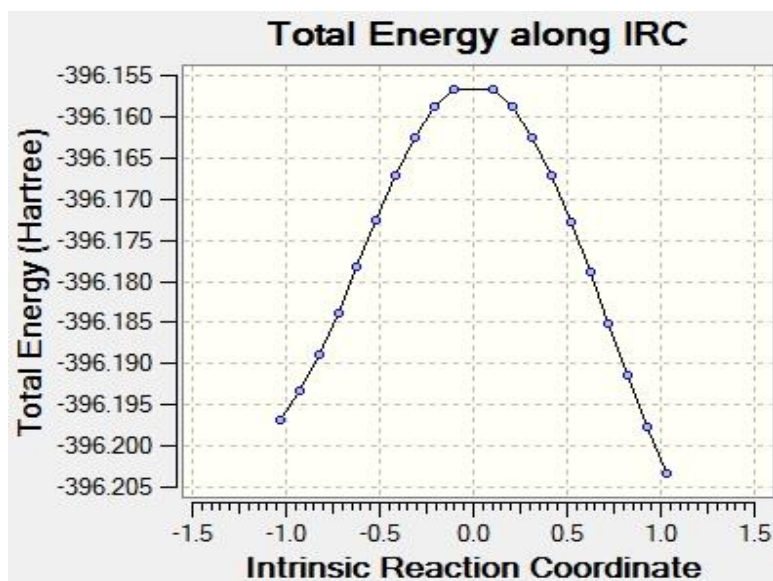
می باشد (تبدیل محصول به حالت گذار) نتیجه اینکه در تعادل T_4 واکنش رفت واکنش غالب می

باشد برای تایید این مساله می توان از سرعت واکنش رفت و برگشت و همچنین منحنی مسیر واکنش

IRC کمک گرفت.

مقادیر موجود در جدول ۴-۴ نشان می دهد که سرعت واکنش برگشت کوچکتر از سرعت واکنش رفت

می باشد. منحنی IRC نیز همین مطلب را نشان می دهد.



شکل ۴-۴ منحنی مسیر واکنش برای تعادل چهارم

طبق این منحنی انرژی فعالسازی واکنش رفت کوچکتر از انرژی فعالسازی حالت برگشت می باشد.

در نتیجه سرعت واکنش برگشت کوچکتر از سرعت واکنش رفت میباشد.

نتیجه گیری

تعادل چهارم در حالت رفت غالب می باشد. تعادل گرما ده است.

در این تعادل توتومر پنجم ماده اولیه و توتومر چهارم محصول است.

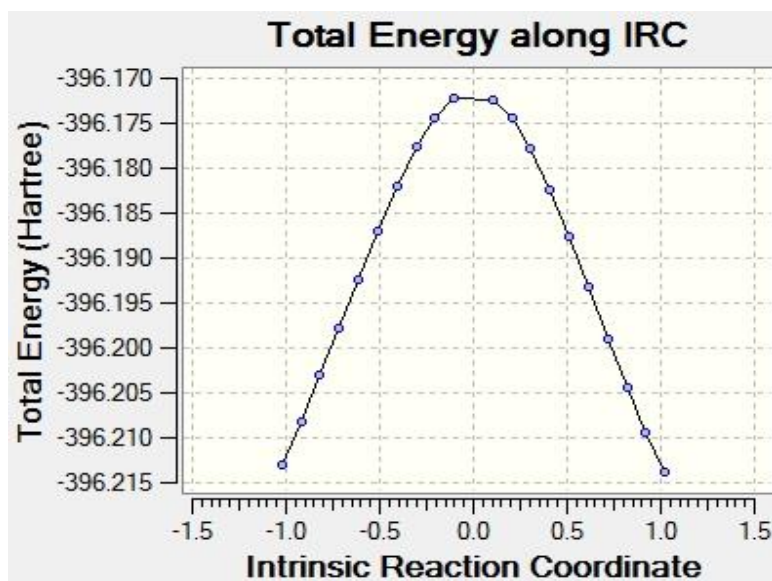
۴-۵-۵-تفسیر منحنی IRC برای تعادل پنجم

در تعادل پنجم انرژی واکنش رفت (تبدیل ماده اولیه به حالت گذار) بزرگتر از انرژی واکنش برگشت

می باشد (تبدیل ماده محصول به حالت گذار)

ولی این اختلاف ناچیز است که مقادیر سرعت در جدول ۴-۵ این مطلب را نشان می دهد همچنین

منحنی مسیر واکنش نیز این مطلب را نشان می دهد.



شکل ۴-۵- منحنی مسیر واکنش برای تعادل پنجم

طبق این منحنی انرژی فعالسازی واکنش رفت تقریباً برابر با انرژی فعالسازی واکنش برگشت می باشد.

نتیجه گیری

تعادل پنجم تقریباً در حالت تعادل پویا قرار دارد. در تعادل پنجم توتومر هفتم ماده اولیه و توتومر چهارم محصول است.

۴-۶- بررسی عوامل محتمل در پایداری توتومرها

در این جا به بررسی چندین علل محتمل برای بیان پایداری هریک از توتومرها می پردازیم.

معمولاً هرگاه دو اتم یا دو گروه که به همدیگر متصل نباشند براساس میزان قطبیت و نزدیکی آنها با یکدیگر، می توانند به طرق مختلف با هم برهمکنش داشته باشند.

این برهمکنش ها لزوماً جاذبه نیست یعنی صرفاً باعث پایداری مولکول نمی شود بلکه در خیلی موارد این برهمکنش ها دافعه ی می باشند که باعث ناپایداری مولکول خواهند شد .

از جمله این برهمکنش ها ازدحام فضایی گروهها، برهمکنش های دو قطبی-دو قطبی به ویژه پیوند هیدروژنی می باشند.

از جمله عوامل دیگر موثر بر پایداری و ناپایداری یک مولکول، زوایای پیوندی و حتی طول پیوندها در ساختار مولکول می باشند.

در خیلی از موارد انحراف از زوایای پیوندی منطبق با اربیتال پیوندی مربوط به یک اتم، به دلیل فشار زاویه ای وارد بر مولکول باعث ناپایداری مولکول خواهد شد.

و از طریق این عوامل می توان به علل پایدارتر بودن (منفی تر بودن) مقادیر توابع ترمودینامیکی ترکیبات که در این جا منظورمان همان توتومرهای کراتینین می باشد، پی برد.

۴-۶-۱- زاویه پیوندی

جدول ۴-۶ برخی از زوایای پیوندی 5 توتومر کراتینین را در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ را نشان میدهد.

که از روی این زوایای پیوندی می توان در مورد پایداری هریک از توتومرها بحث کرد. همچنین به بررسی تغییرات زوایای موقعیت های مختلف توتومرها در بررسی تعادلات پرداخت.

جدول ۴-۶- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای توتومری کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ بر حسب درجه

توتومر	توتومر 1	توتومر 2	توتومر 7	توتومر 4	توتومر 5	ایزومر 6	ایزومر 3
C ₅ -C ₇ -N ₃	۱۱۲/۰۹	۱۰۸/۳۹	۱۰۸/۴۵	۱۰۴/۹۸	۱۱۵/۴۱	۱۱۱/۶۷	۱۰۸/۷۱
C ₇ -N ₃ -C ₆	۱۰۴/۷۹	۱۰۹/۷۳	۱۰۶/۶۰	۱۱۳/۸۸	۱۰۶/۸۴	۱۰۵/۰۱	۱۱۰/۳۶
N ₃ -C ₆ -N ₂	۱۱۲/۴۶	۱۰۴/۳۱	۱۱۶/۶۱	۱۰۵/۸۵	۱۰۸/۴۲	۱۱۲/۵۱	۱۰۴/۱۶
C ₆ -N ₂ -C ₅	۱۰۶/۴۰	۱۰۹/۸۹	۱۰۶/۵۰	۱۱۱/۰۳	۱۰۹/۳۲	۱۰۶/۲۶	۱۰۹/۸۰
N ₂ -C ₅ -C ₇	۱۰۴/۲۴	۱۰۷/۲۱	۱۰۱/۴۷	۱۰۳/۳۶	۹۸/۹۹	۱۰۴/۵۱	۱۰۶/۵۵
N ₂ -C ₆ -N ₄	۱۲۳/۰۹	۱۳۲/۱۶	۱۲۱/۵۲	۱۳۲/۶۳	۱۲۹/۸۹	۱۲۲/۲۳	۱۳۲/۵۷
C ₅ -C ₇ -O ₁	۱۲۷/۳۰	۱۳۰/۱۵	۱۲۳/۹۴	۱۲۷/۳۸	۱۱۹/۴۲	۱۳۰/۰۹	۱۳۳/۹۰

۴-۶-۲- طول پیوند

یکی از پارامترهای هندسی مختلف مرتبط با شکل مولکولی، که تقریباً از مولکول به مولکول دیگر ثابت است طول پیوند نام دارد. یک سری از طولهای پیوند مورد نیاز برای بررسی پایداری توتومرها و بررسی تعادلات توتومری در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ در جدول ۴-۷ آورده شده اند.

جدول ۴-۷- مقادیر طولهای پیوند مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب A°)

توتومر	توتومر 1	توتومر 2	توتومر 7	توتومر 4	توتومر 5	ایزومر 6	ایزومر 3
C ₅ -C ₇	۱/۳۶	۱/۳۴	۱/۵۴	۱/۵۲	۱/۵۰	۱/۳۷	۱/۳۴
C ₇ -N ₃	۱/۳۶	۱/۳۹	۱/۳۸	۱/۳۷	۱/۲۷	۱/۳۶	۱/۳۸
N ₃ -C ₆	۱/۳۲	۱/۳۹	۱/۳۱	۱/۴۰	۱/۴۲	۱/۳۱	۱/۳۹
C ₆ -N ₂	۱/۳۵	۱/۳۹	۱/۳۶	۱/۳۸	۱/۴۰	۱/۳۵	۱/۳۹
N ₂ -C ₅	۱/۴۱	۱/۴۱	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۲
C ₇ -O ₁	۱/۳۵	۱/۳۵	۱/۲۱	۱/۵۲	۱/۵۰	۱/۳۶	۱/۳۴
C ₆ -N ₄	۱/۳۷	۱/۲۸	۱/۳۵	۱/۲۷	۱/۲۷	۱/۳۹	۱/۲۸

۴-۶-۳- زوایای دو سطحی

اندازه زوایای دو سطحی اثر مهمی روی پایداری ترکیبات دارد.

بررسی زوایای دو وجهی (دای هدرال) و تأثیر عوامل مختلف بر آن باعث می شود که بتوانیم به راحتی مسطح بودن یا نامسطح بودن یک ترکیب که در اینجا منظورمان یک توتومر خاص است را تشخیص دهیم و از روی آن پایداری و ناپایداری احتمالی یک توتومر خاص را بررسی می کنیم.

مقادیر زوایای دای هدرال برای این 5 توتومر در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ محاسبه شده که در جدول ۴-۸ آورده شده است.

ابتدای زوایای دی هدرال را معرفی می کنیم.

زاویه بین دو صفحه متقاطع را زاویه دای هدرال گویند.

$$D_1 = D(C_7-N_3-C_6-N_2)$$

$$D_2 = D(N_3-C_6-N_2-C_5)$$

$$D_3 = D(C_5-N_2-C_6-N_3)$$

$$D_4 = D(N_3-C_7-C_5-N_2)$$

D_1, D_2, D_3, D_4 معرف زوایای دای هدرال هستند و اعداد داخل پرانتز معرف شماره اتم هایی است که

چرخش زوایای دای هدرال حول این اتمها انجام می شود.

جدول ۴-۸- مقادیر زوایای دای هدرال توتومرهای کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب درجه)

توتومر	دای هدرال			
	D_1	D_2	D_3	D_4
1	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۵
2	۶/۷۳	۶/۱۰	۶/۱۰	۱/۰۳
3	۲/۸۶	۵/۶۹	۵/۶۹	۴/۱۱
4	۵/۱۶	۹/۱۳	۹/۱۳	۵/۸۵
5	۶/۴۸	۱۰/۲۹	۱۰/۲۹	۵/۵۷
1-6	۰/۲۰	۰/۸۷	۰/۸۷	۱/۰۹
2-3	۶/۰۲	۶/۲۷	۶/۲۷	۰/۴۷

۴-۶-۴- بررسی تغییرات طول پیوند و زوایای پیوند

در اینجا به بررسی مقادیر طول پیوند و زوایای پیوند و تغییرات آنها در توتومرهای مختلف می پردازیم

طول پیوند C_5-C_7 در توتومر دوم نسبت به دیگر توتومرها کوچکتر می باشد چون این پیوند در این مولکول بیشتر خصلت دوگانه دارد. در توتومر اول به دلیل رزونانس کمتر خصلت دوگانه دارد و طول پیوند اندکی بزرگتر می باشد. ولی در توتومر 3 و 4 و 5 پیوند کاملا خصلت یگانه دارد و طول آن بزرگتر می باشد. طول پیوند C_7-N_3 در توتومر 5 به دلیل داشتن خصلت دوگانه نسبت به سایر توتومرها کوتاهتر می باشد. طول پیوند N_3-C_6 در توتومر دوم به دلیل وجود رزونانس ماهیت دوگانه پیدا میکند به همین دلیل نسبت به توتومرهای چهارم و پنجم کوتاهتر می باشد.

در توتومر اول انتظار داریم پیوند C_5-C_7 هیبریداسیون sp^2 داشته باشد ولی به دلیل رزونانس کمی خاصیت sp^3 پیدا می کند به همین دلیل طول پیوند در این توتومر ما بین sp^2 و sp^3 می باشد. بقیه مقادیر نیز در توافق خوبی با این نظریه هستند. در توتومر دوم پیوند C_5-C_7 هیبریداسیون sp^2 دارد همچنین پیوند C_6-N_4 نیز هیبریداسیون sp^2 دارد پیوندهای دیگر در این مولکول هیبریداسیون sp^3 دارند. در توتومر سوم پیوند C_5-C_7 هیبریداسیون SP^3 دارد و پیوند C_7-O_1 هیبریداسیون SP^2 دارد. در توتومر چهارم پیوندهای درون حلقه هیبریداسیون SP^3 دارند و پیوند C_7-O_1 هیبرید SP^2 دارد. در توتومر پنجم پیوند C_7-N_3 هیبرید SP^2 دارد بقیه پیوندها SP^3 هستند. مقادیر زوایای پیوندی نیز در توافق خوبی با هیبریداسیون مولکولها هستند.

جدول ۴-۹- مقادیر طول‌های پیوند مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار حالت گذار توتومری

	T.S1-2	T.S3-4	T.S4-5	T.S4-7	T.S6-7	T.S1-6	T.S2-3
C ₅ -C ₇	۱/۳۶	۱/۴۲	۱/۴۹	۱/۵۶	۱/۴۵	۱/۳۶	۱/۳۴
C ₇ -N ₃	۱/۳۷	۱/۳۳	۱/۳۰	۱/۳۷	۱/۳۳	۱/۳۶	۱/۳۹
N ₃ -C ₆	۱/۳۵	۱/۴۳	۱/۴۱	۱/۳۶	۱/۳۴	۱/۳۱	۱/۳۹
C ₆ -N ₂	۱/۳۴	۱/۳۷	۱/۴۱	۱/۳۴	۱/۳۵	۱/۳۶	۱/۳۹
N ₂ -C ₅	۱/۴۲	۱/۴۵	۱/۴۶	۱/۴۶	۱/۴۵	۱/۳۹	۱/۴۱
C ₇ -O ₁	۱/۳۵	۱/۲۸	۱/۲۷	۱/۲۰	۱/۲۸	۱/۳۶	۱/۳۶
C ₆ -N ₄	۱/۳۴	۱/۲۷	۱/۲۶	۱/۳۱	۱/۳۵	۱/۳۹	۱/۲۸
N ₃ -H ₁₁	۱/۲۸						
N ₄ -H ₁₁	۱/۴۷						
C ₅ -H ₁₅		۱/۵۵			۱/۴۸		
O ₁ -H ₁₅		۱/۳۱			۱,۳۳		۰/۹۶
O ₁ -H ₉			۱/۳۶			۰/۹۶	
N ₃ -H ₉			۱/۳۴				
N ₄ -H ₉				۱/۳۷			
N ₃ -H ₉				۱/۳۴			

کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** (برحسب A°)

جدول ۴-۱۰- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای حالت گذار توتومری

کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** برحسب درجه

حالت گذار	T.S1-2	T.S3-4	T.S4-5	T.S6-7	T.S1-6	T.S2-3
C ₅ -C ₇ -N ₃	۱۰۸/۹۰	۱۱۱/۶۰	۱۱۲/۱۲	۱۱۴/۹۲	۱۱۱/۳۹	۱۰۸/۱۵
C ₇ -N ₃ -C ₆	۱۰۷/۴۸	۱۰۹/۰۱	۱۱۰/۹۳	۱۰۲/۷۳	۱۰۵/۰۳	۱۱۰/۴۹
N ₃ -C ₆ -N ₂	۱۱۰/۰۴	۱۰۵/۵۶	۱۰۵/۳۲	۱۱۵/۴۵	۱۱۲/۳۶	۱۰۳/۹۴
C ₆ -N ₂ -C ₅	۱۰۶/۹۳	۱۱۰/۸۸	۱۱۱/۲۰	۱۰۶/۴۶	۱۰۶/۲۸	۱۱۰/۰۸
N ₂ -C ₅ -C ₇	۱۰۶/۳۴	۱۰۲/۳۰	۹۹/۵۰	۹۹/۸۸	۱۰۴/۸۹	۱۰۷/۰۲
N ₂ -C ₆ -N ₄	۱۴۱/۹۸	۱۳۴/۲۴	۱۳۰/۷۳	۱۲۳/۱۱	۱۲۱/۹۷	۱۳۲/۱۲
C ₅ -C ₇ -O ₁	۱۲۷/۶۶	۱۱۴/۴۲	۱۳۷/۴۱	۱۱۱/۰۹	۱۲۸/۱۷	۱۳۲/۰۶

جدول ۴-۱۱- مقادیر زوایای دای هدرال حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری LYP/6-311++G** B (برحسب درجه)

توترمر	دی هدرال			
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
T.S1-6	۵/۴۴	۳/۹۵	۳/۹۵	۲/۳۶
T.S3-4	۱/۱۳	۳/۹۹	۳/۹۹	۷/۹۶
T.S4-5	۵/۴۴	۹/۴۳	۹/۴۳	۵/۸۲
T.S4-7	۱/۸۳	۲/۶۳	۲/۶۳	۱/۲۳
T.S6-7	۰/۲۰	۴/۷۵	۴/۷۵	۷/۲۲
T.S1-6	۰/۴۷	۱/۳۸	۱/۳۸	۱/۴۷
T.S2-3	۵/۱۴	۵/۴۰	۵/۴۰	۰/۴۴

۴-۶-۵- نیروهای جاذبه

چند نوع جاذبه درون مولکولی وجود دارد که می تواند باعث استحکام و پایداری یک ترکیب بشود.

الف) پیوند هیدروژنی

جاذبه های بین مولکولی برخی از ترکیبات هیدروژن دار معمولاً قوی است. این جاذبه ها در ترکیباتی رخ می دهند که در آنها هیدروژن به صورت کووالانسی به عنصری الکترونگاتیوتر و با اندازه اتمی کوچک متصل شده باشد.

در این ترکیبات اتم عنصر الکترونگاتیو چنان جاذبه نیرومندی برای الکترون های پیوندی دارد که اتم هیدروژن σ^+ قابل ملاحظه ای پیدا می کند. در واقع اتم هیدروژن به صورت یک پروتون بدون پوشش الکترون درمی آید.

در واقع جاذبه های ضعیفی که بین مولکول X-H با پیوند کووالانسی و اتم یا مولکول Y به وجود می آید را پیوند هیدروژنی می گویند. یک پیوند هیدروژنی زمانی مطلوب می باشد که زاویه XHY کمتر از 165° نباشد. در زوایای کمتر از 130° قدرت پیوند هیدروژنی به حداقل مقدار خود می رسد. در تشکیل پیوند هیدروژنی علاوه بر زاویه فاصله مولکول نیز بسیار مهم است بهترین مقدار توسط هاملیتونی در سال ۱۹۲۶ پیشنهاد شد.

الف) پیوندهای طولانی با فاصله X.....Y در حدود $2/8 - 3/2 \text{ \AA}$

ب) پیوندهای متوسط با فاصله X.....Y در حدود $2/6 - 2/8 \text{ \AA}$

ج) پیوندهای کوتاه با فاصله X....Y در حدود $2/4 - 2/6 \text{ \AA}$

در ادامه این 5 توتومر را از لحاظ امکان تشکیل پیوندهای درون مولکولی بررسی خواهیم کرد.

ب) نیروهای دو قطبی - دو قطبی

این نیروها در اثر جاذبه بین قطب های مثبت و منفی در ساختار مولکول ها ایجاد می شود. با استفاده از تفاوت الکترونگاتیوی بین اتم ها می توان درجه قطبیت یک مولکول دو اتمی و همچنین موقعیت قطب های مثبت و منفی را پیش بینی کرد. از روی اختلاف بار مثبت و منفی بین اتم های مختلف می توان تشخیص داد که هر چه اختلاف بار بین دو گروه اتم بیشتر باشد امکان تشکیل جاذبه های دو قطبی-دو قطبی بیشتر خواهد بود که این خود عاملی برای پایداری یک ترکیب می باشد. با توجه به مقادیر طولهای پیوند و همچنین زوایای پیوندی آورده شده در جداول می توان به احتمال حضور یا عدم حضور پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و همچنین جاذبه های دو قطبی- دو قطبی درون

مولکولی بین هیدروژن متصل به یک اتم الکترونگاتیو با اتم الکترونگاتیو دیگر، پی برد و از آنجا به میزان پایداری این 5 توتومر پی ببریم.

جدول ۴-۱۲- مقادیر بار الکتریکی اتمهای داخل حلقه در فاز گاز

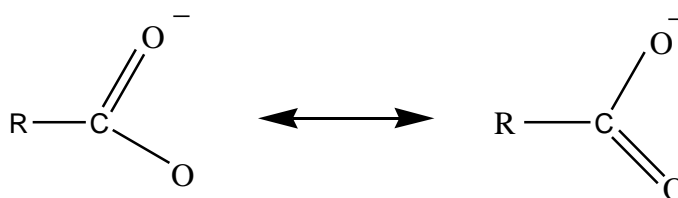
بار الکتریکی در مقیاس مولیکن	توتومر اول	توتومر دوم	توتومر هفتم	توتومر چهارم	توتومر پنجم	ایزومر ۱-۶	ایزومر ۲-۳
C ₇	-۰/۱۱	-۰/۱۷	۰/۱۵	۰/۱۵	-۰/۲۶	-۰/۱۶	-۰/۱۷
N ₃	-۰/۲۸	-۰/۲۲	-۰/۲۶	-۰/۲۶	-۰/۱۸	-۰/۲۵	-۰/۲۸
C ₆	۰/۱۴	-۰/۰۶	۰/۲۱	۰/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۵	-۰/۰۲
N ₂	-۰/۰۸	-۰/۰۷	-۰/۱۰	-۰/۱۱	-۰/۰۷	-۰/۰۵	-۰/۰۶
C ₅	۰/۰۰	۰/۱۶	-۰/۳۴	-۰/۲۴	-۰/۴۰	-۰/۰۰	۰/۱۲

میزان قدرت جاذبه‌های درون مولکولی به میزان مثبت بودن هیدروژن نیز بستگی دارد که این خاصیت خود به الکترون کشندگی گروه متصل به هیدروژن و درصد منفی بودن اتم پذیرنده، یعنی میزان در دسترس بودن الکترون‌های آن بستگی دارد.

۴-۶-۶-رزونانس

یکی دیگر از عوامل مهم در پایداری ترکیبات هتروسیکل وجود رزونانس در داخل حلقه می‌باشد در حقیقت، تئوری رزونانس (پخش الکترون) بسط تئوری پیوند ظرفیت است که مشخص می‌کند برای خیلی از مولکولها، بیش از یک ساختار لوئیس می‌تواند نوشته شود. در حقیقت عامل رزونانس باعث پایداری یک ترکیب خاص می‌شود.

به عنوان مثال ساختار آنیون کربوکسیلات که در شکل زیر آمده است، عدم استقرار بار منفی در ساختار آنیون و حضور عامل رزونانس، طول پیوند C-O حد واسط طول‌های پیوند یگانه و دوگانه C-O می‌باشد.



۴-۶-۷-آروماتیسیتة

ما می‌توانیم آروماتیسیتة یک ترکیب را براساس قاعده هوکل بررسی کنیم.

طبق قاعده هوکل، سیستم‌های حلقوی مسطح متشکل از اتم‌های SP^2 که دارای $4n+2$ الکترون Π

می‌باشند، دارای پایداری الکترونی نسبی‌اند. به قاعده هوکل قاعده $4n+2$ هم می‌گویند.

طبق قاعده $4n+2$ همواره ساختار لایه بسته بدست می‌آید چیزی شبیه ساختار گازهای نجیب که همه الکترون‌ها جفت می‌باشند. به همین دلیل $4n+2$ آروماتیک است. در حقیقت، مبنای قاعده هوکل رسیدن به ساختار لایه بسته است.

مولکول‌های حلقوی مسطح که در آنها هر اتم، یک اربیتال P دارد اگر شامل $4n+2$ الکترون پای (II) باشند، آروماتیک هستند.

مولکول‌هایی که در آنها، بالاترین اربیتال‌های مولکولی اشغال شده کاملاً پر نیستند و شامل $4n$

الکترون پای (II) هستند آنتی آروماتیک نام دارند. این ترکیبات غیر مسطح هستند.

معمولاً حضور اتمی با هیبریدی SP^2 باعث می‌شود ترکیب هتروسیکل از حالت مسطح خارج شود. چنین

ترکیباتی که شامل $4n$ الکترون پای (II) نیز هستند ترکیبات ناپایدار غیرآروماتیک می‌باشند.

به طور کلی فاکتورهای لازم برای آروماتیسیتة بودن شامل موارد زیر است:

(۱) یک حلقه مسطح (یا نزدیک به مسطح) از اتم‌های هیبریدی SP^2 ، اربیتال‌های p که موازی با یکدیگر هستند.

(۲) اربیتال‌های π که توسط $4n+2$ الکترون اشغال شده باشند که این تحت عنوان قاعده هوکل شناخته شده است. قانون هوکل فقط برای سیستم‌های تک حلقه‌ای مناسب است.

(۳) عدم استقرار الکترون‌های π باید انرژی سیستم را پائین تر بیاورد. (آن را پایدار کند).

* ترکیباتی با $2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, \dots$ الکترون π غیر مستقر آروماتیک هستند.

** ترکیباتی با $4, 8, 12, 16, 20, \dots$ الکترون π غیر مستقر آنتی آروماتیک هستند.

*** ترکیباتی با هر تعداد الکترون π دیگر غیر آروماتیک هستند.

۴-۷- توجیه علل پایداری توتومرها

حال با توجه به مطالب مختلف گفته شده که هر کدام تأثیر بسزایی روی پایداری هر توتومر دارد، به توجیه علل پایداری این 5 توتومر می‌پردازیم.

در این بررسی از پایدارترین توتومر یعنی توتومر چهارم شروع می‌کنیم.

انتظار داشتیم توتومر اول به دلیل آروماتیسیته بودن و همچنین مقادیر ژئومتری بهتر مانند زوایای دای هدرال پایدارترین توتومر باشد ولی محاسبات نشان داد که وجود عامل کتونی یا همان گروه کربونیل به

تمامی عوامل دیگر ارجحیت دارد چون تنها عامل مؤثر در پایداری توتومر چهارم همان وجود گروه

کربونیل است زوایای دای هدرال برای این توتومر نشان می‌دهد که تقریباً نا مسطح است.

با توجه به مقادیر طول پیوند آورده شده در جداول و مقادیر زوایای پیوندی موجود در جداول

احتمال حضور جاذبه دو قطبی - دو قطبی متعددی در توتومر چهارم وجود دارد که خود این نیز می

تواند از عوامل مؤثر در پایداری توتومر چهارم باشد.

با توجه به مقادیر بارهای الکتریکی اتم‌های C_7-O_1 و N_3-H_9 و N_4-H_{10} به دلیل اختلاف بار برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی احتمالاً می‌تواند در این ناحیه‌ها ایجاد شوند البته در همه این موارد فاصله بین دو اتم درگیر در این برهمکنش‌ها از ۲ آنگستروم بیشتر می‌باشد که ممان دو قطبی و در نتیجه برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی ضعیفی را باعث می‌شود. عامل اصلی در پایداری این توتومر حضور گروه کربونیل است. چون انرژی آزاد شده از تشکیل گروه کربونیل زیاد می‌باشد و پایداری زیادی برای مولکول ایجاد می‌کند. طبق قاعده هوکل این مولکول آروماتیک نمی‌باشد

توتومر هفتم در ردیف دوم پایداریها قرار دارد مقادیر طول پیوند و زاویه پیوند و زوایای دای هدرال برای این مولکول مقادیر بهتری را نسبت به توتومر چهارم یا پایدارترین توتومر نشان میدهد همچنین حضور گروه کربونیل ولی وجود باند دوگانه درون حلقه فشار زاویه ای ایجاد می‌کند که حلقه را فشرده تر می‌کند دلیل ناپایداری این توتومر نسبت به توتومر پایه وجود باند دوگانه درون حلقه است.

با توجه به مقادیر بارهای الکتریکی اتم‌های C_7-O_1 و N_4-H_9 و N_4-H_{10} به دلیل اختلاف بار برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی احتمالاً می‌تواند در این ناحیه‌ها ایجاد شوند البته در همه این موارد فاصله بین دو اتم درگیر در این برهمکنش‌ها از ۲ آنگستروم بیشتر می‌باشد که ممان دو قطبی و در نتیجه برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی ضعیفی را باعث می‌شود. عامل اصلی در پایداری این توتومر حضور گروه کربونیل است. چون انرژی آزاد شده از تشکیل گروه کربونیل زیاد می‌باشد و پایداری زیادی برای مولکول ایجاد می‌کند. طبق قاعده هوکل این مولکول آروماتیک نمی‌باشد

توتومر اول در ردیف سوم پایداری قرار دارد این توتومر طبق قاعده هوکل آروماتیک است همچنین مقادیر طول پیوند و زاویه پیوند و زوایای دای هدرال نشان میدهد که این توتومر کاملاً مسطح است ولی دلیل

ناپایداری آن نسبت به توتومرهای چهارم و هفتم وجود عامل انولی می باشد در واقع عامل اصلی در ناپایداری این توتومر نسبت به توتومرهای چهارم و هفتم عدم وجود عامل کتونی است.

$N=1 \leftarrow 4N+2=6$ طبق قاعده هوکل با توجه به مقدار صحیح برای n و مسطح بودن ترکیب و

همچنین عدم حضور کربن با هیبرید SP^3 این ترکیب آروماتیک است.

با توجه به مقادیر بارهای الکتربیکی اتم‌های C_7-O_1 و N_4-H_9 و N_4-H_{10} به دلیل اختلاف بار

برهمکنش های دو قطبی- دو قطبی احتمالی می تواند در این ناحیه ها ایجاد شوند البته در همه این موارد

فاصله بین دو اتم درگیر در این برهمکنش ها از ۲ آنگستروم بیشتر می باشد که ممان دو قطبی و در

نتیجه برهمکنش های دو قطبی- دو قطبی ضعیفی را باعث می شود

توتومر ششم ایزومر چرخشی توتومر اول می باشد که فرایند ایزومری در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد

توتومر پنجم در ردیف پنجم پایداری قرار دارد دلیل آن وجود عامل انولی و باند دوگانه درون حلقه می

باشد که فشار زاویه ای ایجاد می کند طول پیوند زوایای پیوند و زوایای دای هدرال نشان می دهد که

این مولکول تقریباً نا مسطح است. این توتومر نیز طبق قاعده هوکل آروماتیک نمی باشد. باند دوگانه C_6-

N_4 با باند دوگانه C_7-N_3 مزدوج میباشد همین عامل سبب میشود که این توتومر نسبت به توتومر دوم

پایدارتر باشد

توتومر سوم ایزومر چرخشی توتومر دوم می باشد که در بحث ایزومری به آن پرداخته می شود.

توتومر دوم در ردیف آخر پایداریها می باشد به دلیل وجود عامل انولی و باند دوگانه درون حلقه که فشار

زاویه ای ایجاد می کند دلیل ناپایداری آن نسبت به توتومر پنجم عدم وجود مزدوج شدن است. مقادیر

طول پیوند و زوایای پیوند و زوایای دای هدرال نشان میدهد که این توتومر تقریباً نامسطح است. طبق

قاعده هوکل این مولکول آروماتیک نمی باشد.

همانطور که قبلاً گفتیم پایداری حالات گذار عکس پایداری تعادلات توتومری می باشد پس تمامی عواملی که باعث پایداری توتومرها و در نتیجه تعادلات توتومری شدند سبب نا پایداری حالات گذار می

$$T.S_{3-4} < T.S_{1-2} < T.S_{6-7} < T.S_{4-5} < T.S_{4-7} . \text{شوند.}$$

۴-۷-۱- تغییرات طول پیوند در حالات گذار در فاز گاز

در این قسمت می خواهیم با توجه به جدول ۴-۹ به بررسی طول پیوند در حالات گذار بپردازیم و اینکه حالت گذار شبیه به ماده اولیه است یا محصول؟ به عبارت دیگر حالت گذار به محصول نزدیک است یا ماده اولیه؟ در $T.S_{1-2}$ طول پیوند N_3-H_{11} کوتاهتر از طول پیوند N_4-H_{11} می باشد پس حالت گذار شبیه محصول است. به عبارت دیگر حالت گذار نزدیک به محصول بوده و تعادل اول در حالت برگشت غالب می باشد و تعادل گرماگیر است. این نتیجه از محاسبات حالت گذار و مسیر واکنش IRC نیز به دست آمد.

در $T.S_{3-4}$ طول پیوند O_1-H_5 کوتاهتر از طول پیوند C_5-H_{15} میباشد پس حالت گذار شبیه به ماده محصول بوده. به عبارت دیگر حالت گذار نزدیک به ماده محصول است و تعادل سوم در حالت برگشت غالب می باشد و تعادل گرماگیر است که این نتایج از محاسبات حالت گذار و مسیر واکنش نیز به دست آمد

در $T.S_{4-5}$ طول پیوند N_3-H_9 کوتاهتر از طول پیوند O_1-H_9 است. پس حالت گذار شبیه به ماده اولیه می باشد به عبارت دیگر حالت گذار نزدیک به ماده اولیه است و تعادل چهارم در حالت رفت غالب است و تعادل گرماده است که این نتایج از محاسبات حالت گذار و مسیر واکنش به دست آمد.

در $T.S_{4-7}$ طول پیوند N_3-H_9 کوتاهتر از طول پیوند N_4-H_9 می باشد پس حالت گذار شبیه به ماده اولیه است به عبارت دیگر حالت گذار نزدیک به ماده اولیه است ولی اختلاف ناچیز می باشد می

توان گفت که تعادل پنجم تقریبا در حالت تعادل پویا قرار دارد. تعادل تقریبا نه گرماده است نه گرماگیر (اختلاف ناچیز است)

در T.S6-7 طول پیوند O_1-H_{15} کوتاهتر از طول پیوند C_5-H_{15} است. پس حالت گذار شبیه به ماده اولیه است به عبارت دیگر حالت گذار نزدیک به ماده اولیه است پس تعادل دوم در حالت رفت غالب می باشد. و تعادل گرماده است. که این نتایج از محاسبات حالت گذار و مسیر واکنش به دست آمد.

۴-۸- ایزومری در کراتینین

همانطور که قبلا گفتیم کراتینین دارای دو تعادل ایزومری می باشد که در اینجا به مطالعه این دو ایزومری می پردازیم.

ترکیباتی که دارای فرمولهای بسته مشابه ولی فرمولهای گسترده متفاوت باشند را ایزومری می گویند این کلمه از واژه یونانی isos به اضافه meros به معنای (ساخته شده از بخش های یکسان) گرفته شده است. ایزومرها از جهت خصوصیات فیزیکی یا صفات شیمیایی با یکدیگر اختلاف دارند. طبق تعریف، تبدیل متقابل ایزومرهای کنفورماسیونی در اثر چرخش در حول پیوندهای ساده ایجاد می شود؛ در بیشتر موارد سد چرخشی خیلی پایین بوده و تبدیل متقابل راحت و سریع انجام می گیرد. سد چرخشی با توجه به اندازه و نوع استخلافات در اطراف پیوندهای ساده می تواند هر ارتفاعی را داشته باشد، از ارتفاع کم برای اتان تا اندازه ای که قابل مقایسه برای شکستن یک پیوند کووالانس باشد. بعضی از ایزومرهای کنفورماسیونی وجود دارند که به سادگی قابل جداسازی و حفظ برای مطالعه هستند؛ در واقع مطالعه چنین ایزومرهایی (آتروپایزومرها) قسمت عمده و بسیار مهمی از شیمی فضایی را تشکیل می دهند

۴-۸-۱- ایزومری هندسی

ترکیبات وقتی ایزومرهای فضایی یکدیگرند که در فضای کوئوردیناسیون خود لیگاندها یا گروههای یکسان داشته باشند ولی نحوه آرایش آنها در فضا متفاوت باشد. یک نوع این ایزومر فضایی، ایزومری هندسی، یا ایزومری سیس-ترانس، است. در آلکنها، وقتی گروههای مشابه در یک طرف پیوند دوگانه باشند، ایزومر سیس و اگر در دو طرف پیوند دوگانه باشند، ایزومر ترانس است. اگر دو گروه مشابه به یک کربن آلکن متصل باشد، ایزومری سیس و ترانس وجود ندارد. اما اگر گروههای مختلف به کربنهای پیوند دوگانه متصل باشند، ایزومری هندسی دیده می‌شود.

اگر در آلکنها، فقط یک اتم هیدروژن و سه عامل جانشینی دیگر داشته باشیم، بجای سیس و ترانس از سیستم Z و E استفاده می‌کنیم. روی کربن متصل به پیوند دوگانه دو گروه وجود دارد یکی از این دو گروه بر دیگری ارجحیت دارد. آن گروه را مشخص می‌کنیم. مشخص کردن آنها به عدد اتمی عنصر متصل به کربن بستگی دارد که هر چه بیشتر باشد، ارجحیت بیشتری دارد.

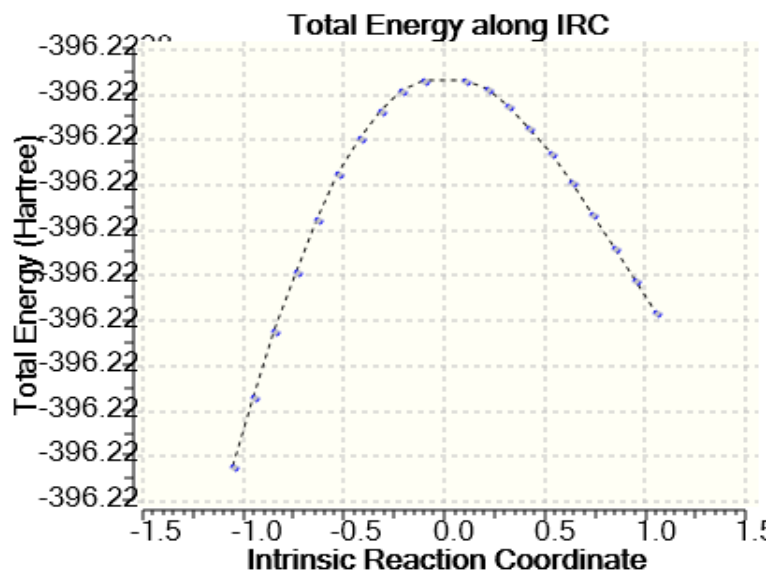
جدول ۴-۱۳ - مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 1-6

	1	6	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	9102/-248553	8882/-248550	5017/-248550
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	3179/-248553	2958/-248550	9093/-248549
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	0822/-248578	2455/-248576	2722/-248575
Equilibrium	1-6	1-TS	6-TS
ΔE (Kcal/mol)	022/3	4085/3	3865/0
ΔG (kcal/mol)	8367/1	81/2	9733/0
ΔH (kcal/mol)	0221/3	4086/3	3865/0
ΔS (kcal/mol.k)	$976 \cdot 10^{-3}/3$	$007 \cdot 10^{-3}/2$	$969 \cdot 10^{-3}/-1$
Keq	0445/0	$565 \cdot 10^{-3}/8$	19229/0
K (S ⁻¹)		$321 \cdot 10^{10}/5$	$1946 \cdot 10^{12}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

همانطور که از جدول ۴-۱۳ مشخص است ایزومر E پایدارتر از ایزومر Z می باشد چون در ایزومر E دافعه درون مولکولی از جنس واندروالسی وجود ندارد به عبارت دیگر در ایزومر Z دافعه درون مولکولی از جنس واندروالسی بین هیدروژن متصل به اکسیژن و هیدروژن متصل به کربن شماره پنجم وجود دارد. محاسبات حالت گذار نشان می دهد که در این ایزومری واکنش برگشت غالب می باشد که منحنی IRC نیز تایید کننده این مساله است. ساختار و خواص ژئومتری حالت گذار نشان میدهد که حالت گذار نزدیک به محصول است

نتایج نشان میدهد که سد چرخشی بسیار ناچیز است و تبدیل ایزومری به راحتی انجام می شود



شکل ۴-۶- منحنی مسیر واکنش برای ایزومر 1-6

نتیجه گیری

منحنی IRC نشان میدهد که تعادل ایزومری 1-6 گرماگیر است و واکنش برگشت غالب می باشد.

جدول ۴-۱۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 2-3

	2	3	T.S
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	4464/-248539	9772/-248539	9536/-248548
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	8534/-248538	3849/-248539	228/-248539
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	8902/-248564	7323/-248565	9141/-248564
Equilibrium	2-3	2-TS	3-TS
ΔE (Kcal/mol)	5308/-0	5072/-9	9764/-8
ΔG (kcal/mol)	8421/-0	0239/-0	8182/0
ΔH (kcal/mol)	5315/-0	3746/-0	1569/0
ΔS (kcal/mol.k)	$043 \cdot 10^{-3}/1$	$176 \cdot 10^{-3}/-1$	$219 \cdot 10^{-3}/-2$
Keq	1639/4	0413/1	25007/0
K (S ⁻¹)		$469 \cdot 10^{12}/6$	$5535 \cdot 10^{12}/1$

با توجه به جدول ۴-۱۴ نکته جالب در ایزومری 3-2 این است که در فرم E دافعه واندروالسی بین هیدروژن متصل به اکسیژن و هیدروژن متصل به نیتروژن وجود دارد و در فرم Z نیز دافعه واندروالسی بین هیدروژن متصل به اکسیژن و هیدروژن متصل به کربن وجود دارد ولی محاسبات نشان میدهد که فرم Z به مقدار ناچیز پایدارتر می باشد سد چرخشی نسبت به ایزومر 6-1 کوچکتر می باشد و چرخش به راحتی انجام می شود به عبارتی تبدیلی این ایزومری راحت تر انجام می شود. حالت گذار شبیه به ماده اولیه است.

۹-۴- محاسبات در حلالهای مختلف

در ادامه تحقیق فرایند توتومری مولکول کراتینین را در شش حلال آب، متانول، استون، تتراهیدروفوران کلروفرم و سیکلوهگزان مورد بررسی قرار دادیم.

Water > Methanol > Acetone > THF > Chloroform > Cyclohexane : روند تغییرات

ضریب دی الکترونیک در حلالها

تمامی محاسبات در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ با استفاده از روش SCRF و مدل

PCM بررسی گردید.

نتایج در حلال های مختلف در جداول گزارش شده اند. تمامی روابطی که برای خواص ترمودینامیکی و سینتیکی در فاز گاز استفاده شد در حلال نیز مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۴-۱۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال آب

	1-WATER	2-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	1063/-248563	792/-248549	7603/-248505
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	5139/-248562	1996/-248549	1679/-248505
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	3447/-248587	8351/-248575	4803/-248531
Equilibrium	1-2 (WATER)	1-TS (WATER)	2-TS (WATER)
ΔE	3143/13	346/57	0317/44
ΔG (kcal/mol)	5096/11	8644/55	3548/44
ΔH (kcal/mol)	3143/13	346/57	0317/44
ΔS (kcal/mol.k)	$054 \cdot 10^{-3}/6$	$968 \cdot 10^{-3}/4$	$086 \cdot 10^{-3}/-1$
Keq	$652 \cdot 10^{-9}/3$	$114 \cdot 10^{-41}/1$	$050 \cdot 10^{-33}/3$
K (S ⁻¹)		$921 \cdot 10^{-29}/6$	$894 \cdot 10^{-20}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۱۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال آب

	6-WATER	7-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	1274/-248562	2816/-248580	1664/-248509
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	535/-248561	6892/-248579	574/-248508
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	4614/-248587	1515/-248606	5832/-248534
Equilibrium	6-7(WATER)	6-TS(WATER)	7-TS(WATER)
ΔE	1542/-18	961/52	1152/71
ΔG (kcal/mol)	6901/-18	8782/52	5683/71
ΔH (kcal/mol)	1542/-18	961/52	1152/71
ΔS (kcal/mol.k)	$797 \cdot 10^{-3}/1$	$279 \cdot 10^{-3}/0$	$518 \cdot 10^{-3}/1$
Keq	$027 \cdot 10^{13}/5$	$721 \cdot 10^{-39}/1$	$425 \cdot 10^{-53}/3$
K (S ⁻¹)		$069 \cdot 10^{-26}/1$	$127 \cdot 10^{-40}/2$

جدول ۴-۱۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال آب

	3-WATER	4-WATER	T.S-WATER
--	---------	---------	-----------

$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	469/-248550	115/-248576	0209/-248499
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	8767/-248549	5226/-248575	4286/-248498
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	5072/-248576	1735/-248601	954/-248523
Equilibrium	3-4(WATER)	3-TS(WATER)	4-TS(WATER)
ΔE	646/25	4481/51	0941/77
ΔG (kcal/mol)	6663/24	5532/52	2195/77
ΔH (kcal/mol)	6459/25	4481/51	094/77
ΔS (kcal/mol.k)	$285 \cdot 10^{-3}/3$	$706 \cdot 10^{-3}/-3$	$421 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$272 \cdot 10^{-19}/8$	$980 \cdot 10^{-39}/2$	$465 \cdot 10^{-57}/2$
K (S ⁻¹)		$851 \cdot 10^{-26}/1$	$531 \cdot 10^{-44}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۱۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال آب

	4-WATER	5-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	115/-248576	8997/-248559	9979/-248520
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	5226/-248575	3074/-248559	4055/-248520
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	1735/-248601	8272/-248584	8255/-248545
Equilibrium	4-5(WATER)	4-TS(WATER)	5-TS(WATER)
ΔE	2153/16-	1171/55	9018/38
ΔG (kcal/mol)	3463/16-	348/55	0017/39
ΔH (kcal/mol)	2152/16-	1171/55	9019/38
ΔS (kcal/mol.k)	$441 \cdot 10^{-3}/0$	$775 \cdot 10^{-3}/-0$	$334 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$/619 \cdot 10^{11} \text{a}$	$663 \cdot 10^{-41}/2$	$562 \cdot 10^{-29}/2$
K (S ⁻¹)		$1/654 \cdot 10^{-28}$	$1/591 \cdot 10^{-16}$

جدول ۴-۱۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال آب

	4-WATER	7-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	115/-248576	2816/-248580	7507/-248531

$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	5226/-248575	6892/-248579	1577/-248531
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	1735/-248601	1515/-248606	2536/-248557
Equilibrium	4-7(WATER)	4-TS(WATER)	7-TS(WATER)
ΔE	1666/4	3643/44	5309/48
ΔG (kcal/mol)	978/4	9199/43	8979/48
ΔH (kcal/mol)	1666/4	3649/44	5315/48
ΔS (kcal/mol.k)	$72 \cdot 10^{-3}/-2$	$489 \cdot 10^{-3}/1$	$231 \cdot 10^{-3}/-1$
Keq	$242 \cdot 10^{-4}/2$	$355 \cdot 10^{-33}/6$	$425 \cdot 10^{-36}/1$
K (S ⁻¹)		$947 \cdot 10^{-20}/3$	$414 \cdot 10^{-6}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\#$, $\Delta H = \Delta H^\#$, $\Delta S = \Delta S^\#$, $\Delta E = \Delta E^\#$

جدول ۴-۲۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال آب

	1-WATER	6-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	1063/-248563	1274/-248562	2652/-248561
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	5139/-248562	535/-248561	6728/-248560
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	3447/-248587	4614/-248587	0521/-248586
Equilibrium	1-6 (WATER)	1-TS (WATER)	6-TS (WATER)
ΔE	9789/0	8411/1	8622/0
ΔG (kcal/mol)	1167/-0	2926/1	4093/1
ΔH (kcal/mol)	9789/0	8411/1	8622/0
ΔS (kcal/mol.k)	$675 \cdot 10^{-3}/3$	$839 \cdot 10^{-3}/1$	$836 \cdot 10^{-3}/-1$
Keq	2185/1	11196/0	09187/0
K (S ⁻¹)		$9555 \cdot 10^{11}/6$	$707 \cdot 10^{11}/5$

جدول ۴-۲۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال آب

	2-WATER	3-WATER	T.S-WATER
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	792/-248549	469/-248550	1622/-248550
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	1996/-248549	8767/-248549	5698/-248549

$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	8351/-248575	5072/-248576	5421/-248575
Equilibrium	2-3 (WATER)	2-TS (WATER)	3-TS (WATER)
ΔE	677/-0	3702/-0	3068/0
ΔG (kcal/mol)	6721/-0	293/0	9651/0
ΔH (kcal/mol)	6771/-0	3702/-0	3069/0
ΔS (kcal/mol.k)	$017 \cdot 10^{-3}/-0$	$226 \cdot 10^{-3}/-2$	$209 \cdot 10^{-3}/-2$
K_{eq}	122/3	6087/0	19498/0
K (S^{-1})		$7815 \cdot 10^{12}/3$	$2113 \cdot 10^{12}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^{\#}$, $\Delta H = \Delta H^{\#}$, $\Delta S = \Delta S^{\#}$, $\Delta E = \Delta E^{\#}$

جدول ۴-۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال متانول

	1-METHANOL	2-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	-248562/8132	-248549/477	۵۴۵۷/۵۰۵-248
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248562/2209	-248548/884	-248504/9527
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248588/3449	-248575/5759	-248531/2613

Equilibrium	1-2 (METH)	1-TS (METH)	2-TS (METH)
ΔE	13/3362	-82/6437	-95/9799
ΔG (kcal/mol)	12/769	57/0836	44/3146
ΔH (kcal/mol)	13/3369	57/2682	43/9313
ΔS (kcal/mol.k)	$1/905 \cdot 10^{-3}$	$0/619 \cdot 10^{-3}$	$-1/286 \cdot 10^{-3}$
Keq	$4/358 \cdot 10^{-10}$	$1/422 \cdot 10^{-42}$	$3/264 \cdot 10^{-33}$
$K (S^{-1})$		$8/834 \cdot 10^{-30}$	$2/027 \cdot 10^{-20}$

For TS and $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۲۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال متانول

	6-METHANOL	7-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248561/7521	-248579/7896	-248508/7817
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248561/1598	-248579/1972	-248508/1893
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248587/0818	-248605/8942	-248534/1095
Equilibrium	6-7(METH)	6-TS(METH)	7-TS(METH)
ΔE	-18/0375	52/9704	71/0079
ΔG (kcal/mol)	-18/8124	52/9723	71/7847
ΔH (kcal/mol)	-18/0374	52/9705	71/0079
ΔS (kcal/mol.k)	$2/6 \cdot 10^{-3}$	$-7 \cdot 10^{-3}$	$-2/607 \cdot 10^{-3}$
Keq	$6/180 \cdot 10^{13}$	$1/469 \cdot 10^{-39}$	$2/377 \cdot 10^{-53}$
$K (S^{-1})$		$9/126 \cdot 10^{-27}$	$1/476 \cdot 10^{-40}$

جدول ۴-۲۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال متانول

	3-METHANOL	4-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248550/1402	-248575/8182	-248498/7881
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248549/5472	-248575/2252	-248498/1958
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248576/0591	-248600/8347	-248523/7055

Equilibrium	3-4(METH)	3-TS(METH)	4-TS(METH)
ΔE	25/678	51/3521	77/0301
ΔG (kcal/mol)	24/7756	52/3536	77/1292
ΔH (kcal/mol)	25/678	51/3514	77/0294
ΔS (kcal/mol.k)	$3/026 \cdot 10^{-3}$	$-3/36 \cdot 10^{-3}$	$-0/334 \cdot 10^{-3}$
Keq	$6/878 \cdot 10^{-19}$	$4/174 \cdot 10^{-39}$	$2/871 \cdot 10^{-57}$
K (S ⁻¹)		$2/593 \cdot 10^{-13}$	$1/784 \cdot 10^{-44}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۲۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال متانول

	4-METHANOL	5-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248575/8182	-248559/5207	-248520/6929
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248575/2252	-248558/9277	-248520/1005
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248600/8347	-248584/4375	-248545/5262
Equilibrium	4-5(METH)	4-TS(METH)	5-TS(METH)
ΔE	16/2975-	55/1253	38/8278
ΔG (kcal/mol)	16/3972-	55/3085	38/9113
ΔH (kcal/mol)	16/2975-	38/8272	38/8272
ΔS (kcal/mol.k)	$0/335 \cdot 10^{-3}$	$-0/617 \cdot 10^{-3}$	$-0/282 \cdot 10^{-3}$
Keq	$1^2 \cdot 10 \cdot 48/1$	$2/847 \cdot 10^{-41}$	$2/985 \cdot 10^{-29}$
K (S ⁻¹)		$1/768 \cdot 10^{-28}$	$1/854 \cdot 10^{-16}$

جدول ۴-۲۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال متانول

	4-METHANOL	7-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248575/8182	-248579/7896	-248531/4307
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248575/2252	-248579/1972	-248530/8377
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248600/8347	-248605/8942	-248556/9059
Equilibrium	4-7(METH)	4-TS(METH)	7-TS(METH)
ΔE	3/9714	44/3875	48/3589

ΔG (kcal/mol)	5/0595	43/9288	48/9847
ΔH (kcal/mol)	3/972	44/3875	48/3595
ΔS (kcal/mol.k)	$3/649 \cdot 10^{-3}$	$1/538 \cdot 10^{-3}$	$-2/111 \cdot 10^{-3}$
Keq	$4/1954 \cdot 10$	$6/261 \cdot 10^{-33}$	$1/231 \cdot 10^{-36}$
K (S ⁻¹)		$3/889 \cdot 10^{-20}$	$7/647 \cdot 10^{-24}$

For TS and $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۲۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال متانول

	1-METHANOL	6-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248562/8132	-248561/7521	-248561/9084
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248562/2209	-248561/1598	-248561/3154
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248588/3449	-248587/0818	-248586/2372
Equilibrium	1-6 (METH)	1-TS (METH)	6-TS (METH)
ΔE	1/0611	0/9048	-0/1563
ΔG (kcal/mol)	1/2631	2/1077	0/8446
ΔH (kcal/mol)	1/0611	0/9055	-0/1556
ΔS (kcal/mol.k)	$-0/678 \cdot 10^{-3}$	$-4/033 \cdot 10^{-3}$	$-3/355 \cdot 10^{-3}$
Keq	0/1185	0/0285	0/240
K (S ⁻¹)		$1/770 \cdot 10^{11}$	$1/491 \cdot 10^{12}$

جدول ۴-۲۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال متانول

	2-METHANOL	3-METHANOL	T.S-METHANOL
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248549/477	-248550/1402	-248549/8447
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248548/884	-248549/5472	-248549/2523
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248575/5759	-248576/0591	-248575/2666
Equilibrium	2-3 (METH)	2-TS (METH)	3-TS (METH)
ΔE	-0/6632	-0/3677	0/2955
ΔG (kcal/mol)	-0/4832	0/3093	0/7925
ΔH (kcal/mol)	-0/6632	-0/3683	0/2949

ΔS (kcal/mol.k)	$-0/606 \cdot 10^{-3}$	$-2/274 \cdot 10^{-3}$	$-1/668 \cdot 10^{-3}$
Keq	2/260	0/593	0/2624
K (S ⁻¹)		$3/6840 \cdot 10^{12}$	$1/6301 \cdot 10^{12}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۲۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال استون

	1-ACETONE	2-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۵۵۴۷-248562/	۱۶۳۲-248549/	۳۲۲۵/۵۰۵-248
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۹۶۲۳/۱-24856	۵۷۰۹-248548/	۵۹۲۸/۴۸-2485
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۱۴۸۵-248588/	۳۱۹۹-248575/	۸۴۱۵/۷۳-2485
Equilibrium	1-2 (ACET)	1-TS (ACET)	2-TS (ACET)
ΔE	۳۹۱۵13/	۱۳/۳۶۹۵	-۰/۰۲۲
ΔG (kcal/mol)	۸۲۸۶12/	۱۴/۳۰۷	۱/۴۷۸۴
ΔH (kcal/mol)	۳۹۱۴13/	۱۳/۳۶۹۵	-۰/۰۲۱۹
ΔS (kcal/mol.k)	$\cdot 10^{-3} ۸۸۷1/$	$\cdot 10^{-3} -۳/۱۴۶$	$\cdot 10^{-3} -۵/۰۳۳$
Keq	$\cdot 10^{-10} ۳/۹۴۰$	$\cdot 10^{-10} ۲۴۹/۳$	-۰/۰۸۲
K (S ⁻¹)		$۲۰۱/۸۴۴$	$5/094 \cdot 10^{11}$

جدول ۴-۳۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال استون

	6-ACETONE	7-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248561/3838	-248579/2939	-248508/4039
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248560/7914	-248578/7009	-248507/8116
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248586/7178	-248605/3376	-248533/6615
Equilibrium	6-7(ACET)	6-TS(ACET)	7-TS(ACET)
ΔE	-17/9101	52/9799	70/89
ΔG (kcal/mol)	-18/6198	53/0563	71/6761
ΔH (kcal/mol)	-17/9095	52/9798	70/8893
ΔS (kcal/mol.k)	$2/381 \cdot 10^{-3}$	$-0/255 \cdot 10^{-3}$	$-2/636 \cdot 10^{-3}$

Keq	$4/464 \cdot 10^{13}$	$1/274 \cdot 10^{-39}$	$2/855 \cdot 10^{-53}$
K (S ⁻¹)		$7/914 \cdot 10^{-27}$	$1/773 \cdot 10^{-40}$

جدول ۴-۳۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال استون

	3-ACETONE	4-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248549/8183	-248575/5352	-248498/5585
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248549/226	-248574/9428	-248497/9655
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248575/8577	-248600/5981	-248523/4621
Equilibrium	3-4(ACET)	3-TS(ACET)	4-TS(ACET)
ΔE	25/7169	51/2598	76/9767
ΔG (kcal/mol)	24/7404	52/3956	77/136
ΔH (kcal/mol)	25/7168	51/2605	76/9773
ΔS (kcal/mol.k)	$3/275 \cdot 10^{-3}$	$-3/809 \cdot 10^{-3}$	$0/534 \cdot 10^{-3}$
Keq	$7/299 \cdot 10^{-19}$	$3/888 \cdot 10^{-39}$	$\cdot 10^{-57} \cdot 2/8$
K (S ⁻¹)		$2/415 \cdot 10^{-26}$	$\cdot 10^{-44} \cdot 1/7$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۳۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال استون

	4-ACETONE	5-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248575/5352	-248559/1461	-248520/3923
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248574/9428	-248558/5537	-248519/8
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248600/5981	-248584/0779	-248545/2376
Equilibrium	4-5(ACET)	4-TS(ACET)	5-TS(ACET)
ΔE	16/3891-	55/1429	۷۵۳۸۳۸/
ΔG (kcal/mol)	16/5202-	55/3605	۸۴۰۳۳۸/
ΔH (kcal/mol)	16/3891-	55/1428	۷۵۳۷۳۸/
ΔS (kcal/mol.k)	$0/439 \cdot 10^{-3}$	$0/731 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3} \cdot 9-0/2$
Keq	$۱۲ \cdot 10^{۲۹} \cdot /۱$	$\cdot 10^{-41} \cdot ۶۰۷۲/$	$5 \cdot 10^{-29} \cdot ۳۶/۳$

K (S ⁻¹)		*10 ⁻²⁸ ۶۱۹۱/	*10 ⁻¹⁶ .۹۰/۲

جدول ۴-۳۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال استون

	4-ACETONE	7-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248575/5352	-248579/2939	-248531/1069
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248574/9428	-248578/7009	-248530/5145
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248600/5981	-248605/3376	-248556/5081
Equilibrium	4-7(ACET)	4-TS(ACET)	7-TS(ACET)
ΔE	3/7587	44/4283	48/187
ΔG (kcal/mol)	4/7395	44/09	48/8295
ΔH (kcal/mol)	۷۵۸۱۳/	44/4283	48/1864
ΔS (kcal/mol.k)	9*10 ⁻³ ۲۳/-	1/135*10 ⁻³	-2/155*10 ⁻³
Keq	4/354*10 ^۳	4/769*10 ⁻³³	1/599*10 ⁻³⁶
K (S ⁻¹)		2/962*10 ⁻²⁰	9/933*10 ⁻²⁴

For TS $\Delta G = \Delta G^\#$, $\Delta H = \Delta H^\#$, $\Delta S = \Delta S^\#$, $\Delta E = \Delta E^\#$

جدول ۴-۳۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 1-6 در حلال استون

	1-ACETONE	6-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۵۵۴۷-248562/	-248561/3838	-248561/5406
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۹۶۲۳/۱-24856	-248560/7914	-248560/9477
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۱۴۸۵-248588/	-248586/7178	-248585/8688
Equilibrium	1-6 (ACET)	1-TS (ACET)	6-TS (ACET)
ΔE	1/1709	1/0141	-0/1568
ΔG (kcal/mol)	1/4307	2/2797	0/849
ΔH (kcal/mol)	1/1709	1/0146	-0/1563
ΔS (kcal/mol.k)	-0/873*10 ⁻³	-4/246*10 ⁻³	-3/373*10 ⁻³
Keq	0/0894	0/0213	0/238

K (S ⁻¹)		1/323*10 ¹¹	1/478*10 ¹²
----------------------	--	------------------------	------------------------

جدول ۴-۳۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال استون

	2-ACETONE	3-ACETONE	T.S-ACETONE
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۱۶۳۲-248549/	-248549/8183	-248549/5334
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۵۷۰۹-248548/	-248549/226	-248548/9411
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۳۱۹۹-248575/	-248575/8577	-248574/9999
Equilibrium	2-3 (ACET)	2-TS (ACET)	3-TS (ACET)
ΔE	-0/6551	-0/3702	0/2849
ΔG (kcal/mol)	-0/5378	0/32	0/8578
ΔH (kcal/mol)	-0/6551	-0/3702	0/2849
ΔS (kcal/mol.k)	-0/394*10 ⁻³	-2/315*10 ⁻³	-1/921*10 ⁻³
Keq	2/478	0/582	0/2350
K (S ⁻¹)		3/6156*10 ¹²	1/4599*10 ¹²

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۳۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال تتراهیدروفوران

	1-THF	2-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248561/3976	-248547/7846	4/4168۵۰-248
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	-248560/8052	-248547/1922	-248503/8245
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	-248586/9193	-248573/7405	-248530/2152
Equilibrium	1-2 (THF)	1-TS (THF)	2-TS (THF)
ΔE	13/613	/9808۵۶	/3678۴۳
ΔG (kcal/mol)	13/1788	56/7041	43/5253
ΔH (kcal/mol)	13/613	56/9807	43/3677
ΔS (kcal/mol.k)	1/458*10 ⁻³	0/929*10 ⁻³	*10 ⁻³ -۰/۵۲۹
Keq	*10 ⁻¹⁰ ۲/۱۸۲	2/699*10 ⁻⁴²	32-/237*10\
K (S ⁻¹)		29 1/676*10	20-/684*10\

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۳۷- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال تتراهیدروفوران

	6-THF	7-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۷۸۴۹/۵۹-2485	۱۳۱۵/۷-24857	۷۵۹۳/۶-24850
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۱۹۲۵/۵۹-2485	۵۳۹۲/۶-24857	۱۶۶۹/۶-24850
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۱۲۹۶/۵-24858	۷۹۳۱/۲-24860	۸۸۴۴/۱-24853
Equilibrium	6-7(THF)	6-TS(THF)	7-TS(THF)
ΔE	۳۴۶۶-17/	۰۲۵۶/۳۵	۳۷۲۲۷۰/
ΔG (kcal/mol)	۶۳۵/6۷-1	۲۴۵۲۵۳/	۹۰۸۷/۰۷
ΔH (kcal/mol)	۳۴۶۷-17/	۰۲۵۶/۳۵	۳۷۲۳۷۰/
ΔS (kcal/mol.k)	*10 ⁻³ .۰۶۴/۱	*10 ⁻³ ۷۳۶-0/	*10 ⁻³ ۸/۱-
Keq	*10 ¹ ۸۸۷/۸	*10 ^{-۴} ۰۶۷/2۹	*10 ⁻⁵ ۰۴۲/۱
K (S ⁻¹)		*10 ⁻²⁷ ۷۵۷/۵	*10 ⁻⁴⁰ ۴۷۳/۶

جدول ۴-۳۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال تتراهیدروفوران

	3-THF	4-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۴۰۷۱/۸-24854	۲۲۷۴/۴-24857	۴/5۷-24849
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۸۱۴۷/۷-24854	۶۶۶۵/۳-24857	۴۷۷/9۶-24849
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۳۴۸۶/۴-24857	۲۶۷۲/۵۹۹-248	۰۴۱/4۲-24852
Equilibrium	3-4(THF)	3-TS(THF)	4-TS(THF)
ΔE	۸۲۰۲25/	۸۶۷۱/۰۵	۶۸۷۴76/
ΔG (kcal/mol)	۹۱۸۶24/	۹۴۴۵/۱5	۸۶۳۱/۶7
ΔH (kcal/mol)	۸۵۱۸25/	۸۶۷/۰۵	۷۱۸۸76/
ΔS (kcal/mol.k)	*10 ⁻³ ۱۲۹3/	*10 ⁻³ ۶۱۱-3/	*10 ⁻³ ۴۸۲0/-
Keq	*10 ⁻¹⁹ ۴۰۳/۵	*10 ⁻³⁹ ۳۲۷/۸	*10 ⁻⁵⁷ ۴۹۹/۴
K (S ⁻¹)		*10 ⁻²⁶ ۱۷۳/۵	*10 ⁻⁴⁴ ۷۹۵/۲

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۳۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال تتراهیدروفوران

	4-THF	5-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۲۲۷۴/۴-24857	۵۲۸۴/۷-24855	۰۷۳۳/۱۹-2485
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۶۶۶۵/۳-24857	۹۳۶۱/۶-24855	۴۸۱/۸-24851
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۲۶۷۲/۵۹۹-248	۲۸۵۶/۲-24858	۸۸۳۴/۳-24854
Equilibrium	4-5(THF)	4-TS(THF)	5-TS(THF)
ΔE	۶۹۹16/-	۱۵۴۱55/	۴۵۵۱38/
ΔG (kcal/mol)	۸۸۱۶16/-	۸۳۸55/3	۵۰۲۲38/
ΔH (kcal/mol)	۷۳۰۴16/-	۸۵۵55/1	۴۵۵۱38/
ΔS (kcal/mol.k)	*10 ⁻³ ۵۰۷0/	*10 ⁻³ ۶۶۴0/-	*10 ⁻³ ۱۵۷-0/
Keq	^{۱۲} *10 ^{۳۷۴} /۲	*10 ⁻⁴¹ ۵۰۷2/	*10 ⁻²⁹ ۹۵۳/۵
K (S ⁻¹)		*10 ⁻²⁸ ۵۵۷1/	*10 ⁻¹⁶ ۶۹۸/۳

جدول ۴-۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال تتراهیدروفوران

	4-THF	7-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	۲۲۷۴/۴-24857	۱۳۱۵/۷-24857	۷۰۵۱/۲۹-2485
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	۶۶۶۵/۳-24857	۵۳۹۲/۶-24857	۱۱۲۷/۲۹-2485
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	۲۶۷۲/۵۹۹-248	۷۹۳۱/۲-24860	۹۹۲۱/۴-24855
Equilibrium	4-7(THF)	4-TS(THF)	7-TS(THF)
ΔE	2/9041	44/5223	47/4264
ΔG (kcal/mol)	3/5259	44/2751	47/801
ΔH (kcal/mol)	2/8727	44/5538	47/4265
ΔS (kcal/mol.k)	2/192*10 ⁻³ -	0/934*10 ⁻³	1/258*10 ⁻³ -
Keq	³ 2/601*10	3/489*10 ⁻³³	9/078*10 ⁻³⁶
K (S ⁻¹)		2/167*10 ⁻²⁰	^۲ *10 ⁻² ۶۳۹/۵

For TS $\Delta G = \Delta G^\#$, $\Delta H = \Delta H^\#$, $\Delta S = \Delta S^\#$, $\Delta E = \Delta E^\#$

جدول ۴-۴-۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 6-1 در حلال تتراهیدروفوران

	1-THF	6-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	-248561/3976	۷۸۴۹/۵۹-2485	۰۲۰۶/۵۹-2485

$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248560/8052	۱۹۲۵/۵۹-2485	۴۲۸۲/۵۸-2485
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248586/9193	۱۲۹۶/۵-24858	۷۳۷۸/۳-24858
Equilibrium	1-6 (THF)	1-TS (THF)	6-TS (THF)
ΔE	۶۱۲۷۱/	۳۷۷/۲	۷۶۴۳۰/
ΔG (kcal/mol)	۷۸۹۷۱/	۱۸۱۵/۳	۳۹۱۸/۱
ΔH (kcal/mol)	۶۱۲۷۱/	۳۷۷/۲	۷۶۴۳۰/
ΔS (kcal/mol.k)	*10 ⁻³ ۵۹۳-0/	*10 ⁻³ ۶۹۷/-۲	*10 ⁻³ ۱۰۴/۲-
Keq	۴۸۷۰/۰	3-4/652*10	۰۹۵۴۰/
K (S ⁻¹)		*10 ^{1۸} ۹۰/۲	*10 ^{1۹} ۲۶/۵

جدول ۴-۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل ایزومر 2-3 در حلال تتراهیدروفوران

	2-THF	3-THF	T.S-THF
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	-248547/7846	۴۰۷۱/۸-24854	۱۶۲۳/۸-24854
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248547/1922	۸۱۴۷/۷-24854	۵۷/۷-24854
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248573/7405	۳۴۸۶/۴-24857	۶۸۹/۳-24857
Equilibrium	2-3 (THF)	2-TS (THF)	3-TS (THF)
ΔE	۲۲۵-0/6	۷۷-0/37	۴۴۸۰/2
ΔG (kcal/mol)	۶۰۸۱-0/	۰۵۱۵۰/	۶۵۹۶۰/
ΔH (kcal/mol)	۲۲۵-0/6	۷۸-0/37	۴۴۷۰/2
ΔS (kcal/mol.k)	*10 ⁻³ ۰۵-0/	*10 ⁻³ ۴۴۱/-۱	*10 ⁻³ ۳۹۱-1/
Keq	۷۹۱۲/	۹۱۶۰/	۳۲۸۴۰/
K (S ⁻¹)		*10 ¹² ۹۰۶/6۵	*10 ¹² ۰۴۰۲/۲

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال کلروفرم

	1(Chloroform)	2(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	-248560/3823	-248546/6551	-248503/66

$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248559/7899	-248546/0627	-248503/0677
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	-248584/5944	-248572/4234	-248529/3028
Equilibrium	1-2(Chloroform)	1-TS(Chloroform)	2-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	13/7272	56/7223	42/9951
ΔG (kcal/mol)	12/171	55/2916	43/1206
ΔH (kcal/mol)	13/7272	56/7222	42/995
ΔS (kcal/mol.k)	$5/218 \cdot 10^{-3}$	$4/795 \cdot 10^{-3}$	$-4/23 \cdot 10^{-4}$
Keq	$1/112 \cdot 10^{-9}$	$2/106 \cdot 10^{-41}$	$1/893 \cdot 10^{-32}$
K (S ⁻¹)		$1/308 \cdot 10^{-28}$	$1/176 \cdot 10^{-19}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال کلروفرم

	6(Chloroform)	7(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	5305/-248558	3984/-248575	4359/-248505
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	9382/-248557	806/-248574	8435/-248504
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	9292/-248583	9376/-248600	4317/-248530
Equilibrium	6-7(Chloroform)	6-TS(Chloroform)	7-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	8679/-16	0946/53	9625/69
ΔG (kcal/mol)	0084/-17	4975/53	5059/70
ΔH (kcal/mol)	8678/-16	0947/53	9625/69
ΔS (kcal/mol.k)	$471 \cdot 10^{-3}/0$	$351 \cdot 10^{-3}/-1$	$822 \cdot 10^{-3}/-1$
Keq	$255 \cdot 10^{12}/3$	$399 \cdot 10^{-40}/4$	$351 \cdot 10^{-52}/1$
K (S ⁻¹)		$732 \cdot 10^{-27}/2$	$393 \cdot 10^{-40}/8$

جدول ۴-۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال کلروفرم

	3(Chloroform)	4(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{\text{Tot}}$ (kcal/mol)	2669/-248547	2216/-248573	7086/-248496
$\epsilon_0 + H_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	6745/-248546	6292/-248572	1156/-248496
$\epsilon_0 + G_{\text{Corr}}$ (kcal/mol)	1776/-248573	2042/-248598	5557/-248521

Equilibrium	3-4(Chloroform)	3-TS(Chloroform)	4-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	25/9547	5583/50	513/76
ΔG (kcal/mol)	25/0266	6219/51	6485/76
ΔH (kcal/mol)	25/9547	5589/50	5136/76
ΔS (kcal/mol.k)	$3/112 \cdot 10^{-3}$	$565 \cdot 10^{-3}/-3$	$453 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$\cdot 10^{-19} \Delta \cdot 2/4$	$054 \cdot 10^{-38}/1$	$091 \cdot 10^{-57}/4$
K (S ⁻¹)		$547 \cdot 10^{-26}/6$	$541 \cdot 10^{-44}/2$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۴۶ - مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال کلروفرم

	4(Chloroform)	5(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	2216/-248573	2427/-248556	0166/-248518
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	6292/-248572	6503/-248555	4236/-248517
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	2042/-248598	0496/-248581	2806/-248542
Equilibrium	4-5(Chloroform)	4-TS(Chloroform)	5-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	9789/-16	205/55	2261/38
ΔG (kcal/mol)	1546/-17	9236/55	769/38
ΔH (kcal/mol)	9789/-16	2056/55	2267/38
ΔS (kcal/mol.k)	$589 \cdot 10^{-3}/0$	$646 \cdot 10^{-3}/-0$	$057 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$764 \cdot 10^{12}/3$	$22 \cdot 10^{-42}/7$	$011 \cdot 10^{-29}/3$
K (S ⁻¹)		$485 \cdot 10^{-29}/4$	$870 \cdot 10^{-16}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۴۷ - مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال کلروفرم

	4(Chloroform)	7(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	2216/-248573	3984/-248575	5806/-248528
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	6292/-248572	806/-248574	9882/-248527
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	2042/-248598	9376/-248600	8619/-248553

Equilibrium	4-7(Chloroform)	4-TS(Chloroform)	7-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	1768/2	641/44	8178/46
ΔG (kcal/mol)	7334/2	3423/44	0757/47
ΔH (kcal/mol)	1768/2	641/44	8178/46
ΔS (kcal/mol.k)	$867 \cdot 10^{-3}/-1$	$002 \cdot 10^{-3}/1$	$865 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$9128 \cdot 10^{-3}/9$	$391 \cdot 10^{-33}/2$	$331 \cdot 10^{-35}/2$
K (S ⁻¹)		$485 \cdot 10^{-20}/1$	$448 \cdot 10^{-22}/1$

جدول ۴-۴۸- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 1-6 در حلال کلروفرم

	1(Chloroform)	6(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	3823/-248560	5305/-248558	9225/-248557
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	7899/-248559	9382/-248557	3301/-248557
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	5944/-248584	9292/-248583	6303/-248582
Equilibrium	1-6(Chloroform)	1-TS(Chloroform)	6-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	8518/1	4598/2	608/0
ΔG (kcal/mol)	6652/0	9641/1	2989/1
ΔH (kcal/mol)	8517/1	4598/2	6081/0
ΔS (kcal/mol.k)	$978 \cdot 10^{-3}/3$	$662 \cdot 10^{-3}/1$	$316 \cdot 10^{-3}/-2$
Keq	324/0	03589/0	11077/0
K (S ⁻¹)		$229 \cdot 10^{11}/2$	$8817 \cdot 10^{11}/6$

جدول ۴-۴۹- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 2-3 در حلال کلروفرم

	2(Chloroform)	3(Chloroform)	T.S(Chloroform)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	6551/-248546	2669/-248547	0404/-248547
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	0627/-248546	6745/-248546	4474/-248546
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	4234/-248572	1776/-248573	3449/-248572
Equilibrium	2-3(Chloroform)	2-TS(Chloroform)	3-TS(Chloroform)
ΔE (Kcal/mol)	6118/-0	3853/-0	2265/0

ΔG (kcal/mol)	7542/-0	0785/0	8327/0
ΔH (kcal/mol)	6118/-0	3847/-0	2271/0
ΔS (kcal/mol.k)	476/0	$554 \cdot 10^{-3}/-1$	$03 \cdot 10^{-3}/-2$
Keq	5879/3	87548/0	244/0
K (S ⁻¹)		$438 \cdot 10^{12}/5$	$5159 \cdot 10^{12}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۵۰- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل اول در حلال سیکلوهگزان

	1(Cyclohexane)	2(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	7355/-248557	3595/-248543	4851/-248501
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	1431/-248557	7671/-248542	8928/-248500
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	0081/-248583	9163/-248568	4134/-248527
Equilibrium	1-2(Cyclohexane)	1-TS(Cyclohexane)	2-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	3755/14	2504/56	8744/41
ΔG (kcal/mol)	0918/14	5947/55	5029/41
ΔH (kcal/mol)	376/14	2503/56	8743/41
ΔS (kcal/mol.k)	$953 \cdot 10^{-3}/0$	$198 \cdot 10^{-3}/2$	$245 \cdot 10^{-3}/1$
Keq	$295 \cdot 10^{-11}/4$	$260 \cdot 10^{-41}/1$	$934 \cdot 10^{-31}/2$
K (S ⁻¹)		$827 \cdot 10^{-29}/7$	$822 \cdot 10^{-18}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۵۱- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل دوم در حلال سیکلوهگزان

	6(Cyclohexane)	7(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	9488/-248554	4273/-248570	5993/-248501
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	3564/-248554	7722/-248569	007/-248501
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	3192/-248580	4784/-248595	4697/-248526
Equilibrium	6-7(Cyclohexane)	6-TS(Cyclohexane)	7-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	4785/-15	3495/53	828/68

ΔG (kcal/mol)	1592/-15	8495/53	0087/69
ΔH (kcal/mol)	4158/-15	3494/53	7652/68
ΔS (kcal/mol.k)	$86 \cdot 10^{-3}/-0$	$677 \cdot 10^{-3}/-1$	$817 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$419 \cdot 10^{11}/1$	$423 \cdot 10^{-40}/2$	$706 \cdot 10^{-51}/1$
K (S ⁻¹)		$505 \cdot 10^{-27}/1$	$059 \cdot 10^{-38}/1$

جدول ۴-۵۲- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل سوم در حلال سیکلوهگزان

	3(Cyclohexane)	4(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	9368/-248543	1167/-248570	2155/-248494
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	3438/-248543	5243/-248569	6232/-248493
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	8582/-248569	036/-248595	0639/-248519
Equilibrium	3-4(Cyclohexane)	3-TS(Cyclohexane)	4-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	1799/26	7213/49	9012/75
ΔG (kcal/mol)	1778/25	7943/50	9721/75
ΔH (kcal/mol)	1805/26	7206/49	9011/75
ΔS (kcal/mol.k)	$361 \cdot 10^{-3}/3$	$6 \cdot 10^{-3}/-3$	$239 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$\cdot 10^{-19} \epsilon_{\lambda \lambda \lambda} \Delta / \epsilon$	$4/285 \cdot 10^{-38}$	$1/286 \cdot 10^{-56}$
K (S ⁻¹)		$2/662 \cdot 10^{-25}$	$7/989 \cdot 10^{-44}$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۵۳- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل چهارم در حلال سیکلوهگزان

	4(Cyclohexane)	5(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	1167/-248570	5624/-248552	9337/-248514
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	5243/-248569	97/-248551	3414/-248514
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	036/-248595	3053/-248577	6673/-248539
Equilibrium	4-5(Cyclohexane)	4-TS(Cyclohexane)	5-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	5543/-17	183/55	6287/37
ΔG (kcal/mol)	7307/-17	3687/55	638/37
ΔH (kcal/mol)	5543/-17	1829/55	6286/37

ΔS (kcal/mol.k)	$591 \cdot 10^{-3}/0$	$625 \cdot 10^{-3}/-0$	$034 \cdot 10^{-3}/-0$
Keq	$9547 \cdot 10^{12}/9$	$848 \cdot 10^{-41}/1$	$045 \cdot 10^{-28}/2$
K (S ⁻¹)		$148 \cdot 10^{-28}/1$	$270 \cdot 10^{-15}/1$

جدول ۴-۵۴- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تعادل پنجم در حلال سیکلوهگزان

	4(Cyclohexane)	7(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	1167/-248570	4273/-248570	5806/-248528
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	5243/-248569	7722/-248569	9882/-248527
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	036/-248595	4784/-248595	8619/-248553
Equilibrium	4-7(Cyclohexane)	4-TS(Cyclohexane)	7-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	3106/0	5361/41	8467/41
ΔG (kcal/mol)	4424/0	1741/41	6165/41
ΔH (kcal/mol)	2479/0	5361/41	784/41
ΔS (kcal/mol.k)	$651 \cdot 10^{-3}/-0$	$587 \cdot 10^{-3}/1$	$936 \cdot 10^{-3}/0$
Keq	4738/0	$121 \cdot 10^{-31}/5$	$420 \cdot 10^{-31}/2$
K (S ⁻¹)		$181 \cdot 10^{-18}/3$	$503 \cdot 10^{-18}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

جدول ۴-۵۵- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 1-6 حلال سیکلوهگزان

	1(Cyclohexane)	6(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	7355/-248557	9488/-248554	4913/-248554
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	1431/-248557	3564/-248554	899/-248553
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	0081/-248583	3192/-248580	3372/-248579
Equilibrium	1-6(Cyclohexane)	1-TS(Cyclohexane)	6-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	7867/2	2442/3	4575/0
ΔG (kcal/mol)	6889/2	6709/3	982/0

ΔH (kcal/mol)	7867/2	2441/3	4574/0
ΔS (kcal/mol.k)	$327 \cdot 10^{-3}/0$	$433 \cdot 10^{-3}/-1$	76/-1
Keq	0105/0	$992 \cdot 10^{-3}/1$	18948/0
K (S ⁻¹)		$237 \cdot 10^{10}/1$	$177 \cdot 10^{12}/1$

جدول ۴-۵۶- مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای ایزومر 2-3 حلال سیکلوهگزان

	2(Cyclohexane)	3(Cyclohexane)	T.S(Cyclohexane)
$\epsilon_0 + E_{Tot}$ (kcal/mol)	3595/-248543	9368/-248543	7529/-248543
$\epsilon_0 + H_{Corr}$ (kcal/mol)	7671/-248542	3438/-248543	1605/-248543
$\epsilon_0 + G_{Corr}$ (kcal/mol)	9163/-248568	8582/-248569	8962/-248568
Equilibrium	2-3(Cyclohexane)	2-TS(Cyclohexane)	3-TS(Cyclohexane)
ΔE (Kcal/mol)	5773/-0	3934/-0	1839/0
ΔG (kcal/mol)	9419/-0	0201/0	962/0
ΔH (kcal/mol)	5767/-0	3934/-0	1833/0
ΔS (kcal/mol.k)	$224 \cdot 10^{-3}/1$	$386 \cdot 10^{-3}/-1$	$61 \cdot 10^{-3}/-2$
Keq	931/4	9665/0	1960/0
K (S ⁻¹)		$0045 \cdot 10^{12}/6$	$21765 \cdot 10^{12}/1$

For TS $\Delta G = \Delta G^\ddagger$, $\Delta H = \Delta H^\ddagger$, $\Delta S = \Delta S^\ddagger$, $\Delta E = \Delta E^\ddagger$

۴-۱۰- بررسی پایداری توتومرها در شش حلال

با توجه به مقادیر جداولها به بررسی پایداری اشکال مختلف توتومری در شش حلال، در سطح

B3LYP با استفاده از سری پایه $G^{**}311++6$ می پردازیم.

مقادیر E_{Tot} استخراج شده از این سطح محاسباتی نشان می دهد که توتومر 7 منفی ترین مقدار E_{Tot} را دارد و پس از آن توتومر 4 کمترین مقدار را دارد، به دنبال آن توتومر 1 بیشترین پایداری را دارد سپس توتومر 6 پایدارتر می باشد در ادامه توتومر 5 سپس توتومر 3 و در نهایت مثبت ترین E_{Tot} را توتومر شماره 2 دارد.

سایر مقادیر نیز در توافق خوبی با مقدار بدست آمده برای E_{Tot} در توتومرهای 1 تا 7 هستند. بنابراین می توان با استفاده از نتایج بدست آمده، ترتیب پایداری توتومرها در شش حلال را به صورت زیر

بیان کرد:

$$2 < 3 < 5 < 6 < 1 < 4 < 7$$

در حلال آب توتومر هفتم پایدارترین توتومر شناخته شد در حالیکه در فاز گاز توتومر چهارم توتومر پایه شناخته شد دلیل این اختلاف این است که آب حلالی با ثابت دی الکتریک بالا می باشد همانطور که می دانیم ثابت دی الکتریک معیاری برای خنثی کردن میدان الکتریکی می باشد در توتومر هفتم باند دوگانه درون حلقه وجود دارد که باعث ایجاد دو قطبی های بزرگتر و قویتری نسبت به توتومر چهارم می شود پس توتومر هفتم به دلیل داشتن دو قطبی بزرگتر و قوی تر در حلال آب انرژی بیشتری از دست می دهد و به پایداری بیشتری نسبت به توتومر چهارم می رسد ترتیب پایداری سایر توتومرها مانند فاز گاز می باشد. هرچه ثابت دی الکتریک حلال افزایش یافت توتومر هفتم پایدارتر شد.

۴-۱۰-۱- بررسی پایداری حالات گذار در شش حلال

با توجه به مقادیر جداول ها به بررسی مقادیر ترمودینامیکی حالات گذار به دست آمده با استفاده از روش

QST2 یا QST3 در شش حلال و در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه G^{**} 6-311++ می پردازیم.

$$T.S_{3-4} < T.S_{1-2} < T.S_{6-7} < T.S_{4-5} < T.S_{4-7} .$$

۴-۱۰-۲- بررسی پایداری تعادلات در شش حلال

با توجه به مقادیر جداول ها به بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادلات توتومری برای توتومرهای موجود در

شش حلال در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه G^{**} 6-311++ می پردازیم.

مقادیر ΔE بدست آمده از این جدول نشان می دهد که تعادل T_2 دارای منفی ترین مقدار ΔE است و

پس از آن T_4 کمترین مقدار ΔE و به دنبال آن T_5 سپس T_1 و در نهایت تعادل T_3 است که مثبت ترین

مقدار ΔE را شامل می شود.

بنابراین با توجه به مقادیر بدست آمده میتوان تعادلات توتومری را از نظر سهولت تبدیل به شکل زیر

نشان داد:

$$T_2 > T_4 > T_5 > T_1 > T_3$$

مقادیر ΔH نیز همگام با مقادیر ΔE تغییر کرده و روند یکسانی را با آن طی می کند و T_2 دارای

منفی ترین مقدار و پس از آن به ترتیب T_4 و T_5 و T_1 و T_3 قرار می گیرند.

مقادیر ΔG نیز نشان می‌دهد که در این پنج تعادل سهم T_2 کمترین مقدار است T_3 مثبت‌ترین مقدار را در اختیار دارد به صورت زیر:

$$T_2 > T_4 > T_5 > T_1 > T_3$$

۳-۱۰-۴- بررسی ثابت تعادل در شش حلال

انتظار داریم پایدارترین تعادل دارای بزرگترین ثابت تعادل نیز باشد. به عبارت دیگر ترتیب افزایش ثابت تعادل همان ترتیب پایداری تعادلات نیز باشد. طبق نتایج حاصل از محاسبات انتظار ما تایید شده است و

$$T_2 > T_4 > T_5 > T_1 > T_3$$

جدول ۴-۵۷- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای توتومری کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ برحسب درجه در شش حلال

توتومر	توتومر 1	توتومر 2	توتومر 7	توتومر 4	توتومر 5	ایزومر 6	ایزومر 3
C ₅ -C ₇ -N ₃	۱۱۲/۱۳	۱۰۷/۸۹	۱۰۹/۳۴	۱۰۵/۴۸	۱۱۴/۹۴	۱۱۱/۸۰	۱۰۸/۳۳
C ₇ -N ₃ -C ₆	۱۰۴/۶۶	۱۱۰/۳۳	۱۰۶/۴۷	۱۱۳/۳۷	۱۰۶/۵۹	۱۰۴/۷۸	۱۱۰/۳۹
N ₃ -C ₆ -N ₂	۱۱۲/۱۷	۱۰۴/۵۳	۱۱۵/۴۵	۱۰۶/۱۸	۱۰۹/۰۸	۱۱۲/۲۷	۱۰۴/۵۶
C ₆ -N ₂ -C ₅	۱۰۶/۷۱	۱۱۰/۲۶	۱۰۷/۳۳	۱۱۱/۲۹	۱۰۹/۷۳	۱۰۶/۶۴	۱۱۰/۲۵
N ₂ -C ₅ -C ₇	۱۰۴/۳۱	۱۰۶/۹۶	۱۰۱/۲۴	۱۰۳/۱۰	۹۹/۰۷	۱۰۴/۴۸	۱۰۶/۴۰
N ₂ -C ₆ -N ₄	۱۲۳/۱۹	۱۳۱/۱۰	۱۲۲/۷۹	۱۳۲/۳۶	۱۲۹/۸۱	۱۲۲/۷۳	۱۳۱/۴۸
C ₅ -C ₇ -O ₁	۱۲۷/۰۶	۱۲۹/۹۴	۱۲۴/۰۰	۱۲۷/۴۰	۱۱۹/۵۲	۱۳۰/۳۹	۱۳۴/۲۱

جدول ۴-۵۸- مقادیر طول‌های پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار توتومرهای کراتینین در شش حلال در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب $^{\circ}A$)

توتومر	توتومر 1	توتومر 2	توتومر 7	توتومر 4	توتومر 5	ایزومر 6	ایزومر 3
C ₅ -C ₇	۱/۳۶	۱/۳۴	۱/۵۳	۱/۵۲	۱/۴۹	۱/۳۶	۱/۳۴
C ₇ -N ₃	۱/۳۷	۱/۳۹	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۲۸	۱/۳۶	۱/۳۸
N ₃ -C ₆	۱/۳۳	۱/۳۸	۱/۳۴	۱/۴۰	۱/۴۲	۱/۳۲	۱/۳۸

C₆-N₂	۱/۳۵	۱/۳۸	۱/۳۴	۱/۳۷	۱/۳۸	۱/۳۵	۱/۳۷
N₂-C₅	۱/۴۱	۱/۴۰	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۱
C₇-O₁	۱/۳۶	۱/۳۵	۱/۲۲	۱/۲۱	۱/۳۲	۱/۳۶	۱/۳۵
C₆-N₄	۱/۳۶	۱/۲۹	۱/۳۳	۱/۲۸	۱/۲۸	۱/۳۸	۱/۳۰

جدول ۴-۵۹- مقادیر زوایای دای هدرال گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری B3LYP/6-311++G** (برحسب درجه) در شش حلال

	D₁	D₂	D₃	D₄
1	۰/۰۰	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴
2	۰/۰۴	۰/۲۱	۰/۲۱	۰/۴۲
3	۲/۲۸	۴/۰۴	۴/۰۴	۲/۵۵
4	۴/۳۲	۷/۳۷	۷/۳۷	۴/۴۷
5	۵/۰۲	۷/۸۵	۷/۸۵	۴/۰۷
1-6	۰/۳۷	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۷۹
2-3	۱/۹۷	۲/۱۱	۲/۱۱	۰/۲۳

جدول 60-4- مقادیر طول‌های پیوند مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختار حالت گذار توتومرهای کراتینین در شش حلال در سطح

تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ (برحسب A°)

جدول ۴-۶۱- مقادیر زوایای پیوندی مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای حالت گذار توتومری

کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$ برحسب درجه در شش حلال

حالت گذار	T.S1-2	T.S3-4	T.S4-5	T.S6-7	T.S1-6	T.S2-3
C ₅ -C ₇ -N ₃	۱۰۸/۵۸	۱۱۱/۵۵	۱۱۲/۱۴	۱۱۵/۲۵	۱۱۱/۴۸	۱۰۷/۸۲
C ₇ -N ₃ -C ₆	۱۰۷/۵۴	۱۰۸/۸۲	۱۱۰/۴۹	۱۰۲/۸۹	۱۰۴/۷۹	۱۱۰/۴۷
N ₃ -C ₆ -N ₂	۱۱۰/۲۱	۱۰۵/۹۴	۱۰۵/۸۴	۱۱۴/۳۵	۱۱۲/۱۸	۱۰۴/۴۵
C ₆ -N ₂ -C ₅	۱۰۷/۰۲	۱۱۰/۶۲	۱۱۱/۶۶	۱۰۶/۹۱	۱۰۶/۶۱	۱۱۰/۲۷
N ₂ -C ₅ -C ₇	۱۰۶/۴۷	۱۰۲/۵۷	۹۹/۳۱	۱۰۰/۲۶	۱۰۴/۹۱	۱۰۶/۹۵
N ₂ -C ₆ -N ₄	۱۴۱/۸۱	۱۳۳/۲۳	۱۳۰/۸۵	۱۲۳/۹۲	۱۲۲/۴۳	۱۳۰/۹۹
C ₅ -C ₇ -O ₁	۱۲۷/۶۱	۱۱۴/۶۲	۱۳۷/۹۶	۱۱۱/۴۹	۱۲۸/۱۰	۱۳۱/۹۶

جدول ۴-۶۲- مقادیر زوایای دای هدرال حالت گذار توتومرهای کراتینین در سطح تئوری $B3LYP/6-311++G^{**}$

(برحسب درجه) در شش حلال

	T.S1-2	T.S3-4	T.S4-5	T.S4-7	T.S6-7	T.S1-6	T.S2-3
C ₅ -C ₇	۱,۳۶	۱,۴۲	۱,۴۹	۱,۵۴	۱,۴۴	۱,۳۶	۱,۳۴
C ₇ -N ₃	۱,۳۷	۱,۳۳	۱,۳۰	۱,۳۵	۱,۳۲	۱,۳۷	۱,۳۹
N ₃ -C ₆	۱,۳۴	۱,۴۳	۱,۴۱	۱,۳۷	۱,۳۶	۱,۳۲	۱,۳۸
C ₆ -N ₂	۱,۳۴	۱,۳۷	۱,۳۹	۱,۳۳	۱,۳۴	۱,۳۵	۱,۳۸
N ₂ -C ₅	۱,۴۲	۱,۴۵	۱,۴۶	۱,۴۶	۱,۴۵	۱,۳۹	۱,۴۰
C ₇ -O ₁	۱,۳۵	۱,۲۹	۱,۲۷	۱,۲۲	۱,۳۰	۱,۳۷	۱,۳۵
C ₆ -N ₄	۱,۳۵	۱,۲۸	۱,۲۷	۱,۳۱	۱,۳۴	۱,۳۸	۱,۳۰
N ₃ -H ₁₁	۱,۲۸						
N ₄ -H ₁₁	۱,۴۸						
C ₅ -H ₁₅		۱,۵۵			۱,۴۹		
O ₁ -H ₁₅		۱,۳۱			۱,۳۲		۰,۹۶
O ₁ -H ₉			۱,۳۶			۰,۹۶	
N ₃ -H ₉			۱,۳۴				
N ₄ -H ₉				۱,۳۹			
N ₃ -H ₉				۱,۳۲			

توتومر	دای هدرال			
	D1	D2	D3	D4
T.S1-2	۴,۰۱	۲,۴۷	۲,۴۷	۲,۴۵
T.S3-4	۰,۱۸	۴,۱۷	۴,۱۷	۴,۷۸
T.S4-5	۴,۴۰	۷,۳۹	۷,۳۹	۴,۲۹
T.S4-7	۱,۰۵	۱,۳۰	۱,۳۰	۰,۴۱
T.S6-7	۲,۰۶	۵,۰۸	۵,۰۸	۴,۷۰
T.S1-6	۰,۲۴	۰,۳۶	۰,۳۶	۰,۱۹
T.S2-3	۰,۰۹	۰,۵۳	۰,۵۳	۰,۶۹

جدول ۴-۶۳- مقادیر بار الکتریکی اتمهای داخل حلقه در شش حلال

بار الکتریکی در مقیاس مولیکن	توتومر اول						توتومر دوم	توتومر هفتم	توتومر چهارم	توتومر پنجم	ایزومر ۱-۶
	ایزومر ۲-۳										
C ₇	-۰/۱۱	-۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۲۹	-۰/۱۵	-۰/۲۳				
N ₃	-۰/۳۷	-۰/۳۰	-۰/۳۸	-۰/۲۶	-۰/۲۷	-۰/۳۸	۰/۳۲				
C ₆	۰/۱۸	۰/۰۸	۰/۲۸	۰/۱۶	۰/۱۲	۰/۰۷	۰/۰۹				
N ₂	-۰/۰۹	-۰/۱۱	-۰/۱۰	-۰/۱۳	-۰/۰۷	-۰/۰۵	-۰/۱۱				
C ₅	-۰/۰۱	۰/۱۵	-۰/۳۴	-۰/۲۶	-۰/۴۳	۰/۰۳	۰/۱۸				

۴-۱۱- بررسی مقادیر E_{Tot} توتومرهای کراتینین در فاز گازی و حلال های مختلف

ما در این قسمت با توجه به مقادیر گزارش شده مقادیر E_{Tot} را برای توتومرهای مختلف در فاز گازی و حلال برای تعیین پایداری آنها مورد بررسی قرار دادیم و به مقایسه ی پایداری هر کدام از آنها در فازهای مختلف پرداختیم، مقادیر بدست آمده در این جدول ها در سطح B3LYP بودند که با استفاده از سری پایه ی $G^{**}311-6$ محاسبات روی آنها انجام شد.

جدول ۴-۶- مقایسه مقدار انرژی کل در فاز گاز و حلال های مختلف برای توتومرها و ایزومر های کراتینین

	Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane	
E_{Tot}	Tautomer1	-248553/9102	-248563/1063	-248562/8132	-248562/۵۵۴۷	-248561/3976	-248560/3823	-248557/7355
	Tautomer2	-248539/4464	-248549/792	-248549/477	-248549/۱۶۳۲	-248547/7846	-248546/6551	-248543/3595
	Tautomer7	-248564/4761	-248580/2816	-248579/7896	-248579/2939	-248577/1315	-248575/3984	-248570/4273
	Tautomer4	-248566/2915	-248576/115	-248575/8182	-248575/5352	-248574/2274	-248573/2216	-248570/1167

Tautomer5	-248548/3261	-248559/8997	-248559/5207	-248559/1461	-248557/5284	-248556/2427	-248552/5624
Isomer6	-248550/8882	-248562/1274	-248561/7521	-248561/3838	-248559/7849	-248558/5305	-248554/9488
Isomer3	-248539/9772	-248550/469	-248550/1402	-248549/8183	-248548/4071	-248547/2669	-248543/9368

پس از انتقال ملکول از فاز گاز به حلال مشاهده شده که پایداری ملکول به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده و مقدار E_{Tot} منفی تری را بخصوص در حلال های با ضریب دی الکتریک بالاتر در اختیار دارد، سپس در حلال های مختلف با کاهش ضریب دی الکتریک حلال مقدار E_{Tot} مثبت تر شده و پایداری توتومر کاهش می یابد. سایر مقادیر ترمودینامیکی نیز روند مشابهی با E_{Tot} دارند.

۴-۱۲- بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_1 در حلال های مختلف

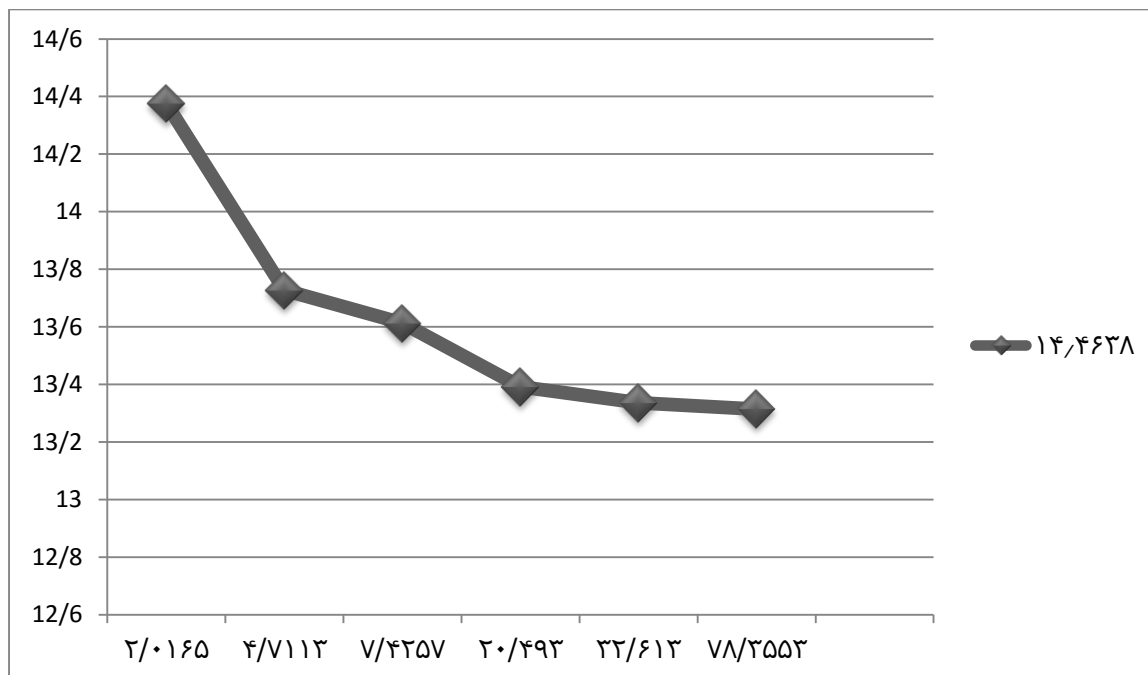
در جدول ۴-۶۵، مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH ، ΔG ، ΔS برای تعادل T_1 از تعادلات توتومری کراتینین در حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**}3-11-6$ آورده شده است.

جدول ۴-۶۵- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل اول مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
T_1	ΔE (Kcal/mol)	14/4638	13/3143	13/3362	13/۳۹۱۵	13/613	13/7272	14/3755
	ΔH (kcal/mol)	14/4645	13/3143	13/3369	13/۳۹۱۴	13/613	13/7272	14/376
	ΔG (kcal/mol)	13/192	11/5096	12/769	12/۸۲۸۶	13/1788	12/171	14/0918
	ΔS (kcal/mol.k)	0/004268	$6/054 \cdot 10^{-3}$	$1/905 \cdot 10^{-3}$	$1/877 \cdot 10^{-3}$	$1/458 \cdot 10^{-3}$	$5/218 \cdot 10^{-3}$	$0/953 \cdot 10^{-3}$

همانطور که می دانیم تعادل اول در حالت برگشت غالب است و اختلاف مقادیر بین دو توتومر مثبت است با افزایش ثابت دی الکتریک حلال مقدار ΔE به سمت مقادیر کوچکتر یا کمتر مثبت میل میکند. به طوری که در حلال آب با ثابت دی الکتریک بالا مقدار ΔE کوچکترین مقدار و در حلال سیکلوهگزان

که کوچکترین ثابت دی الکتریک را دارد بزرگترین یا مثبت ترین مقدار را دارد در فاز گاز حتی مقدار آن از حلال سیکلوهگزان بزرگتر یا مثبت تر می باشد سایر مقادیر ترمودینامیکی در توافق خوبی با تغییرات ΔE هستند.



همانطور که از نمودار ۱-۴ مشخص است در حلال سیکلوهگزان که ثابت دی الکتریک کوچکی دارد مقدار تغییرات انرژی درونی زیاد است و در حلال کلروفرم که ثابت دی الکتریک بزرگتری نسبت به سیکلوهگزان دارد مقدار تغییرات انرژی درونی کمتر و در حلال آب که ثابت دی الکتریک بزرگی دارد تغییرات انرژی درونی کوچکتر می باشد در فاز گاز تغییرات انرژی درونی از حلال سیکلوهگزان نیز بزرگتر می باشد. سایر مقادیر ترمودینامیکی نیز در توافق خوبی با تغییرات انرژی درونی هستند.

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
--	--	-----	-------	----------	---------	-----	------------	-------------

13-4- بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_2 در حلال های مختلف

در جدول 4-65، مقادیر ترمودینامیکی ΔS ، ΔG ، ΔH ، ΔE برای تعادل T_2 از تعادلات کراتینین در

حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**}++311-6$ آورده شده است

جدول 4-65- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل دوم مولکول کراتینین

T ₂	ΔE (Kcal/mol)	-13/5879	-18/1542	-18/0375	-17/9101	-17/3466	-16/8679	-15/4785
	ΔH (kcal/mol)	-13/5873	-18/1542	-18/0374	-17/9095	-17/3467	-16/8678	-15/4158
	ΔG (kcal/mol)	-13/6563	-18/6901	-18/8124	-18/6198	-17/6635	-17/0084	-15/1592
	ΔS (kcal/mol.k)	0/000231	1/797*10 ⁻³	2/6*10 ⁻³	2/381*10 ⁻³	1/064*10 ⁻³	0/471*10 ⁻³	-0/86*10 ⁻³

تعادل دوم در حالت رفت غالب است پس اختلاف مقادير ترموديناميكي آن منفي مي باشد همانطور كه از جدول مشخص است با افزايش ثابت دي الكتريك حلال مقدار ΔE به سمت مقادير منفي تر مي رود به طوريكه در حلال سيكلوهگزان كه كوچكترين ثابت دي الكتريك را دارد شاهد مثبت ترين مقدار براي اختلاف توابع ترمو ديناميكي هستيم و در حلال كلروفورم كه ثابت دي الكتريك تقريبا كوچكي دارد منفي تر از سيكلوهگزان است و در حلال آب كه بالاترين ثابت دي الكتريك را دارد شاهد منفي ترين مقدار براي اختلاف خواص ترمو ديناميكي هستيم. مقادير در فاز گاز حتي از حلال سيكلوهگزان نيز مثبت تر هستند. ساير مقادير ترموديناميكي نيز روند مشابهي را دارند.



نمودار ۲-۴- تغییرات مقادير ΔE برای تعادل T₂ در سطح B3LYP بر حسب ضريب دي الكتريك حلال نمودار ۲-۴- نيز نشان ميدهد كه با افزايش ثابت دي الكتريك مقدار ΔE به سمت مقادير منفي

مي رود كه براي سيكلوهگزان با كوچكترين ثابت دي الكتريك مثبت ترين مقدار و براي حلال آب با

بزرگترین ثابت دی الکتریک منفی ترین مقدار را داریم در فاز گاز حتی مقادیر مثبت تر از حلال سیکلوهگزان می باشند.

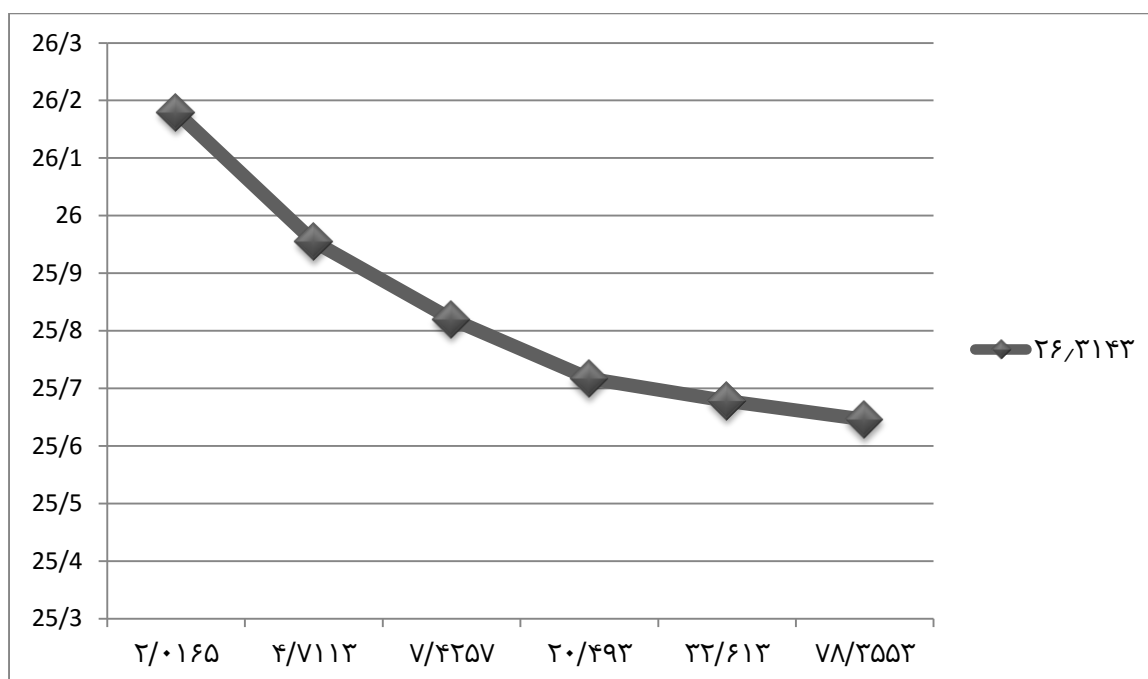
4-14- بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T_3 در حلال های مختلف

در جدول 4-66، مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH ، ΔG ، ΔS برای تعادل T_3 از تعادلات توتومری کراتینین در حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**}++3-11-6$ آورده شده است.

جدول 4-66- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل سوم مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
T_3	ΔE (Kcal/mol)	26/3143	25/646	25/678	25/7169	25/ ۸۲۰۳	25/9547	26/1799
	ΔH (kcal/mol)	26/3142	25/6459	25/678	25/7168	25/۸۵۱۸	25/9547	26/1805
	ΔG (kcal/mol)	25/474	24/6663	24/7756	24/7404	24/ ۹۱۸۶	25/0266	25/1778
	ΔS (kcal/mol.k)	0/002818	$3/285 \cdot 10^{-3}$	$3/026 \cdot 10^{-3}$	$3/275 \cdot 10^{-3}$	$3/129 \cdot 10^{-3}$	$3/112 \cdot 10^{-3}$	$3/361 \cdot 10^{-3}$

همانطور که می دانیم تعادل سوم در حالت برگشت غالب است و اختلاف مقادیر بین دو توتومر مثبت است با افزایش ثابت دی الکترونیک حلال مقدار ΔE به سمت مقادیر کوچکتر یا کمتر مثبت میل میکند . به طوری که در حلال آب با ثابت دی الکترونیک بالا مقدار ΔE کوچکترین مقدار و در حلال سیکلوهگزان که کوچکترین ثابت دی الکترونیک را دارد بزرگترین یا مثبت ترین مقدار را دارد در فاز گاز حتی مقدار آن از حلال سیکلوهگزان بزرگتر یا مثبت تر می باشد سایر مقادیر ترمودینامیکی در توافق خوبی با تغییرات ΔE هستند.



نمودار ۳-۴- تغییرات مقادیر ΔE برای تعادل T_3 در سطح B3LYP بر حسب ضریب دی الکترونیک حلال همانطور که از نمودار مشخص است در حلال سیکلوهگزان که ثابت دی الکترونیک کوچکی دارد مقدار تغییرات انرژی درونی زیاد است و در حلال کلروفرم که ثابت دی الکترونیک بزرگتری نسبت به سیکلوهگزان دارد مقدار تغییرات انرژی درونی کمتر و در حلال آب که ثابت دی الکترونیک بزرگی دارد.

تغییرات انرژی درونی کوچکتر می باشد در فاز گاز تغییرات انرژی درونی از حلال سیکلوهگزان نیز بزرگتر می باشد سایر مقادیر ترمودینامیکی نیز در توافق خوبی با تغییرات انرژی درونی هستند.

۴-۱۵- بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T₄ در حلال های مختلف

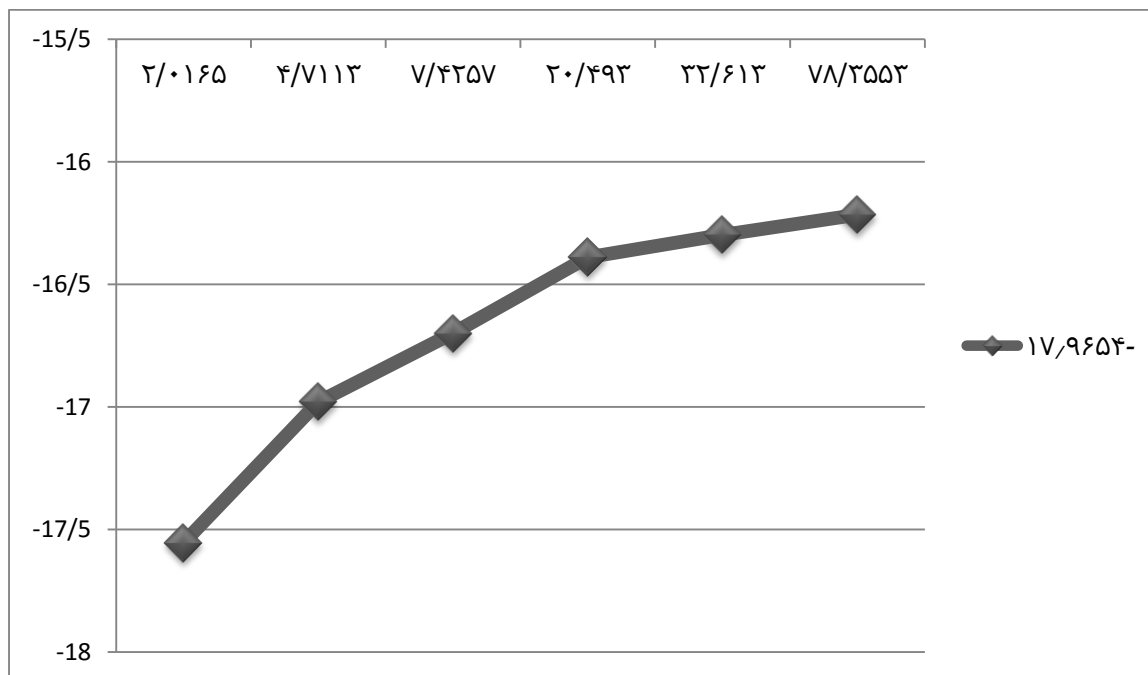
در جدول ۴-۶۷، مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH ، ΔG ، ΔS برای تعادل T₄ از تعادلات توتومری کراتینین در حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**++311-6}$ آورده شده است.

جدول ۴-۶۷- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل چهارم مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
T ₄	ΔE (Kcal/mol)	-17/9654	-16/2153	-16/2975	-16/3891	-16/699	-16/9789	-17/5543
	ΔH (kcal/mol)	-17/9653	-16/2152	-16/2975	-16/3891	-16/7304	-16/9789	-17/5543
	ΔG (kcal/mol)	-18/1768	-16/3463	-16/3972	-16/5202	-16/8816	-17/1546	-17/7307
	ΔS (kcal/mol.k)	0/000711	0/441*10 ⁻³	0/335*10 ⁻³	0/439*10 ⁻³	0/507*10 ⁻³	0/589*10 ⁻³	0/591*10 ⁻³

تعادل چهارم در حالت رفت غالب است نکته جالب در این تعادل این است که با افزایش ثابت دی الکتریک مقادیر به سمت مقادیر مثبت تر می روند بر عکس تعادل دوم که با افزایش ثابت دی الکتریک به سمت مقادیر منفی تر میرفتیم . در تعادل چهارم ماده اولیه توتومر پنجم است که یک باند دوگانه درون حلقه دارد که دو قطبی بزرگتر و قوی تری ایجاد می کند به عبارتی چون توتومر با دوقطبی بزرگتر

و قوی تر ماده اولیه است با افزایش ثابت دی الکتریک مقادیر به سمت مثبت تر می روند. سایر مقادیر ترمودینامیکی نیز در توافق خوبی با تغییرات انرژی درونی هستند.



نمودار ۴-۴- تغییرات مقادیر ΔE برای تعادل T_4 در سطح B3LYP بر حسب ضریب دی الکتریک حلال

همانطور که از نمودار ۴-۴ مشخص است با افزایش ثابت دی الکتریک به سمت مقادیر مثبت انرژی می

رویم

۴-16- بررسی مقادیر ترمودینامیکی تعادل T₅ در حلال های مختلف

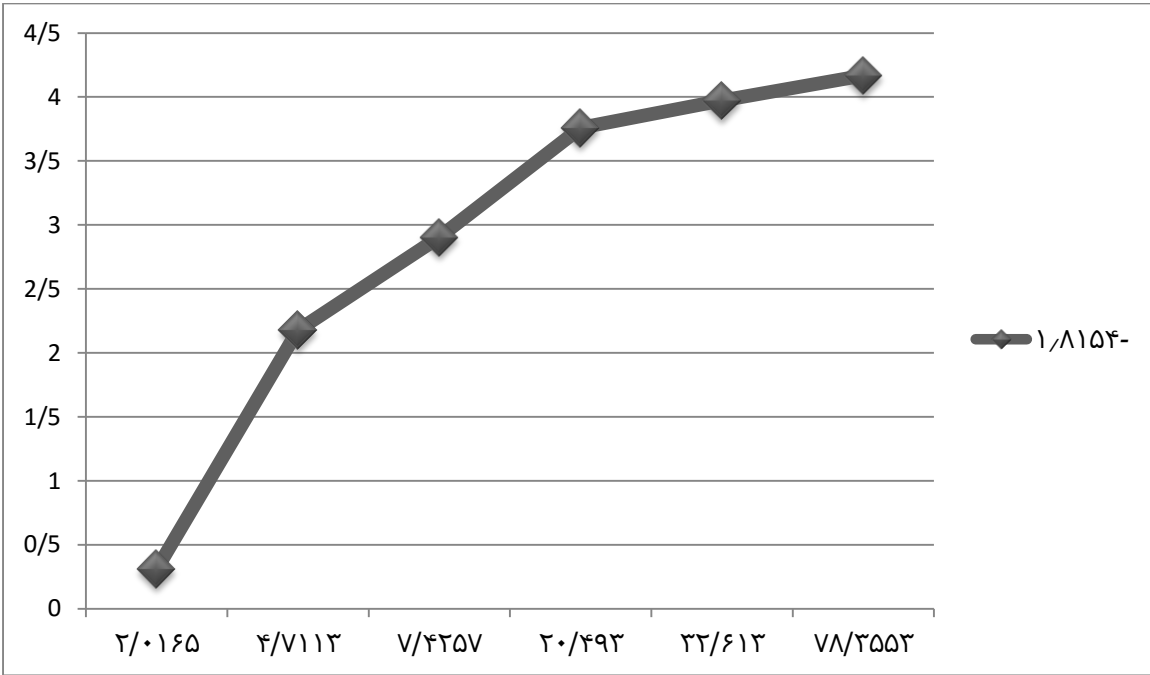
در جدول ۴-68 مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH ، ΔG ، ΔS برای تعادل T₅ از تعادلات توتومری

کراتینین در حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**}++311-6$ آورده شده است.

جدول ۴-68- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای تعادل پنجم مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
T ₅	ΔE (Kcal/mol)	-1/8154	4/1666	3/9714	3/7587	2/9041	2/1768	0/3106
	ΔH (kcal/mol)	-1/816	4/1666	3/972	3/7581	2/8727	2/1768	0/2479
	ΔG (kcal/mol)	-1/3045	4/978	5/0595	4/7395	3/5259	2/7334	0/4424
	ΔS (kcal/mol.k)	-0/001714	-2/72*10 ⁻³	-3/649*10 ⁻³	-3/29*10 ⁻³	-2/192*10 ⁻³	-1/867*10 ⁻³	-0/651*10 ⁻³

همانطور که می دانیم تعادل پنجم در حالت برگشت غالب است انتظار داریم با افزایش ثابت دی الکتریک حلال مقدار ΔE به سمت مقادیر کوچکتر یا کمتر مثبت میل کند. ولی بر عکس با افزایش ثابت دی الکتریک اختلاف مقادیر ترمودینامیکی به سمت مقادیر مثبت تر می رود چون در تعادل پنجم توتومر هفتم ماده اولیه است و این توتومر باند دوگانه درون حلقه دارد که دو قطبی بزرگتر و قوی تری ایجاد می کند به طوریکه با افزایش ثابت دی الکتریک حلال ماده اولیه پایدارتر شده و مقدار انرژی آن بیشتر منفی می شود و اختلاف انرژی آن با محصول مثبت تر می شود. به عبارت دیگر با افزایش ثابت دی الکتریک حلال ماده اولیه مقدار بیشتری انرژی از دست می دهد.



نمودار ۴-۵- تغییرات مقادیر ΔE برای تعادل T_5 در سطح B3LYP بر حسب ضریب دی الکتریک حلال

همانطور که از نمودار ۴-۵ مشخص است با افزایش ثابت دی الکتریک به سمت مقادیر مثبت انرژی می

رویم.

۴-۱۷- بررسی مقادیر ترمودینامیکی ایزومر ۱-۶ در حلال های مختلف

در جدول ۴-۶۹ مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH ، ΔG ، ΔS برای ایزومر ۱-۶ از تعادلات توتومری

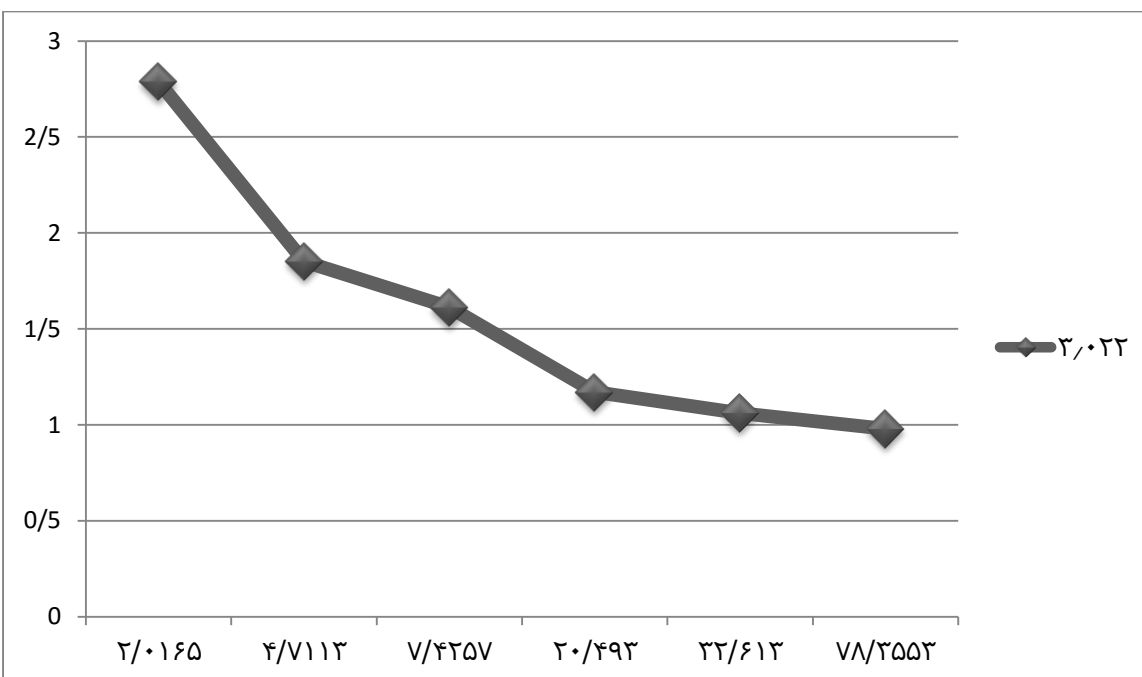
کراتینین در حلال های مختلف در سطح B_3LYP ، با استفاده از سری پایه $G^{**++3-11-6}$ آورده

شده است.

جدول ۴-۶۹- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای ایزومر ۱-۶ مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
I ₁₋₆	ΔE (Kcal/mol)	3/022	0/9789	1/0611	1/1709	1/۶۱۲۷	1/8518	2/7867
	ΔH (kcal/mol)	3/0221	0/9789	1/0611	1/1709	1/6127	1/8517	2/7867
	ΔG (kcal/mol)	1/8367	-0/1167	1/2631	1/4307	1/7897	0/6652	2/6889
	ΔS (kcal/mol.k)	$3/976 \cdot 10^{-3}$	$3/675 \cdot 10^{-3}$	$-0/678 \cdot 10^{-3}$	$-0/873 \cdot 10^{-3}$	$-0/593 \cdot 10^{-3}$	$3/978 \cdot 10^{-3}$	$0/327 \cdot 10^{-3}$

همانطور که می دانیم ایزومر ۱-۶ در حالت برگشت غالب است و اختلاف مقادیر بین دو توتومر مثبت است با افزایش ثابت دی الکتریک حلال مقدار ΔE به سمت مقادیر کوچکتر یا کمتر مثبت میل میکند . به طوری که در حلال آب با ثابت دی الکتریک بالا مقدار ΔE کوچکترین مقدار و در حلال سیکلوهگزان که کوچکترین ثابت دی الکتریک را دارد بزرگترین یا مثبت ترین مقدار را دارد در فاز گاز حتی مقدار آن از حلال سیکلوهگزان بزرگتر یا مثبت تر می باشد سایر مقادیر ترمودینامیکی در توافق خوبی با تغییرات ΔE هستند.



نمودار ۴-۱۶- تغییرات مقادیر ΔE برای ایزومر ۱-۶ در سطح B3LYP بر حسب ضریب دی الکترونیک حلال

همانطور که از نمودار مشخص است در حلال سیکلوهگزان که ثابت دی الکترونیک کوچکی دارد مقدار تغییرات انرژی درونی زیاد است و در حلال کلروفرم که ثابت دی الکترونیک بزرگتری نسبت به سیکلوهگزان دارد مقدار تغییرات انرژی درونی کمتر و در حلال آب که ثابت دی الکترونیک بزرگی دارد تغییرات انرژی درونی کوچکتر می باشد در فاز گاز تغییرات انرژی درونی از حلال سیکلوهگزان نیز بزرگتر می باشد.

18-4- بررسی مقادیر ترمودینامیکی ایزومر 2-3 در حلال های مختلف

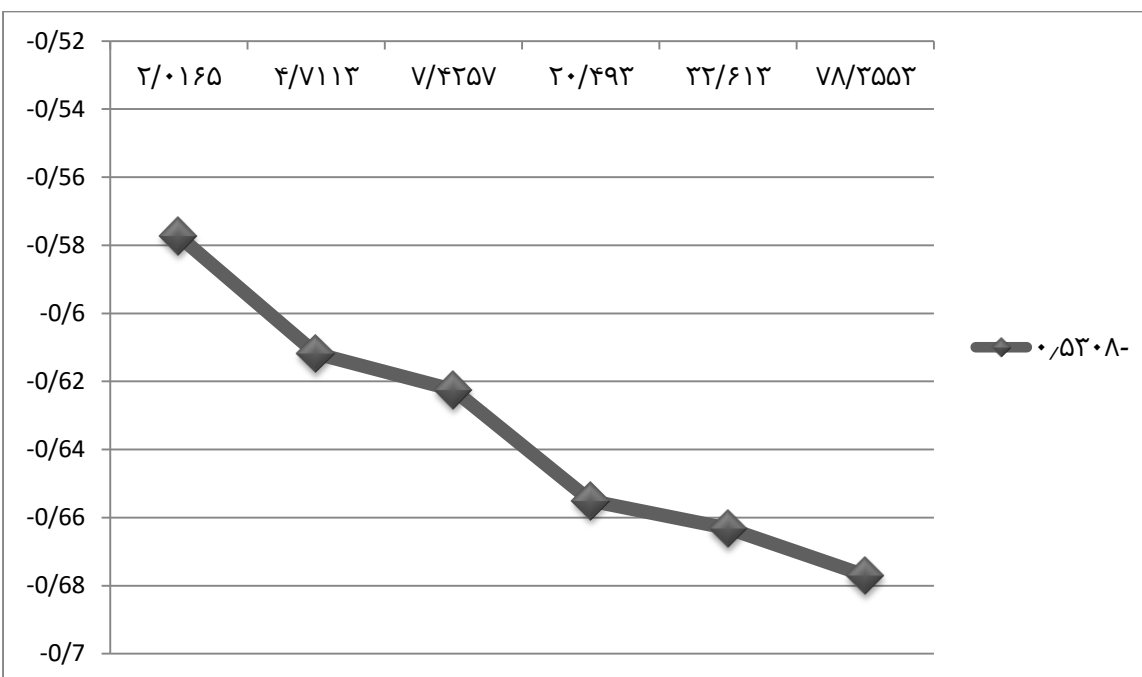
در جدول 4-70 مقادیر ترمودینامیکی ΔS ، ΔG ، ΔH ، ΔE برای ایزومر 2-3 از تعادلات توتومری

کراتینین در حلال های مختلف در سطح B3LYP، با استفاده از سری پایه $G^{**++3-11-6}$ آورده شده است.

جدول 4-70- مقایسه مقادیر ترمودینامیکی در فاز گاز و حلال های مختلف برای ایزومر 2-3 مولکول کراتینین

		Gas	Water	Methanol	Acetone	THF	Chloroform	Cyclohexane
I ₂₋₃	ΔE (Kcal/mol)	-0/5308	-0/677	-0/6632	-0/6551	-0/6225	-0/6118	-0/5773
	ΔH (kcal/mol)	-0/5315	-0/6771	-0/6632	-0/6551	-0/6225	-0/6118	-0/5767
	ΔG (kcal/mol)	-0/8421	-0/6721	-0/4832	-0/5378	-0/6081	-0/7542	-0/9419
	ΔS (kcal/mol.k)	$1/043 \cdot 10^{-3}$	$-0/017 \cdot 10^{-3}$	$-0/606 \cdot 10^{-3}$	$-0/394 \cdot 10^{-3}$	$0/05 \cdot 10^{-3}$	0/476	$1/224 \cdot 10^{-3}$

ایزومر 2-3 در حالت رفت غالب است پس اختلاف مقادیر ترمودینامیکی آن منفی می باشد همانطور که از جدول مشخص است با افزایش ثابت دی الکتری حلال مقدار ΔE به سمت مقادیر منفی تر می رود به طوریکه در حلال سیکلوهگزان که کوچکترین ثابت دی الکتریک را دارد شاهد مثبت ترین مقدار برای اختلاف توابع ترمو دینامیکی هستیم و در حلال کلروفرم که ثابت دی الکتریک تقریباً کوچکی دارد منفی تر از سیکلوهگزان است و در حلال آب که بالاترین ثابت دی الکتریک را دارد شاهد منفی ترین مقدار برای اختلاف خواص ترمو دینامیکی هستیم. مقادیر در فاز گاز حتی از حلال سیکلو هگزان نیز مثبت تر هستند. سایر مقادیر ترمودینامیکی نیز روند مشابهی را دارند.



نمودار ۴-۷- تغییرات مقادیر ΔE برای ایزومر ۲-۳ در سطح B3LYP بر حسب ضریب دی الکتریک حلال

نمودار ۴-۷ نیز نشان می‌دهد که با افزایش ثابت دی الکتریک مقدار ΔE به سمت مقادیر منفی

می‌رود.

که برای سیکلو هگزان با کوچکترین ثابت دی الکتریک مثبت ترین مقدار و برای حلال آب با بزرگترین

ثابت دی الکتریک منفی ترین مقدار را داریم در فاز گاز حتی مقادیر مثبت تر از حلال سیکلو هگزان می

باشند

۴-۱۹- بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی تعادلات توتومری مولکول کراتینین در فاز گازی و حلال با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح B3LYP و سری پایه $G^{**}+311-6$ به دست آورده شد و اثر ضریب دی الکترونیک حلال در پایداری این توتومرها و تعادلات مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق در بین شش حلال بررسی شده، آب دارای بیشترین ضریب دی الکترونیک بود و مقادیر ΔE در این حلال در مواردی که ماده اولیه باند دوگانه درون حلقه ندارد و دوقطبی کوچکتری دارد منفی ترین مقدار و زمانی که ماده اولیه باند دوگانه درون حلقه دارد دو قطبی بزرگتر و قوی تری ایجاد می کند اختلاف مقادیر ترمودینامیکی به سمت مقادیر مثبت تر میروند و در این حلال پایداری توتومرها بیشتر از سایر حلال ها و همین طور فاز گازی است.

همچنین حالت گذار تعادلات توتومری در سطح مشابه بررسی شدند و خواص ترمودینامیکی آنها بررسی شد به طوریکه پایدارترین تعادل ناپایدارترین حالت گذار را داشت همچنین با استفاده از محاسبات IRC ساختار حالت گذار تایید شدند. در ادامه دو تعادل ایزومری مولکول کراتینین بررسی شدند که سد چرخشی بسیار ناچیز داشتند. به طوریکه در تعادل 1-6 ایزومر E به دلیل نداشتن دافعه درون مولکولی از نوع واندروالسی پایدارتر از ایزومر Z بود و در تعادل 2-3 هم در فرم E و هم در فرم Z دافعه واندروالسی داشتیم ولی مقدار این دافعه در فرم Z کمتر بود

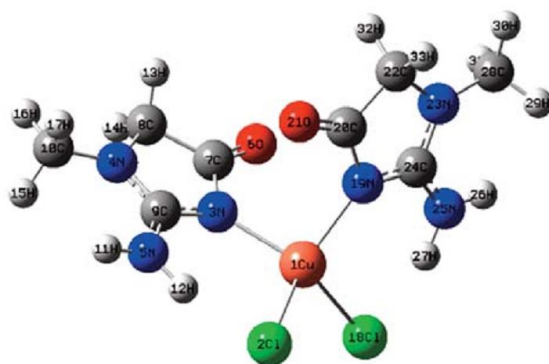
همین طور مشاهده شد که توتومر 4 در فاز گاز پایدارترین توتومر و در حلال توتومر 7 پایدارترین توتومر و توتومرهای 1 و 6 و 5 و 3 و 2 به ترتیب به دنبال آن قرار می گیرند این نتایج یعنی پایداری توتومرها در فاز حلال با کاهش ضریب دی الکترونیک حلال کاهش می یابد به طوری که بیشترین پایداری را در حلال آب و کمترین پایداری را در حلال سیکلوهگزان دارند اما در فاز گازی پایداری آنها حتی از حلال سیکلوهگزان هم کمتر است. همانطور که مشخص است اختلاف توتومر چهارم با توتومر هفتم در داشتن

باند دوگانه درون حلقه است. که توتومر هفتم باند دوگانه درون حلقه دارد که دوقطبی های قوی تر و بزرگتری ایجاد میکند که در حلالهای با ثابت دی الکتریک بالا انرژی بیشتری نسبت به توتومر چهارم از دست می دهد و به پایداری بیشتر می رسد. با افزایش ثابت دی الکتریک سد انرژی فعالسازی افزایش پیدا کرد و ثابت سرعت کوچکتر شد.

همچنین زوایا و طول پیوندها هم مورد بررسی قرار گرفت و روند این تغییرات در فاز گازی و حلال یکسان بود.

پیشنهادات برای کارهای آتی :

- جایگزینی استخلافهای مختلف بر روی گروه نیتروژن و بررسی اثر آن بر روی خواص ترمودینامیکی توتومرها و حالت گذار آنها
- بررسی اثر water assisted در فاز گاز و حلال و بر روی فاز آب و بررسی اثر ضریب دی الکتریک حلال بر روی حالات گذار
- بررسی انتقالات الکترونی در فرآیندهای توتومریسم مربوطه با استفاده از محاسبات NBO ، HOMO-LUMO و UV
- بررسی کوانتومی کمپلکسهای کراتینین با فلزات واسطه مانند ترکیب $[M(\text{creatinine})_2\text{Cl}_2]$ و ترکیبات مشابه



- 1-Reviews: G. V. Boyd, (1984) in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**, Vol. 6, ed K. Potts, Pergamon Press, Oxford, , p. 177; R. Lakhan and B. Ternai, (1974) **Adv Heterocycl. Chem.**, , 17,99 (oxazoles); I. J. Turchi and M. J. S. Dewar. (1975) **Chem Rev.**, , 75. 389 (oxazoles); R. Filler, Adv, (1965) **Heterocycl. Chem.**, , 4. 7 (oxazolones); R. Filler and Y. S. Rao, (1977), **Adv. Heterocycl. Chem.**, 21, 17 (oxazolones); Oxazoles, ed. I. J. Turchi, (1986) **Wiley-Interscience**, New York,; A Hassner and B. Fischer, (1993) **Heterocycles**,. 35, 1441 (oxazoles).
- 2-Reviews: Thiazole and its Derivatives, ed. J. V. Metzger, (1979) **Wiley-Interscience, New York**,; J. V. Metzger, (1984) in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**, Vol. 6, ed K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, , p. 235.
- 3-Reviews: M .R. Grimmett (1970),**Adv. Heterocycl. Chem.**,. 12, 103; 1980, 27, 241;M. R. Grimmett, (1984) in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**, Vol. 5, ed. K. T. Potts,Pergamon Press, Oxford, , pp. 345, 373 and 457.
- 4-A. W. Czarnik,(1996), **Of the top 20 ethical pharmaceuticals prescribed in the USA in 1994, 17 are heterocyclic compounds**:, Ace. Chern. Res., 29, 112.
- 5-Heterocyclic Chemistry(1984) **Reviews of several applications of heterocyclic compounds can be found in Comprehensive**, Vol. I, ed. O. Meth-Cohn, Pergamon Press. I Oxford,.
- 6-J. M. Clough and C. R. A. Godfrey(1995) **The discovery of this fungicide is described**, **Chern. Br.**, , 466.
- 7-Reviews: A. P. Kozikowski, in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**, Vol. 1, ed. O.
- 8-Reviews: Thiazole and its Derivatives, ed. J. V. Metzger, (1979) **Wiley-Interscience, New York**,; J. V. Metzger, (1984) in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**, Vol. 6, ed K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, , p. 235.
- 9-Katritzky,A.R.et.al.(1991). **Heterocycles**.32. 127-161.
- 10-R. Hill and K. Pittaway, Chern. Br., (1987) **This and other compounds potentially useful for the relief of pain are described**, 758.
- 11-Reviews:C. R. Ganellin, S. M. Roberts and B. J. Price, Academic Press, London, (1985) in **Medicinal Chemistry**, ed.; G. J. Durant, Chern. Soc. Rev., 1985,14,375.

12-M. F. Jones, Chern. Br., (1988) **For reviews of useful drugs of this type see**, 1122;
G. B. Elion, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989,28,870.

۱۳- موریسون . ر. ت، بوید . ر. ن، ۱۳۸۲، شیمی آلی، (مترجمان) دکتر سیدی اصفهانی .ع، دکتر یآوری .ع،
دکتر میر شکرانی. ا، نشر علوم دانشگاهی، تهران، جلد اول، ص ۵۱۷ و ۵۱۸.

۱۴ - سولومونز. ت. و، ۱۳۷۷ شیمی آلی، (مترجمان) دکتر هروی . م، دکتر عبدی اسکویی . ح، دکتر تاجبخش
. م، انتشارات احرار، تبریز، جلد دوم، ص ۹۱۰ تا ۹۱۳.

۱۵- میسلیچ . ا، میسلیچ . ه، شرفکین . ژ، ۱۳۷۸، ۳۰۰۰ مسئله حل شده در شیمی آلی، (مترجمان) دکتر پور
جوادی . ع، دکتر علیپور . ا، علیپور . م، نشر علوم دانشگاهی، تهران، ص ۵۵۴ تا ۵۵۹.

۱۶- موریسون . ر. ت، بوید . ر. ن، ۱۳۸۰، شیمی آلی، (مترجمان) دکتر سیدی اصفهانی .ع، دکتر یآوری . ع،
دکتر میر شکرانی . ا، نشر علوم دانشگاهی، تهران، جلد دوم، ص ۱۱۲۸ و ۱۱۲۹.

17-Katritzky. A.R, Lagowski. J.M (1963) **Advances in Heterocyclic Chemistry**. 1-81,
311-437.

18-Cravero. R.M, Sierra. M.G, Olivieri. A.C (1993) **J. Chem . Soc**, Perkin Trans.2 ,
1067.

19-Parchment.O.G, Hillier.I.H, Green.D.V.S (1991) **J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2**, 799.

20-Fabian.W.M.F (1991) **J.Compt.Chem**.12,17.

21-Hoogsteen .K (1960) **Acta Cryst**. 13,1050.

22-Leszczynski. J, Sponer. J (1996) **J.Mol. Struct. (Theochem)**. 388, 237.

23-Yekeler.H (2005) **J.Mol.Struct.(Theochem)**.713,201.

24-Katritzky. A.R, Karelson. M (1991) **J.Am.Chem.Soc**. 113,1561.

25-Gould. I.R, Burton. N.A, Hall. R.J, Hillier.I.H (1995) **J.Mol. Struct. (Theochem)**.
331,147.

26-Fabian.W.M.F (1991) **J.Compt.Chem**.12,17.

27-Tanner. E.M (1956) **Spectrochim Acta**. 8,9.

28-Brown. D.J, Teitei.T (1964) **Aust. J.Chem** . 17, 567.

29-Kheifets. G.M, Khromov- Borisov, N.U.Zh. Obshch. Khim (1964) 34,3134.

30-Stewart .J.J.P (1989) **J.Comp.Chem** . 10,209.

- 31-Stewart .J.J.P, **Fujitsu Limited**, Tokyo, Japan.
- 32-Stewart. J.J.P (2004) **J.Mol. Model.** 10,6.
- 33-Stewart . J.J.P, **FuJitsu Limited**, Tokyo, Japan.
- 34-Chemoffice Cambridgesoft Corporation 100 Cambridge Park Drive Cambridge,
MA 021140 USA.
- 35-Beke . A.D (1998) **Phys.Rev.A.** 38, 3098.
- 36-Lee . C, Wang . Y, Parr. R.G (1988) **Phys.Rev.A.** 45, 785.
- 37-Wong . M.W, Frisch . M .J , Wiberg . K.B (1991) **J.Am. Chem. Soc.** 113, 4776.
- 38-James B.Foresman and AEleen Frisch , (1996) **Exploring Chemistry with
Electronic Structure Methods 2. Ed Gaussian Inc, Pittsburg.**
- 39-<http://sadrachimi.blogfa.com/paperelectron.html>
- 40-<http://sadrachimi.blogfa.com/Gaussian.html>

Abstract

Creatinine is the degradation product of creatine, the very popular muscle-building supplement. Creatinine is produced (from creatine) inside the cell, in the blood stream, in your glass of creatine before drinking, or on the shelf in your creatine container. Basically, creatine will spontaneously convert to creatinine in almost any environment you can imagine.

Investigation of tautomerism in creatinine is very important in biology.

The absence of experimental energetic and structural data of tautomeric equilibrium presents a challenge to quantum chemical methods to obtain an insight into the reactivity of these compounds. The geometries of various tautomers and isomers of creatinine have been studied using the B3LYP/6-311++G** method. Relative Gibbs free energies can be used to obtain ΔG and K_{eq} between tautomers and ΔG^\ddagger and rate constants for tautomerism interconversions of each molecule. The structure of transition state between each pair of tautomers was optimized by applying Schlegel's synchronous transit-guided quasi-newton (QST3) method started from the fully optimized structure of one tautomer and finished on the fully optimized structure of another tautomer. The transition states were verified with frequency calculations to ensure they were first order saddle points with only one negative eigenvalue. Additionally intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations proved that each reaction linked the correct products with reactants. Rate constant were calculated by canonical transition state theory using Eyring equation. In the gas phase 2-imino-1-methylimidazolidin-4-one (Keto-form) are computed to be more stable than the other tautomers. Then, To consider solvent effect, self-consistent reaction field method (SCRF) and polarized continuum model (PCM) have been used.

In this research, five tautomers of Creatinine and E/Z Isomers and the equilibrium reactions between in gas phase and various solvents, such as Water, Methanol, Acetone, THF, Chloroform and Cyclohexane that they have different dipole moment and different dielectric constant, have been studied

From investigation for different tautomers in various solvents , is conclude that , dipole moment and dielectric constant of each solvents has influence on dipole moment and stability of tautomers.

In The Solvents, 2-amino-1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-4-one are computed to be more stable than the other tautomers.

Keywords:Tautomerism, Creatinine , B3LYP/6-311++G** , PCM , SCRF



Shahrood university of Technology
Faculty of chemistry
Department of Physical chemistry

**Investigation of Tautomeric Processes of 2-amino -1- methyl-
1H-imidazol-4-ol and It's transition states in Gas Phase by using
DFT method**

By:

Navid Abdollahi

Supervisor:

Dr.Behzad Chahkandi , Ph.D

Dr.Hossein Nikoofard , Ph.D

Advisor:

Dr.Javad Hosseini , Ph.D

Aug 2012