





دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین

نگارنده: رضا جبارزادگان

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر رضا امیدیان

تیر ۹۸

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین

روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهمان به

شجاعت می‌گراید

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

تشکر و قدردانی

به مصداق «من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق» بسی شایسته است از کمک های بیدریغ "سرکار خانم زینب موسوی تکیه" که زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را داشته باشم. همچنین از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری را برایم فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی را به صورت شایسته به اتمام برسانم؛ سپاسگزاری نمایم. همچنین از تمام دوستانم که با تکیه بر دوستی و محبتشان توانستم این پروژه را به پایان برسانم کمال سپاس رادارم.

تعهد نامه

اینجانب رضا جبازادگان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می شوم. تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است. در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است. مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید. حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در قسمت اول این پژوهش، ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی، و جابه‌جایی شیمیایی پروتون (H-¹NMR) برای یکسری از مشتقات کلر سالیسیلیدن آنیلین (CI-SAN) با استفاده از محاسبات DFT بررسی شد و سپس نتایج با پارامترهای مشابه ترکیب SAN مقایسه شد. اثر استخلاف کلر بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IMHB) با آنالیز اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO) و نظریه‌ی کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) مطالعه شد. ماهیت پیوند هیدروژنی با استفاده از نظریه‌ی کوانتومی اتم در مولکول بررسی شد. نشان داده شد که برهم‌کنش پیوند N⁺...H برای این ترکیبات جزئی کوالانسی است و بنابراین این ترکیبات جز سیستم‌های با پیوند هیدروژنی متوسط طبقه‌بندی می‌شوند. مقایسه‌ی پارامترهای مربوط به پیوند هیدروژنی نشان می‌دهد که ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین (11-CI-SAN) که کلر در موقعیت پارا نسبت به گروه C=N قرار دارد، دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی است.

در قسمت دوم این پژوهش، مختصات واکنش حالت برانگیخته و منحنی‌های انرژی ترکیب سالیسیلیدن آنیلین (SAN) و ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین (11-CI-SAN) با استفاده از نرم افزار توربومول (TURBOMOLE) با روش CC2 مطالعه شد. فرم O-H ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین (11-CI-SAN) در فرایند انتقال از حالت پایه به حالت برانگیخته، S₀-S₁، نور با طول موج ۳۵۷ nm را جذب می‌کند که با فرم O-H ترکیب سالیسیلیدن آنیلین که نور با طول موج ۳۳۹ nm را جذب می‌کند، مقایسه شد. استخلاف کلر در ترکیب سالیسیلیدن آنیلین (11-CI-SAN) در جابجایی قرمز این انتقال‌ها تاثیر می‌گذارد و اگرچه این جابجایی بزرگ نیست ولی استخلاف کلر یک ایده موثر برای تنظیم ماهیت فتوفیزیکی ترکیبات سالیسیلیدن آنیلین و سیستم‌های مشابه آن است.

کلمات کلیدی: کلرو- سالیسیلیدن، DFT، QTAIM، فتوکرومیسم، پیوند هیدروژنی، NBO، حالت برانگیخته، منحنی‌های انرژی پتانسیل،

مقالات استخراج شده از پایان نامه:

مطالعه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها برای پیوند هیدروژنی درون مولکولی مشتقات کلرو-

سالیسیلیدن آنیلین

بیست و یکمین کنفرانس شیمی فیزیک انجمن شیمی ایران، دانشکده‌ی علوم پایه - دانشگاه شهید

مدنی آذربایجان، ۱۵ تا ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۷

بررسی ارتعاش و ساختار بعضی از مشتقات کلرو- سالیسیلیدن آنیلین

بیست و یکمین کنفرانس شیمی فیزیک انجمن شیمی ایران، دانشکده‌ی علوم پایه - دانشگاه شهید

مدنی آذربایجان، ۱۵ تا ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۷

فهرست مطالب

۱	فصل اول: پیوند هیدروژنی
۲	۱-۱ پیوند شیمیایی
۳	۲-۱ نظریه و مکانیسم پیوند هیدروژنی
۴	۳-۱ تاریخچه پیوند هیدروژنی
۵	۴-۱ اهمیت پیوندهای هیدروژنی
۶	۵-۱ انواع پیوند هیدروژنی
۷	۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی
۸	۲-۵-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۹	۳-۵-۱ پیوند هیدروژنی کی لیتی
۹	۶-۱ عوامل مؤثر بر قدرت پیوند هیدروژنی
۹	۱-۶-۱ زاویه پیوندی
۱۰	۲-۶-۱ فاصله بین اتم‌های درگیر
۱۰	۷-۱ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی
۱۰	۱-۷-۱ طبقه‌بندی بر اساس انرژی پیوند
۱۱	۲-۷-۱ طبقه‌بندی بر اساس پارامترهای مرتبط با قدرت
۱۱	۸-۱ جایگزینی ایزوتوپی H/D در پیوندهای هیدروژنی
۱۳	۹-۱ سیستم‌های حاوی پیوند هیدروژنی
۱۴	۱۰-۱ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی
۱۴	۱-۱۰-۱ روش‌های تجربی
۱۷	۲-۱۰-۱ روش‌های محاسباتی مطالعه پیوند هیدروژنی
۲۰	۱۱-۱ فتوکرومیسم
۲۱	۱-۱۱-۱ تاریخچه فتوکرومیسم
۲۴	۲-۱۱-۱ مکانیسم فرایند فتوکرومیسم

۲۸	۳-۱۱-۱ منحنیهای انرژی پتانسیل
۳۰	۴-۱۱-۱ فتوکرومیسم در نانو ذرات
۳۱	۵-۱۱-۱ سیستمهای فتوکرومیک
۳۳	۶-۱۱-۱ طبقه‌بندی مواد فتوکرومیک
۳۵	۱۲-۱ پیشینه‌ی پژوهش
۳۶	۱-۱۲-۱ کاربرد NSA
۳۷	۲-۱۲-۱ کارهای گذشته
۳۹	۱- فصل دوم: شیمی محاسباتی
۴۰	۱-۲ مقدمه
۴۰	۲-۲ معادله شرودینگر
۴۱	۳-۲ تقریب بورن - اپنهایمر
۴۳	۴-۲ طبقه‌بندی روش‌های محاسباتی
۴۴	۱-۴-۲ روش‌های مکانیک مولکولی
۴۵	۲-۴-۲ روش‌های ساختار الکترونی
۵۶	۵-۲ توابع پایه
۵۷	۱-۵-۲ توابع پایه نوع پاپل
۵۹	۶-۲ همبستگی الکترون
۶۱	۷-۲ نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM)
۶۳	۱-۷-۲ چگالی الکترونی
۶۴	۲-۷-۲ توپولوژی چگالی الکترونی
۶۵	۳-۷-۲ لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho_b$
۶۸	۴-۷-۲ رابطه‌ی V_C/G_C در BCP
۶۸	۵-۷-۲ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس نظریه‌ی QTAIM
۶۸	۸-۲ تحلیل اوربیتالهای پیوندی طبیعی (NBO)

۷۱	۲- فصل سوم: روش محاسبات
۷۵	۳- فصل چهارم: بحث و نتایج
۷۶	۴-۱ بهینه سازی پیکربندی هندسی
۷۷	۴-۲ بررسی پایداری ترکیبات
۷۸	۴-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختاری و ارتعاشی
۸۰	۴-۴ تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM
۸۳	۴-۵ تجزیه و تحلیل نتایج NBO
۸۳	۴-۵-۱ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی
۸۴	۴-۵-۲ مرتبه‌ی پیوند ویبرگ
۸۵	۴-۷ بررسی فتوکرومیسم در ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین
۸۷	۴-۷-۱ ساختار الکترونیکی و انرژی انتقالات عمودی
۹۰	۴-۷-۲ منحنیهای انرژی پتانسیل
۹۳	۴-۸ نتیجه گیری
۹۵	۴-۹ آینده نگری
۹۶	پیوستها

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱): شمایی از یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی ۸
- شکل (۲-۱): پیوند هیدروژنی درون مولکولی در استیل استون ۹
- شکل (۳-۱): فرمهای بتا دی کتون ۱۳
- شکل (۴-۱): فرمهای بتا کتو آمین ۱۴
- شکل (۵-۱): طیف H NMR اتانول C_2H_5OH (نمودار پایین (آبی رنگ)) در فاز مایع ۱۶
- شکل (۶-۱): واکنش فتوکرومیسم تتراسن ۲۱
- شکل (۷-۱): تعداد انتشارات در مورد فتوکرومیسم از سال ۱۹۶۰ [۵۹]. ۲۲
- شکل (۸-۱): مطالعات فتوکرومیسم [۵۹]. ۲۳
- شکل (۹-۱): نمایش الکترون‌ها، انتقال تابشی و غیر تابشی در فرایند فتوکرومیسم [۹۵] ۲۵
- شکل (۱۰-۱): فرایند ایزومری شدن ترانس - سیس در فتوکرومیسم ۲۷
- شکل (۱۱-۱): فتوکرومیسم ناشی از فرایند تاتومری شدن در ترکیبات سالیسیلیدن آنیلین ۲۸
- شکل (۱۲-۱): منحنیهای انرژی پتانسیل یک مولکول دی آریل اتن ۲۸
- شکل (۱۳-۱): مسیرهای با مینیمم انرژی پتانسیل در ترکیب ۲- (۲- هیدروکسی فنیل) بنزوتیول (HBT) ۳۰
- شکل (۱۴-۱): مکانیسم واکنش فتوکرومیسم تک فوتونی [۹۵] ۳۲
- شکل (۱۵-۱): سطوح انرژی در سیستم سه سطحی. ۳۳
- شکل (۱۶-۱): برهمکنش فتوکرومیکی ترکیبات نوع P ۳۴
- شکل (۱۷-۱): برهمکنش فتوکرومیکی ترکیبات نوع T ۳۵
- شکل (۱۸-۱): ساختار ترکیبات N- سالیسیلیدن آنیلین و ۲- ایمینومتیل فنول ۳۶
- شکل (۱۹-۱): تاتومری شدن پروتون در ترکیب NSA ۳۷
- شکل (۲۰-۱): تبدیل NSA به فرم ترانس کتو در فرایند فتوکرومیسم ۳۸
- شکل (۱-۲): نمایش نقاط بحرانی چگالی الکترونی ۶۵

شکل (۱-۴): الف) ساختار هندسی ترکیب سالیسیلیدن آنیلین (SAN) همراه با مشخص کردن حلقه SA و حلقه An ب) نمونه ای از نامگذاری ترکیبات، ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین

۷۶

شکل (۲-۴): فرمهای OH و NH سالیسیلیدن آنیلین

۷۷

شکل (۳-۴): گراف مولکولی 11-CI-SAN. نقاط آبی و قرمز به ترتیب نشانگر نقاط

۸۲

بحرانی پیوندی و نقاط بحرانی حلقه‌های می‌باشند

شکل (۶-۴): ساختار فتوفیزیکی مربوط و شیوهی شماره گذاری و همچنین واکنش

۸۶

فتوشیمیایی مربوط به ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین (11-CI-SAN)

شکل (۷-۴): اوربیتالهای مولکولی مرزی انتخابی (فرم α) الف) ترکیب SAN ب)

۸۹

ترکیب CI-SAN

شکل (۸-۴): اوربیتالهای مولکولی مرزی انتخابی (فرم γ) الف) ترکیب SAN ب) ترکیب 11-

۹۰

CI-SAN

شکل (۹-۴): مسیرهای با مینیمم انرژی ترکیب SAN در S0 (دایره‌ها) و در اولین حالت

۹۲

برانگیخته‌ی تکی S1 (مثلثها)

شکل (۱۰-۴): مسیرهای با مینیمم انرژی ترکیب 11-CI-SAN در S0 (دایره‌ها) و در اولین

۹۲

حالت برانگیخته‌ی تکی S1 (مثلثها)

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): برخی از مشخصات پیوندهای هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف در سیستم HO·O .. ۱۱
- جدول (۲-۱): معروفترین روش‌های طیف‌سنجی قابل‌استفاده در مطالعه پیوند هیدروژنی ۱۵
- جدول (۱-۲): خلاصه‌ای از روش‌های DFT ۵۵
- جدول (۱-۴): انرژی (E) دو کنفورمر OH و NH بر حسب هارتری و اختلاف انرژی (ΔE) آنها بر حسب کیلوکالری بر مول مربوط به ترکیب SAN و مشتقات CI-SAN ۷۷
- جدول (۲-۴): انرژی بر حسب هارتری مربوط به ترکیب 11-CI-SAN در حلال قطبی و غیر قطبی ۷۸
- جدول (۳-۴): مقادیر محاسبه‌شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در قسمت O-H···N ترکیب SAN و مشتقات کلر آن در سطح B3LYP/6-311++G** ۷۹
- جدول (۴-۴): پارامترهای AIM مربوط به نقطه‌ی بحرانی پیوند N···H (BCP) ترکیب SAN و مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین و همچنین نقطه‌ی بحرانی پیوند H···Cl (BCP) در ترکیب ۱۱- ۸۱
- جدول (۵-۴): بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه‌شده در سطح B3LYP/6-311++G** ۸۳
- جدول (۶-۴): مرتبه‌های پیوند و بیرگ انتخابی محاسبه‌شده در سطح B3LYP/6-311++G** ۸۵
- جدول (۸-۴): انرژی بر حسب هارتری برای نقاط ساختاری اسکن شده ترکیبات مورد نظر با روش MP2/ CC2/ cc-pVDZ و cc-pVDZ ۸۷
- جدول (۹-۴): انرژی انتقالات عمودی دوتا از پایینترین حالات برانگیخته‌ی الکترونی ترکیبات SAN و CI-SAN ۸۷
- جدول (پ ۱): برخی از طول پیوندهای و زوایای مرتبط با پیوند هیدروژنی در ساختارهای O-H···N ۹۶
- جدول (پ ۲): برخی از طول پیوندهای و زوایای مرتبط با پیوند هیدروژنی در ساختارهای N-H···O ۹۶
- جدول (پ ۳): مقادیر محاسبه‌شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ساختارهای N-H···O ترکیب SAN و برخی مشتقات آن در سطح B3LYP با تابع پایهی 6-311++G** ۹۷
- جدول (پ ۵): بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه‌شده در سطح B3LYP/6-311++G** ۹۷

فصل اول: پیوند هیدروژنی

۱-۱ پیوند شیمیایی

پیوند غیر کووالانسی نوعی پیوند شیمیایی است که برخلاف پیوندهای کووالانسی از به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها به وجود نمی‌آید، در حقیقت، این پیوندها ناشی از نیروهای بین‌مولکولی هستند. این پیوندها نقش بسیار مهمی را در شاخه‌های مختلف علمی همچون بیوشیمی، شیمی درشت مولکول‌ها^۱، مهندسی بلور^۲، زیست‌شناسی مولکولی^۳ و ... بازی می‌کنند. پیوندهای غیر کووالانسی، بازه‌ی وسیعی از پیوندها شامل پیوندهای کئوردیناسیونی با قدرت پیوندی متجاوز از صدها کیلوژول تا پیوندهای ضعیفی همچون برهم‌کنش‌های واندروالس با قدرت پیوند در حد چند ژول را شامل می‌شوند [۱]. بدون شک در بین پیوندهای غیر کووالانسی، پیوندهای هیدروژنی بیشترین توجه و اهمیت را به خود اختصاص داده‌اند. پیوند هیدروژنی از نظر قدرت، بین پیوندهای کووالانسی و پیوندهای واندروالسی می‌باشد [۲].

۱-۲ نظریه و مکانیسم پیوند هیدروژنی

بر اساس نظریه پیوند ظرفیت، یک اتم هیدروژن فقط باید قادر به تشکیل یک پیوند شیمیایی باشد. با وجود این، در اکثر موارد، هیدروژن دو ظرفیتی عمل می‌کند و موجب تشکیل یک پیوند اضافی که همان پیوند هیدروژنی است می‌شود.

در بیشتر پیوندهای هیدروژنی، پیوند را با یک مکانیسم الکترواستاتیک ساده می‌توان توضیح داد. در پیوند هیدروژنی به فرم $A-H \cdots B$ ، قسمت $A-H$ را گروه دهنده پروتون و قسمت B را گروه گیرنده پروتون می‌نامند و لازم است که A یک عنصر الکترونگاتیو و پیوند $A-H$ دارای یک ممان دوقطبی به صورت $A^{\delta-} \cdots B^{\delta+}$ باشد. البته باید B دارای یک بار منفی یا یک جفت الکترون آزاد نیز باشد. اتم‌هایی که الکترونگاتیوی بیشتری از اتم هیدروژن دارند و از طرفی حاوی یک جفت الکترون آزاد روی گروه پذیرنده پروتون هستند، ظرفیت و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند اما به دلیل ضعیف

¹ Macromolecules

² Crystal Engineering

³ Biomolecular

بودن این پیوند، فقط آن دسته از پیوندهای هیدروژنی که اتم هیدروژن با اتم‌های الکترونگاتیو قوی مثل F، O، و N تشکیل می‌دهد مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در کریستال‌های مولکولی، دلایل تجربی برای داشتن پیوند هیدروژنی، نزدیک بودن یک اتم هیدروژن در یک مولکول به یک اتم الکترونگاتیو X در مولکول دیگر است، به طوری که این فاصله به مقدار زیادی نزدیک‌تر از مجموع شعاع‌های واندروالسی H و X باشد [۳].

۱-۳ تاریخچه پیوند هیدروژنی

امروزه، پیوند هیدروژنی یک مفهوم عمومی و کاملاً شناخته‌شده است. هرگونه بررسی نوشته‌های پژوهشی در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم، منابعی را نشان می‌دهند که می‌توانند به‌عنوان پایه‌های اولیه تشکیل نظریه پیوند هیدروژنی تلقی شوند. نخستین تئوری درباره پیوند هیدروژنی در آزمایشگاه گیلبرت^۱، نیوتن^۲ و لوییس^۳ در اواخر سال ۱۹۲۰، زمانی که لوئیس در حال نوشتن کتاب مشهورش به نام ظرفیت و ساختار اتم‌ها و مولکول‌ها بود، مطرح شد [۴]. در این آزمایشگاه سه مرد جوان نیز مشغول پژوهش بودند، مطابق گفته لینوس پاولینگ^۴، مفهوم پیوند هیدروژنی به هیوگینز^۵ و به‌طور جداگانه‌ای به لاتیمر^۶ و رودبوش نسبت داده شده است. مفاهیم پیوند هیدروژنی نخستین بار در مقاله لاتیمر و رودبوش در سال ۱۹۲۰ مطرح شد [۵]. در مقاله آن‌ها بیان شده است که «آقای هیوگینز در این آزمایشگاه در برخی کارهایش که هنوز چاپ نشده، نظریه جدیدی را بر اساس هسته اتم هیدروژن که بین دو اتم دیگر قرار می‌گیرد بکار برده است و آن را برای برخی از ترکیبات آلی خاص استفاده کرده است» [۶]. شاید به همین دلیل باشد که هیوگینز (در سال ۱۹۷۱) ادعا کرد که او اولین نفر در کشف پیوند هیدروژنی بوده است: «پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۱۹ توسط من پیشنهاد شد و کمی بعدتر

¹ David Gilbert

² Isaac Newton

³ Gilbert Newton Lewis

⁴ Linus Pauling

⁵ Huggins

⁶ W. M. Latimer

توسط لاتیمر و رودبوش^۱ «...» [۷]. در زمان چاپ آن مقاله، لاتیمر در دانشکده‌ی شیمی دانشگاه کالیفرنیا در برکلی مشغول نوشتن مقاله‌هایش بود، رودبوش در دوره‌ی پساکترو فعالیت می‌کرد و هیوگینز یک دانشجوی سال اول بود. دو سال بعد در سال ۱۹۲۲ مقاله‌ای با عنوان ساختار الکترونی اتم‌ها توسط هیوگینز به چاپ رسید [۸]. پاولینگ در سال ۱۹۳۱ مقاله‌ای کلی درباره طبیعت پیوند شیمیایی نوشت [۹] که این مقاله، مقدمه‌ای بر کتاب مشهورش بود [۱۰]. او نخستین بار با به‌کارگیری عبارت پیوند هیدروژنی درباره‌ی یک آنیون بحث کرد و در این مقاله بیان داشت که پیوندهای هیدروژنی تا اندازه‌ای توسط اتم اکسیژن و در برخی موارد توسط اتم نیتروژن تشکیل شده‌اند [۹]. پس‌از آن، چهار مقاله در طی سال‌های ۱۹۳۵ تا ۱۹۳۶ انتشار یافت [۱۰-۱۲]. محتوای این مقالات، پیوند هیدروژنی در آب و یخ توسط پاولینگ [۱۱] و توصیف پیوندهای هیدروکسیلی در هیدروکسیدهای فلزی، مواد معدنی و آب توسط برنال^۲ و مگا^۳ بود [۱۲]. یک سال بعد دو مقاله‌ی پل‌های هیدروژنی^۴ در یخ و آب [۱۳] و پل‌های هیدروژنی در ترکیبات آلی توسط هیوگینز چاپ شد [۱۴].

در ارتباط با پیوند هیدروژنی، پاولینگ در کتاب طبیعت پیوند شیمیایی^۵ (۱۹۳۹) دیدگاهش را با دو جمله بیان کرد: "تحت شرایط معینی یک اتم هیدروژن توسط نیروهای نسبتاً قوی به‌سوی دو اتم به‌جای فقط یک اتم جذب می‌شود. به‌طوری‌که ممکن است بتوان برای آن برهم‌کنشی مانند یک پیوند در نظر گرفت. این پیوند، هیدروژنی نامیده می‌شود" [۱۰]. پاولینگ اندکی بعد گفت: "اتم هیدروژن با تنها اوربیتال پایدار خود تنها می‌تواند یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد بنابراین جاذبه بین دو اتم مشاهده شده در تشکیل پیوند هیدروژنی باید به‌طور گسترده مربوط به نیروهای یونی باشد". این نخستین بار بود که پیوند هیدروژنی به‌طور گسترده به دیگران شناسانده می‌شد [۱۵].

¹ W. H. Rodebush

² Bernal

³ Megaw

⁴ Hydrogen-Bridges

⁵ The nature of the chemical bond

در سال ۱۹۶۰ پمینتال^۱ و مک کلان^۲ کتابی در مورد پیوند هیدروژنی ارائه کردند که نخستین متنی بود که کاملاً به پیوند هیدروژنی اختصاص داشت [۱۵]. در این کتاب، تعریف پیوند هیدروژنی کلی تر شده بود. در بخشی از این کتاب آمده است که: " پیوند هیدروژنی وجود دارد اگر، (۱) گواهی بر تشکیل پیوند موجود باشد و (۲) مدرکی باشد که نشان دهد از نظر فضایی، هیدروژنی وجود دارد که با دو اتم دیگر پیوند داده است" [۱۶].

تعریف پیوند هیدروژنی تا سال‌ها بعد هیچ‌گونه تغییری نکرد، تا اینکه پاولینگ در کتاب طبیعت پیوند شیمیایی، در مورد این این پیوند این‌گونه می‌نویسد: "در روش‌های ساختاری شیمی که عمدتاً برای مسائل علوم طبیعی بکار گرفته می‌شود، اهمیت پیوند هیدروژنی در علوم طبیعی بزرگ‌تر از هر ویژگی ساختاری مجزای دیگر است" [۱۰].

۱-۴ اهمیت پیوندهای هیدروژنی

حدود ۱۰۰ سال از زمانی که مفهوم پیوند هیدروژنی در سال‌های ۱۹۲۰ شناخته شد می‌گذرد [۱۷]. در طی این سال‌ها، کتاب‌ها و مقالات بسیار زیادی در مورد اهمیت حیاتی این نوع پیوندها در تمام شاخه‌های شیمی و بیوشیمی نوشته شده است. بدون شک انتشار مقالات و کتاب‌های متعدد به دلیل نقش اساسی و تأثیرگذار و در حقیقت تأثیر این نوع پیوندها در واکنش‌های شیمیایی، ساختار مولکول‌های بزرگ و پیچیده، فرایندهای حیاتی، تشکیل مولکول‌ها و ... است [۲۱-۱۸]. اما همان‌طور که هاگینس^۳ می‌نویسد: «پیوندهای هیدروژنی همچنین اهمیت فوق‌العاده‌ای در فیزیک، بلورشناسی، کانی‌شناسی، زمین‌شناسی، ستاره‌شناسی و بسیاری علوم دیگر دارند» [۷].

یکی از شواهد معروف وجود پیوند هیدروژنی، نقطه جوش آب است که علی‌رغم جرم مولکولی

کم در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌جوشد. آب یک ماده مجتمع است که مولکول‌های آن به صورت خوشه^۴

¹ Pimental

² McClellan

³ Hagins

⁴ Cluster

به یکدیگر متصل‌اند و واحدهایی نظیر (H₂O) را به وجود می‌آورند. به‌عبارت‌دیگر، هر مولکول آب دارای دو اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن است. اکسیژن مولکول آب دو جفت الکترون دارد که هر یک از آن‌ها می‌تواند یک پیوند هیدروژنی با هیدروژن‌های مولکول‌های دیگر آب تشکیل دهند و این عمل تکرار می‌شود. بنابراین هر مولکول آب با چهار مولکول دیگر پیوند هیدروژنی دارد. مثال‌های زیادی از اثرات نمادین پیوندهای هیدروژنی بر خواص مواد وجود دارد. نقطه‌جوش الکل در مقایسه با دیگر ترکیباتی که فرمول شیمیایی و وزن مولکولی یکسانی با آن دارند به‌مراتب بالاتر است. پیوند هیدروژنی برون مولکولی قوی‌تر در ترکیبی با گروه OH به‌عنوان پذیرنده الکترون در مقایسه با ترکیبی دارای گروه SH به‌عنوان پذیرنده الکترون، مسئول نقطه‌جوش بالاتر آب نسبت به سولفید هیدروژن است. علاوه بر این، نقش پیوندهای هیدروژنی در علم پزشکی و داروسازی را نباید فراموش کرد. این پیوندها مسئول پیوستگی پروتئین‌ها با انواع متعددی از مولکول‌هایی است که قدرت بی‌حس‌کنندگی دارند (مانند هالواتان^۱، اتران^۲، فلوران^۳ و ...) [۲۲ و ۲۳]. همچنین این پیوند یک عامل مهم در تعیین قدرت پیوند مولکول‌های دارو با هدف‌های مرتبط به آن داروها بوده و بنابراین توانایی توصیف کمی این پیوندها در شیمی دارویی بسیار با ارزش است [۲۴]. همچنین پیوند هیدروژنی به‌عنوان یک عنصر کلیدی در کاتالیزورهای آنزیمی شناخته شده است [۲۵].

۱-۵ انواع پیوند هیدروژنی

اتم‌های شرکت‌کننده در یک پیوند هیدروژنی (دهنده و پذیرنده) می‌توانند متعلق به یک مولکول باشند یا اینکه هرکدام متعلق به مولکول مجزایی باشند. در حالت اول که دهنده و پذیرنده متعلق به یک مولکول است، یک پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی^۴ تشکیل می‌شود ولی حالت دوم که اتم‌های دهنده و پذیرنده هرکدام متعلق به مولکول مجزایی است، پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده را پیوند

¹ Halothane

² Ethrane

³ Fluorine

⁴ Intramolecular hydrogen bonding

هیدروژنی بین مولکولی^۱ می‌گویند. الگوی دسته‌بندی پیوندهای هیدروژنی توسط هیلمن^۲ و فریمن^۳ به صورت زیر ارائه شد:

- (۱) پیوند هیدروژنی بین مولکولی^۴
- (۲) پیوند هیدروژنی درون مولکولی^۵
- (۳) پیوند هیدروژنی کی لیتی (پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس)^۶
- (۴) پیوند هیدروژنی برون مولکولی غیرعادی
- (۵) پیوند هیدروژنی درون مولکولی دوتایی

۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی

پیوند هیدروژنی بین مولکولی، حاصل تجمع دو یا چند مولکول هم نوع یا متفاوت است که یکی از مولکول‌ها نقش پذیرنده پروتون و دیگری نقش دهنده پروتون را ایفا می‌کند. پیوند هیدروژنی بین مولکولی به دودسته جور و ناجور تقسیم می‌شوند که پیوند هیدروژنی جور از تجمع دو یا چند مولکول یکسان و پیوند هیدروژنی ناجور از تجمع دو یا چند مولکول متفاوت تشکیل می‌شوند. این نوع پیوند معمولاً در الکل‌ها، فنول‌ها، آمیدها، پروتئین‌ها، پلی‌پپتیدها و پلی‌هیدروکسی‌های معدنی و آلی تشکیل می‌شود [۲۶]. فرم کلی پیوند هیدروژنی بین مولکولی که اکثراً به صورت خطی می‌باشد به شکل زیر است:



در اینجا X و Y دهنده و پذیرنده پروتون هستند که هرکدام روی یک مولکول قرار گرفته‌اند. باید توجه داشت که در پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی، امکان ایجاد چندین پیوند هیدروژنی نیز وجود دارد [۲۷ و ۲۸]. این نوع پیوند معمولاً در غلظت‌های پایین و در فاز گازی و در حلال‌های غیر قطبی دیده

¹ Intermolecular hydrogen bonding

² Heilmann

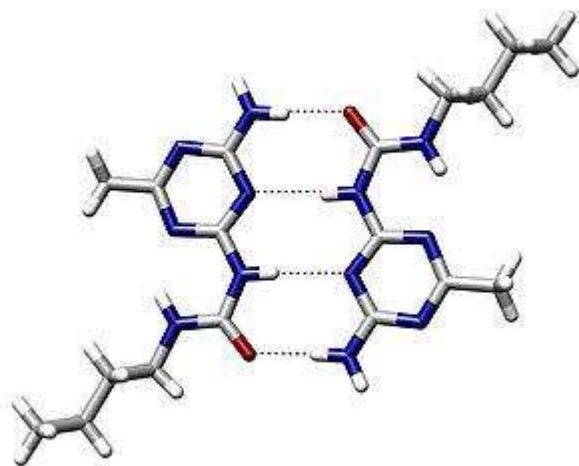
³ Freyman

⁴ Intramolecular hydrogen bond

⁵ Intermolecular hydrogen bonds

⁶ resonance assisted hydrogen bond (RAHB)

نمی‌شود [۲۹]. در شکل زیر نمونه‌ای از یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی را مشاهده می‌نمایید.



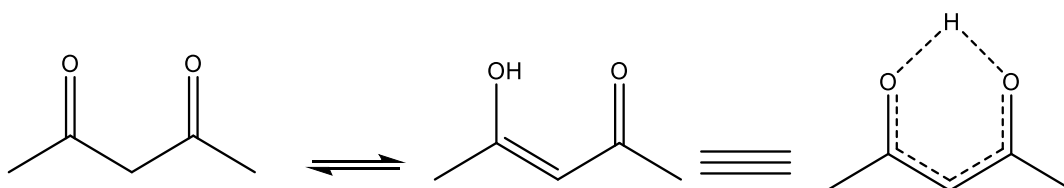
شکل (۱-۱): شمایی از یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی

۱-۵-۲ پیوند هیدروژنی درون مولکولی

چنانچه گروه دهنده و پذیرنده پروتون متعلق به یک مولکول باشند، پیوند هیدروژنی تشکیل شده را پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌گویند. اثر غلظت روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی بسیار متفاوت است. تغییرات غلظت، تأثیری روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ندارد، به دلیل اینکه یک اثر داخلی است و با رقیق شدن توسط حلال، فرکانس جذبی آن‌ها ناپدید نمی‌شود. هرچند ممکن است تغییر قطبیت حلال کمی محل جذب را جابجا کند ولی تأثیری روی شدت جذب این پیوندها ندارد. برای تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی، باید گروه‌های H-X و Y از نظر فضایی آرایش مناسبی داشته باشند و آن‌قدر به هم نزدیک شوند که فاصله آن‌ها کمتر از مجموع شعاع واندروالسی اتم‌های X و Y شود. با تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی، پیکربندی مولکول، از حالت باز به حالت بسته تغییر می‌کند.

۳-۵-۱ پیوند هیدروژنی کی لیتی

پیوند هیدروژنی کی لیتی، نوعی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که در آن رزونانس وجود دارد و این رزونانس باعث پایداری مولکول می‌شود. پایداری حاصل از رزونانس باعث می‌شود که این پیوند هیدروژنی قدرت بیشتری نسبت به پیوند هیدروژنی درون مولکولی معمولی داشته باشد و فرکانس کششی OH را تا حدود 2700 cm^{-1} جابجا می‌شود. قدرت پیوند هیدروژنی در این گونه سیستم‌ها را می‌توان از اختلاف پایداری بین شکل کی لیت و شکل باز آن به دست آورد [۳۰]. در شکل (۲-۱) نمونه‌ای از یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی که در مولکول استیل استون وجود دارد، آورده شده است.



شکل (۲-۱): پیوند هیدروژنی درون مولکولی در استیل استون

۶-۱ عوامل مؤثر بر قدرت پیوند هیدروژنی

عواملی مانند کشش حلقه، شکل هندسی مولکول، قدرت نسبی اسیدی و بازی گروه‌های دهنده و پذیرنده پروتون بر روی قدرت پیوند هیدروژنی تأثیر دارند.

۱-۶-۱ زاویه پیوندی

پیوند قوی زمانی بین دو جزء تشکیل می‌گردد که جفت الکترون‌های B در جهت اوربیتال s

اتم هیدروژن قرار گیرند. یعنی پیوندی تشکیل نمی‌گردد مگر این‌که زاویه‌ی تجمع به 180° درجه برسد. اما در مواردی، فشارهای مربوط به انباشتگی بلور و عوامل هندسی، امکان ایجاد پیوند خطی را فراهم نمی‌سازد و پیوند هیدروژنی ضعیف تشکیل می‌شود. در پیوندهای هیدروژنی قوی، حداقل زاویه AHB 165° درجه است و قدرت پیوند هیدروژنی در زوایای کوچک‌تر از 140° درجه به حداقل مقدار ممکن می‌رسد.

۱-۶-۲ فاصله بین اتم‌های درگیر

علاوه بر زاویه پیوند هیدروژنی، فاصله بین مولکول‌ها (در پیوند بین‌مولکولی) با اتم‌ها (در پیوند درون‌مولکولی) نیز در شکل‌گیری و قدرت پیوند هیدروژنی بسیار مهم است. اصولاً پیوندهای هیدروژنی از نظر فاصله‌ی A...B به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

(۱) پیوندهای طویل با فاصله A...B در حدود $2.8 - 3.2 \text{ \AA}$

(۲) پیوندهای متوسط با فاصله A...B در حدود $2.6 - 2.8 \text{ \AA}$

(۳) پیوندهای کوتاه با فاصله A...B در حدود $2.4 - 2.6 \text{ \AA}$

۱-۷-۷ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی

۱-۷-۱ طبقه‌بندی بر اساس انرژی پیوند

روش‌های طبقه‌بندی زیادی برای پیوند هیدروژنی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها طبقه‌بندی بر اساس انرژی پیوند هیدروژنی است [۲۸]. این طبقه‌بندی عبارت است از:

(۱) پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی با انرژی $15 - 40 \text{ kcal mol}^{-1}$

(۲) پیوندهای هیدروژنی متوسط با انرژی $4 - 15 \text{ kcal mol}^{-1}$

۱. پیوندهای هیدروژنی ضعیف با انرژی $1 - 4 \text{ kcal mol}^{-1}$

۱-۷-۲ طبقه‌بندی بر اساس پارامترهای مرتبط با قدرت

علاوه بر آنتالپی تشکیل پیوند هیدروژنی، دو معیار اساسی دیگر برای به تخمین قدرت و استحکام پیوند هیدروژنی وجود دارد که عبارت‌اند از:

الف- فرکانس کششی پیوند A-H، یا جابجایی آن نسبت به فرکانس گروه AH آزاد

ب- مقادیر فاصله‌ی $R(A\cdots B)$ ، $R(H\cdots B)$ ، $R(A-H)$

از دیدگاه پارامترهای مرتبط با قدرت، پیوندهای هیدروژنی به سه دسته تقسیم می‌شوند که برای سیستم

$OH\cdots O$ ، این طبقه‌بندی را می‌توان در جدول (۱-۱) خلاصه کرد [۳۱-۳۴]:

جدول (۱-۱): برخی از مشخصات پیوندهای هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف در سیستم $HO\cdots O$

نوع پیوند هیدروژنی	$\nu_{OH} (cm^{-1})$	$R (O\cdots O)\text{\AA}$	آنتالپی $(kcal\ mol^{-1})$ ΔH
ضعیف	>3200	2.7	<5
متوسط	2800 - 3000	2.6 - 2.7	8-6
قوی	700 - 2700	2.4 - 2.6	>8

آنتالپی تشکیل پیوند هیدروژنی با قدرت آن رابطه مستقیم دارد، پیوندها با آنتالپی تشکیل بیشتر، از قدرت نسبی بیشتری برخوردار بوده و در دسته پیوندهای قوی قرار دارند.

با قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی، از قدرت پیوند قبلی اتم H (پیوندی که اتم H با اتم الکترون‌گاتیو A داشته است)، کاسته می‌شود و بنابراین، بر طول A-H افزوده می‌شود و در عوض، اتم A و H هردو به گروه B نزدیک‌تر می‌شوند و همان‌طور که از جدول (۱-۱) نیز مشخص است، با افزایش آنتالپی تشکیل این پیوند، مقادیر $R(A\cdots B)$ و $R(H\cdots B)$ کم شده و بر $R(A-H)$ افزوده می‌شود و فرکانس کششی گروه (A-H) به سمت فرکانس‌های پایین‌تر شیف‌ت می‌کند، درحالی‌که فرکانس خمشی گروه A-H به طرف مقادیر بالاتر جابجا می‌شود.

۱-۸ جایگزینی ایزوتوپی H/D در پیوندهای هیدروژنی

هسته‌های دوتریوم (D) یا دوترون که با 2H نیز نمایش داده می‌شوند، ایزوتوپ پایدار پروتون

هستند. اتم‌های H که پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند، به آسانی می‌توانند با اتم‌های D مبادله شوند، زیرا پروتون‌ها یا اتم‌های هیدروژن، می‌توانند نسبتاً آسان از طریق پیوندهای هیدروژنی منتقل شوند. فروردن نمونه‌ای که حاوی گروه‌های N-H یا O-H است در داخل آب مایع سنگین، اغلب باعث جایگزینی OH با OD یا N-H با N-D هم در نمونه و هم در آب مایع سنگین می‌گردد. اتم‌های H در گروه‌هایی که می‌توانند با مولکول حلال آب یا با مولکول‌های حلال دیگر پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، اتم‌های هیدروژن تعویض‌پذیر نامیده می‌شوند و در مقابل، اتم‌های هیدروژنی که نمی‌توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، مانند گروه‌های C-H که بسیار مشکل به گروه‌های C-D تبدیل می‌شوند، اتم‌های هیدروژن تعویض‌ناپذیر نامیده می‌شوند.

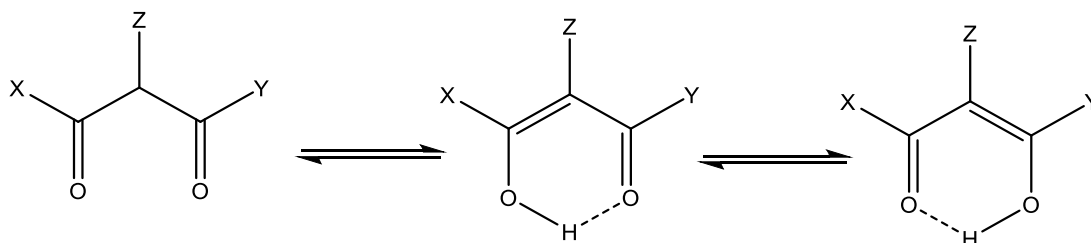
منشأ تفاوت‌ها بین پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای دوتریومی، در ساختار اتم‌های H و D است. به طوری که اتم H یک پروتون و اتم D یک نوترون دارد و این مسئله نتایج زیادی در پی خواهد داشت. اول، جرم دوترون دو برابر جرم پروتون است و دوم، اسپین دوترون که شامل دو ذره است (یک نوترون و یک پروتون که هرکدام اسپین ۱/۲ دارند)، ۱ می‌شود که با اسپین ۱/۲ برای پروتون، متفاوت است. برعکس، بار الکتریکی دوترون همانند بار الکتریکی پروتون است. ساختار الکترونی اتم D، که به بار هسته‌ی D حساس است ولی به اسپین آن حساس نیست، همانند ساختار الکترونی اتم H است.

خود این نتیجه دلالت می‌کند که ساختار الکترونی پیوند دوتریومی به خاطر شکل هندسی مشابه هسته، با ساختار الکترونی پیوند هیدروژنی معادل آن همانند است. البته این به معنای همانندی پیوند دوتریومی با پیوند هیدروژنی نیست، زیرا بعضی از خواص پیوندهای هیدروژنی اساساً به ساختار الکترونی آن‌ها وابسته هستند و به ندرت به دو برابر کردن جرم هسته هنگام عبور از پیوند هیدروژنی به پیوند دوتریومی حساس می‌باشند، ولی خصوصیات دیگر، عمدتاً خواص دینامیکی، به چنین دو برابر شدن جرم بسیار حساس هستند و در نتیجه ممکن است منشأ تغییرات مهم در جایگزینی H با D باشند [۳۵].

۹-۱ سیستم‌های حاوی پیوند هیدروژنی

دو سیستم حاوی پیوند هیدروژنی شامل $O-H\cdots O$ و $N-H\cdots O$ در این جا بررسی می‌شوند:

الف) سیستم‌های $O-H\cdots O$: پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در سیستم‌های $O-H\cdots O$ بیشتر از $N-H\cdots O$ و $H\cdots O$ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بتا دی کتون با داشتن پیوند هیدروژنی کوتاه غیرعادی، با فاصله $O\cdots O$ حدود $2/4 \text{ \AA}$ مورد توجه خاص هستند [۳۶ و ۳۷]. مطالعات تفرق اشعه ایکس و الکترون نشان می‌دهند که پیوند هیدروژنی در این ترکیبات از حالت خطی منحرف شده و اندکی خمیده می‌گردد. علاوه بر این، وجود گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت X و Y ، سبب کاهش قدرت پیوند و برعکس، گروه‌های دهنده سبب افزایش آن می‌شوند. در ضمن، قرار دادن گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت Z ، بر مقدار $\nu_{as}(OH)$ تأثیر چندانی ندارد. دوتره کردن این ترکیبات نیز سبب کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌شود [۳۸]. شکل (۳-۱) فرم‌های بتا دی کتون را نمایش می‌دهد.

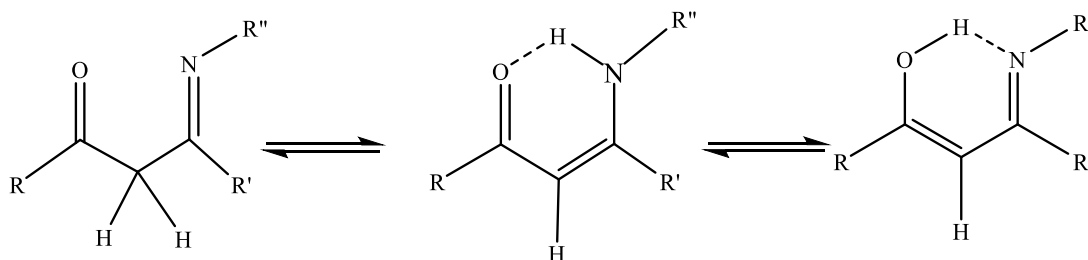


شکل (۳-۱): فرم‌های بتا دی کتون

در بتا کتو استرها و بتا کتو آمیدها، اگر شکل‌های رزونانس انول-کتو یکسان نباشد، پیوند هیدروژنی ضعیف و طویل و در غیر این صورت، پیوند هیدروژنی قوی و دارای ماهیت کووالانسی تشکیل می‌شود. هرچقدر آرایش دو طرف پیوند هیدروژنی متقارن‌تر باشد، پیوند هیدروژنی قوی‌تر خواهد بود [۳۹].

سیستم‌های $N-H\cdots O$: این سیستم‌ها از ترکیب بتا دی کتون‌ها و آمین‌های نوع اول به نسبت‌های ۱:۱ به‌دست آمده و دارای سه فرم تاتومری هستند. فرم کتو آمین به دلیل پایداری بیشتر مربوط به رزونانس، به دو فرم دیگر ارجح‌تر است. داده‌های NMR و مطالعات کریستالوگرافی نشان می‌دهند که پیوند

هیدروژنی $N-H \cdots O$ ، ضعیف‌تر از $O-H \cdots O$ بوده و موقعیت تعادل تاتومری با تغییر ماهیت حلال و تنوع گروه R تغییر نمی‌کند. تغییر در گروه‌های متصل به نیتروژن، تأثیری در تعادل تاتومری نداشته و فرم کتو آمین ارجح‌تر است [۴۰]. در شکل (۴-۱) فرم‌های بتا کتو آمین نمایش داده شده است:



شکل (۴-۱): فرم‌های بتا کتو آمین

۱-۱۰-۱ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی

روش‌های متعددی برای بررسی و مطالعه پیوندهای هیدروژنی وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به دودسته تجربی و محاسباتی تقسیم کرد.

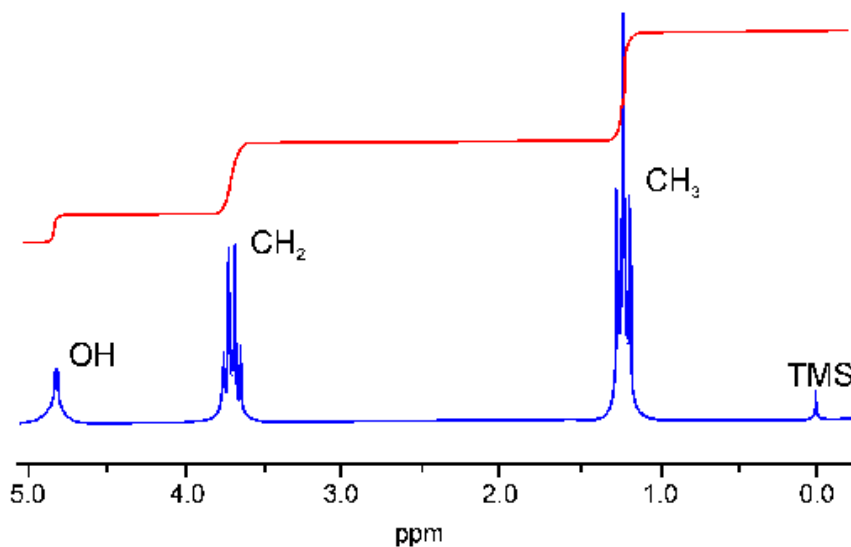
۱-۱۰-۱-۱ روش‌های تجربی

مهم‌ترین این روش‌ها عبارت‌اند از روش‌های ترمودینامیکی، طیف‌سنجی و پراش. که از میان آن‌ها به شرح روش‌های طیف‌سنجی می‌پردازیم:

۱-۱۰-۱-۱-۱ روش‌های طیف‌سنجی

شیوه‌های متعدد طیف‌سنجی برای مطالعه پیوند هیدروژنی وجود دارد که در جدول (۲-۱) فهرستی از این شیوه‌ها آورده شده است [۴۱]. در بخش بعدی، برخی از این روش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

هسته پروتون ابزار جالبی برای تشخیص پیوندهای هیدروژنی است [۴۳]. در سیستم‌های $X-H \cdots Y$ ، بین جابجایی‌های شیمیایی ناشی از پیوندهای هیدروژنی و فواصل $X \cdots Y$ که از پراش اشعه‌ی X کریستال‌ها به دست می‌آیند، رابطه‌ای وجود دارد، هرچه پروتون X-H درگیر در پیوند هیدروژنی به سمت میدان پایینتر جابجا می‌شود، فاصله‌ی $X \cdots Y$ کاهش بیشتری نشان می‌دهد و این امر نشان‌دهنده‌ی کاهش پوشش الکترونی پروتون در نتیجه‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی است [۴۴].



شکل (۱-۵): طیف 1H NMR اتانول C_2H_5OH (نمودار پایین (آبی‌رنگ)) در فاز مایع. منحنی بالایی (قرمز رنگ) که به شکل پلکانی است و در همان δ طیف پایینی ظاهر شده است، یک طیف انتگرالی است. δ ، جابجایی شیمیایی بر حسب "ppm" است. محور عرض توان جذب‌شده‌ی موج رادیویی است که شدت 1H NMR را تعیین می‌کند.

۱-۱۰-۱-۱-۲ طیف بینی زیر قرمز و رامان

از میان روش‌های مختلفی که برای مشاهده پیوندهای هیدروژنی استفاده می‌شوند، طیف بینی زیر قرمز به علت حساسیت بسیار بالا به وجود پیوندهای هیدروژنی، نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کند [۴۴]. مطالعات پیوند هیدروژنی در طیف بینی زیر قرمز، در محدوده‌ی فرکانس الکترومغناطیسی $1-10 \mu m$ (طول موج‌های $1-2/5 \mu m$) نزدیک، $4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ میانی، و $1000-400 \text{ cm}^{-1}$ دور است. در این روش، اطلاعات مربوط به پیوند هیدروژنی $XH \cdots Y$ ، شامل ν_{XH} ، δ_{XH} ، γ_{XH} و $\nu_{X \cdots Y}$ است.

۱-۱۰-۲ روش‌های محاسباتی مطالعه پیوند هیدروژنی

روش‌های تئوری گوناگونی برای مطالعه پیوند هیدروژنی با دقت‌های متفاوت و در سطوح مختلف در دسترس است. شینر^۱ در مقاله‌ای روش‌های گوناگون شیمی کوانتوم که برای بررسی پیوند هیدروژنی به کار می‌روند را با چهارچوبی منظم گردآوری کرد [۴۵]. در این مقاله ابتدا روش‌های اوربیتال مولکولی نیمه تجربی و سپس هارتری فاک و پست هارتری فاک برای مطالعه پیوند هیدروژنی مطالعه شد.

روش هارتری فاک تلقی مناسبی از ترم تعویض^۲ دارد. بنابراین سهم برهمکنش الکترواستاتیک در قدرت پیوند هیدروژنی را به صورت قابل قبولی پیش‌بینی می‌کند. به حساب آوردن همبستگی الکترون و بنابراین انرژی پراکندگی بین مولکولی^۳ برای پیش‌بینی قدرت پیوند هیدروژنی اهمیت زیادی دارد. نیاز به عملیات پیچیده‌تر روش‌های پست هارتری فاک برای سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی در پژوهش‌های اخیر بررسی شده است [۴۶-۴۸]. روش‌های MP2، CCSD^۴ و CCSD(T)^۵ به طور گسترده‌ای برای تحقیق درباره برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی استفاده می‌شوند. به کارگیری تکنیک‌های DFT موجود در بسته گوسین، امکان مطالعه‌ی چند تابع همبستگی و تعویض در پیش‌بینی پیوند هیدروژنی فراهم می‌آورد [۴۹ و ۵۰]. زائو و تراهلر^۶ کارایی روش‌های DFT در پیش‌بینی پیوند هیدروژنی را بررسی کردند [۵۱]. طیاری و همکارانش نیز کارایی روش DFT را برای سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی در حلقه‌های کی‌لیتی بررسی کردند و نشان دادند که سطح نظری B3LYP با سری پایه 6-311++G** نتایج خوبی را برای پیش‌بینی فرکانس‌های ارتعاشی OH نشان می‌دهد [۵۲].

به هر حال، برای مولکول‌هایی که در دنیای واقعی موجود هستند، مانند DNA، پروتئین‌ها و کمپلکس‌های DNA-پروتئین، اجرای چنین محاسبات سطح بالایی غیرممکن است. ضرورت وجود

¹ Scheiner

² Exchange term

³ Intermolecular dispersion energy

⁴ Coupled-cluster singles doubles

⁵ CCSD with non iterative triple correction

⁶ Zhao and Truhlar

روش‌های تئوری جایگزین برای اجرای محاسبات روی مولکول‌های بزرگ، پیش از این تشخیص داده شد و کاربرد تکنیک‌هایی بر پایه میدان نیرو، در آشکارسازی ساختار پیوند هیدروژنی در بیومولکول‌ها به خوبی شناخته شد [۵۱ و ۵۳]. روش‌های مکانیک مولکولی^۱ (MM) و دینامیک مولکولی (MD)، پیش از این برای مطالعه ساختار و دینامیک مولکول‌های زیستی استفاده شده‌اند. AMBER، OPLS و CVFF، برخی از میدان‌های نیرویی هستند که برای شبیه‌سازی مولکول‌های زیستی در محیط‌های شبه واقعی استفاده می‌شوند.

۱-۱۰-۲-۱ نظریه AIM برای توصیف پیوند هیدروژنی

تئوری اتم در مولکول بیدر^۲، وسیله مناسبی برای بررسی برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی در سیستم‌های مختلف بین مولکولی و درون مولکولی فراهم می‌کند [۵۴]. یکی از مزایای تئوری بیدر این است که می‌توان اطلاعاتی درباره تغییر توزیع الکترون در نتیجه‌ی تشکیل پیوند به دست آورد. نظریه AIM این امکان را به وجود می‌آورد تا مفهوم پیوند شیمیایی و قدرت پیوند برحسب تابع چگالی الکترون بیان شود [۵۴ و ۵۵]. این نظریه از خصوصیات توپولوژیکی چگالی الکترون استفاده می‌کند پس پیوند شیمیایی را از طریق مسیر پیوند و نقطه بحرانی پیوند (BCP) تعریف می‌کند. این نظریه، روشی خودسازگار برای تفکیک هر سیستمی به اجزای اتمی‌اش و استخراج اطلاعات شیمیایی آن، که پنهان در تابع موج است، از چگالی الکترون (ρ) و بردار گرادیان آن ($\nabla\rho$) ارائه می‌دهد.

یک دنباله از بردارهای گرادیان بی‌نهایت کوچک، می‌تواند یک مسیر گرادیان را در مولکول ترسیم کند. به‌طور معمول این مسیرها به‌سوی یک نقطه در فضا که جاذب^۳ نامیده می‌شود، جذب می‌شوند. تمام هسته‌ها، جاذب‌هایی در میدان بردار گرادیان چگالی هستند و مجموعه‌ای از مسیرهای گرادیان که هر هسته را جذب می‌کند، یک حوضچه اتمی^۴ نامیده می‌شود. نقطه‌ای از فضا که در آن

¹Molecular mechanics

² Richard Beder

³ attractor

⁴ atomic basin

گرادیان p ناپدید می‌شود (نقاط اکسترمم که در آن‌ها مشتق اول تابع صفر است)، نقطه‌ی بحرانی^۱ (CP) می‌گویند. برخی از مسیرهای گرادیان از بی‌نهایت شروع می‌شوند و برخی دیگر از نقطه بحرانی پیوند^۲ (BCP) که نقطه‌ای است بین دو هسته، آغاز می‌شوند. اگر تمام نیروهای روی تمام هسته‌ها محو شوند، خط برهم‌کنش اتمی به یک مسیر پیوند^۳ (BP) تبدیل می‌شود که یک خط متصل‌کننده دو هسته‌ی پیوند شده است و اجازه‌ی تعریف یک پیوند را می‌دهد. مجموعه‌ای از مسیرهای پیوند را یک گراف مولکولی^۴ می‌گویند که نمایشی از برهم‌کنش‌های پیوندی است. آنالیزهای توپولوژیکی^۵ و ارزیابی خواص، می‌تواند با استفاده از برنامه‌های AIM2000، AIMALL، MORPHY و انجام شود.

به‌خوبی اثبات شده که پارامترهای توپولوژیکی در تشخیص برهم‌کنش HB بسیار مفید هستند. گزارش‌های جالبی درباره وجود رابطه خطی بین چگالی الکترون و لاپلاسیان چگالی الکترون با قدرت پیوند هیدروژنی در کلاسترهای آب، کلاسترهای آب-فنول، جفت بازهای DNA و دیگر سیستم‌ها وجود دارد. هم‌چنین جمع‌پذیر بودن چگالی الکترون در HBCP با استفاده از سیستم‌های چند پیوند هیدروژنی اثبات شده است [۵۵].

۱-۲-۲ مطالعه پیوند هیدروژنی با استفاده از آنالیز NBO

روش NBO از ماتریس چگالی کاهش‌یافته‌ی مرتبه‌ی اول استفاده می‌کند تا به‌صورت بهینه، یک تابع موج داده‌شده را به شکل استقرار یافته، مطابق با عناصر تک مرکزی (جفت پیوندی) و دو مرکزی (پیوند) تصویر مرسوم لوئیس، تغییر دهد (برای مشاهده‌ی یک بررسی جامع از روش NBO، به مرجع [۵۶] مراجعه کنید). اگرچه این روش کمتر از سایر روش‌های تئوری برای بررسی پیوند هیدروژنی به کار می‌رود، مفید بودن آنالیز NBO برای تشخیص ماهیت غیر الکترواستاتیکی پیوند هیدروژنی توسط واین هولد^۶ در سال ۱۹۹۷ نمایش داده شده است [۵۷]. علاوه بر این، داده‌های NBO برای آشکار کردن

^۱Critical point

^۲ Bond critical point

^۳ Bond path

^۴ Molecular graph

^۵ Topology

^۶ Weinhold

ویژگی‌های جالب توجه انتقال پیوند هیدروژنی- کووالانسی که در آن انتقال پروتون کمپلکس‌های قوی HB رخ می‌دهد [۵۸]، به کار رفته است.

۱۱-۱ فتوکرومیسم^۱

فتوکرومیسم یک تغییر برگشت‌پذیر نوری در یک گونه‌ی شیمیایی بین دو فرم با دو طیف جذبی متفاوت است که به تغییر رنگ منجر می‌شود [۵۹]. یکی از زمینه‌های شکوفایی در فتوشیمی در دهه ۱۹۹۰، رفتار فتوکرومیسم مواد آلی و غیر آلی بود [۶۰]. در طی دهه ۱۹۵۰، هیرشبرگ^۲ اصطلاح «فتوکرومیسم» را توصیف کرد تا پدیده‌ی تغییر رنگ در برخورد با نور را پیشنهاد کند؛ کلمه‌ای که از دو واژه یونانی گرفته شده است: فوز (phos) یعنی نور و کروما (chroma) به معنای رنگ، با پسوند ایسم (-ism) که به معنای پدیده است [۶۱ و ۶۲]. سپس فتوکرومیسم توسط IUPAC به‌عنوان تغییر رنگ برگشت‌پذیر ناشی از نور تعریف شد. تغییر رنگ برگشت‌پذیر در معرض تابش الکترومغناطیسی به‌طور عمده در معرض اشعه ماوراءبنفش (UV) قرار دارد [۱، ۵۹ و ۶۶-۶۳]. ترکیبات فتوکرومیک، یک نوع از مواد رنگی هستند که به چند دسته طبقه‌بندی می‌شوند که مواد فتوکرومیک و ترموکرومیک بیشتر به دلیل دامنه گسترده‌ی آن‌ها کاربرد دارند. تفاوت‌های قابل توجهی بین فتوکرومیسم و ترموکرومیسم وجود دارد؛ در فتوکرومیسم، تغییر رنگ به‌طور معمول توسط تابش الکترومغناطیسی ایجاد می‌شود، در حالی که در ترموکرومیسم، گرما مسئول تغییر رنگ است [۶۷]. حضور نور به‌تنهایی برای ایجاد واکنش فتوشیمیایی در مواد فتوکرومیک کافی نیست: نور نیز باید در گستره‌ای از طول‌موج درست باشد تا توسط گونه‌های واکنش‌پذیر جذب شود؛ و یک تغییر برگشت‌پذیر از یک گونه شیمیایی بین دو حالت با طیف جذبی مشخص داشته باشیم و چنین تغییری باید حداقل در یک‌جهت توسط تابش الکترومغناطیسی القا شود [۵۹ و ۶۸-۷۰]. دو فرم از گونه‌های واکنش‌دهنده ممکن است از لحاظ

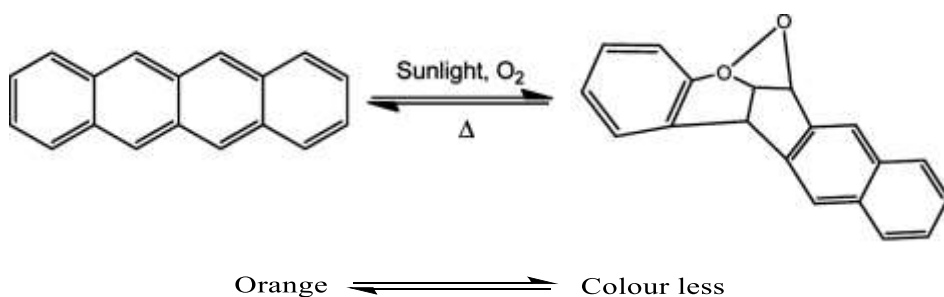
¹ Photochromism

² Hirschberg

خواصی مانند پتانسیل بازتولید [۶۱ و ۷۱]، شدت فلورسنت، ممان دوقطبی [۷۲ و ۷۳] و شکل مولکولی متفاوت باشند.

۱-۱۱-۱ تاریخچه فتوکرومیسم

وان گروسوز^۱ (۱۸۱۹) و دراپر^۲ (۱۸۴۱) اولین قانون فتوشیمی را فرموله کردند [۵۹]:
 "هنگامی که یک مولکول نور را جذب می‌کند، نور می‌تواند تغییرات فتوشیمیایی را در مولکول مربوطه ایجاد کند." این قانون، فعالیت‌های فتوشیمیایی را به این واقعیت مربوط می‌کند که هر ماده شیمیایی طول موج نوری خاصی را جذب می‌کند که منحصر به آن ماده است. یک ترکیب شیمیایی فتوکرومیک توسط فریتس^۳ در سال ۱۸۶۷ مشاهده شد؛ او متوجه شد که تغییر رنگ در یک محلول نارنجی رنگ از تتراسن در معرض نور روز رخ داده است و هنگامی که ترکیب در تاریکی گذاشته شد، رنگ اولیه بازگشت (شکل (۱-۶)) [۵۹].



شکل (۱-۶): واکنش فتوکرومیسم تتراسن

در سال ۱۸۷۶، مر^۴ تغییر رنگ برگشت‌پذیری از نمک پتاسیم دیانیتروتن را از زرد به قرمز در معرض نور UV (از منبع نور روز) مشاهده کرد که پس از قرار دادن در تاریکی از قرمز به زرد بازگشت. محققان بیشتر به جای مواد شیمیایی فتوکرومیک غیر آلی، مواد شیمیایی آلی را مطالعه می‌کنند، به

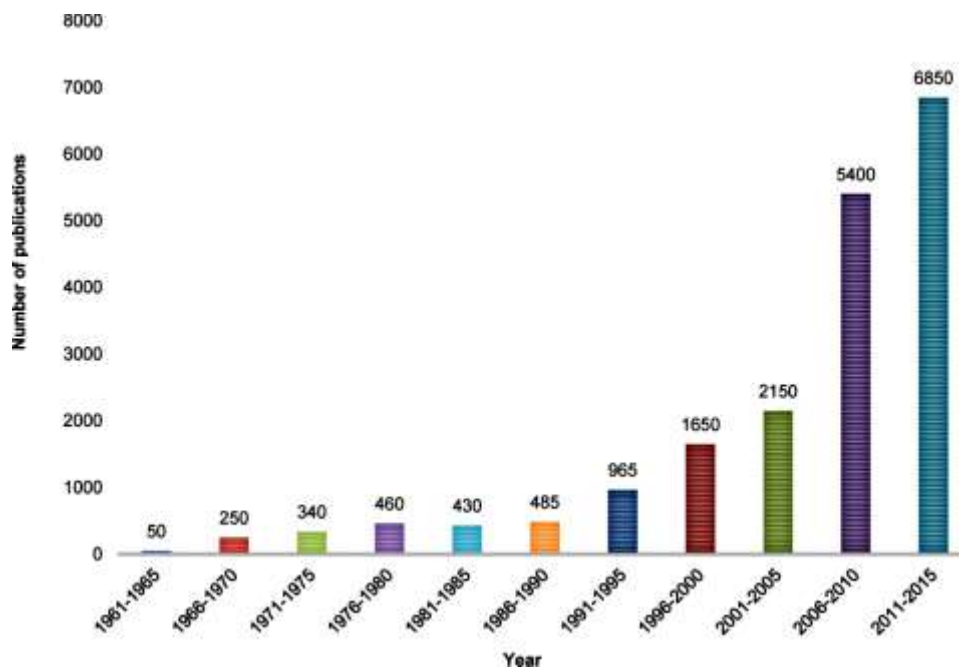
¹ Von Grothus

² Draper

³ Fritches

⁴ Meer

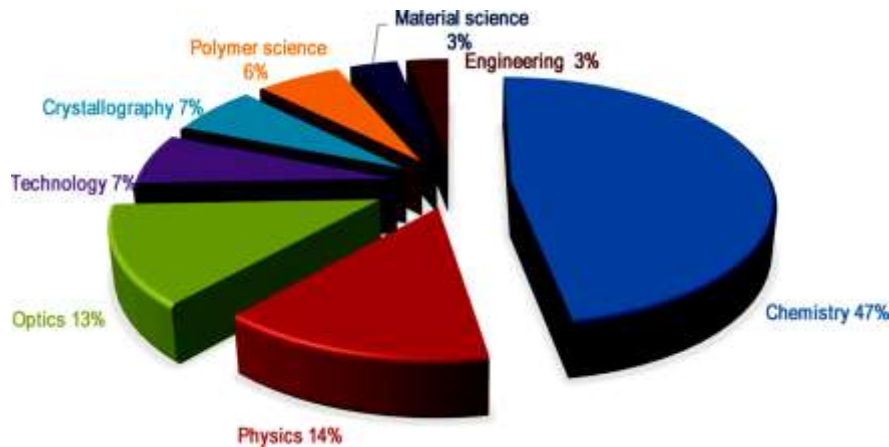
این دلیل که احتمال به دست آوردن پاسخ فتوکرومیک در طیف مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) در این ترکیبات بالاتر است. علیرغم کاربردهای تجاری قابل توجه در لنزهای چشم‌پزشکی [۷۴]، مواد فتوکرومیک می‌توانند در حوزه‌های تحقیقاتی روزافزون از جمله تراز کریستال مایع [۷۵]، ذخیره داده‌های نوری [۷۶-۷۹]، اپتیک‌های غیرخطی [۸۰ و ۸۱]، عکس‌برداری و دستگاه‌های مولکولی-فوتونی [۸۲-۸۶]، غشاهای پلیمری [۸۷] و پلیمرهای فتوکرومیک [۸۸ و ۸۹] مورد استفاده قرار گیرند. داده‌ها نشان می‌دهد که رشد قابل توجهی در تعداد مقالات سالانه از سال ۱۹۶۰ تا سال ۲۰۱۵ صورت گرفته که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است [۶۲].



شکل (۷-۱): تعداد انتشارات در مورد فتوکرومیسم از سال ۱۹۶۰ [۵۹].

قبل از دهه ۱۹۵۰، بسیاری از تحقیقات فتوکرومی بر اساس قرار گرفتن در معرض مواد خورشیدی بود؛ تغییرات رنگی که در طول روز مشاهده می‌شد، در شب تغییر کرده است. اما در نیمه دوم قرن، از منابع نور مصنوعی، به‌طور عمده از منطقه مادون قرمز (IR) تا UV بسیار دور، به‌منظور فراهم آوردن تابش استفاده شد [۶۲]. در دهه ۱۹۶۰، عینک آفتابی معرفی شد و این اتفاق، تحقیقات

بیشتری را به فتوکرومیسم تحمیل کرد. علاوه بر شیمی، فیزیک و اپتیک [۹۰ و ۹۱]، علوم پلاستیک، علوم مواد، مهندسی، فن‌آوری و کریستالوگرافی و رشته‌های دیگر نیز به پژوهش و تحقیق درباره‌ی فتوکرومیسم مشغول هستند. شکل (۸-۱) مطالعات فتوکرومیسم در رشته‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل (۸-۱): مطالعات فتوکرومیسم [۵۹].

همان‌طور که در معادله (۱-۱) نشان داده شده است شکل پایدار ترکیبات فتوکرومیک A با جذب تابش در ماکزیمم جذبی خود به شکل ترمودینامیکی B تبدیل می‌شود و سپس با جذب انرژی حرارتی یا جذب تابش در ماکزیمم جذبی خود، به حالت A تبدیل می‌شود (فرآیند تغییر رنگ برگشت‌پذیر). به‌منظور تشخیص یک فرایند شیمیایی فتوشیمیایی، عواملی از جمله طیف‌های انتقال برای تولید فرم رنگی، پاسخ به نور، سرعت بازیابی (خستگی)، مقاومت (توانایی مقاومت در برابر نوردهی) مطالعه می‌شوند [۶۲].



راوات^۱ و همکاران [۶۲] و هاجیودیس^۲ و همکاران [۷۳] گزارش دادند که سالیسیل آلدهید^۳ می‌تواند تحت تأثیر یک منبع نور قابل مشاهده تغییر رنگ دهد و در زمان حذف منبع نور به حالت اولیه خود برگردد که همان پدیده‌ی فتوکرومیسم است. آن‌ها دریافتند که این نوع تغییر رنگ نه تنها در محدوده‌ی مرئی، بلکه در مناطق UV و مادون قرمز (IR) طیف الکترومغناطیسی [۹۲ و ۹۳] رخ می‌دهد.

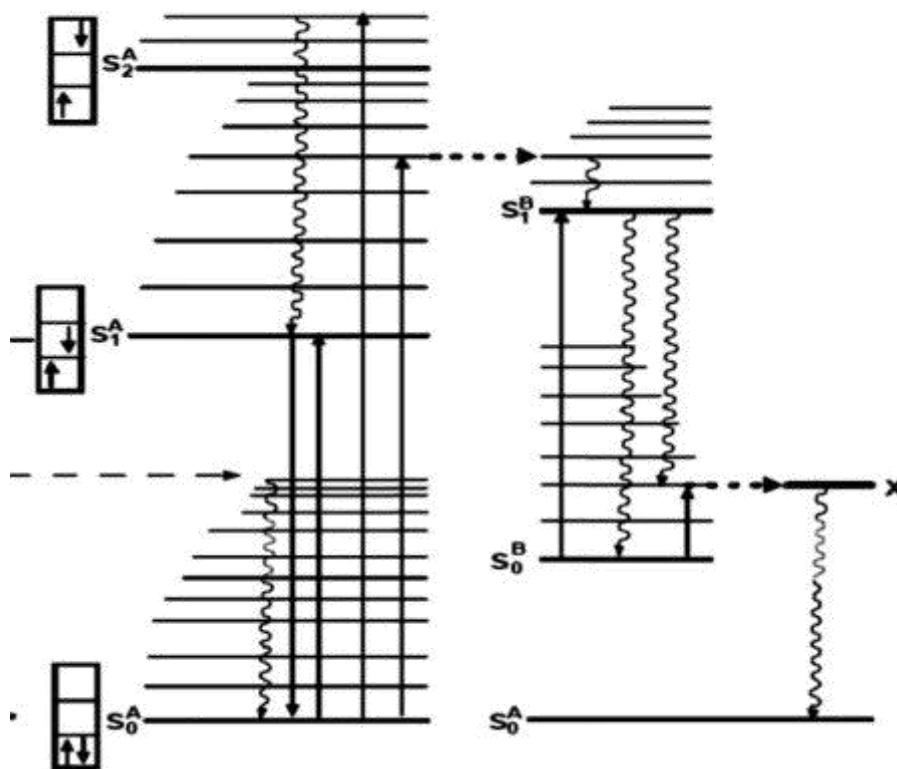
۱-۱۱-۲ مکانیسم فرایند فتوکرومیسم

تغییرات سازنده‌ی زیادی وجود دارد که می‌توانند در فرایند تحریک وجود داشته باشند و منجر به تغییرات در طیف جذب الکترونیکی و در نتیجه تغییر رنگ قابل مشاهده شوند [۵۹ و ۹۴]. شکل‌گیری یک باند جذبی جدید ناشی از انتقال از انواع مختلف سطوح ارتعاشی در تحریک یک مولکول بی‌رنگ S_1^A ، در شکل (۹-۱) نشان داده شده است.

¹ Ravat

² Hadjoudis

³ salicylaldehyde



شکل (۹-۱): نمایش الکترون‌ها، انتقال تابشی و غیر تابشی در فرایند فتوکرومیسم [۹۵]

پس از اینکه مولکول در حالت تحریک شده S_1^B قرار گرفت، مولکول رنگی به حالت S_0^B بازگشته و غیرفعال می‌شود و سپس یک فرآیند اگزرجونیک^۱ (یعنی واکنش خودبه‌خودی با آزاد کردن انرژی) را دنبال می‌کند که در آن بازسازی فرم بی‌رنگ از طریق انتقال بدون تابش به حالت اولیه در S_0^A اتفاق می‌افتد. (سیستم B از نظر ترمودینامیکی پایدار نیست و به همین علت به حالت اولیه خود یعنی به حالت A بازمی‌گردد). اغلب، واکنش برگشتی از B به A (به اصطلاح از S_0^B تا S_0^A) از طریق حالت انتقال X انجام می‌شود که انرژی آن بیشتر از حالت تکی^۲ فرم S_0^B رنگی است. این فرآیند به صورت گرمایی فعال می‌شود. واکنش B به A ممکن است در بردارنده‌ی نوری با طول موج بلند (اشعه ایکس)، و یا با طول موج در نزدیکی نوار جذبی جدید باشد.

^۱Exergonic

^۲Singlet state

شش دسته کلی برای طبقه‌بندی مکانیسم‌های مسئول اثرات فتوکرومیک وجود دارد [۹۶ و ۹۷] که به شرح زیر می‌باشند:

- ۱- فتوکرومیسم سه‌گانه - سه‌گانه^۱
- ۲- تجزیه‌ی هترولیتیکی^۲
- ۳- تجزیه‌ی همولیتیکی^۳
- ۴- ایزومری شدن سیس - ترانس^۴
- ۵- فتوکرومیسم بر پایه‌ی تاتومری شدن^۵
- ۶- فتودایمر شدن^۶

که از میان این واکنش‌ها، ایزومری شدن سیس - ترانس و فتوکرومیسم بر پایه‌ی تاتومری شدن را شرح خواهیم داد.

۱-۱۱-۲-۱ ایزومری شدن ترانس - سیس

اکثر عوامل فتوکرومیک قادر به ایجاد ایزومری شدن در اطراف پیوند دوگانه کربن - کربن هستند. با این حال، انرژی گرمایی می‌تواند تغییری را از حالت ترانس به حالت سیس ایجاد کند [۹۸]. حالت کلی فرآیند ایزومری شدن ترانس - سیسی در شکل (۱-۱۰) نشان داده شده است.

¹ triplet-triplet photochromism

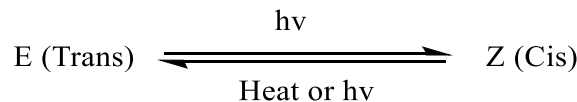
² heterolytic cleavage

³ homolytic cleavage

⁴ trans-cis isomerisation

⁵ photochromism based on tautomerism

⁶ photodimerisation



شکل (۱-۱): فرایند ایزومری شدن ترانس - سیس در فتوکرومیسم

فرایند ایزومری شدن ترانس - سیس دارای ویژگی‌های زیر است:

۱- در بیشتر موارد، ایزومر ترانس، از لحاظ ترمودینامیکی، با ضریب انقراض بیشتر و با

طول موج‌های طولانی‌تر نسبت به ایزومر سیس پایدارتر است.

۲- اکثر فرایندهای ایزومری شدن ترانس - سیس برگشت پذیر هستند. ایزومر سیس در صورت

عدم وجود نور، از طریق یک فرایند حرارتی به ایزومر ترانس تبدیل می‌شود که ممکن است

طول عمر آن بین چند میلی‌ثانیه تا چند ماه باشد که بستگی به نوع حلال‌ها، درجه حرارت

و pH ترکیبات فتوکرومیک دارد.

۳- عملکرد کوانتومی برای ایزومری شدن ترانس - سیس، به دما و حلال بستگی دارد؛ برای

مثال، عملکرد کوانتومی با افزایش دما افزایش می‌یابد [۹۹].

۱-۱۱-۲-۲ فرایند تاتومری شدن

در برخی از ترکیبات آلی، پدیده فتوکرومیسم از طریق تاتومری شدن ناشی از انتقال اتم

هیدروژن صورت می‌گیرد. فتوکرومیسم ناشی از تاتومری شدن، منجر به تغییرات فتوشیمیایی در تعادل

بین دو تاتومر با طیف جذبی مختلف می‌شود که باعث ایجاد یک تغییر رنگ برگشت پذیر می‌شود. قرار

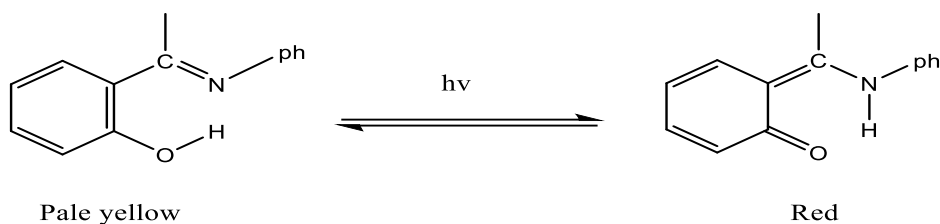
گرفتن در معرض نور می‌تواند غلظت نسبی ایزومرها را تغییر دهد که ممکن است به راحتی به تعادل

حرارتی برسند [۹۹]. نمونه‌هایی از ترکیبات دارای این مکانیسم عبارت‌اند از: مشتقات اورتوفنیل کتون،

ترکیبات آروماتیک نیترو و آنیل، سالیسیلیدن آنیلین‌ها و ... سالیسیلیدن آنیلین‌ها نمونه‌هایی از

ترکیباتی هستند که مکانیسم فتوکرومیسم در آن‌ها از طریق تاتومری شدن انجام می‌شود (شکل ۱-۱)

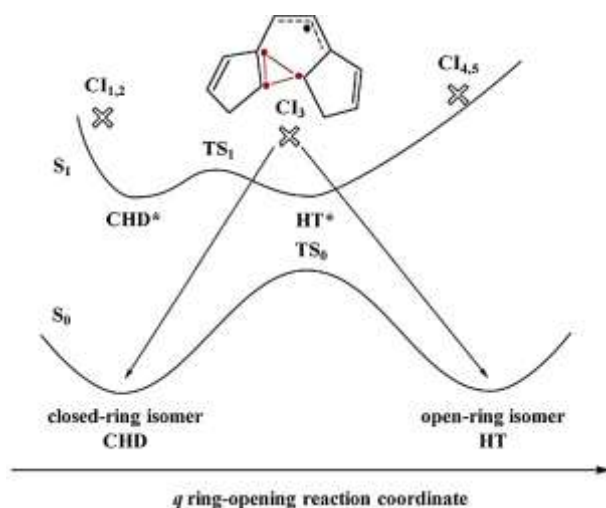
[[۹۸].



شکل (۱۱-۱): فتوکرومیسم ناشی از فرایند تاتومری شدن در ترکیبات سالیسیلیدن آنیلین

۳-۱۱-۱ منحنی‌های انرژی پتانسیل

فرایندهای واکنش‌های فتوشیمیایی با در نظر گرفتن مسیرهای واکنش از طریق تقاطع‌های مخروطی^۱ (CIS) توضیح داده می‌شوند [۱۰۰]. شکل (۱۲-۱) منحنی‌های انرژی پتانسیل S_0 و S_1 را برای ترکیب ۱ و ۲-بیس (سیکلوپنتا-۱ و ۳-دی-ان-۲-یل) اتن در طول مختصات واکنش q نشان می‌دهد.



شکل (۱۲-۱): منحنی‌های انرژی پتانسیل یک مولکول دی آریل اتن

در هر دو سطح S_0 و S_1 دو مینیمم وجود دارد که با CHD و CHD^* (ساختار سیکلوهگزا دی-ان از نوع دی آریل اتن) برای ایزومر با حلقه‌ی بسته و HT و HT^* (ساختار هگزا تری-ان از نوع دی آریل اتن) برای ایزومر با حلقه‌ی باز نشان داده شده‌اند. ساختارهای حالت گذار (TS_0 و TS_1) نیز بر

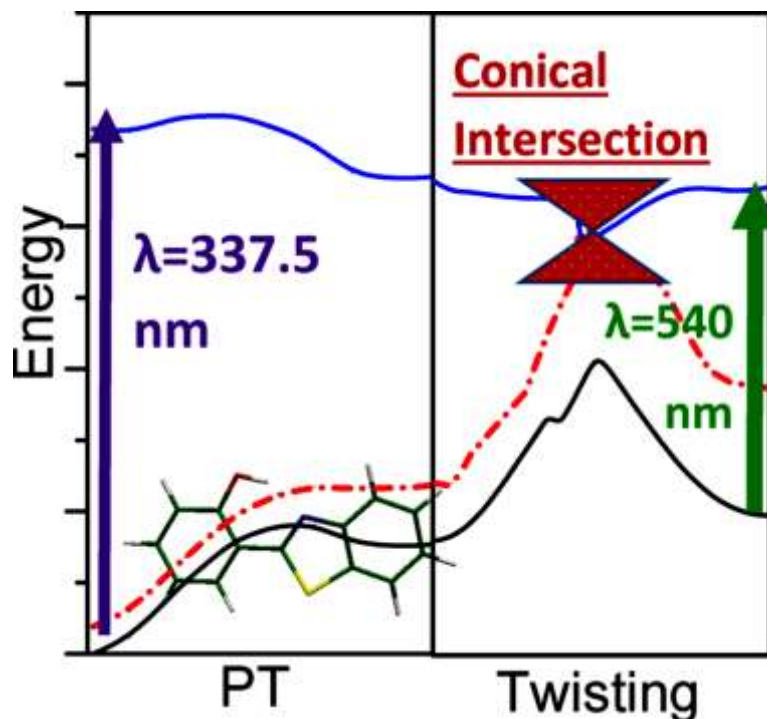
¹ conical intersections

روی هر منحنی مشخص شده‌اند. چندین تقاطع مخروطی مهم که با علامت ضربدر نشان داده شده‌اند، بر روی منحنی‌های انرژی پتانسیل قابل مشاهده هستند که از میان آن‌ها، CI_3 به علت اینکه تنها مسیری است که به هر دو فرم حلقه‌ی باز و حلقه‌ی بسته راه دارد، مهم‌ترین است. برای درک مکانیسم واکنش، مطالعه‌ی CASSCF^۱ منحنی‌های انرژی پتانسیل و محاسبه‌ی MMVB^۲ دینامیک مولکولی دی آرل اتن انجام شد. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی که از HT^* آغاز شده است، حدود ۵۰٪ از مسیرها در هندسه در نزدیکی CI_3 ، قبل از تکامل به اشکال حلقه باز و یا حلقه بسته در حالت پایه، تجزیه می‌شوند. به همین ترتیب، مسیرهایی که از TS_1 نیز آغاز شد، در منطقه CI_3 تجزیه شدند. بنابراین، CI_3 به صورت دینامیکی از هر دو طرف قابل دسترسی است. مطالعه دینامیکی این فرضیه را تأیید می‌کند که تقاطع مخروطی CI_3 در هر دو فرایند باز و بسته شدن حلقه درگیر است [۵۹].

شکل (۱-۱۳)، مسیرهای با مینیمم انرژی پتانسیل در ترکیب ۲- (۲- هیدروکسی فنیل) بنزونیول (HBT) در حالت پایه S_0 (منحنی سیاه رنگ)، اولین حالت برانگیخته تکی S_1 (منحنی آبی رنگ) تعیین شده در سطح $CC2/cc-pVDZ$ برای حالت برانگیخته و $MP2/cc-pVDZ$ برای حالت پایه در طول فرایند (PT) انتقال هیدروژن و (Twisting) مختصات پیچشی را نشان می‌دهد [۱۰۱].

¹ Complete active space self-consistent field

² molecular mechanics-valence bond



شکل (۱-۱۳): مسیره‌های با مینیمم انرژی پتانسیل در ترکیب ۲- (۲- هیدروکسی فنیل) بنزوتیول (HBT)

در این شکل محور عمودی، انرژی بر حسب الکترون ولت و محور افقی، مختصات بر حسب طول پیوند و زاویه دای هدرال است. در منطقه‌ی تقاطع مخروطی^۱ سطوح حالت پایه و برانگیخته به یکدیگر نزدیک می‌شوند و ممکن است یک تبدیل داخلی درون مولکول انجام شود.

۱-۱۱-۴ فتوکرومیسم در نانو ذرات^۲

مولکول‌های فتوکرومیک توجهات زیادی را در رشته‌هایی مانند شیمی^۳، فیزیک^۴، زیست‌شناسی^۵ و فناوری نانو^۶ به خود جلب کرده‌اند. از آنجایی که مولکول‌های فتوکرومیک نه تنها می‌توانند به‌عنوان موتورها، بلکه همچنین به‌عنوان کوچک‌ترین حافظه‌های نوری^۷ و دستگاه‌ها در ذخیره‌سازی داده‌ها و فن‌آوری اطلاعات و همچنین در تصویربرداری فوق‌العاده و نانوسکوپی مورد استفاده

¹ Conical intersection

² nanoparticles

³ Chemistry

⁴ physics

⁵ biology

⁶ nanotechnology

⁷ smallest optical memory

قرار گیرند، نانوسیستم‌های دارای خاصیت فتوکرومیسم تا حد زیادی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته-
اند. برای نانو سیستم‌های مختلف، برخی از اصول، از جمله اصول طراحی، ساخت و همچنین خواص
کاربردی آن‌ها مورد بحث قرار گرفته است. نانو ذرات (NPs) معمولاً به‌عنوان ذرات کلوئیدی^۱ با اندازه‌های
۱ تا ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شوند. ابعاد کاهش‌یافته و انواع مختلف مواد تشکیل‌دهنده، مانند فلزات و
نیمه‌هادی‌ها، نانو ذرات را غنی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی می‌کند و بنابراین برای کاربردهای
متعدد در زمینه‌های گوناگون از جمله اپتیک^۲، الکترونیک^۳ و کاتالیزور^۴، تحویل دارو^۵ و سنسورهای
بیولوژیکی^۶ به کار می‌روند. ادغام واحدهای فتوکرومیسمی در ساختار نانو ذرات، مزیت بزرگی را برای
فعال کردن توابع خاص با خصوصیات انتخابی بالا ارائه می‌دهد. برای مطالعه‌ی بیشتر درباره‌ی
فتوکرومیسم نانو ذرات مختلف کاربردی از جمله نانو ذرات فلزات نجیب^۷، نانو ذرات سیلیکای مزوفورس^۸،
نانو ذرات فلورسنت^۹ و نانو ذرات مغناطیسی^{۱۰} به مقاله‌ی "فتوکرومیسم در نانو سیستم‌ها" مراجعه شود
[۱۰۲].

۱-۱۱-۵ سیستم‌های فتوکرومیک

در سال‌های اخیر در توسعه سیستم‌های فتوکرومیک، دو رویکرد دنبال شده است؛ اول، سیستم
فتوکرومیک یک فوتونی است که ترکیبات فتوکرومیک از آن ایجاد می‌کند؛ دوم، سیستم فتوکرومیک
دو فوتونی است که شدت تابش و طول موج آن کنترل می‌شود؛ این دو سیستم به‌طور عمده در اینجا
معرفی می‌شوند تا برخی اصول کلی توضیح داده شود [۹۵، ۱۰۳ و ۱۰۴].

¹ colloidal particles

² optics

³ electronics

⁴ catalysis

⁵ drug delivery

⁶ biological sensors

⁷ noble metal nanoparticles

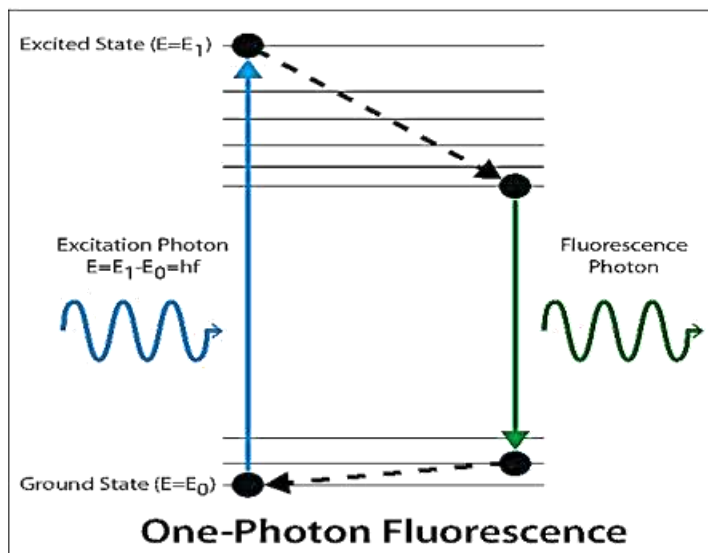
⁸ mesoporous

⁹ fluorescent nanoparticles

¹⁰ magnetic nanoparticles

۱-۱۱-۵-۱ سیستم‌های تک- فوتونی

در مدل تک فوتونی، فرم ترمودینامیکی حالت متا (B) از یک حالت برانگیخته‌ی تک یا سه‌گانه تشکیل شده است؛ گاهی اوقات دو فرم برای ایجاد فرم B با یکدیگر درگیر هستند.



شکل (۱۴-۱): مکانیسم واکنش فتوکرومیسم تک فوتونی [۹۵]

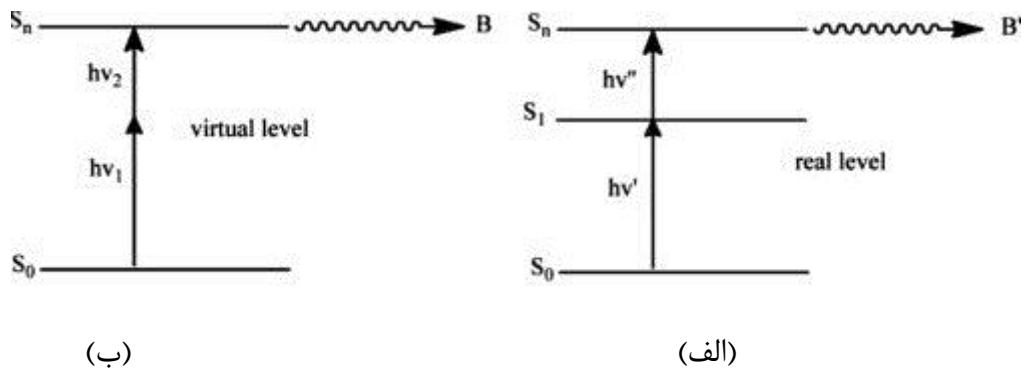
۱-۱۱-۵-۲ سیستم‌های دو- فوتونی

به جز واکنش‌های توصیف‌شده برای مدل تک فوتونی، فرم B ممکن است از حالت‌های برانگیخته‌ی با انرژی زیاد تشکیل شده باشد، بنابراین جذب توسط دو فوتون انجام می‌شود. احتمال تولید ماده نهایی به شدت تابش دو فوتون $E_p(1)$ و $E_p(2)$ در حالت برانگیخته بستگی دارد. به‌طور کلی، دو فرآیند جذب ممکن است اتفاق بیفتند:

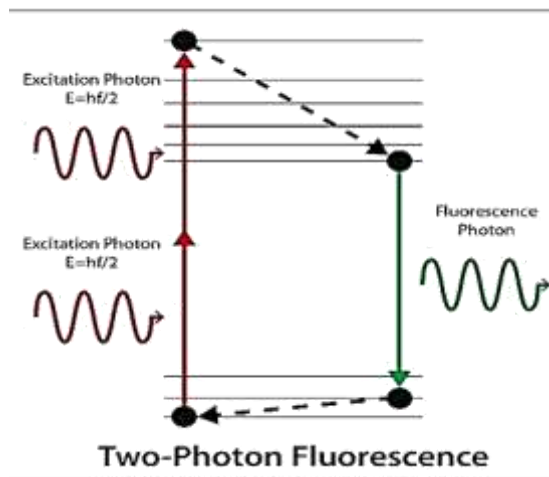
۱- جذب هم‌زمان دو فوتون از طریق یک سطح مجازی (شکل ۱۵-۱ (a))

۲- جذب دو فوتونی گام‌به‌گام (یا متوالی) که در آن جذب فوتون دوم از طریق یک سطح واقعی

اتفاق می‌افتد. (شکل ۱۵-۱ (ب)).



شکل (۱-۱۵): سطوح انرژی در سیستم سه سطحی. (الف) همزمان جذب دو فوتون منجر به تولید محصول B و (ب) جذب دو فوتونی گام به گام و در نهایت محصول B [۹۵]



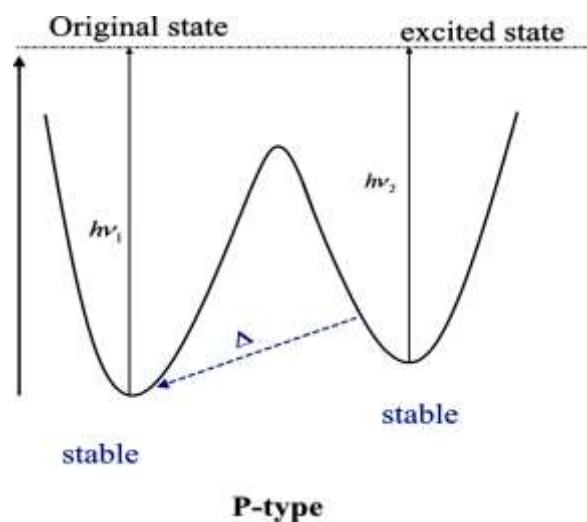
شکل (۱-۱۶): مکانیسم واکنش فتوکرومیسم دو فوتونی [۹۵]

کاربردهای عملی زیادی برای این سیستم‌ها وجود دارد؛ به‌عنوان مثال فرایند همزمان (الف) با موفقیت برای مولکول‌های فتوکرومیک برانگیخته در موقعیت‌های خاص برای سیستم‌های حافظه سه‌بعدی (فرایند نوشتن) مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین فرایند جذب دو فوتون برای تحریک مولکول‌های نوشته‌شده که فلورسانس را منتشر می‌کنند (فرایند خواندن) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۵، ۱۰۳ و ۱۰۴].

۱۱-۶ طبقه‌بندی مواد فتوکرومیک

مواد فتوکرومیک را می‌توان بر اساس نوع واکنش برگشتی که اتفاق می‌افتد طبقه‌بندی کرد: اگر واکنش برگشتی با انتشار نور اتفاق بیفتد، فتوکرومیک P-type نامیده می‌شود (به شکل (۱-۱۶) نگاه کنید)،

درحالی که اگر واکنش برگشت با محرک حرارتی انجام شود، این نوع فتوکرومیک، T-type نامیده می شود (به شکل (۱۷-۱) نگاه کنید). مواد P-type فتوکرومیک دارای دو فرم گرمایی پایدار هستند و تبدیل بین دو فرم در آن‌ها برگشت پذیر است، به طوری که آن‌ها پایداری حرارتی خوب و مقاومت در برابر تجزیه شدن را نشان می دهند که عامل مهم در سوئیچ‌های مولکولی است [۱۰۵]. بسیاری از واکنش‌های فتوکرومیک نوع P، تنها بر اساس ایزومری شدن ترانس - سیس نمی باشند، اما در مواردی که بر اساس این فرایند است، واکنش بسته شدن حلقه از ایزومر باز (بی رنگ) به ایزومر حلقه بسته (رنگی)، با القای تابش نور UV انجام می شود، درحالی که فرآیند معکوس (واکنش باز شدن حلقه)، توسط تحریک با نور مرئی انجام می شود [۸۱ و ۱۰۶-۱۰۸]. تغییر طیفی قابل توجهی در جذب اتفاق می افتد که برای فرم باز دارای طول موج کوتاه تر و برای شکل بسته دارای طول موج‌های طولانی تر طول هست، از این رو تغییر ساختاری در اثر بسته شدن حلقه، می تواند بر خواصی مانند فلورسانس^۱، ضریب شکست^۲ و هدایت الکتریکی^۳ تأثیر بگذارد [۱۰۹].



شکل (۱۶-۱): برهم کنش فتوکرومیکی ترکیبات نوع P

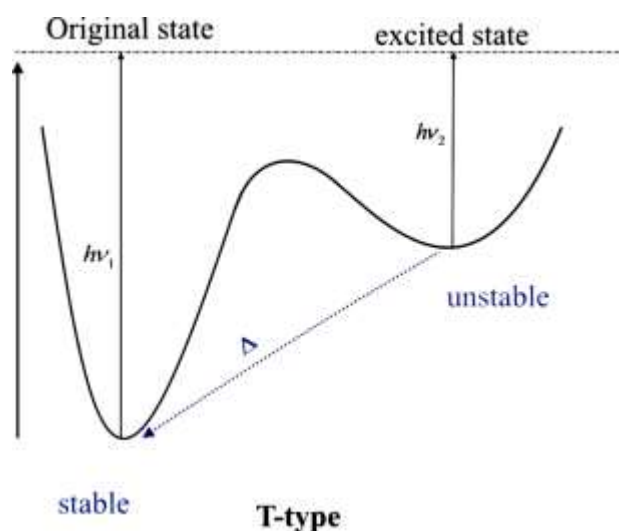
در مواد فتوکرومیک نوع T، واکنش فتوکرومیک، ناشی از تشکیل ایزومرهای نوری است که به

¹ Fluorescence

² Refractive index

³ Electrical conductivity

وسیله‌ی تابش حرارتی یا تابش نوری با نور مرئی به وجود می‌آید [۱۱۰ و ۱۱۱]. مواد فتوکرومیک نوع T می‌توانند ایزومری شدن برگشت‌پذیر بین فرم‌های ترانس و سیس با پایداری‌های مختلف را نشان دهند. در این فرآیند، برهم‌کنش نوری باعث بازسازی الکترون‌ها بین سطوح انرژی و تغییر ترتیب هندسی مولکول، بدون شکستن پیوند می‌شود. برگشت حرارتی تبدیل سیس به ترانس، به‌صورت خود به خودی در تاریکی صورت می‌گیرد (شکل (۱-۱۷)). واکنش ایزومری شدن ترانس به سیس، می‌تواند در عرض چند فمتوثانیه^۱ انجام شود و به نوع تابش و ساختار شیمیایی ترکیب فتوکرومیک بستگی دارد، درحالی‌که سرعت تبدیل سیس به ترانس (واکنش برگشتی) به‌شدت به ساختار شیمیایی ترکیبات فتوکرومیک وابسته است [۱۱۲].



شکل (۱-۱۷): برهم‌کنش فتوکرومیکی ترکیبات نوع T

۱۲-۱ پیشینه‌ی پژوهش

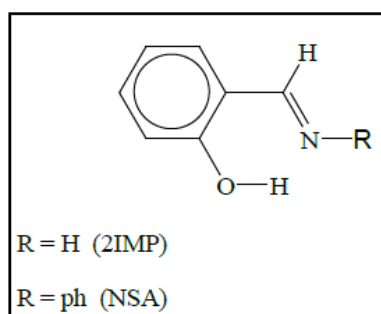
فنول‌ها با استخلاف $RN=C-$ در موقعیت اورتو، مانند ۲-ایمینو متیل فنول^۲ ($R=H$)، ۲-ایمینو متیل فنول^۳ ($R=Ph$)، N -سالیسیلیدن آنیلین، (NSA)، مدل کلی برای بررسی و ۲-E-فنیل ایمینو متیل فنول^۳، در شکل (۱-۱۸) ساختار دو نمونه از این ترکیبات را مشاهده

^۱ Femto seconds

^۲ Imino Methyl-Phenol

^۳ 2-[(E)-(Phenyl Imino)Methyl]Phenol

می کنید.



شکل (۱-۱۸): ساختار ترکیبات N-سالیسیلیدن آنیلین و ۲-ایمینومتیل فنول

پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیبات، بین گروه‌های هیدروکسیل و نیتروژن ایمین تشکیل شده و یک حلقه‌ی کی‌لیتی^۱ شش اتمی تشکیل می‌دهد. این ترکیبات به علت داشتن پیوند هیدروژنی درون مولکولی، که با سیستم مزدوج الکترون π همراه است، جزء دسته‌ای از ترکیبات دارای پیوند قوی، به نام پیوند هیدروژنی درون مولکولی تقویت شده با رزونانس، (RAHB)^۲، طبقه‌بندی می‌شوند که از اهمیت خاصی برخوردارند.

۱-۱۲-۱ کاربرد NSA

ترکیب N-سالیسیلیدن آنیلین، ترکیبی پایدار و دارای خواص ویژه‌ی ناشی از انتقال پروتون در قسمتی از مولکول که دارای پیوند هیدروژنی است، می‌باشد [۱۱۳]. این ترکیب، در سنتز مواد آلی از جمله در سنتز مواد دارویی نظیر داروهای بی‌هوشی و تب‌بر کارایی دارد [۱۱۴]. تا تومری شدن پروتون در این ترکیب، نقش مهمی در بسیاری از رشته‌های شیمی و بیوشیمی ایفا می‌کند [۱۱۵ و ۱۱۶]. این ترکیب در حوزه‌های بسیار متفاوتی مانند زیست‌شناسی، کاربرد نانوتکنولوژی و شیمی فیزیک مورد توجه

1 Chelate

2 Resonance Assisted Hydrogen Bond

واقع شده است که دلیل آن، تاتومری شدن پروتون در این ترکیب است [۱۱۷ و ۱۱۸].

ترکیب N-سالیسیلیدین آنیلین و مشتقات آن، به صورت گسترده‌ای به عنوان عامل کمپلکس-

دهنده با برخی از فلزات واسطه نظیر مس، پالادیوم، نیکل، آهن، وانادیوم، کبالت و پلاتین نیز مورد

استفاده قرار گرفتند [119].

۱-۱۲-۲ کارهای گذشته

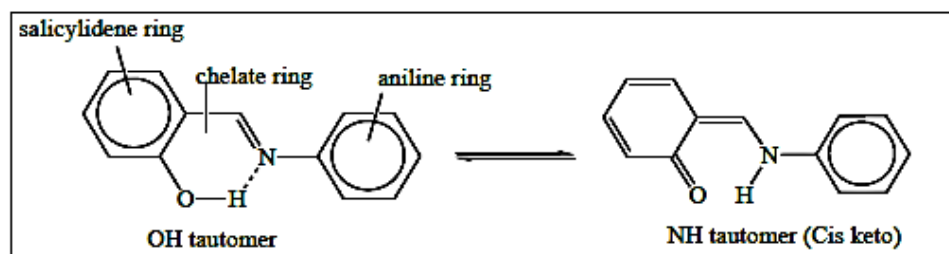
تاتومری شدن پروتون در ترکیبات NSA، شکل (۱-۱۹)، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا

ارتباط نزدیکی با فتوکرومیسم^۱ و ترموکرومیسم^۲ دارد. این دو فرایند به طور گسترده روی ترکیب NSA

بررسی شده‌اند [۴۶ و ۱۲۳-۱۲۰]. در ترموکرومیسم، با کاهش دما، تاتومری شدن در اثر انتقال پروتون

اتفاق می‌افتد و هیدروژن و اکسیژن در ترکیب NSA نسبت به هم به صورت فرم NH، سیس-کتو قرار

می‌گیرند [۱۱۵].



شکل (۱-۱۹): تاتومری شدن پروتون در ترکیب NSA

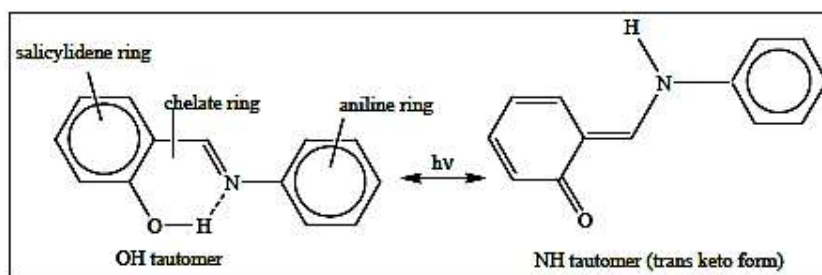
در فتوکرومیسم، با برخورد فوتون، $h\nu$ ، علاوه بر تاتومری شدن پروتون، ترکیب NSA حول

زاویه‌ی OC-C-C-N می‌چرخد و به فرم ترانس کتو تبدیل می‌شود، شکل (۱-۲۰). یعنی هیدروژن و

اکسیژن نسبت به هم به صورت ترانس قرار می‌گیرند [۱۲۴].

¹ Photo-Chromism

² Thermo-Chromism



شکل (۱-۲۰): تبدیل NSA به فرم ترانس کتو در فرایند فتوکرومیسم

از جمله بررسی‌های دیگری که بر روی NSA انجام شد، رویکرد نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول (QTAIM) است که از نتایج به دست آمده استنباط می‌شود که شکل‌گیری حلقه‌ی کی‌لیتی، علاوه بر کاهش جمعیت الکترونی بر روی اتم نیتروژن، خصلت آروماتیکی حلقه‌ی سالیسیلیدین را نیز کاهش می‌دهد [۵۱].

تأثیر گروه‌های پذیرنده و دهنده‌ی الکترون در انرژی‌های انتقال الکترونی منطقه‌ی طیف جذبی اصلی NSA نیز بررسی شده است [۱۲۵]. همچنین مطالعه‌ی دینامیک کوانتومی و ساختار مولکولی و خواص فتوکرومیسم مشتقات کلر سالیسیلیدین‌آنیلین نیز به صورت تئوری بررسی شد [۱۲۶]. اگرچه تحقیقات زیادی بر روی خواص و ساختار سالیسیلیدین‌آنیلین و مشتقات آن انجام شده است، اما مطالعه‌ی کامل و مفصلی بر روی مشتقات کلردار این ترکیب صورت نگرفته که هدف ما در این تحقیق، بررسی پیوند هیدروژنی و ساختار مولکولی همه‌ی مشتقات کلردار ترکیب NSA و همچنین بررسی خاصیت فتوکرومیسم NSA و مشتقات کلردار آن و مقایسه آن‌ها با یکدیگر است.

فصل دوم: شیمی محاسباتی

۱-۲ مقدمه

شیمی محاسباتی، خواص سیستم‌های اتمی و مولکولی را پیش‌بینی می‌کند. این علم بر پایه اصول بنیادی شیمی کوانتومی قرار دارد و تعداد زیادی از تبدیلات ریاضی و روش‌های تقریبی را برای حل معادلات بنیادی به کار می‌گیرد.

۲-۲ معادله شرودینگر

مکانیک کوانتوم توضیح می‌دهد که چگونه موجودیتی مانند الکترون، هم دارای خواص موجی و هم دارای خواص ذره‌ای است. معادله‌ی شرودینگر تابع موج یک ذره را توصیف می‌کند (معادله ۱-۲).

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(r,t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad (۲)$$

(۱)

در این معادله، Ψ تابع موج، m جرم ذره، \hbar ثابت پلانک و V میدان پتانسیلی است که در آن ذره حرکت می‌کند. حاصل ضرب Ψ با مزدوج مختلطش ($\Psi\Psi^*$ اغلب به صورت $|\Psi|^2$ نوشته می‌شود) به‌عنوان توزیع احتمال یک ذره تفسیر می‌شود. معادله شرودینگر برای یک مجموعه از ذرات نظیر یک مولکول، مشابه معادله‌ی بالا است. در این مورد Ψ تابعی از مختصات تمام ذرات سیستم در زمان t است. انرژی و بسیاری از خواص دیگر ذره را می‌توان از حل معادله‌ی شرودینگر برای Ψ و با در نظر گرفتن شرایط مرزی^۱ مناسب به دست آورد. بسیاری از توابع موج مختلف سیستم، مطابق با حالات ایستای^۲ مختلف سیستم، جواب این معادله هستند. در صورتی که V تابعی از زمان نباشد، معادله‌ی شرودینگر می‌تواند به‌وسیله‌ی روشی ریاضی با عنوان جداسازی متغیرها، ساده شود. اگر ما تابع موج را به‌صورت حاصل ضرب یک تابع فضایی و یک تابع زمان بنویسیم:

^۱ Boundary conditions

^۲ Stationary states

$$\Psi(r,t) = \Psi(r) \tau(t) \quad (2-)$$

(۲)

و سپس این معادله جدید را در معادله (۱) جایگزین کنیم، به دو معادله می‌رسیم که یکی از آن‌ها وابسته به موقعیت ذره و مستقل از زمان است و دیگری تنها تابعی از زمان است. برای مسائل موردنظر ما، این جداسازی مهم است. بنابراین ما کاملاً روی معادله‌ی معروف مستقل از زمان شرودینگر تمرکز می‌کنیم.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3-2)$$

که در آن E انرژی ذره و H اپراتور هامیلتونی است که برابر است با:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (4-2)$$

پاسخ‌های مختلف معادله‌ی بالا، مطابق با حالات ایستای مختلف ذره (مولکول) هستند. یکی از این حالات که کمترین انرژی را داراست، حالت پایه^۱ نامیده می‌شود. معادله (۴-۲) توصیفی غیر نسبیتی^۲ از سیستم است. هنگامی که سرعت ذره به سرعت نور نزدیک شود، این معادله اعتبار خود را از دست خواهد داد و به همین دلیل است که این معادله توصیف دقیقی از الکترون‌های هسته‌ای در اتم‌های سنگین فراهم نمی‌کند [۱۲۷ و ۱۲۸].

۳-۲ تقریب بورن - اپنهایمر^۳

تقریب بورن - اپنهایمر اولین تقریب از چندین تقریبی است که برای ساده‌سازی معادله‌ی شرودینگر به کار می‌رود. این تقریب، مسئله مولکولی را با جداکردن حرکت الکترون و هسته ساده

1 Grand state
2 Non-relativistic
3 The Born-Oppenheimer approximation

می‌کند. به علت این که جرم هسته اتم به‌طور معمول هزاران بار از جرم الکترون سنگین‌تر است، قابل قبول است که در یک مولکول، هسته‌ها نسبت به الکترون‌ها بسیار آهسته حرکت می‌کنند. بنابراین عکس‌العمل الکترون‌ها بسیار سریع‌تر از تغییر موقعیت هسته‌ها است. در نتیجه، توزیع الکترون‌ها در یک مولکول وابسته به موقعیت هسته‌ها و مستقل از سرعت آن‌ها است. به بیان دیگر، هسته‌ها در مقابل الکترون‌ها ثابت به نظر می‌رسند. بنابراین می‌توان فرض کرد که حرکت الکترون‌ها در میدان هسته ثابت صورت می‌گیرد. معادله‌ی کامل هامیلتونین برای یک سیستم مولکولی را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$H = T^{\text{elec}}(\mathbf{r}) + T^{\text{nucl}}(\mathbf{R}) + V^{\text{nucl-elec}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V^{\text{elec}}(\mathbf{r}) + V^{\text{nucI}}(\mathbf{R}) \quad (5-2)$$

که در این معادله، H ، هامیلتونی کل مولکول، T انرژی جنبشی و V انرژی پتانسیل است. تقریب بورن - اپنهايمر اجازه می‌دهد که دو بخش مسئله به‌صورت جداگانه حل شوند. بنابراین ما می‌توانیم یک هامیلتونین مولکولی بسازیم که عبارت انرژی جنبشی هسته را نادیده بگیرد.

$$H^{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrons}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_I^{\text{nuclei}} \left(\frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) \sum_i^{\text{electrons}} \sum_{i < j} \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_I^{\text{nuclei}} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right)^{-2} \quad (6)$$

H^{elec} بیانگر هامیلتونی الکترونی است که حرکت هسته‌ها در آن نادیده گرفته شده است. این هامیلتونین سپس در معادله شرودینگر، توصیف‌کننده حرکت الکترون‌ها در میدان هسته ثابت استفاده می‌شود.

$$H^{\text{elec}} \Psi^{\text{elec}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{\text{eff}} \Psi^{\text{elec}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (7-2)$$

حل کردن این معادله برای توابع موج الکترونی، تابع پتانسیل مؤثر هسته‌ای E^{eff} را تولید می‌کند. این تابع وابسته به مختصات هسته‌ها است و سطح انرژی پتانسیل^۱ را برای سیستم تعریف می‌کند. در نتیجه، E^{eff} هم‌چنین به‌عنوان تابع مؤثر برای هامیلتونین هسته به کار می‌رود.

$$H^{\text{nucl}} = T^{\text{nucl}}(R) + E^{\text{eff}} \quad (A-2)$$

(R)

این هامیلتونین سپس در معادله‌ی شرودینگر، برای حل معادله‌ی حرکت هسته‌ها به کار می‌رود. حالات ارتعاشی، چرخشی و انتقالی هسته‌ها توسط این معادله به دست می‌آید. حل معادله‌ی شرودینگر هسته‌ای (حداقل به‌صورت تجربی) برای پیش‌بینی طیف ارتعاشی مولکول‌ها لازم است. از این نقطه به بعد، ما فقط روی مسائل الکترونی تمرکز می‌کنیم و بالانویس تمام اپراتورها برای سادگی حذف می‌شود [۱۲۹].

۲-۴ طبقه‌بندی روش‌های محاسباتی

روش‌های محاسباتی را می‌توان به دو دسته محاسبات مکانیک مولکولی و محاسبات مکانیک کوانتومی تقسیم کرد. تفاوت کلی این دو در استفاده از تابع موج و هامیلتونین الکترونی در کوانتوم است که در روش‌های مکانیک مولکولی جایی ندارد. روش‌های مکانیک کوانتومی که در آن‌ها از تابع موج و هامیلتونی استفاده می‌شود، خود به چند دسته تقسیم می‌شوند: روش‌های آغازین، روش‌های نیمه‌تجربی و روش‌های نسبتاً جدیدتر نظریه‌ی تابع چگالی که گاهی در گروه روش‌های نیمه‌تجربی دسته‌بندی می‌شوند. چون در روش مکانیک کوانتومی حل دقیق معادله‌ی شرودینگر^۲ و توابع موج برای مولکول‌ها و حتی برای اتم‌ها به‌جز هیدروژن، میسر نیست، ناچار به استفاده از تقریب‌هایی برای حل مسئله هستیم.

¹ Effective nuclear potential function

² Schrödinger equation

۲-۴-۱ روش‌های مکانیک مولکولی

در این روش‌ها، مولکول‌ها به وسیله‌ی مدل "گلوله و فنر"^۱ با اتم‌هایی که اندازه و نرمی^۲ متفاوت و پیوندهایی که طول و سختی^۳ مختلف دارند توصیف می‌شوند [۱۳۲-۱۳۰]. روش‌های مکانیک مولکولی به‌عنوان "روش‌های میدان نیرو"^۴ نیز منتسب می‌شوند. در این روش‌ها از تابع موج و یا هامیلتونی الکترونی استفاده نمی‌شود و از جنبه‌های کوانتومی حرکت هسته‌ای صرف‌نظر شده و حرکت اتم‌ها به وسیله‌ی مکانیک کلاسیکی یعنی قانون دوم نیوتن بررسی می‌شود. از جمله برنامه‌های مکانیک مولکولی که اغلب برای سیستم‌های شیمیایی بزرگ به کار می‌روند، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

تصحیح انرژی و ساختار مدل همیاری شده^۵: اصولاً برای مطالعه‌ی مولکول‌های زیستی از قبیل پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها طراحی شده و اخیراً توسط کلمان^۶ و همکارانش توسعه یافته است.

شیمی در درشت مولکول‌ها^۷: برای مطالعات بیولوژیکی و داروشناسی به کار می‌رود.

مکانیک مولکولی نسخه‌ی ۲ و ۳: برای مطالعات ساختاری و ترمودینامیکی از قبیل محاسبه‌ی سطوح انرژی پتانسیل، پیوندها و زوایای پیوندی در مولکول‌های غیر قطبی کوچک به کار برده می‌شوند. این

برنامه توسط الینجر^۸ و همکارانش تهیه شده است [۱۳۳-۱۳۰].

¹ ball and spring

² softness

³ stiffness

⁴ Force Field methods

⁵ Assisted Model Building and Energy Refinement (AMBER)

⁶ Kollman

⁷ Chemistry at Harvard Macromolecule Mechanic (CHARMM)

⁸ Allinger

۲-۴-۲ روش‌های ساختار الکترونی

روش‌های ساختار الکترونی با استفاده از قوانین مکانیک کوانتومی، انرژی و دیگر ویژگی‌های مولکول را به دست می‌دهد. روش ساختار الکترونی با حل معادله‌ی شرودینگر با اعمال تقریب برای سیستم‌های بزرگ به کار می‌رود. روش‌های ساختار الکترونی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) روش‌های آغازین^۱

(۲) نظریه‌ی تابع چگالی^۲ (DFT)

(۳) روش نیمه تجربی^۳

که از این میان، به بررسی روش آغازین و نظریه‌ی تابع چگالی می‌پردازیم.

۲-۴-۲-۱ روش‌های آغازین

در این روش‌ها برخلاف روش‌های مکانیک مولکولی یا نیمه تجربی، در محاسبات از پارامترهای تجربی استفاده نمی‌شود. انرژی‌های حالت الکترونی و سایر خواص فیزیکی به صورت توابعی از مکان‌های هسته‌ای و از روی اصول اولیه محاسبه می‌شوند. در روش‌های آغازین، با استفاده از هندسه‌ی مولکول، معادله‌ی شرودینگر را حل می‌کنند. در این جا هیچ‌گونه تقریبی اعمال نمی‌گردد و نتیجه‌ی کلی این محاسبات، حل سریع معادله‌ی شرودینگر است.

(۲-۹)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{i,j}} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi = E \Psi$$

که در آن m_e جرم الکترون، Z عدد اتمی، $r_{i,j}$ فاصله‌ی بین هر الکترون i و j و r_i فاصله‌ی الکترون i تا هسته است.

¹ Ab Initio

² Density Functional Theory

³ Semi-empirical method

در رابطه‌ی فوق، جمله‌ی اول به انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم به انرژی دافعه‌ی بین الکترونی و جمله‌ی سوم به جاذبه‌ی بین هسته و الکترون‌ها مربوط است.

در روش‌های آغازین تنها تقریب به کار رفته، تقریب بورن-اپنهاইمر^۱ است که برای جدایی حرکات هسته الکترون (صرف‌نظر از اثرات نسبیتی) استفاده می‌شود. این تقریب در سیستم‌هایی که حالات الکترونی به‌طور خیلی قوی با ارتعاشات هسته جفت شده‌اند، باعث ایجاد خطای بزرگ، در محاسبات می‌شوند. از سوی دیگر توابع موج به کار رفته نیز تقریبی می‌باشند. بنابراین معادلات شرودینگر الکترونی و هسته‌ای حاصل، به‌طور دقیق و عددی قابل حل نیستند اما چون اساس این روش‌ها بسط تابع موجی برحسب سری تیلور است، با اختیار نمودن پارامترهای کافی می‌توان به نتایج واقعی نزدیک‌تر شد [۱۳۴].

محاسبات روش‌های آغازین، اطلاعات زیادی درباره‌ی سطوح انرژی پتانسیل در اختیار می‌گذارند. صحت نتیجه‌ی محاسبه‌شده توسط تعداد توابع پایه که به تعداد الکترون‌ها در سیستم مولکولی بستگی دارد تعیین می‌شود. برای بسیاری از مولکول‌ها، ساختارهای محاسبه‌شده در کمینه‌های انرژی پتانسیل به‌اندازه‌ی ساختارهای تجربی صحیح هستند [۱۳۵]. معمولاً با کاهش تعداد کل الکترون‌ها، توافق میان محاسبه و تجربه بیشتر می‌شود. با استفاده از حل تقریبی معادله‌ی شرودینگر، می‌توان انرژی و اوربیتال‌های الکترونی را به دست آورد.

محاسبات روش‌های آغازین به‌طور وسیعی برای محاسبه‌ی انرژی‌های برهمکنش بین یون‌های قلیایی و لیگاندها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳۶].

۲-۴-۱-۱-۲ معرفی چند محاسبه‌ی آغازین:

چندین روش وجود دارد که با هر برنامه‌ی آغازین اجرا می‌شوند. ما در اینجا به شرح دو روش

از آن‌ها می‌پردازیم:

^۱ Bron- Oppenheimer approximation

۱- محاسبات بهینه‌سازی هندسه

تجربه ثابت کرده است که پیدا کردن هندسه‌ی یک مولکول به‌طور دقیق توسط بهینه‌سازی هندسی ضروری است. با استفاده از محاسبات کوانتومی در یک هندسه‌ی آغازی، با استفاده از تابع موج آزمایشی، انرژی و تابع موج جدید محاسبه شده و سپس محاسبات تا رسیدن به هندسه‌ی جدید که انرژی کمتری دارد، پیش می‌رود. این عمل تکرار می‌شود تا به هندسه‌ی با کمترین انرژی نسبت به نقطه‌ی آغازین برسیم. به‌طور ایده آل در روش‌های محاسباتی، نیروهای بین اتم‌ها به وسیله‌ی ارزیابی گرادیان (مشتق اول) انرژی نسبت به مختصات اتمی به‌طور تحلیلی محاسبه می‌شود. در بعضی موارد که گرادیان‌ها باید به روش عددی تخمین زده شوند، از الگوریتم‌های برای انتخاب یک هندسه‌ی جدید در هر مرحله‌ای که هم‌گرایی سریعی را به هندسه با کمترین انرژی دهد، استفاده می‌شود.

تشخیص این موضوع مهم است که با محاسبات بتوان کم‌انرژی‌ترین هندسه (که ایزومری با کم‌ترین انرژی است و به آن نقطه‌ی کلی کمینه^۱ می‌گویند) را به دست آورد، زیرا ممکن است ساختار هندسی در یک کمینه‌ی محلی^۲ پیدا شود. پیدا کردن همه‌ی ایزومرهای یک سری ویژه از اتم‌ها کار پیچیده‌ای است. روش بهینه‌سازی یک نقطه‌ی ایستا^۳ را پیدا می‌کند. به‌ویژه اگر تقارن مولکولی را محدود کنیم و به برنامه تعداد کل درجات آزادی مولکول را ندهیم، این وضع رخ خواهد داد. برای مثال اگر ما NH_3 را به مسطح بودن محدود کنیم، شکل هندسی بهینه شده برای ساختار گذار با شکل چتر مانند به دست خواهیم آورد. بهتر است که همیشه بهینه‌سازی هندسی مولکول را با یک سری پایه‌ی کوچک و یک روش ضعیف‌تر انجام دهیم، قبل از آن که سری پایه و روش انتخابی برای یک مسئله‌ی ویژه انتخاب شود. حتی می‌توانیم از مشتقات دوم انرژی تخمین زده شده به‌عنوان قسمتی از فرایند بهینه‌سازی یا به‌دست‌آمده از یک اجرای فرکانس با روش ضعیف‌تری استفاده کنیم.

¹ Global minimum

² Local minimum

³ Station point

۲- محاسبات فرکانس

محاسبات فرکانس به دو دلیل اجرا می‌شوند؛ اولاً برای پیش‌بینی فرکانس‌ها و شدت‌های IR و رامان، ثانیاً اگر هندسه‌ی به‌دست‌آمده از اجرای بهینه‌سازی نقطه‌ی کلی کمینه باشد، همه‌ی فرکانس‌ها حقیقی و مثبت خواهند بود. گرفتن چنین نتیجه‌ای، تأکید می‌کند که نقطه‌ی کلی کمینه را به دست آوردیم. اگر ساختار گذار یا هر نقطه‌ی ایستا نسبت به یک ساختار کمینه داشته باشیم، برخی از فرکانس‌ها مختلط خواهند بود که با اعداد منفی مشخص می‌شوند و فرکانس‌های موهومی نامیده می‌شوند. اگر تقارن را در بهینه‌سازی محدود نماییم، ممکن است ما بیش از یک فرکانس موهومی داشته باشیم.

۳- روش هارتری - فاک

گستره‌ی وسیعی از روش‌های آغازین برای انجام محاسبات کوانتومی وجود دارند. یکی از پرکاربردترین روش‌های آغازین، روش هارتری-فاک است. روش‌های آغازین را می‌توان به دو سطح هارتری-فاک و پساهارتری-فاک^۱ تقسیم کرد. در سطح هارتری-فاک، انرژی و سایر خواص سیستم تحت تقریب ذرات مستقل^۲ (IPA) محاسبه می‌شوند [۱۳۷]. در سطح پساهارتری-فاک با استفاده از روش‌های مختلفی اثرات همبستگی بین الکترون‌ها نیز در نظر گرفته می‌شود.

در تقریب هارتری - فاک (HF) از اثرات همبستگی لحظه‌ای الکترونی صرف‌نظر می‌شود یعنی فرض می‌شود که هر الکترون در میدان میانگینی حاصل از هسته‌ها و ابری از بار الکترونی حرکت می‌کند

¹ Post Hartree-Fock

² Independent Particle Approximation

و به کار بردن این تقریب‌ها در انجام محاسبات خطا ایجاد می‌کند [۱۳۷ و ۱۳۸]. برای حل معادله‌ی شرودینگر برای یک سیستم چند الکترونی داریم:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (15-2)$$

که \hat{H} در آن هامیلتونی الکترونی است. هامیلتونی الکترونی هارتزی - فاک^۱ شامل دو بخش تک الکترونی و دو الکترونی است.

روش‌های اصلاحی برای از بین بردن خطای نادیده انگاشتن همبستگی الکترونی به روش‌های پساهارتزی - فاک معروفاند که از جمله می‌توان به سه روش زیر اشاره کرد:

(۱) برهم‌کنش آرایشی^۲

(۲) روش خوشه جفت شده^۳

(۳) نظریه‌ی اختلال مولر - پلست^۴

روش برهم‌کنش آرایشی (CI) روشی است که در آن ترکیب خطی از توابع موج هارتزی فاک متناظر با انواع آرایش‌های الکترونی نوشته می‌شود و ضریب هر تابع موج با روش تغییر به دست می‌آید. استفاده از تعداد زیادی از این توابع، خطای روش هارتزی - فاک را تا حدود زیادی کاهش می‌دهد.

روش خوشه جفت شده، محاسبات دقیق‌تری روی سیستم‌های کوچک تا متوسط انجام می‌دهد. این روش که برای سیستم‌های چند الکترونی به کار می‌رود بر اساس روش میدان خود سازگار هارتزی - فاک (HF) بوده و همبستگی الکترونی را محاسبه می‌کند. دسته‌بندی روش‌های خوشه‌ای بر اساس تعداد برانگیختگی است.

¹ Hartree-Fock

² Configuration Interaction

³ Couple Cluster

⁴ Moller-Plesset Perturbation Theory

روش دیگری که برای به کار می‌رود، روش اختلالی مولر – پلست است، که در سال ۱۹۳۴ توسط "مولر" و "پلست" ارائه شد. بر اساس این تئوری تصور می‌شود که اثر همبستگی الکترونی ناچیز است و از طریق انجام تصحیحات کوچکی با اعمال اختلال جزئی محاسبه می‌گردد. پرکاربردترین آن تئوری اختلال مرتبه‌ی دوم (MP2)^۱ است. انجام محاسبات اختلالی اغلب دشوار است و نیاز به ارزیابی جمع-زنی‌های نامتناهی روی حالت‌های مجزا و انتگرال‌گیری از آن‌ها دارد که در تصحیح مرتبه‌ی دوم و بالاتر انرژی رخ می‌دهند [۱۳۹]. از این روش هنگامی استفاده می‌شود که مسئله‌ی موردنظر شباهت زیادی به مسئله‌ای دارد که می‌توان آن را به‌طور دقیق حل کرد و کاربرد آن در مکانیک کوانتومی نیز به همین ترتیب است که اگر تابع موجی یک سیستم دقیقاً معلوم باشد، می‌توان تابع موجی سیستم دیگری را که به سیستم اصلی‌مان شباهت زیادی دارد را به دست آورد. ابتدا سیستمی با هامیلتونی مستقل از زمان \hat{H} را در نظر می‌گیریم که به دنبال حل آن می‌باشیم

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (۱۷-۲)$$

حال هامیلتونی سیستمی که معادله‌ی شرودینگر آن برای ما قابل حل است را می‌نویسیم:

$$\hat{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (۱۸-۲)$$

سیستم با هامیلتونی \hat{H} سیستم مختل نشده و سیستم با هامیلتونی \hat{H} ، سیستم مختل شده نامیده می‌شوند و تفاوت بین این دو هامیلتونی، اختلال نامیده می‌شود و برابر است با \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad \rightarrow \quad \hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (۱۹-۲)$$

هدف ما از اختلال این است که رابطه‌ی بین ویژه مقادیر و ویژه توابع مجهول سیستم مختل شده با ویژه مقادیر و ویژه توابع معلوم سیستم نا مختل را پیدا کنیم پس بدین ترتیب هامیلتونی را به‌صورت زیر می‌نویسیم:

¹ Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda H' \quad (20-2)$$

λ پارامتر اختلال نام دارد.

هدف کلی پیدا کردن جواب‌های معادله‌ی $\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j$ می‌باشد به طوری که:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_j = \psi_j^0 \quad (21-2)$$

$$E_j^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_j \quad (22-2)$$

با میل کردن λ به سمت صفر، یک سیستم مختل نشده و با افزایش مقدار λ به سمت یک، مقدار این اختلال نیز بیشتر شده و یک سیستم مختل شده خواهیم داشت و در $\lambda=1$ اختلال کامل می‌شود.

نقش λ ایجاد راحتی و سادگی در ارتباط بین ویژه توابع حالات مختل شده و مختل نشده می‌باشد. فرض می‌شود که E_n و ψ_n را می‌توانیم به صورت یک سری تیلور بر حسب توان‌های λ بسط بدهیم:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (23-2)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (24-2)$$

$\psi_n^{(k)}$ و $E_n^{(k)}$ به ترتیب تصحیح‌های مرتبه‌ی K ام توابع موج و انرژی نامیده می‌شوند [۱۳۹].

بنابراین با انجام تصحیحات از مرتبه‌ی بالاتر می‌توان جواب تقریبی بهتری را برای انرژی یک مولکول در نظر بگیریم. در محاسبات کوانتومی *ab initio* با استفاده از MP2 و MP3 و MP4 به ترتیب با در نظر گرفتن تصحیح مرتبه‌ی دوم، سوم و چهارم، می‌توان انرژی را محاسبه نمود [۱۴۰].

۲-۲-۴-۲ نظریه‌ی تابع چگالی

اساس نظریه‌ی تابع چگالی به‌وسیله‌ی هوهنبرگ^۱ و کوهن^۲ [۱۴۱ و ۱۴۲] اثبات شد که انرژی الکترونی حالت پایه به‌طور کامل به‌وسیله‌ی چگالی الکترونی ρ تعیین می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، یک تناظر یک به یک بین چگالی الکترون یک سیستم و انرژی وجود دارد. دلیل شهودی این که چرا چگالی سیستم را تعریف می‌کند، توسط ای. بی. ویلسون^۳ [۱۴۳] ارائه شد، او استدلال کرد که:

- انتگرال چگالی، تعداد الکترون‌ها را تعیین می‌کند
- نقاط تیز در چگالی، موقعیت هسته را معین می‌کند
- ارتفاع نقاط تیز، بارهای هسته‌ای متناظر را تعیین می‌کند

شاید اهمیت قضیه‌ی هوهنبرگ - کوهن بهترین توضیح داده‌شده به‌وسیله‌ی مقایسه کردن آن با روش تابع موج است. تابع موج برای سیستم N الکترونی شامل $4N$ متغیر، سه مختصه‌ی فضایی و یک مختصه‌ی اسپین برای هر الکترون است. چگالی الکترون، مربع تابع موج است درحالی‌که بر $N-1$ مختصه‌ی الکترون انتگرال‌گیری می‌شود و هر چگالی اسپین فقط به سه مختصه‌ی فضایی بستگی دارد و مستقل از تعداد الکترون‌هاست. درحالی‌که پیچیدگی تابع موج به‌طور نمایی با تعداد الکترون‌ها افزایش می‌یابد، چگالی الکترون همان تعداد متغیر را دارد و مستقل از اندازه‌ی سیستم است. فقط مشکل این است که اگرچه ثابت شده است که هر چگالی مختلف، انرژی حالت پایه‌ی متفاوت به دست می‌دهد، ارتباط تابعی این دو کمیت شناخته نشده است. هدف روش نظریه‌ی تابع چگالی، طراحی ارتباط تابعی چگالی الکترون با انرژی است [۱۴۴-۱۴۷].

¹ Hohenberg

² Kohn

³ E. B. Wilson

کلمات تابع و تابعی را می‌توان این‌گونه توضیح داد: تابع^۱، نسخه‌ای برای تولید یک عدد از یک مجموعه از متغیرها (مختصات) است. تابعی^۲، نسخه‌ای برای تولید یک عدد از یک تابع می‌باشد که خود به متغیرها وابسته است. بنابراین تابع موج و چگالی الکترون، تابع هستند درحالی‌که انرژی وابسته به تابع موج یا چگالی الکترون، تابعی است. تلاش‌های اولیه در طراحی مدل‌های نظریه‌ی تابع چگالی سعی کرد تا همه‌ی مؤلفه‌های انرژی را به‌عنوان تابعی از چگالی الکترون بیان کند اما این روش‌ها کارایی کمی داشتند و در نتیجه روش‌هایی بر اساس تابع موج ترجیح داده شدند. موفقیت روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی نوین بر اساس پیشنهاد کوهن و شام^۳ [۱۴۸] در سال ۱۹۶۵ پایه‌ریزی شد که انرژی جنبشی الکترون باید از مجموعه‌ی کمکی از اوربیتال‌های استفاده شده برای نمایش چگالی الکترون محاسبه شود. سپس انرژی همبستگی – تبدلی^۴ که کسر نسبتاً کوچکی از انرژی کل است، فقط تابعی نامعلوم است، وقتی تقریب‌های نسبتاً خاصی برای این عبارت مدل‌های محاسباتی کاملاً صحیحی را فراهم می‌کند.

ساده‌ترین مدل تقریب، چگالی موضعی^۵ است که فرض می‌شود چگالی الکترون به‌آرامی تغییر کند، به‌طوری‌که انرژی همبستگی – تبدلی، می‌تواند با استفاده از فرمول‌های مشتق شده از چگالی الکترون یکنواخت محاسبه شود. یک پیشرفت مهم در صحت می‌تواند به‌وسیله‌ی ساختن تابعی همبستگی – تبدلی به دست می‌آید که به مشتق اول چگالی هم وابسته است و اصلاحات بیشتر، مشتق دوم را نیز اضافه می‌کند و تبادل هارتری – فاک را مخلوط نموده و به تابعی تبدیل می‌کند.

نظریه‌ی تابعی چگالی از نظر مفهومی و محاسباتی بسیار شبیه نظریه‌ی هارتری – فاک است اما نتایج بسیار بهتری را فراهم می‌کند و در نتیجه یک روش بسیار معمول شده است. مشکل اصلی نظریه‌ی

¹ function

² functional

³ Sham

⁴ Exchange-Correlation energy

⁵ Local Density Approximation (LDA)

تابعی چگالی، عدم توانایی در بهبود قاعده‌مند نتایج، نقص آشکار در شرح حالت‌های مهم خاص نظیر برهم‌کنش‌های واندروالس می‌باشد.

روش‌های هیبریدی نظیر B3LYP متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده در شیمی محاسباتی هستند. روش‌های نظریه‌ی تابع چگالی، برخلاف روش‌های آغازین، می‌توانند برای محاسباتی که فلز را در بر می‌گیرند مورد استفاده قرار گیرند. مهم‌ترین مزیت روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی، افزایش قابل توجه در صحت محاسباتی بدون افزایش اضافی در زمان محاسبه می‌باشد. جدول زیر خلاصه‌ی مفیدی از روش‌های DFT ارائه می‌کند [۱۴۹].

جدول (۲-۱): خلاصه‌ای از روش‌های DFT

نام روش	نوع	مخفف
تابعی اسلیتر هارتری - فاک	هارتری - فاک با تبادل تقریب چگالی موضعی	HFS
وسکو ^۱ ، ویلکس ^۲ و نوسیر ^۳	تقریب چگالی موضعی (با تکیه بر تقریب همبستگی الکترون)	VWN
تابعی همبستگی بک ^۴ ؛ تابعی تبدیلی الکترونی لی ^۵ ، یانگ ^۶ ، پار ^۷	تابعی LDA اصلاح‌شده‌ی گرادیانی	BLYP
تابعی همبستگی بک ۳ عبارتی؛ تابعی تبدیلی لی، یانگ و پار	DFT هیبریدی	B3LYP
تابعی ۱۹۸۶ پردو ^۸	تابعی LDA اصلاح‌شده‌ی گرادیانی	P86
تابعی همبستگی بک ۳ عبارتی؛ عبارت همبستگی پردو	DFT هیبریدی	P3P86
هیبرید تک پارامتری پردو - وانگ ^۹ اصلاح‌شده برای جنبش‌شناسی	DFT هیبریدی	MPW1K

¹ Vosko

² Wilks

³ Nusair

⁴ Becke

⁵ Lee

⁶ Yang

⁷ Parr

⁸ Perdew

⁹ Wang

۲-۵ توابع پایه^۱

دو نوع تابع پایه وجود دارد (اوربیتال‌های اتمی^۲ نیز نامیده می‌شوند. اگرچه آن‌ها در حالت کلی راه‌حلی برای حل معادله‌ی شرودینگر اتمی نیستند) که معمولاً در محاسبات ساختار الکترونی استفاده می‌شوند.

اوربیتال‌های نوع اسلیتری^۳ و اوربیتال‌های نوع گوسی^۴ [۱۵۰] شکل تابعی نشان داده شده در معادله‌ی (۲-۲۵) را دارند.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2-25)$$

در اینجا N ثابت نرمال‌سازی است و $Y_{l,m}$ توابع هماهنگ کروی^۵ هستند. وابستگی نمایی به فاصله‌ی بین هسته و الکترون اوربیتال‌های صحیح برای اتم هیدروژن را منعکس می‌کند. هرچند اوربیتال‌های نوع اسلیتری هیچ گره شعاعی ندارند، گره‌های در بخش شعاعی به وسیله‌ی ایجاد ترکیبات خطی از اوربیتال‌های نوع اسلیتری ارائه می‌شوند. وابستگی نمایی، همگرایی نسبتاً سریعی با افزایش تعداد توابع تضمین می‌کند. هرچند همان‌طور که قبلاً اشاره شد، محاسبه‌ی انتگرال‌های دو الکترونی سه و چهارمرکزی نمی‌تواند به صورت تحلیلی اجرا شود. آن‌ها هم‌چنین می‌توانند با روش‌های تابعی چگالی که تبادلی دقیق را شامل نمی‌شوند و در جایی که انرژی کولمبی به وسیله‌ی انطباق با چگالی با یک مجموعه از توابع کمکی محاسبه می‌شود، مورد استفاده قرار گیرند. اوربیتال‌های نوع گوسی [۱۵۱] بر حسب مختصات کارتزین^۶ یا قطبی^۷ به صورتی که در معادله‌ی () نشان داده شده نوشته شدند.

¹ basis functions

² atomic orbitals

³ Slater Type Orbitals (STO)

⁴ Gaussian Type Orbitals (GTO)

⁵ spherical harmonic functions

⁶ cartesian coordinates

⁷ polar coordinates

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2l-1}e^{-\zeta r^2} \quad (2-26)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$$

مجموع l_x و l_y و l_z نوع اوربیتال را مشخص می‌کنند (برای مثال $l_x + l_y + l_z = 1$ اوربیتال p را نشان می‌دهد). وابستگی r^2 در نما، اوربیتال‌های نوع گوسی را نسبت به اوربیتال‌های نوع اسلیتری از دو جهت کم ارزش تر می‌کند. اوربیتال نوع گوسی در هسته شیب صفر دارد در مقابل نوع اسلیتری نوک تیز^۱ (مشتق ناپیوسته) دارد و در نتیجه اوربیتال‌های نوع گوسی در نشان دادن رفتار مناسب در نزدیکی هسته مشکل دارند. مشکل دیگر این است که اوربیتال‌های نوع گوسی نسبت به اوربیتال‌های نوع اسلیتری به سرعت از هسته دور می‌شوند و در نتیجه دنباله‌آی تابع موج به طور ناقص نشان داده می‌شود. هر دو اوربیتال‌های نوع گوسی و اسلیتری می‌توانند برای تشکیل یک مجموعه‌ی کامل انتخاب شوند، اما ملاحظات بالا نشان می‌دهد که اوربیتال‌های نوع گوسی بیشتری در مقایسه با اوربیتال‌های نوع اسلیتری برای رسیدن به یک صحت خاص مورد نیاز هستند. یک راهبرد ناهنجار می‌گوید که برای دستیابی به سطح معینی از صحت، سه برابر اوربیتال‌های نوع اسلیتری به اوربیتال‌های نوع گوسی نیاز است.

۲-۵-۱ توابع پایه نوع پاپل^۳

سری‌های پایه‌ی $k-nlmG$: این سری‌های پایه به وسیله‌ی پاپل و همکارانش طراحی شده است و از نوع ظرفیت شکافته هستند. K ، تعداد PGTOهای استفاده شده برای معرفی اوربیتال‌های داخلی را نشان می‌دهد. Nlm بعد از خط تیره، تعداد توابع پایه‌ای که اوربیتال‌های ظرفیت به آن شکافته می‌شوند و تعداد PGTOهای استفاده شده برای نمایش آن‌ها را نشان می‌دهد. دو مقدار (nl) ظرفیت شکافته را تعیین می‌کند در حالی که سه مقدار (nlm) ظرفیت شکافته‌ی سه گانه را تعیین می‌کند. مقدار قبل از G (برای گوسی) توابع s و p در پایه را نشان می‌دهد. توابع قطبیده بعد از G قرار می‌گیرند. این

¹ cusp

² tail

³ Pople

نوع سری‌های پایه محدودیت بیشتری دارند و همان نماها برای توابع s و p در ظرفیت استفاده می‌شوند. این امر راندمان محاسباتی را افزایش می‌دهد، اما انعطاف‌پذیری سری پایه را کاهش می‌دهد. نماهای ضرایب انقباض به‌وسیله‌ی ضرایب به‌وسیله‌ی روش‌های تغییر در سطح هارتری – فاک برای اتم‌ها بهینه شده است.

G 6-31 یک پایه‌ی ظرفیت شکافته است که اوربیتال‌های داخلی، انقباض از شش PGTO هستند. بخش داخلی اوربیتال‌های ظرفیت انقباضی از سه PGTO است و بخش بیرونی به‌وسیله‌ی یک PGTO نشان داده می‌شود^۱ و برای هریک از سری‌های پایه‌ی توابع نفوذی^۱ و یا قطبیده^۲ می‌تواند اضافه شود. توابع نفوذی معمولاً توابع s و p هستند و در نتیجه قبل از G قرار می‌گیرند [۱۵۲]. آن‌ها با + یا ++ مشخص می‌شوند. اولین + یک سری توابع s و p روی اتم‌های سنگین را نشان می‌دهد و دومین + نشان می‌دهد که تابع s نفوذی نیز به هیدروژن اضافه می‌شود. توابع قطبیده بعد از G با یک طرح جداگانه برای اتم‌های سنگین و هیدروژن، نشان داده می‌شوند [۱۵۳]. (2 df و 2 pd) ++G 6-311 ظرفیت شکافته‌ی سه‌گانه با توابع sp نفوذی اضافی، دو تابع d و یک تابع f روی اتم‌های سنگین و تابع s، دو تابع p و یک تابع d نفوذی روی هیدروژن است.

بزرگ‌ترین سری پایه نوع پاپل استاندارد (3 df و 3 pd) ++G 6-311 است. این نوع از سری‌های پایه برای هیدروژن و عناصر ردیف اول مشتق شده‌اند و برخی از سری‌های پایه برای عناصر ردیف دوم و بالاتر نیز به‌دست آمده‌اند. نشانه‌گذاری دیگری برحسب * نیز به‌طور گسترده استفاده می‌شود. پایه‌ی 6-31 G* مشابه 6-31 G(d) و 6-31 G** همانند 6-31 G(d,p) می‌باشد.

¹ Diffuse functions

² Polarization functions

توابع پایه‌ی cc-pVXZ¹: این مجموعه پایه برای استفاده در روش‌های محاسباتی شامل همبستگی الکترونی طراحی شده‌اند. یک مجموعه‌ی پایه‌ی زتای دوگانه² (DZ) با جایگزین کردن هر STO از یک مجموعه‌ی پایه مینیمال با دو STO که در نمای اوربیتالی تفاوت دارند به دست می‌آید. در یک مجموعه‌ی پایه‌ی والانس - شکافته شده (SV) از دو یا چند STO برای هر اوربیتال اتمی (AO) لایه والانس استفاده می‌شود. اما برای هر اوربیتال اتمی (AO) لایه‌ی درونی، تنها یک STO استفاده می‌شود. یک مجموعه پایه SV برای اوربیتال‌های اتمی لایه درونی مینیمال و برای اوربیتال‌های اتمی لایه والانس زتای دوگانه (یا زتای سه‌گانه و...) است. مجموعه‌های والانس - شکافته شده بر طبق تعداد STOهای مورد استفاده برای هر اوربیتال اتمی لایه والانس زتای دوگانه والانس (VDZ) زتای سه‌گانه والانس (VTZ) و ... نامیده می‌شوند. پس از تشکیل مولکول شکل اوربیتال‌های اتمی واپیچیده شده و مراکز بار آنها جابه‌جا می‌شود. برای ممکن ساختن این قطبش باید توابع پایه‌ی اسلیتری اضافه شوند که عدد کوانتوم l آنها بزرگ‌تر از حداکثر l لایه‌ی والانس اتم حالت پایه باشد. هر مجموعه‌ی پایه از این نوع، یک مجموعه‌ی پایه‌ی قطبی شده (P) است.

۲-۶ همبستگی الکترون

روش هارتری - فاک روش‌هایی برای حل معادله‌ی شرودینگر تولید می‌کند که برهم‌کنش الکترون - الکترون واقعی به وسیله‌ی یک برهم‌کنش میانگین جایگزین می‌شود. در سری پایه‌ی به‌اندازه-ی کافی بزرگ، تابع موج هارتری - فاک قادر به محاسبه‌ی ۹۹٪ انرژی کل است اما باقی‌مانده‌ی ۱٪ اغلب برای توصیف پدیده‌های شیمیایی بسیار مهم است. تفاوت انرژی بین هارتری فاک و پایین‌ترین انرژی ممکن در سری پایه‌ی معین، انرژی همبستگی الکترون نامیده می‌شود [۱۵۴-۱۵۷]. از نظر فیزیکی، این انرژی به حرکت الکترون‌ها که به هم وابسته‌اند مربوط می‌شود. همان‌طور که در زیر نشان

¹ Correlation-consistent, polarized valence, X-zeta basis; X=D,T,Q,5,6,7

² Double zeta

داده شده است، نوع هارتری - فاک محدود نشده^۱ی تابع موج، با یک مقدار معین، همبستگی الکترونی را در بر دارد. بنابراین مرجع مناسب برای بحث پیرامون همبستگی الکترونی، تابع موج هارتری - فاک محدود شده^۲ می باشد.

در مورد هارتری - فاک محدود شده، همه ی الکترون ها در اوربیتال های مولکولی جفت شده هستند. دو الکترون در اوربیتال مولکولی فضای فیزیکی یکسانی را اشغال می کنند و فقط در تابع اسپین متفاوت هستند. هم پوشانی فضایی بین اوربیتال های چنین الکترون های جفت (دقیقا) یک است در حالی که هم پوشانی بین دو الکترون متعلق به جفت های مختلف به علت تعامد بهنجاری اوربیتال های مولکولی (دقیقا) صفر است. مطلب دومی این طور نیست که هیچ دافعه ای بین الکترون ها در اوربیتال های مولکولی مختلف وجود ندارد. از آنجایی که انتگرال های دافعه ی الکترون - الکترون حاصل ضرب اوربیتال مولکولی ها را در بر می گیرد. ($\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = 0$) برای $i \neq j$ ، اما $\langle \Phi_i \Phi_j | g | \Phi_i \Phi_j \rangle$ و $\langle \Phi_i \Phi_j | g | \Phi_j \Phi_i \rangle$ ضرورتاً صفر نیستند).

از آنجایی که هم بستگی بین اسپین های مخالف، مشارکت درون اوربیتالی و بین اوربیتالی دارد، این هم بستگی بزرگ تر از هم بستگی بین الکترون های خواهد بود که اسپین یکسان دارند. اصل پائولی (یا به طور معادل، پادمتقارن بودن تابع موج) نتیجه ای دارد که هیچ ارتباط درون اوربیتالی از جفت های الکترون با اسپین یکسان وجود ندارد. گاهی اوقات، هم بستگی اسپین مخالف، هم بستگی کولمبی^۳ نامیده می شود. در حالی که هم بستگی اسپین یکسان، هم بستگی فرمی^۴ نامیده می شود یعنی هم بستگی کولمبی بزرگ ترین مشارکت است. راه دیگر، جستجو کردن در هم بستگی الکترون بر حسب چگالی الکترون است. در همسایگی نزدیک یک الکترون، احتمال کاهش یافتن الکترون دیگر وجود دارد. اغلب

¹ Unrestricted Hartree-Fock (UHF)

² Restricted Hartree-Fock (RHF)

³ coulomb correlation

⁴ fermi correlation

برای الکترون‌ها با اسپین مخالف، سوراخ کولمبی^۱ و پدیده‌ی متناظر برای الکترون‌ها با اسپین یکسان سوراخ فرمی انتساب داده می‌شود.

روش‌های همبستگی الکترون معمولاً از تابع موج هارتری – فاک به‌عنوان نقطه‌ی شروع برای پیشرفت‌ها استفاده می‌کنند. تابع موج آزمایشی چند دترمینانی کلی می‌تواند به‌صورت معادله‌ی (۲) که a_0 معمولاً نزدیک به یک است نوشته شود.

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} \alpha_i \Phi_i \quad (27-2)$$

روش‌های همبستگی الکترون، در چگونگی محاسبه‌ی ضرایب در جلوی دترمینان‌های دیگر، با a_0 که به‌وسیله‌ی نرمال‌سازی شرایط تعیین می‌شود، متفاوت هستند.

سه روش اصلی برای محاسبه‌ی همبستگی الکترون وجود دارد: برهم‌کنش پیکربندی^۲، کلاستر جفت شده و نظریه‌ی تابع چگالی که به شرح نظریه‌ی تابع چگالی می‌پردازیم.

۷-۲ نظریه کوانتومی اتم در مولکول^۳ (QTAIM)

اولین تعریف از پیوند شیمیایی در قرن نوزدهم با بررسی ترکیبات غیر آلی از روی لایه‌ی والانس اتم‌ها ارائه گردید که بعدها به حوزه‌ی شیمی آلی نیز راه یافت. "ککوله"^۴ و "کوپر"^۵ هرکدام به‌طور مستقل روی لایه‌ی والانس اتم کربن مطالعه کردند و متوجه شدند که چهار ظرفیتی است و چهار اتم هیدروژن می‌توانست با آن ترکیب شود و بعدها واژه‌ی ترکیب را همان پیوند معرفی کردند [۱۳۸]. از نظر شیمیدانان امروزی، باید ارتباط خاصی بین اتم‌هایی که باهم ترکیب شده‌اند وجود داشته باشد تا گفته شود که بین آن‌ها پیوند برقرار است. مثلاً اگر اتمی در یک سیستم مولکولی جابجا شود، برای حفظ تعادل سیستم، اتم‌های مجاور با آن نیز باید جابجا شوند. در واقع اتم‌ها در یک مولکول میل دارند تعادل

¹ coulomb hole

² Configuration Intraction (CI)

³ The Quantum Theory of Atoms in Molecules

⁴ Kekule

⁵ Kooper

و ساختار خود را حفظ کنند. از نظر شیمی‌دانان امروزی، به این ارتباط ساختاری بین اتم‌ها، پیوند گفته می‌شود [۱۳۸].

اگرچه پیوند شیمیایی یکی از مهم‌ترین سنگ بناهای شیمی می‌باشد، اما هنوز حتی در کتاب‌های تخصصی شیمی نیز برای آن تعریف جامع و کاملی ارائه نشده است [۱۵۸]. امروز در نتیجه‌ی استفاده از گستره‌ی وسیعی از روش‌های تجربی و همچنین اطلاعات به‌دست‌آمده از مکانیک کوانتومی، به تعریف‌های نسبتاً منطقی و خوبی در مورد پیوند شیمیایی بدست آمده است و به نظر می‌رسد تعریفی که توسط ریچارد بیدر^۱ بر پایه‌ی نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها QTAIM ارائه شده است، تعریف نسبتاً خوبی باشد. بر اساس نظریه‌ی "اتم‌ها در مولکول‌ها"، وجود یک مسیر پیوند بین دو اتم در مولکولی که از نظر هندسی در حالت تعادل است، شرط لازم و کافی برای اثبات وجود پیوند بین دو اتم است [۱۵۹] و اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ماهیت شیمیایی پیوند موردنظر در اختیار می‌گذارد و از طرف دیگر، این واقعیت که مکانیک کوانتوم در مورد اتم‌هایی که توسط QTAIM تعریف می‌شوند قابل استفاده است، این توانایی را به ما می‌دهد که بسیاری از مفاهیم فیزیکی در اتم‌ها را تعریف کرده و از آن‌ها برای بررسی واقعیت‌های شیمیایی استفاده کنیم.

نظریه‌ی QTAIM در تجزیه و تحلیل تابع موج به کار می‌رود و ابزار مکانیک کوانتومی قدرتمندی برای تحلیل چگالی الکترونی تئوری و تجربی به شمار می‌رود. این نظریه از چگالی الکترونی، $\rho(r)$ به عنوان منبع اطلاعاتی برای بیان مفاهیم شیمیایی استفاده می‌کند. در بیان بیدر: "چگالی الکترونی، توصیفی از توزیع بار در سرتاسر فضای حقیقی فراهم آورده است". در این نظریه بر نقش اساسی چگالی الکترونی، در فهم و توصیف مشاهدات تجربی از شیمی تأکید شده است. در این نظریه مفاهیمی مانند

¹ Bader

ساختار شیمیایی^۱، پیوندهای شیمیایی^۲، بار اتمی، انتقال پذیری گروه‌های عاملی^۳ و چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی را به توپولوژی^۴ چگالی الکترونی، وابسته می‌شود.

با توجه به اینکه در این پایان‌نامه از مفهوم پیوند QTAIM استفاده خواهد شد، در این فصل به اختصار به معرفی این نظریه خواهیم پرداخت.

۲-۷-۱ چگالی الکترونی

شروودینگر^۵ ابتدا یک معنی فیزیکی به تابع موج نسبت داد اما ماکس بورن^۶ اظهار داشت که آنچه می‌تواند مفهومی فیزیکی داشته باشد، خود تابع موج نیست بلکه حاصل ضرب $\psi^* \psi$ است که می‌توان آن را به احتمال مربوط دانست. در نقطه‌ی دلخواهی از فضا، انتگرال‌گیری از $\psi^* \psi$ چگالی الکترونی را می‌دهد. برای سیستم‌های چند الکترونی، چگالی الکترونی با انتگرال‌گیری از $\psi^* \psi$ حول مختصات همه‌ی الکترون‌ها به‌جز یکی به دست می‌آید. معادله‌ی شروودینگر فقط نیاز به این دارد که اسپین در آن وارد شود که این کار با جمع زدن بر روی تمام اسپین‌ها صورت می‌گیرد [۱۶۰].

$$\rho_b(\mathbf{r}) = N \sum_{\text{spins}} \int d\tau \psi^* \psi \quad (2-28)$$

که در آن ρ_b همان چگالی الکترونی است. نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول "بیدر" بر اساس توپولوژی^۷ چگالی الکترونی پایه‌ریزی شده است. یکی از مهم‌ترین بخش‌های QTAIM، تحلیل چگالی الکترونی با استفاده از هندسه‌ی فضایی مولکول است. یکی از جالب‌ترین کاربردهای چگالی الکترونی ρ_b ، تشخیص نوع برهم‌کنش است. در این نظریه، پیوندی کوالانسی است که دارای ρ_b بزرگ‌تر از 0.20 a.u. ،

¹ Chemical Structures

² Chemical Bonding

³ Functional Groups

⁴ Topology

⁵ Schrodinger

⁶ Born

⁷ topological

و پیوندی لایه بسته است (مانند واندروالسی، هیدروژنی و پیوند هالوژنی) که دارای ρ_b کوچکتر از $a.u$ است. ۰/۱۰ است.

۲-۷-۲ توپولوژی چگالی الکترونی

بررسی توپولوژیکی چگالی الکترونی، اطلاعات مفیدی در مورد اتم‌ها و مولکول‌ها در اختیار ما قرار می‌دهد. توپولوژی، شاخه‌ای از ریاضی است که به بررسی شکل‌ها و فضاها می‌پردازد. در توپولوژی، به نقاطی که اکستریم (بیشینه، کمینه و زین اسبی) باشند، نقاط بحرانی^۱ می‌گویند. به عبارت دیگر نقاط بحرانی نقاطی هستند که در آن‌ها مشتق اول تابع (چگالی الکترونی) صفر است. برای یک تابع نرده‌ای سه‌بعدی، چهار نقطه‌ی بحرانی وجود دارد. در چگالی الکترونی یک مولکول نیز ممکن است بسته به ساختار آن، چهار نوع متفاوت نقطه‌ی بحرانی دیده شود. این نقطه‌های بحرانی عبارت‌اند از:

نقطه‌ی بحرانی هسته‌ای^۲ یا NCP

نقطه‌ی بحرانی پیوندی^۳ یا BCP

نقطه‌ی بحرانی حلقه‌ای^۴ یا RCP

نقطه‌ی بحرانی قفسی^۵ یا CCP

نقطه‌ی بحرانی هسته‌ای، NCP، معمولاً (اما نه همیشه) در محل هسته‌های یک مولکول دیده می‌شود. نقطه‌ی بحرانی پیوندی، BCP، بین هر دو هسته‌ای که از نظر شیمیایی با یکدیگر پیوند دارند، دیده خواهد شد. این نقطه دارای اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ماهیت پیوند می‌باشد. نقطه‌ی بحرانی حلقه‌ای، RCP، صرفاً درون مجموعه‌ای از اتم‌هاست که با یکدیگر تشکیل یک حلقه داده‌اند و بالاخره

¹ Critical point

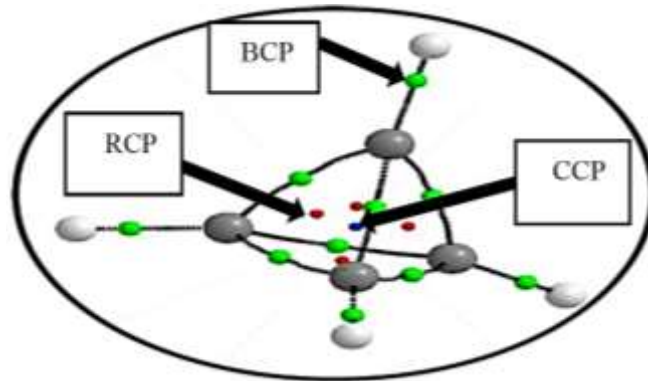
² Nuclear Critical Point

³ Bond Critical Point

⁴ Ring Critical Point

⁵ Cage Critical Point

هنگامی که چندین حلقه از اتم‌ها به شکلی به یکدیگر متصل شوند که یک قفس ایجاد شود، در درون این قفس، نقطه‌ی بحرانی قفسی، CCP، پدید خواهد آمد. شکل (۱-۲) موقعیت این نقاط بحرانی را درون یک مولکول نشان می‌دهد [۱۶۱].



شکل (۱-۲): نمایش نقاط بحرانی چگالی الکترونی

تعداد انواع نقاط بحرانی که هم‌زمان می‌توانند در یک ساختار وجود داشته باشند، چنین رابطه‌ای باهم دارند:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (۲۹-۲)$$

مقدار یک در رابطه‌ی فوق به‌عنوان رابطه‌ی پوینکاری - هاف^۱ شناخته‌شده و برای سیستم‌های ایزوله‌ای مثل یک مولکول به کار می‌رود و مقدار صفر به‌صورت معادله‌ی مورس^۲ نامیده می‌شود و در مورد شبکه‌های نامحدود کاربرد دارد [۱۶۱].

۳-۷-۲ لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho_b$

لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho_b$ ، مشتق دوم چگالی الکترونی است. علامت آن می‌تواند نواحی با تراکم الکترونی یا تهی شدگی بار الکترونی را نسبت به نزدیک‌ترین همسایه مشخص کند. بنابراین، اگر $\nabla^2 \rho_b > 0$ باشد، نشان‌دهنده‌ی تهی شدگی بار الکترونی، و برعکس اگر $\nabla^2 \rho_b < 0$ باشد، نشان‌دهنده‌ی

¹ Poincare-Hopf
² Morse

تمرکز بار الکترونی در نزدیک‌ترین همسایه می‌باشد. لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\rho(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (30-2)$$

ماتریس (31-2) ماتریس مشتقات دوم دانسیته‌ی الکترونی ماتریس هسین¹ است [162-165].

که می‌تواند قطری شود و حالت قطری شده‌ی آن نیز نوشته شده است:

$$(31-2)$$

$$\nabla^2 \rho(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}$$

مقادیر ویژه‌ی λ_1 ، λ_2 و λ_3 ویژه مقادیر ماتریس قطری شده‌ی هسین می‌باشند. یک خاصیت

مهم ماتریس هسین این است که رد² آن نسبت به چرخش سیستم مختصات ثابت است. رد ماتریس

هسین چگالی الکترونی به صورت لاپلاسی چگالی الکترونی تعریف می‌شود (رابطه 32-2):

$$\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (32-2)$$

لاپلاسی تابع پیچیده‌تری نسبت به چگالی الکترونی است ولی حاوی برخی اطلاعات است که

چگالی الکترونی این اطلاعات را به ما نمی‌دهد. مثلاً چگالی الکترونی در هسته بیشینه است و هرچه از

¹ Hessian Matrix

² Trace

آن دور شویم به صفر میل می‌کند ولی لایه‌های اتمی در مسیر کاهش چگالی قابل مشاهده نیستند درحالی‌که با لاپلاسی می‌توان این لایه‌های الکترونی را نمایش داد. در لاپلاسی، چگالی هسته‌ای واقع شده در مرکز، توسط دو یا چند زوج لایه از بیشینه‌ها و کمینه‌های چگالی الکترونی به‌طور متناوب در امتداد خط شعاعی احاطه شده است که همان لایه‌های کوانتومی اتمی (یعنی M, L, K و...) هستند [۱، ۱۶۴ و ۱۶۶].

لاپلاسی چگالی الکترونی، مبنایی فیزیکی برای برهم‌کنش‌های ضعیف ارائه می‌دهد. از جمله اطلاعات دیگری که می‌توان از آن به دست آورد این است که می‌تواند قاعده‌ی جفت الکترون لایه‌ی والانس^۱ (VSEPR) را توجیه کند، خاصیت اسیدیته را بر مبنای تعادل بین دانسیته‌های انرژی جنبشی و پتانسیل تفسیر کند، و نیز موقعیت‌های مناسب بر روی اتم را برای حملات نوکلئوفیلی و الکتروفیلی و پروتون‌دار شدن پیشگویی و شناسایی کند [۱۳۸]. علامت لاپلاسی چگالی الکترونی نیز در تشخیص نوع برهم‌کنش اهمیت دارد. بیان این توضیح ضروری است که بر طبق قضیه‌ی ویریال و با توجه به این‌که انرژی جنبشی یک کمیت مثبت و انرژی پتانسیل یک کمیت منفی است، علامت $\nabla^2 \rho_b$ با غالب بودن هریک از این دو در برهم‌کنش تعیین می‌شود. در برهم‌کنش‌های کووالانسی که انرژی پتانسیل غالب است، $\nabla^2 \rho_b$ منفی است و نشان می‌دهد که کدام ناحیه از اتم تراکم بار الکترونی دارد. برعکس، در برهم‌کنش‌های لایه بسته، انرژی جنبشی غالب است که منجر به $\nabla^2 \rho_b$ مثبت می‌شود. در پیوندهای لایه بسته، برهم‌کنش به‌وسیله‌ی تهی‌شدگی چگالی در ناحیه‌ای که دو اتم در تماس باهم هستند و $\nabla^2 \rho_b > 0$ است، مشخص می‌شود.

¹ Valence Shell Electron Pair Repulsion

۲-۷-۴ رابطه V_c/G_c در BCP

رابطه V_c/G_c ملاکی برای میزان خصلت کووالانسی پیوند می‌باشد. اگر برای مولکولی - V_c/G_c بیشتر از ۲ باشد و لاپلاسیان در نقطه‌ی بحرانی منفی باشد، برهم‌کنش کووالانسی است. اگر مقدار این کمیت بین ۱ و ۲ باشد و H_b منفی باشد، برهم‌کنش جزئی کووالانسی است و در صورتی که $V_c/G_c < 1$ باشد و مقدار H_b برای پیوند مثبت باشد، انرژی پیوند هیدروژنی ضعیف خواهد بود.

۲-۷-۵ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس نظریه‌ی QTAIM

روزاس^۱ طبقه‌بندی برای انرژی پیوند هیدروژنی E_{HB} بر اساس پارامترهای توپولوژیکی نظریه‌ی QTAIM بیان می‌دارد که به صورت زیر است [۱۶۷]:

$$(۱) \quad \text{پیوند هیدروژنی قوی} \quad H_b < 0 \text{ و } \nabla^2 \rho_b < 0$$

$$(۲) \quad \text{پیوند هیدروژنی متوسط} \quad H_b < 0 \text{ و } \nabla^2 \rho_b > 0$$

$$(۳) \quad \text{پیوند هیدروژنی ضعیف} \quad H_b > 0 \text{ و } \nabla^2 \rho_b > 0$$

۲-۸ تحلیل اوربیتال‌های پیوندی طبیعی^۲ (NBO)

تحلیل اوربیتال اتمی طبیعی^۳ (NAO) و اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)^۴، توسط وینهولد^۴ و همکارانش ارائه شد. این تحلیل شامل یک سری تبدیلات از مجموعه پایه ورودی به عنوان اوربیتال اتمی^۵ (AO) به تعدادی متفاوت از مجموعه‌های پایه مستقر از جمله اوربیتال‌های اتمی طبیعی (NAOs)، اوربیتال‌های هیبریدی طبیعی^۶ (NHO)، اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) و اوربیتال‌های مولکولی

¹ Rozas

² Natural bond orbitals

³ natural atomic orbitals

⁴ Weinhold

⁵ atomic orbitals

⁶ natural hybrid orbitals

مستقر^۱ (NLMO) است. این اوربیتال‌های مستقر، بعدها ممکن است به اوربیتال‌های طبیعی غیرمستقر و یا اوربیتال‌های مولکولی هم‌پوش (MOs) تبدیل شوند.

$$\text{AOs} \rightarrow \text{NAOs} \rightarrow \text{NHOs} \rightarrow \text{NBOs} \rightarrow \text{NLMOs} \rightarrow \text{MOs} \quad (۳۳-۲)$$

or Nos

این تبدیلات به‌طور خودکار توسط نرم‌افزارهای رایانه‌ای انجام می‌شوند.

اوربیتال‌های اتمی طبیعی، شبیه اوربیتال‌های اتمی محض (همان‌طور که برای یک اتم مجزا تعریف می‌شوند) هستند که می‌توان آن‌ها را به یک مجموعه پایه‌ی کمینه‌ی طبیعی^۲ (اوربیتال‌های اتمی اشغال‌شده‌ی مربوط به اتم‌های مجزا) و یک مجموعه‌ی باقی‌مانده‌ای از اوربیتال‌های ریدبرگ^۳ تقسیم کرد. مجموعه‌ی کمینه، معمولاً به‌طور کامل اشغال می‌شود، به‌طوری‌که عدد اشغال آن‌ها به مقدار قابل توجهی از صفر فاصله دارد، درحالی‌که عدد اشغال اوربیتال‌های اتمی طبیعی ریدبرگ معمولاً کوچک و نزدیک به صفر می‌باشد.

یک اوربیتال هیبریدی طبیعی (NHO)، از طریق تبدیل یکانی NAOهای روی آن اتم به دست می‌آید. یک اوربیتال پیوندی طبیعی، با استفاده از NHOها تشکیل می‌شود. NBO برای پیوند σ مستقر بین اتم‌های A و B به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (۳۴-۲)$$

که h_A و h_B هیبریدهای طبیعی روی اتم‌های A و B می‌باشند. در حد کووالانسی $c_A = c_B$ و در حد یونی $c_A \gg c_B$ (اگر الکترون‌گاتیویته A بیشتر از B باشد) است. هر NBO پیوندی با یک NBO ضد پیوندی باید زوج شود.

¹ natural localized molecular orbitals

² natural minimal basis

³ Rydberg orbitals

فصل سوم: روش محاسبات

پیوند هیدروژنی، یک نوع تشکیل پیوند بین اتم دهنده هیدروژن و یک پذیرنده الکترون می‌باشد. شواهد تشکیل پیوند هیدروژنی، ممکن است نظری، تجربی و یا ترکیبی از هر دو باشد. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، به دلیل تأثیر مهمی که روی خواص هندسی، الکترونی، ارتعاشی و انتقال غیر تابشی مولکول‌های آروماتیک دارند، مورد بررسی قرار می‌گیرند. از جمله مشتقات N-سالیسیلیدن آنیلین، ترکیب کلرو-سالیسیلیدن آنیلین (Cl-SAN) است که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H...N است که جزء دسته‌ی ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی تقویت‌شده با رزونانس، (RAHB)^۱ است.

محاسبات کوانتومی انجام شده در قسمت اول این کار توسط نرم‌افزار گوسین ۲۰۹ [۱۶۸] با سطح نظری B3LYP با سری‌های پایه $6-311++G^{**}$ انجام شده است. علت انتخاب B3LYP و این سری پایه، مطالعات طیفی و همکارانش بود که ثابت کرد بهترین روش برای محاسبه‌ی قدرت پیوند هیدروژنی، B3LYP با سری پایه $6-311++G^{**}$ است [۵۲]. تابع موج حاصل از محاسبات گوسین در برنامه‌ی AIMALL [۱۶۹]، استفاده شد و چگالی الکترونی و توپولوژی پیوند هیدروژنی مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین با استفاده از تابع موج در بسته‌ی نرم‌افزاری NBO 5.0 [۱۷۰]، محاسبات مربوط به تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی انجام شد. ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال^۳ ارتعاشی، با نرم‌افزار GaussView 5.0 [۱۷۱] مشاهده شد. مرتبه‌ی پیوند، بار روی هر اتم، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E2) و دافعه‌ی فضایی در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ با استفاده از نرم‌افزار NBO و مقدار ثابت پوششی در NMR با استفاده از الگوریتم GIAO^۴ [۱۷۲] در همین سطح از تئوری محاسبه شد.

¹ Resonance Assisted Hydrogen Bond

² Gaussian09

³ Normal Modes

⁴ Gauge Including Atomic Orbital

جابجایی شیمیایی H همه ی کنفورمرهای کلو-سالیسیلیدن آنیلین در سطح نظری B3LYP و با استفاده از سری پایه ی **G++311-6 با روش GIAO انجام شد. جابجایی شیمیایی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، یک ویژگی کمی برای بیان قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

جابجایی شیمیایی (δ) از رابطه ی $\delta = \sigma_0 - \sigma$ به دست می آید.

σ_0 : ثابت پوششی TMS σ : ثابت پوششی 11-Cl-SAN

هرچه δ مثبت تر باشد، پیوند هیدروژنی قوی تر است. زیرا هرچه هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی باشد، دانسیته ی الکترونی آن کم تر شده و در نتیجه به سمت میدان های پایین تر جابجا می شود. به همین دلیل برای به رزونانس درآمدن هیدروژن، به میدان های کم تری نیاز است و جابجایی شیمیایی آن بیش تر است. به طور خلاصه، با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، جابجایی شیمیایی پروتون به سمت میدان های پایین تر افزایش می یابد.

در قسمت دوم این پژوهش، محاسبات ab initio با استفاده از پکیج نرم افزار توربومول ورژن 6.2 [۱۷۵] و با به کارگیری تقریب (RI) ^۱ [۱۷۶] برای ارزیابی انتگرال دافعه ی الکترونی انجام شد. هندسه ی تعادلی همه ی سیستم ها در حالت پایه، با تئوری RI-MP2 ^۲ [۱۷۷] تعیین شد. انرژی برانگیختگی و هندسه ی تعادلی پایین ترین حالت برانگیخته ی تکی، با روش RI-CC2 ^۳ [۱۷۸-۱۸۰] مورد بررسی قرار گرفت. انرژی انتقالات الکترونی و هم چنین مسیرهای با حداقل انرژی (MEP) با به کارگیری روش های RIMP2 و RICC2 و مجموعه پایه ی cc-pVDZ ^۴ [۱۸۱ و ۱۸۲] محاسبه شدند. هم چنین منحنی های انرژی پتانسیل برای بررسی خاصیت فتوکرومیسم، رسم شد. به منظور حذف الکترون های مرکزی که تاثیر

¹ resolution-of-identity

² Møller–Plesset second-order perturbation theory

³ The second-order approximate coupled-cluster

⁴ Dunning’s correlation consistent split-valence double- ζ

چندانی بر روی محاسبات ندارند و فقط هزینه و زمان محاسبات را افزایش می دهند، اوربیتال های داخلی را در حالت فریز قرار دادیم.

اگرچه روش CC2 بهترین انتخاب برای تعیین و بررسی خواص فتوفیزیکی و منحنی های مینیمم انرژی نیست ولی عمدتاً در اطراف منطقه ی تقاطع مخروطی^۱، نتایج قابل اعتمادی را به دست داده است. علاوه بر این، مطالعات تئوری اخیر تونا^۲ و همکارانش [۱۸۳] شواهد حاکی از اعتبار روش CC2 را تأیید کرده و حتی عبور بین سطحی^۳، بین دو حالت الکترونیکی تعیین شده به وسیله ی این روش را می تواند به عنوان تقاطع مخروطی، درست پیش بینی کند.

در تمام سیستم های در نظر گرفته، سه تا از بالاترین اوربیتال های مولکولی اشغال شده (HOMOS) و سه تا از پایین ترین اوربیتال های مولکولی اشغال نشده (LUMOS) محاسبه شدند و از نرم افزار مولیکل^۴ برای نمایش اوربیتال ها استفاده شد.

¹ conical intersection region

² Tuna

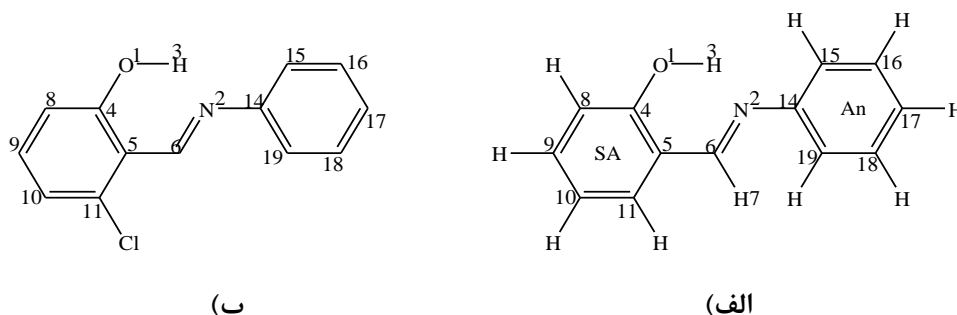
³ surface crossing

⁴ Molekel

فصل چہارم: بحث و نتایج

۱-۴ بهینه سازی پیکربندی هندسی

بهینه‌سازی پیکربندی‌های مربوط به همه‌ی مشتقات کلر سالیسیلیدین آنیلین، CI-SAN، و هم‌چنین محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی و مشتقات دوتره‌ی آن‌ها در سطح B3LYP با تابع پایه‌ی 6-311++G** انجام شد و عدم حضور فرکانس موهومی^۱ در خروجی داده‌ها، نشان دهنده‌ی بهینه شدن ترکیبات در حالت تعادلی چاه پتانسیل (کمینه کلی^۲) است. در شکل الف (۱-۴) ترکیب سالیسیلیدین آنیلین (SAN) نمایش داده شده است. ترکیبات مورد مطالعه، مشتقات کلر در این ترکیب می‌باشند که به جای تمام هیدروژن‌های آن (به جز هیدروژن پیوند هیدروژنی (NH) و هیدروژن شماره ۷) استخلاف کلر قرار گرفته است. کلرها نیز بر اساس شماره کربنی که روی آن قرار گرفته‌اند شماره گذاری شده‌اند، شکل ب (۱-۴).



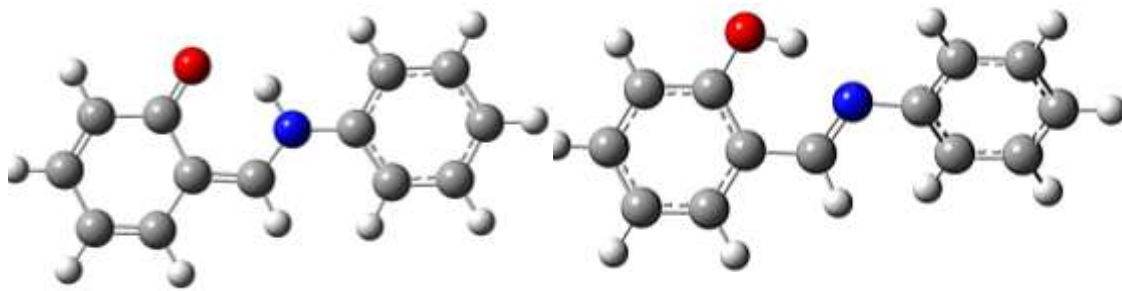
شکل (۱-۴): الف) ساختار هندسی ترکیب سالیسیلیدین آنیلین (SAN) همراه با مشخص کردن حلقه SA و حلقه An (ب) نمونه ای از نامگذاری ترکیبات، ۱۱-کلروسالیسیلیدین آنیلین

از هر ترکیب، دو کنفورمر OH (سیس-انول) و دو کنفورمر NH (سیس-کتو)، شکل (۲-۴)، در حالتی که دو حلقه‌ی SA و An نسبت به هم در یک صفحه‌ی دای‌هدرال یکسان یا دو صفحه مجزا قرار دارند (که به ترتیب زاویه‌ی دای‌هدرال C6-N2-C14-C19 صفر و غیر صفر است) ترسیم شد و محاسبات بهینه‌سازی آن‌ها همراه با فرکانس بدست آمد. محاسبات نشان داد که کنفورمر OH از این ترکیبات هنگامی پایدارتر است که دو حلقه‌ی SA و An در یک صفحه قرار ندارند و کنفورمر NH آن‌ها

^۱ Imaginary frequency

^۲ Global energy

در حالی که دو حلقه‌ی مذکور در یک صفحه قرار دارند پایدارتر است.



فرم NH (سیس-کتو)

فرم OH (سیس-انول)

شکل (۲-۴): فرم‌های OH و NH سالیسیلیدن آنیلین

۲-۴ بررسی پایداری ترکیبات

پس از بهینه‌سازی ترکیب SAN و مشتقات کلر آن (Cl-SAN) در فاز گازی و در سطح B3LYP با تابع پایه $6-311++G^{**}$ ، انرژی پایداری مربوط به هر کدام از مشتقات در دو کنفورمر OH و NH پایدار محاسبه و نتایج در جدول (۱-۴) ارائه شد. نتایج موجود در جدول (۱-۴) نشان می‌دهد که تاتومرهای O-H همه‌ی ترکیبات از تاتومرهای N-H آن‌ها پایدارترند که این موضوع ناشی از عدم استقرار الکترون π و در نتیجه کاهش خصلت آروماتیکی حلقه‌ی فنیل، در تاتومر N-H این ترکیبات است.

جدول (۱-۴): انرژی (E) دو کنفورمر OH و NH بر حسب هارتری و اختلاف انرژی (ΔE) آنها بر حسب کیلوکالری بر مول مربوط به ترکیب SAN و مشتقات Cl-SAN

Name	E/O-H	E/N-H	$\Delta E/kcal\ mol^{-1}$
SAN	-632.154860	-632.147426	4.66
8-Cl-SAN	-1091.773741	-1091.768378	3.37
9-Cl-SAN	-1091.777686	-1091.771923	3.61
10-Cl-SAN	-1091.776041	-1091.769247	4.27
11-Cl-SAN	-1091.774729	-1091.769921	3.01
15-Cl-SAN	-1091.774749	-1091.765606	5.74
16-Cl-SAN	-1091.777102	-1091.768798	5.21
17-Cl-SAN	-1091.777184	-1091.768931	5.18
18-Cl-SAN	-1091.777359	-1091.769204	5.12
19-Cl-SAN	-1091.772643	-1091.763138	5.97

همان طور که از جدول (۴-۱) مشخص است اختلاف انرژی محاسباتی دو کنفورمر OH و NH در حالت پایه برای ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین (گروه کلر در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسی قرار گرفته است) نسبت به ترکیب بدون استخلاف آن (SAN) و سایر مشتقات کلر کم تر است.

همچنین محاسبات در فاز حلال، با حلال قطبی استونیتریل (Acetonitrile) و غیرقطبی تتراکلریدکربن (CCl₄) در همین سطح محاسباتی و با روش CPCM برای ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین انجام شد نتایج در جدول (۴-۲) ارائه شده است، با توجه به نتایج فرم OH نسبت به فرم NH را در فاز حلال نیز پایدار تر است.

جدول (۴-۲): انرژی بر حسب هارتری مربوط به ترکیب 11-Cl-SAN در حلال قطبی و غیر قطبی

Form OH	CCl ₄	Acetonitrile	Form NH	CCl ₄	Acetonitrile
11-Cl-AN	-1091.77816	-1091.781134	11-Cl-AN	-1091.775217	-1091.780138

۳-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختاری و

ارتعاشی

در این بخش، با توجه به نتایج بهینه‌سازی، پارامترهای ساختار هندسی و طیفی کنفورمرهای پایدار OH در هریک از مشتقات کلر SAN مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ساختاری مرتبط با پیوند هیدروژنی شامل فواصل O-H و N...H و O...N، همراه با ثابت پوششی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی پروتون (σ)، جابجایی شیمیایی پروتون (δ_H)، همچنین ارتعاشات مربوط به پیوند هیدروژنی، شامل ارتعاشات کششی و خمشی سیستم‌های اصلی و مشتقات دوتره‌ی آن‌ها (OH و OD) بررسی شدند که نتایج در جدول (۴-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۴): مقادیر محاسبه شده ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در قسمت O-H...N

ترکیب SAN و مشتقات کلر آن در سطح B3LYP/6-311++G**

name	R(O-H) (Å)	R(H...N) (Å)	R(O...N) (Å)	vOH (cm ⁻¹)	vOD(cm ⁻¹)	δ _H (ppm)
SAN	0.992	1.746	2.636	3219	2349	12.8
8-Cl-SAN	0.996	1.719	2.633	3149	2298	13.5
9-Cl-SAN	0.994	1.735	2.629	3179	2320	13.1
10-Cl-SAN	0.993	1.744	2.617	3212	2343	12.8
11-Cl-SAN	0.998	1.686	2.588	3089	2259	13.9
15-Cl-SAN	0.990	1.764	2.644	3266	2382	12.90
16-Cl-SAN	0.991	1.754	2.641	3249	2370	12.6
17-Cl-SAN	0.991	1.751	2.639	3237	2361	12.6
18-Cl-SAN	0.991	1.753	2.640	3243	2365	12.6
19-Cl-SAN	0.991	1.753	2.639	3251	2371	12.3

۷: فرکانس کششی و δ_H: جابجایی شیمیایی پروتون است.

داده های جدول (۳-۴) نشان می دهد که برای ترکیبات Cl-SAN در سطح B3LYP/6-

B3LYP/6-311++G**، گستره ی طول پیوند O-H از 0.990Å تا 0.998Å متغیر است. مقایسه ی این داده ها با

طول پیوند O-H در ترکیب SAN نشان می دهد که تغییرات طول پیوند OH در مشتقات

کلروسالیسیلیدن آنیلین نسبت به ترکیب بدون استخلاف SAN تغییر چندانی نداشته است. طول پیوند

O-H در ترکیبات 8-Cl-SAN و 9-Cl-SAN و 10-Cl-SAN و 11-Cl-SAN، نسبت به خود SAN به

اندازه ی اندکی بلندتر شده است. طول پیوند O-H معمولاً در هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی افزایش

می یابد و ثابت نیروی پیوند کاهش یافته، منجر به جابجایی قرمز در فرکانس کششی مادون قرمز می شود.

هم چنین افزایش طول پیوند O-H در O-H...N، باعث کاهش فاصله ی پیوند H...N و O...N می شود.

فاصله ی O...N و H...N در ترکیبات 8-Cl-SAN و 9-Cl-SAN و 10-Cl-SAN و 11-Cl-SAN

نسبت به SAN کوتاه تر شده و تمایل هیدروژن به پیوند هیدروژنی بیشتر می شود و در نتیجه قدرت

پیوند هیدروژنی در این ترکیبات کلره نسبت به ترکیب SAN بیشتر است. ترتیب ترکیبات مورد مطالعه-

ی ما از نظر فاصله ی O...N به ترتیب زیر می باشد:

11-Cl-SAN < 10-Cl-SAN < 9-Cl-SAN < 8-Cl-SAN < SAN < 19-Cl-SAN < 17-Cl-SAN < 16-

CI-SAN <18-CI-SAN <15-CI-SAN

و فاصله‌ی N...H در ترکیبات مورد مطالعه‌ی به ترتیب زیر تغییر می‌کند:

11-CI-SAN<8-CI-SAN<9-CI-SAN<10-CI-SAN<SAN<17-CI-SAN<18-CI-SAN<19-CI-SAN<16-CI-SAN<15-CI-SAN

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۳-۴)، به طور کلی قرار گرفتن کلر بر روی حلقه‌ی آنیلین (An) تاثیر چندانی بر قدرت پیوند هیدروژنی ندارد و بیش‌ترین تاثیر استخلاف بر روی قدرت پیوند هیدروژنی هنگامی است که اتم کلر بر روی حلقه‌ی سالیسیل آلدهید (SA) قرار گیرد. در مشتقاتی که کلر بر روی حلقه‌ی SA قرار می‌گیرد مشتق ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین بیش‌ترین تغییرات ساختاری را در موقعیتی که پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود نسبت به همان موقعیت در SAN دارد. مقایسه‌ی زوایه N...H-O در مشتقات کلر نیز تغییرات چندانی را نسبت به ترکیب SAN نشان نداد به جز ترکیب 11-CI-SAN که زوایه‌ی N...H-O آن نسبت به SAN بزرگتر بود. با توجه به کاهش فرکانس کششی OH و OD و افزایش جابجایی شیمیایی هیدروژن همراه با تغییرات پارامترهای ساختاری ذکر شده در ترکیبات 8-CI-SAN و 9-CI-SAN و 11-CI-SAN نسبت به SAN، می‌توان نتیجه گرفت که پیوند هیدروژنی در این ترکیبات نسبت به SAN قوی‌تر می‌باشد و ترکیب 11-CI-SAN بیش‌ترین قدرت پیوند هیدروژنی نسبت به ترکیب بدون استخلاف SAN داراست.

سایر پارامترهای ساختاری برای ترکیبات SAN و مشتقات کلردار آن در سطح B3LYP/6-

311++G** برای سیستم‌های O-H و NH محاسبه‌شده و نتایج در جداول پیوست (پ ۱، پ ۲ و پ ۳) آورده شده است.

۴-۴ تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM

برهم‌کنش پیوند هیدروژنی درون مولکولی به روش QTAIM در ترکیبات مورد مطالعه بررسی

شد. همان طور که پیش از این گفته شد، اطلاعات نهفته در BCP یک پیوند، نمایانگر ماهیت آن پیوند است بنابراین با بررسی ویژگی های BCP، ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیبات مشخص می شود. پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین در جدول (۴-۴) آمده است.

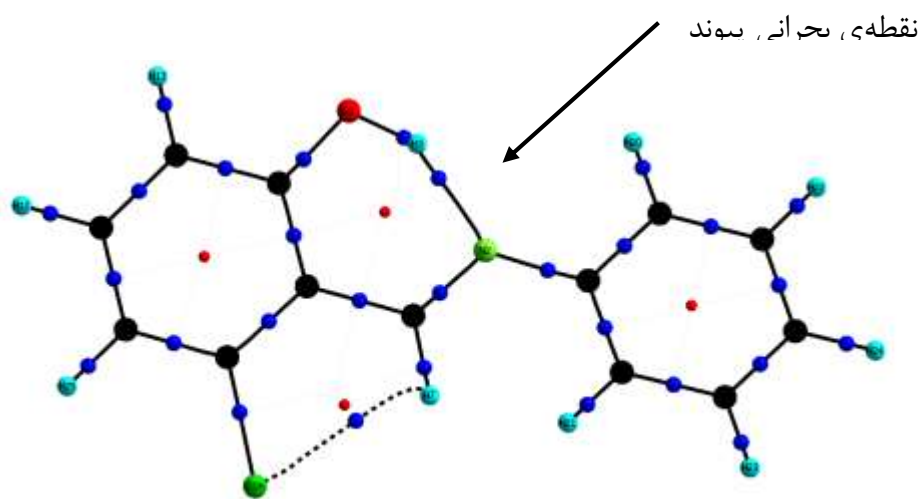
جدول (۴-۴): پارامترهای AIM مربوط به نقطه ی بحرانی پیوند (BCP) N...H ترکیب SAN و مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین و همچنین نقطه ی بحرانی پیوند (BCP) H...Cl در ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین

Name	ρ_C /a.u.	$\nabla^2\rho_C$ /a.u.	V_C /a.u.	G_C /a.u.	$-V_C/G_C$	H_C /a.u.	$E_{HB}=1/2 V /\text{kcalmol}^{-1}$
N...H							
SAN	0.0487	0.1115	-0.0447	0.0036	1.2315	-0.0084	14.0
8-Cl-SAN	0.0519	0.1123	-0.0488	0.0384	1.2697	-0.0103	15.32
9-Cl-SAN	0.0500	0.1112	-0.0462	0.0370	1.2488	-0.0092	14.50
10-Cl-SAN	0.0490	0.1114	-0.0450	0.0364	1.2358	-0.0085	14.13
11-Cl-SAN	0.0563	0.1145	-0.0546	0.0416	1.3122	-0.0129	17.13
15-Cl-SAN	0.0463	0.1111	-0.0419	0.0348	1.2031	-0.0070	13.16
16-Cl-SAN	0.0475	0.1114	-0.0433	0.0356	1.2175	-0.0077	13.60
17-Cl-SAN	0.0480	0.1113	-0.0439	0.035	1.2235	-0.0080	13.78
18-Cl-SAN	0.0477	0.1115	-0.0436	0.0357	1.2201	-0.0078	13.68
19-Cl-SAN	0.0475	0.1114	-0.0434	0.0356	1.2184	-0.0077	13.62
H...Cl							
11-Cl-SAN	0.0136	0.0538	0.0086	0.0110	0.7848	0.0023	2.72

در این جدول H_C منعکس کننده ی نسبت کووالانسی یا غیرکووالانسی بودن یک پیوند است [۵۴]. H_C منفی نشان دهنده ی یک پیوند کووالانسی است و با توجه به منفی بودن این کمیت برای همه ی ترکیبات محاسبه شده، پیوند هیدروژنی از نوع کووالانسی است. با توجه به نکات گفته شده در فصل دوم و همچنین در نظر گرفتن کمیت $-V_C/G_C$ با این نتیجه می رسیم که در همه ی مشتقات کلرو سالیسیلیدن آنیلین، برهم کنش جزئی کووالانسی است. با توجه به جدول (۴-۴)، تمام ترکیبات مورد محاسبه دارای $\nabla^2\rho_b > 0$ و $H_C < 0$ هستند که با توجه به طبقه بندی روزاس [۱۶۷]، جزو دسته ی ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی متوسط قرار می گیرند. با توجه به این جدول انرژی پیوند هیدروژنی ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین (۴۱/۱ کیلوکالری بر مول) حدود ۷ کیلوکالری بر مول نسبت به

ترکیب بدون استخلاف SAN (۳۳/۷ کیلوکالری بر مول) قوی تر و بیشتر است و این موضوع در توافق کامل با نتایج پارامترهای ساختاری و طیفی نشان داده شده در بخش قبلی است.

مسیرهای پیوندی، پیوند هیدروژنی، و نقاط بحرانی ترکیب دارای قوی ترین پیوند هیدروژنی (۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین) به دست آمده از محاسبات در برنامه‌ی AIM2000 در شکل (۳-۴) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۴): گراف مولکولی 11-Cl-SAN. نقاط آبی و قرمز به ترتیب نشانگر نقاط بحرانی پیوندی و نقاط بحرانی حلقه‌ای می‌باشند در شکل (۳-۴)، با توجه به نقاط RCP، چهار حلقه مشاهده می‌شود که دو حلقه‌ی مربوط به حلقه‌های آروماتیک فنیل و آنیل (SA و An) ترکیب مورد نظر است و دو حلقه‌ی دیگر، یکی مربوط به حلقه‌ی کی‌لیتی تشکیل شده در اثر پیوند هیدروژنی درون مولکولی است و دیگری ناشی از پیوند هیدروژنی بین اتم کلر و هیدروژن است. این حلقه‌ی آخر فقط در همین مشتق کلره SAN مشاهده شده است. داده‌های AIM مربوط به نقطه‌ی بحرانی پیوند $Cl \cdots H$ ، (جدول ۴-۴) مقدار مثبت H_c را نشان می‌دهد که حاکی از پیوند لایه بسته یا یونی بین اتم کلر و هیدروژن با پیوند هیدروژنی ضعیف است.

۵-۴ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

در این بخش، برهم کنش پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب کلرو-سالسیلیدین آنیلین با استفاده از روش تجزیه و تحلیل اوربیتال های مولکولی NBO از طریق بررسی مرتبه ی پیوند، انتقال بار، عدم استقرار الکترون و دافعه ی فضایی مطالعه می شود.

۱-۵-۴ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

اثرات القایی با بررسی توزیع بار اتم های درگیر در پیوند هیدروژنی شامل H3، O1 و N2 در همه ی ساختارهای بهینه شده ی CL-SAN مطالعه شد. توزیع بار بر روی این اتم ها در این ترکیبات، در جدول (۵-۴) آمده است.

جدول (۵-۴): بار طبیعی (برحسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Name	O1	H3	N2	C6	Ring(SA)	Ring(An)	N2-C6-C5-C4-O1-H3	H7-C6-N2-C14-C19-H21
SAN	-0.681	0.507	-0.529	0.163	-0.621	-0.879	-0.361	-0.077
8-Cl-SAN	-0.692	0.502	-0.517	0.169	-0.484	-0.873	-0.360	-0.062
9-Cl-SAN	-0.700	0.502	-0.520	0.173	-0.490	-0.875	-0.352	-0.062
10-Cl-SAN	-0.703	0.501	-0.516	0.173	-0.486	-0.873	-0.349	-0.055
11-Cl-SAN	-0.677	0.506	-0.524	0.155	-0.481	-0.871	-0.364	-0.052
15-Cl-SAN	-0.675	0.511	-0.526	0.169	-0.615	-0.740	-0.341	-0.069
16-Cl-SAN	-0.678	0.507	-0.533	0.167	-0.615	-0.734	-0.35	-0.067
17-Cl-SAN	-0.679	0.507	-0.532	0.164	-0.617	-0.727	-0.361	-0.059
18-Cl-SAN	-0.678	0.507	-0.533	0.167	-0.614	-0.733	-0.357	-0.068
19-Cl-SAN	-0.678	0.507	-0.538	0.185	-0.615	-0.737	-0.347	-0.120

در این جدول مشاهده می شود که اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیبات 15-Cl-SAN و 16-Cl-SAN و 17-Cl-SAN و 18-Cl-SAN و 19-Cl-SAN نسبت به ترکیب SAN کمتر منفی است و یا باری تقریباً برابر دارد و هم چنین بار اتم اکسیژن در این ترکیبات، نسبت به ترکیب SAN مثبت تر است. به غیر از ترکیب 15-Cl-SAN، در بقیه ی ترکیبات نام برده شده، تراکم بار روی اتم نیتروژن نسبت به SAN افزایش یافته است.

از سوی دیگر، اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی و هم‌چنین اتم اکسیژن در ترکیبات 8-CI-SAN و 9-CI-SAN و 10-CI-SAN و 11-CI-SAN نسبت به ترکیب SAN منفی‌تر است و تراکم بار روی اتم نیتروژن در این ترکیبات نسبت به SAN کاهش یافته است که علت آن وجود استخلاف کلر بر روی حلقه‌ی سالیسیلیدین است.

تراکم بار روی حلقه‌ی سالیسیلیدین در همه‌ی ترکیبات نسبت به SAN کاهش یافته است به طوری که در ترکیباتی که استخلاف کلر بر روی حلقه‌ی سالیسیلیدین قرار دارد (ترکیبات 8-CI-SAN، 9-CI-SAN، 10-CI-SAN و 11-CI-SAN)، این کاهش بار خیلی زیاد بوده که علت آن وجود استخلاف کلر در موقعیت‌های مختلف این حلقه می‌باشد.

۴-۵-۲ مرتبه‌ی پیوند ویبرگ^۱

داده‌های مربوط به مرتبه‌ی پیوند ویبرگ برای SAN و تعدادی از مشتقات کلردار آن در جدول (۴-۶) مقایسه شده‌اند که بیانگر افزایش مرتبه‌ی پیوند O-H در همه‌ی مشتقات (به جز 11-CI-SAN) است. نسبت به SAN، مرتبه‌ی پیوند O...N نیز در همه‌ی ترکیبات (به جز 11-CI-SAN) نسبت به SAN کاهش یافته است. مرتبه‌ی پیوند N...H نیز در ترکیباتی که کلر بر روی حلقه‌ی آنیلین قرار گرفته است (ترکیبات 15-CI-SAN، 16-CI-SAN، 17-CI-SAN، 18-CI-SAN و 19-CI-SAN)، نسبت به SAN کاهش یافته است ولی در دسته‌ی دیگر ترکیبات که اتم کلر بر روی حلقه‌ی سالیسیلیدین قرار گرفته است (ترکیبات 8-CI-SAN، 9-CI-SAN، 10-CI-SAN و 11-CI-SAN)، این مرتبه‌ی پیوند افزایش یافته که این افزایش مرتبه‌ی پیوند در ترکیب 11-CI-SAN بسیار شدیدتر بوده است. افزایش مشهود مرتبه‌ی پیوند N...H و O...N و هم‌چنین کاهش مرتبه‌ی پیوند O-H در ترکیب 11-CI-SAN نسبت به ترکیب SAN نشانه‌ی حضور پیوند هیدروژنی قوی‌تر در این ترکیب است که با نتایج

^۱ Wiberg Bond order

پارامترهای ساختاری توافق خوبی دارد.

جدول (۴-۶): مرتبه‌های پیوند و بزرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Name	O1-H3	O1...N2	N2...H3	C5-C6	C6=N2	C4-C5	C4-O1
SAN	0.641	0.043	0.084	1.146	1.690	1.264	1.105
8-Cl-SAN	0.653	0.042	0.084	1.079	1.752	1.306	1.056
9-Cl-SAN	0.652	0.042	0.085	1.082	1.747	1.307	1.054
10-Cl-SAN	0.654	0.042	0.084	1.079	1.752	1.311	1.051
11-Cl-SAN	0.623	0.049	0.102	1.137	1.689	1.256	1.118
15-Cl-SAN	0.645	0.040	0.075	1.151	1.682	1.262	1.109
16-Cl-SAN	0.645	0.043	0.080	1.150	1.685	1.263	1.106
17-Cl-SAN	0.643	0.043	0.082	1.150	1.682	1.263	1.105
18-Cl-SAN	0.644	0.042	0.081	1.152	1.682	1.263	1.105
19-Cl-SAN	0.645	0.042	0.079	1.146	1.696	1.265	1.105

۷-۴ بررسی فتوکرومیسم در ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین

با توجه به این که ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین پیوند هیدروژنی قوی تری نسبت به سایر

مشتقات کلر SAN دارد در این قسمت فتوکرومیسم 11-Cl-SAN بررسی و با ترکیب بدون استخلاف

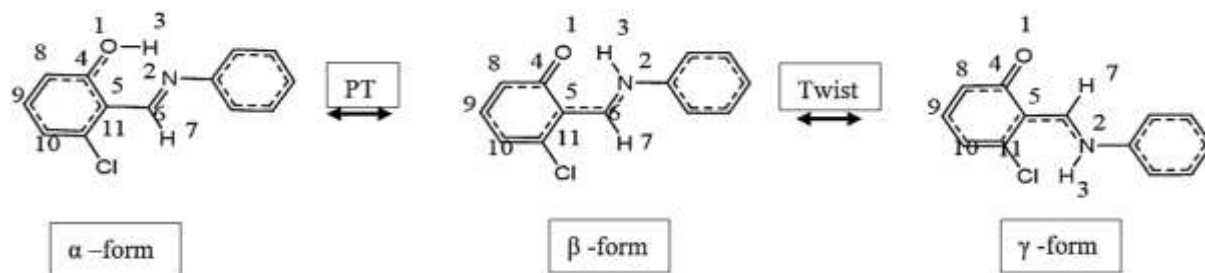
آن مقایسه شد.

برای بهینه‌سازی ساختارهای حالت برانگیخته، ساختارهای بهینه‌شده با روش MP2 به‌عنوان

ساختار شروع محاسبات انتخاب شده‌اند. ساختار هندسی و شیوه‌ی نام‌گذاری و هم‌چنین واکنش

فتوشیمیایی مربوط به ترکیب دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی، ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین (11-Cl-

SAN) در شکل (۴-۶) آورده شده است.



شکل (۴-۶): ساختار فتوفیزیکی مربوط و شیوه‌ی شماره گذاری و هم‌چنین واکنش فتوشیمیایی مربوط به ترکیب ۱۱- کلرو سالیسیلیدین آنیلین (11-Cl-SAN)

با توجه به شکل (۴-۶)، فرم OH ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدین آنیلین (فرم α) پس از برانگیختگی توسط تابش الکترومغناطیسی با انرژی کافی، طی فرایند انتقال پروتون^۱ (PT)، به فرم NH (فرم β) تبدیل می‌شود. در ادامه‌ی واکنش فتوشیمیایی، فرم β پس از ۱۸۰ درجه پیچش در زاویه‌ی دای هدرال C4-C5-C6-N2 به فرم ترانس کتو (فرم γ) تبدیل می‌شود.

۴-۷-۱ ساختار الکترونیکی و انرژی انتقالات عمودی^۲

برای به‌دست آوردن انرژی انتقال در فرایند فتوکرومیسم، فرایند انتقال پروتون از فرم α به فرم β از فاصله‌ی $R(O-H) = 1.002 \text{ \AA}$ تا $R(O-H) = 1.394 \text{ \AA}$ اسکن شد یعنی در هر مرحله، فاصله‌ی $R(O-H)$ در حالت فریز قرار گرفت و بقیه ساختار هندسی با روش MP2 و روش CC2 به ترتیب برای حالت پایه و برانگیخته با مجموعه پایه cc-pVDZ بهینه شد، در فرایند تبدیل فرم سیس- کتو (فرم β) به فرم ترانس- کتو (فرم γ) نیز تغییر زاویه‌ی دای هدرال C4-C5-C6-N2 از صفر درجه تا ۱۸۰ درجه اسکن شد و انرژی در هریک از نقاط اسکن شده برای حالت پایه و برانگیخته بدست آمد. نتایج انرژی بدست آمده به ازای تمام نقاط اسکن شده در حالت پایه و برانگیخته در جدول (۴-۸) ارائه شد. سپس انرژی انتقالات الکترونی از حالت پایه به حالت برانگیخته، با روش RICC2 محاسبه شد و نتایج حاصل برای هر یک از کنفورمرهای سیس-انول و ترانس-کتو شامل انرژی اولین (S_1) و دومین حالت برانگیخته

^۱ Proton-Transfer

^۲ Vertical transition

(S₂)، اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده (HOMO) و اشغال نشده (LUMO) با بیشترین درصد مشارکت در انتقالات الکترونی عمودی در جدول (۴-۹) گزارش شد. در این جدول اوربیتال HOMO-*n* گزارش شده است که *n* عدد ترتیب اوربیتال‌های اشغال شده از آخرین اوربیتال اشغال شده را نشان می‌دهد و خط تیره به معنای منهای است.

جدول (۴-۸): انرژی برحسب هارتری برای نقاط ساختاری اسکن شده ترکیبات مورد نظر با روش MP2/cc-pVDZ و CC2/cc-pVDZ

Scan parameters	MP2 ENERGY/hartree		CC2 ENERGY/hartree	
	11-Cl-SAN	SAN	11-Cl-SAN	SAN
<u>R(O-H)Å</u>				
1.002 Å	-1089.1417	-630.0883	-1089.1617	-630.1054
1.034 Å	-1089.1412	-630.0881	-1089.1598	-630.1081
1.122 Å	-1089.1367	-630.0856	-1089.1588	-630.1042
1.211 Å	-1089.1312	-630.0793	-1089.1547	-630.1004
1.303 Å	-1089.1281	-630.0741	-1089.1519	-630.0972
1.394 Å	-1089.1283	-630.0746	-1089.1453	-630.0863
<u>Dihedral angle(C4-C5-C6-N2)</u>				
0°	-1089.1272	-630.0726	-1089.1480	-630.0735
45°	-1089.1123	-630.0563	-1089.1068	-630.0509
90°	-1089.0703	-630.0122	-1089.0705	-630.0489
135°	-1089.1001	-630.0567	-1089.0996	-630.0418
180°	-1089.1125	-630.0566	-1089.1108	-630.0529

جدول (۴-۹): انرژی انتقالات عمودی دوتا از پایین‌ترین حالات برانگیخته‌ی الکترونی ترکیبات SAN و Cl-SAN

form (cc-pVDZ)		α (cis-enol- OH form)	γ (trans-keto- NH form)		
SAN			state	Energy (ev)	درصد مشارکت
state	Energy (ev)	درصد مشارکت	state	Energy (ev)	درصد مشارکت
S ₁ ($\pi\pi^*$)	3.87	HOMO → LUMO 59% HOMO-1 → LUMO 28%	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.92	HOMO-4 → LUMO 93%
S ₂ ($\pi\pi^*$)	4.61	HOMO-1 → LUMO 43% HOMO → LUMO 26%	S ₂ ($\pi\pi^*$)	3.06	HOMO → LUMO 94%
11-Cl-SAN					
S ₁	3.74	HOMO → LUMO 53% HOMO-1 → LUMO 35%	S ₁	2.99	HOMO-4 → LUMO 93%
S ₂	4.44	HOMO-1 → LUMO 46% HOMO → LUMO 36%	S ₂	3.00	HOMO → LUMO 94%

HOMO-n، n در اینجا عدد ترتیب اوربیتال‌های اشغال شده را از آخرین اوربیتال اشغال شده نشان می‌دهد و خط تیره به معنای منهاست.

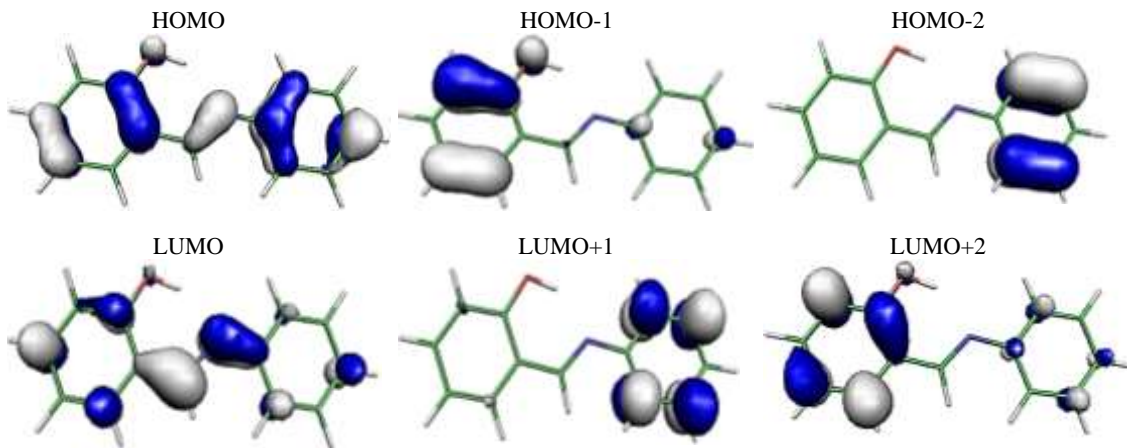
با توجه به نتایج در جدول (۴-۹) مشاهده می‌شود که جایگزینی Cl در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسی در ترکیب SAN باعث کاهش انرژی در انتقالات الکترونی S_1 (حدود 0.13 eV) یا $3/0 \text{ kcal/mol}$ و بنابراین سهولت فرآیند فتوکرومیسم نسبت به ترکیب بدون استخلاف شده است. همچنین پیش‌بینی می‌شود که بیشترین سهم اوربیتال‌ها در انتقالات الکترونی S_1 در ترکیبات SAN و 11-Cl-SAN در فرم OH (فرم α) مربوط به انتقالات الکترونی آخرین اوربیتال مولکولی اشغال شده به اولین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$) است که این سهم برای ترکیب 11-Cl-SAN نسبت به ترکیب بدون استخلاف SAN حدود 4% کاهش داشته است. درصد مشارکت برای اوربیتال مولکولی بعدی یعنی $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ حدود 30% و مشارکت $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}$ در انتقال بسیار ناچیز است.

همچنین مشاهده می‌شود که بیشترین سهم اوربیتال‌ها در انتقالات الکترونی از حالت پایه به حالت برانگیخته‌ی دوم یعنی S_2 ، برای همین ترکیبات در فرم OH مربوط به اوربیتال مولکولی اشغال شده بعدی به اولین اوربیتال مولکولی اشغال نشده $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ است و انتقال الکترونی بعدی با سهم قابل مقایسه مربوط به $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ است و سهم مشارکت مشارکت $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$ در انتقال S_2 افزایش پیدا کرده است که این سهم در ترکیب 11-Cl-SAN نسبت به SAN بیشتر شده است.

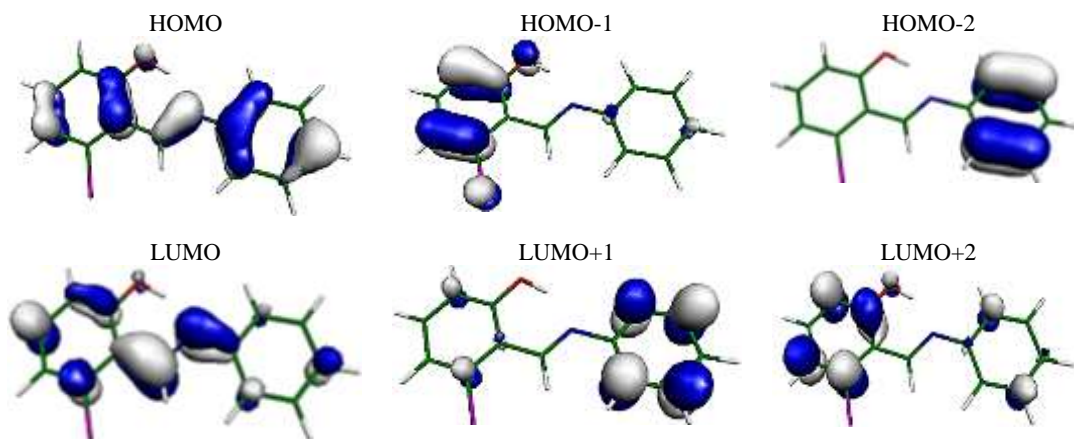
همچنین با توجه به نتایج در جدول (۴-۹) مشاهده می‌شود که جایگزینی Cl در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسی در ترکیب SAN باعث افزایش انرژی در انتقالات الکترونی S_1 (حدود 0.07 eV) یا $2/0 \text{ kcal/mol}$ نسبت به ترکیب بدون استخلاف شده است و بیشترین سهم و تقریباً تنها سهم مشارکت اوربیتال‌ها در انتقالات الکترونی S_1 و S_2 در فرم γ به ترتیب مربوط به ($\text{HOMO}-4 \rightarrow$

(LUMO و HOMO) از ترکیبات مورد نظر است.

سه تا از پایین ترین اوربیتال های مولکولی مرزی اشغال شده و سه تا از بالاترین اوربیتال های مولکولی مرزی اشغال نشده که در انتقالات الکترونی حالت برانگیخته در ترکیبات SAN و Cl-11 مشارکت دارند برای فرم OH (α) در شکل (۷-۴) و برای فرم NH (γ) در شکل (۸-۴) نمایش داده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود، در فرم OH (α) این اوربیتال ها را می توان به حالت $\pi\pi^*$ اختصاص داد که اوربیتال های مولکولی π و π^* بیشتر بر روی حلقه های SA و An از ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته اند.

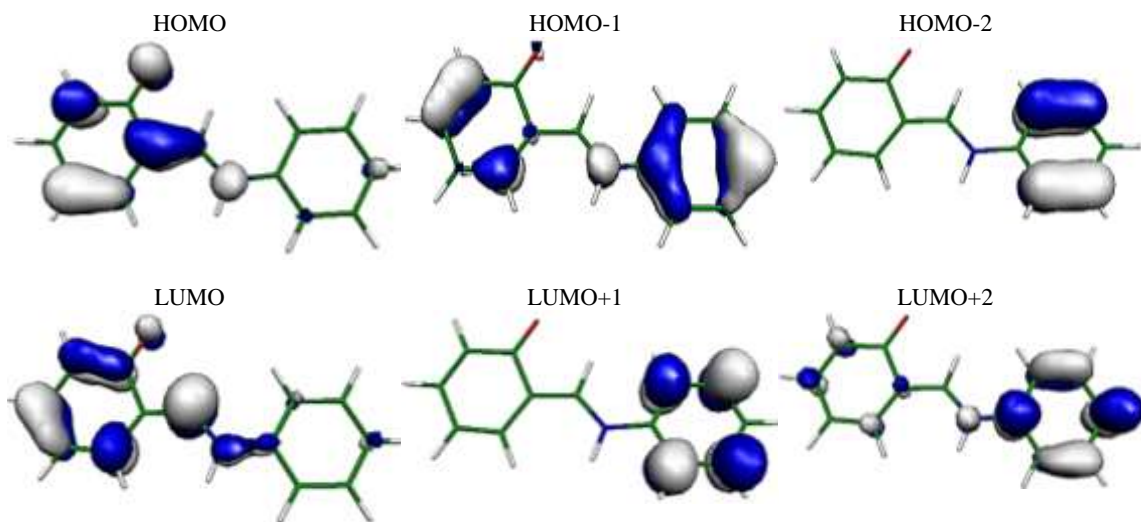


(الف)

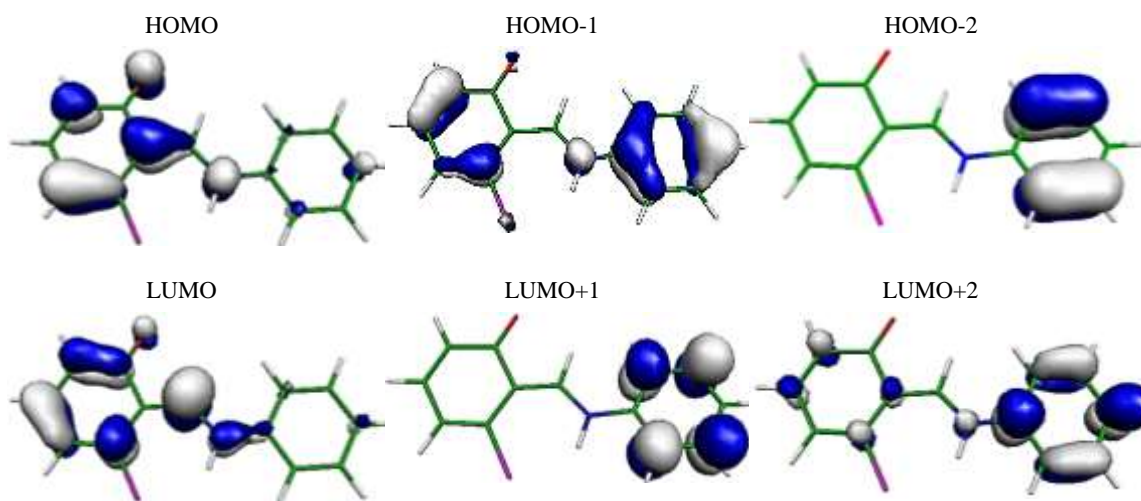


(ب)

شکل (۷-۴): اوربیتال های مولکولی مرزی انتخابی (فرم α) (الف) ترکیب SAN (ب) ترکیب Cl-SAN



(الف)



(ب)

شکل (۴-۸): اوربیتال‌های مولکولی مرزی انتخابی (فرم ۷) (الف) ترکیب SAN (ب) ترکیب 11-Cl-SAN

۴-۷-۲ منحنی‌های انرژی پتانسیل

برای بررسی بیشتر انتقالات الکترونی در ناحیه‌ی UV-Vis ترکیبات SAN و 11-Cl-SAN به‌ویژه در ناحیه‌ی تقاطع مخروطی، منحنی‌های انرژی پتانسیل حالت پایه و اولین حالت برانگیخته‌ی تکی (S_1) را در طول فرایند انتقال پروتون (PT) و پیش‌زاویه‌ی دای‌هدرال C4-C5-C6-N2،

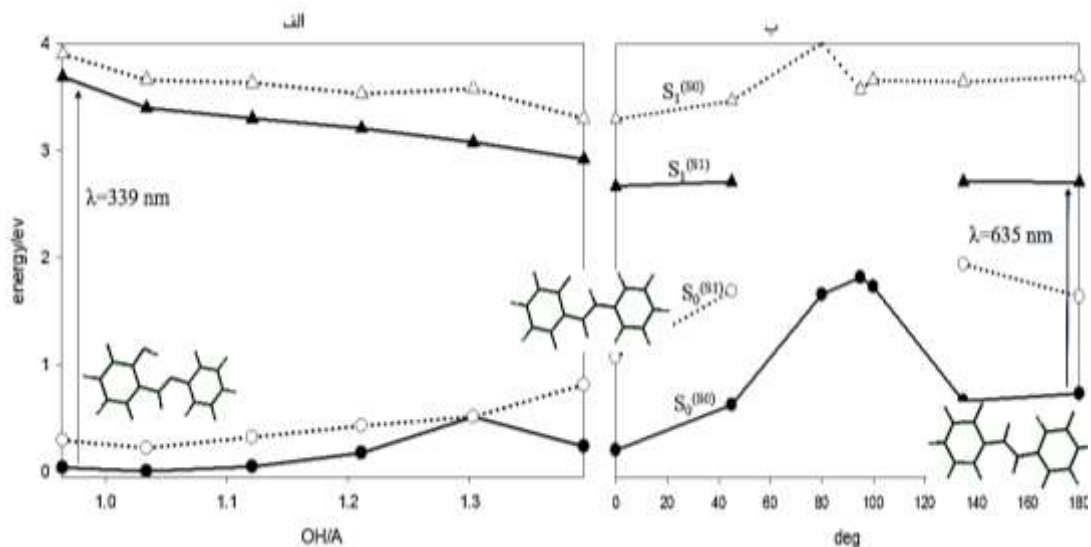
(محاسبات روش آغازین RICC2) رسم شد و مسیرها با مینیمم انرژی^۱ (MEPs) ترکیب SAN و 11- CI-SAN در شکل‌های (۹-۴) و (۱۰-۴) مشخص شدند. در مسیر مینیمم انرژی برای ترکیب SAN در طول فرایند انتقال پروتون (شکل (۹-۴) الف)) ملاحظه می‌شود که این فرایند انتقال پروتون از اتم O به N در حالت پایه گرماگیر^۲ است (انرژی برابر با 0.19 eV دریافت می‌کند) در حالی که همین فرایند در حالت برانگیخته گرمازا^۳ است (انرژی برابر با 0.60 eV آزاد می‌کند). برای ترکیب 11-CI-SAN در همین مسیر (شکل (۱۰-۴) الف)) فرایند انتقال پروتون از اتم O به N در حالت پایه به اندازه 0.20 eV گرماگیر است و همین فرایند در حالت برانگیخته به اندازه 0.58 eV گرمازا است.

به منظور بررسی ماهیت منحنی‌های انرژی پتانسیل با توجه به چرخش حلقه، منحنی‌های انرژی S_0 و S_1 در طول مختصات و چرخش زاویه‌ی دای هدرال، ϕ ، C4-C5-C6-N2 تعیین شدند که نتایج آن به ترتیب در قسمت‌های (الف) و (ب) شکل‌های (۹-۴) و (۱۰-۴) نشان داده شده است. در این شکل‌ها دایره‌ها نمایانگر مسیرهای با مینیمم انرژی در S_0 و مثلث‌ها نمایانگر مسیرهای با مینیمم انرژی در اولین حالت برانگیخته‌ی تکی (S_1) هستند که محاسبات آن‌ها در حالت پایه با روش MP2/cc-pVDZ و در اولین حالت برانگیخته‌ی تکی با روش CC2/cc-pVDZ به دست آمده است. خط‌های ممتد نشانگر منحنی‌های با مینیمم انرژی برای مسیر واکنش هستند که در حالت الکترونی $S_0^{(S_0)}$ و $S_1^{(S_1)}$ بررسی شده‌اند و خط‌چین‌ها، $S_0^{(S_1)}$ و $S_1^{(S_0)}$ ، نشانگر مسیرهای انرژی در حالت برانگیخته هستند.

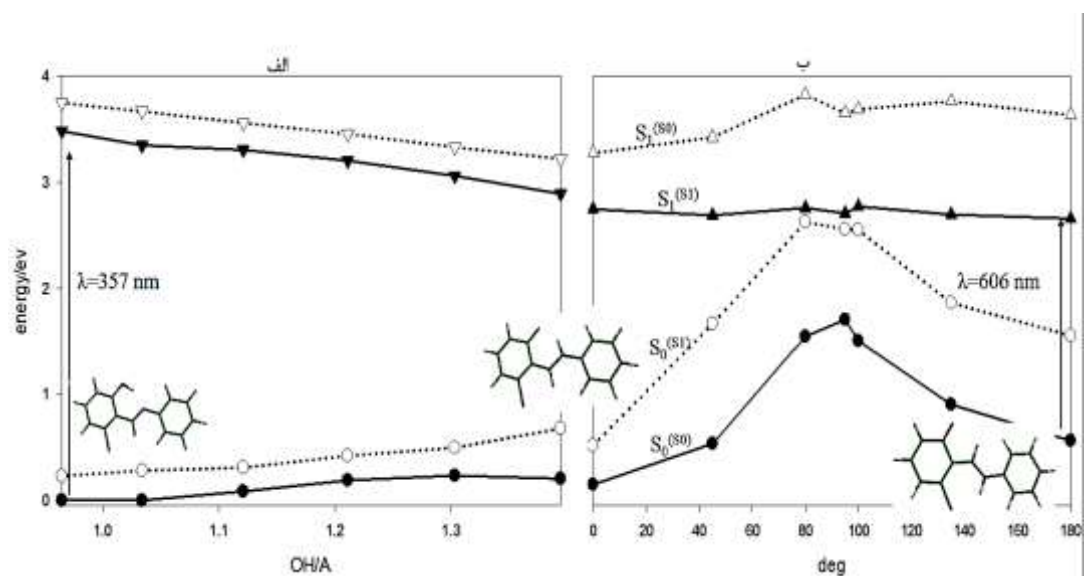
¹ CC2 minimum-energy paths

² endothermic

³ exothermic



شکل (۴-۹): مسیره‌های با مینیمم انرژی ترکیب SAN در S_0 (دایره‌ها) و در اولین حالت برانگیخته‌ی تکی S_1 (مثلث‌ها)



شکل (۴-۱۰): مسیره‌های با مینیمم انرژی ترکیب 11-Cl-SAN در S_0 (دایره‌ها) و در اولین حالت برانگیخته‌ی تکی S_1 (مثلث‌ها)

با توجه به شکل‌های (۴-۹) و (۴-۱۰) فرم سیس-انول-OH (فرم α) در ترکیبات SAN و 11-Cl-SAN به ترتیب با جذب نوری با طول موج ۳۳۹ nm و ۳۵۷ nm در ناحیه UV به حالت برانگیخته می‌رود و فرم ترانس-کتو-NH (فرم γ) در ترکیبات SAN و 11-Cl-SAN به ترتیب با جذب نوری با طول موج ۶۳۵ nm و ۶۰۶ nm در ناحیه Vis به حالت برانگیخته می‌رود.

به صورت کلی ابتدا فرایند برانگیختگی از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته تکی در فرم α صورت می‌گیرد و پس از قرار گرفتن مولکول در حالت برانگیخته، فرایند انتقال پروتون (ESIPT) انجام

شده که به حالت برانگیخته در فرم β تبدیل می‌شود در این موقعیت یا سیستم به حالت کمینه کلی خود (فرم α) تبدیل شده و یا با پیچش درون مولکولی به فرم γ در حالت پایه تبدیل می‌شود که این فرآیند با تغییر رنگ یا همان پدیده فتوکرومیسم همراه است.

در یک تصویر چندبعدی عبور منحنی S_1-S_0 در تصویر (B) به تقاطع مخروطی گسترش می‌یابد. این تقاطع مخروطی می‌تواند مسئول یک آسایش بی‌نظیر، پس از تحریک نوری به حالت برانگیخته‌ی S_1 ($\pi\pi^*$) در فاز گازی باشد. از منطقه‌ی تقاطع مخروطی (CI) یک امکانی که وجود دارد این است که سیستم به پایان سطوح انرژی پتانسیل در مختصات پیچشی برسد و به فرم γ (فرم ترانس کتو) که فتوایزومر دیگری است تبدیل شود که مسئول فتوکرومیسم SAN است و هم‌چنین ممکن است سیستم با فرایند بازگشت پروتون^۱ به حالت کمینه کلی خود (فرم α) برگردد.

مقایسه‌ی منحنی‌های انرژی پتانسیل ذکر شده نشان می‌دهد که فرایند برانگیختگی از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته تکی در فرم α مولکول ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین نسبت به سالیسیلیدن آنیلین به دلیل نیاز به انرژی کم‌تر، راحت‌تر صورت می‌گیرد و فرایند برانگیختگی در فرم γ در SAN نسبت به 11-CI-SAN راحت‌تر انجام می‌شود.

۴-۸ نتیجه گیری

در این پایان نامه، با استفاده از محاسبات نرم افزارهای شیمی کوانتومی در سطح B3LYP/6-311++G**، قدرت و ماهیت پیوند هیدروژنی در مشتقات کلر ترکیب سالیسیلیدن آنیلین با استفاده از تجزیه و تحلیل پارامترهای ساختاری و ارتعاشی و هم‌چنین نتایج تئوری اتم در مولکول (AIM) و نظریه‌ی اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ماهیت پیوند

¹ Back proton transfer

شیمیایی در مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین جزئی کوالانسی است و از نظر قدرت پیوند هیدروژنی، این مشتقات در دسته‌ی ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی متوسط قرار می‌گیرند که از میان آن‌ها ترکیب ۱۱-کلروسالیسیلیدن آنیلین دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی بوده است. همچنین، انتقالات الکترونی در ترکیب دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که انتقالات از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته‌ی تکی، بیشتر از نوع HOMO به LUMO هستند. منحنی‌های انرژی پتانسیل برای نشان دادن پدیده‌ی فتوکرومیسم در این ترکیب نمایش داده شد و مشخص شد که مولکول پس از برانگیختگی، ممکن است در منطقه‌ی تقاطع مخروطی (CI)، یک تبدیل درون مولکولی انجام دهد و با تغییر رنگ، به کنفورمر دیگر خود تبدیل شود.

۴-۹ آینده نگری

- ۱- بررسی فرایند فتوکرومیسم در سایر مشتقات کلرو-سالیسیلیدن آنیلین
- ۲- بررسی اثر استخلاف‌های دیگر بر فرایند فتوکرومیسم و منحنی‌های انرژی پتانسیل ترکیب SAN
- ۳- سنتز ترکیب 11-Cl-SAN و بررسی تجربی پدیده‌ی فتوکرومیسم آن با استفاده از طیف مادون

قرمز

- ۴- مقایسه‌ی طیف‌های تجربی و نظری در ترکیب ۱۱-کلرو سالیسیلیدن آنیلین

پیوست‌ها

جدول (پ ۱): برخی از طول پیوندهای و زوایای مرتبط با پیوند هیدروژنی در ساختارهای O-H...N

Bond lengths (Å)	N-SAN	8-Cl- SAN	9-Cl- SAN	10-Cl- SAN	11-Cl- SAN	15-Cl- SAN	16-Cl- SAN	17-Cl- SAN	18-Cl- SAN	19-Cl- SAN
O1-H3	0.992	0.996	0.944	0.993	0.998	0.990	0.991	0.991	0.991	0.991
N2...H3	1.746	1.719	1.735	1.744	1.686	1.764	1.754	1.751	1.753	1.753
O1...N2	2.636	2.617	2.629	2.633	2.588	2.644	2.641	2.639	2.640	2.639
R(C4-O1)	1.341	1.333	1.338	1.340	1.336	1.339	1.340	1.341	1.341	1.341
R(C4=C5)	1.420	1.421	1.421	1.419	1.42667	1.420	1.420	1.420	1.420	1.420
R(C5-C6)	1.449	1.451	1.449	1.451	1.45202	1.447	1.448	1.448	1.447	1.448
R(C6=N2)	1.288	1.287	1.288	1.286	1.289	1.288	1.288	1.289	1.289	1.287
R(C6-H7)	1.0962	1.095	1.095	1.095	1.09066	1.096	1.096	1.096	1.096	1.094
Bond angles(°)										
C4O1H3	107.57	107.30	107.45	107.53	107.65	108.12	107.74	107.63	107.69	107.72
N2C6C5	122.50	122.44	122.26	122.18	121.77	122.54	122.58	122.56	122.55	122.37
N2H3O1	147.19	147.89	147.38	147.05	147.98	146.03	146.85	147.07	146.93	146.75
C8C4O1	118.64	119.72	118.27	118.65	118.14	118.46	118.56	118.60	118.58	118.55
C11C5C6	119.74	119.58	120.04	119.35	122.24	119.60	119.67	119.69	119.66	119.54
C5C6N2	122.50	122.44	122.26	122.18	121.77	122.54	122.58	122.56	122.55	122.37
C6N2C14	121.16	121.39	121.28	121.20	121.16	120.90	120.92	121.21	121.18	121.40
C11C5C4	118.84	119.67	118.61	119.22	117.17	118.90	118.85	118.84	118.86	118.92
C5C4O1	121.88	122.26	121.92	122.05	121.48	122.16	121.97	121.91	121.95	122.00
C6C5C4	121.41	120.73	121.33	121.41	120.57	121.48	121.46	121.45	121.46	121.52
C11C5C6	119.74	119.58	120.04	119.35	122.24	119.60	119.67	119.69	119.66	119.54
C5C6H7	116.41	116.30	116.53	116.56	117.13	116.43	116.41	116.35	116.39	116.43
Dihedral angles(°)										
N2H3O1C4	0.53	1	0.15	0.06	0.60	2.66	0.64	0.55	0.42	1.14
C11C5C4O1	179.77	179.69	179.78	179.78	179.98	179.56	179.93	179.77	179.78	179.95
C8C4O1H3	179.55	179.38	179.71	179.65	179.77	179.23	179.87	179.57	179.62	179.89
C6N2C14C19	38.52	36.94	37.97	38.55	37.02	42.12	39.86	37.45	38.33	58.33

جدول (پ ۲): برخی از طول پیوندهای و زوایای مرتبط با پیوند هیدروژنی در ساختارهای N-H...O

Bond lengths (Å)	N- SAN	8-Cl- SAN	9-Cl- SAN	10-Cl- SAN	11-Cl- SAN	15-Cl- SAN	16-Cl- SAN	17-Cl- SAN	18-Cl- SAN	19-Cl- SAN
O1...H3	1.686	1.694	1.702	1.695	1.671	1.717	1.681	1.675	1.678	1.650
N2-H3	1.044	1.043	1.042	1.042	1.043	1.042	1.044	1.046	1.045	1.050
O1...N2	2.580	2.580	2.588	2.585	2.563	2.590	2.577	2.575	2.575	2.560
R(C4-O1)	1.261	1.254	1.259	1.259	1.259	1.256	1.260	1.261	1.260	1.263
R(C4-C5)	1.468	1.467	1.468	1.466	1.475	1.470	1.470	1.469	1.470	1.467
R(C5=C6)	1.395	1.467	1.359	1.397	1.398	1.391	1.393	1.394	1.393	1.395
R(C6=N2)	1.330	1.327	1.329	1.329	1.326	1.335	1.332	1.331	1.332	1.331
R(C6-H7)	1.085	1.085	1.085	1.085	1.082	1.085	1.085	1.085	1.085	1.084

Bond angles(°)										
C4O1H3	103.84	104.07	103.87	103.70	104.63	104.66	103.87	103.73	103.85	103.71
N2C6C5	122.70	123.10	122.81	122.64	122.63	122.24	122.59	122.49	122.53	121.98
N2H3O1	140.61	139.88	139.90	140.37	140.31	138.33	140.82	141.31	140.93	141.83
C8C4O1	122.26	123.08	121.83	122.16	121.90	122.40	122.29	122.22	122.25	122.23
C11C5C6	119.80	119.54	119.90	119.39	121.80	119.77	119.79	119.84	119.83	119.78
C5C6N2	122.70	123.10	122.81	122.64	122.63	123.24	122.59	122.49	122.53	121.98
C6N2C14	128.15	128.13	127.82	128.34	127.81	126.46	128.17	128.47	128.40	128.23
C11C5C4	120.23	121.03	120.04	120.55	118.60	120.20	120.21	120.19	120.19	120.29
C5C4O1	121.74	122.13	121.85	121.93	121.27	121.61	121.69	121.73	121.70	121.71
C6C5C4	119.96	119.42	120.05	120.04	119.58	120.02	119.99	119.95	119.97	119.90
C11C5C6	119.80	119.54	119.90	119.39	121.80	119.77	119.79	119.84	119.83	119.78
C5C6H7	119.31	119.08	119.44	119.33	119.41	119.28	119.35	119.36	119.36	120.01
Dihedral angles(°)										
N2H3O1C4	1.56	1.65	2.46	0.00	1.41	4.54	0.00	0.01	0.32	3.10
C11C5C4O1	179.64	179.66	179.36	179.99	179.70	178.86	179.98	180.00	179.94	179.31
C8C4O1H3	179.53	179.47	179.42	179.99	179.52	179.18	179.99	179.99	179.89	178.87
C6N2C14C19	9.94	11.25	15.24	0.02	9.73	19.57	0.25	0.01	1.70	44.09

جدول (پ ۳): مقادیر محاسبه شده ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ساختارهای N-H...O ترکیب SAN و برخی مشتقات آن در سطح B3LYP با تابع پایه 6-311++G**

Name	R(O...H) (Å)	R(H-N)	R(O...N) (Å)	$\theta(N2H3O1)$ (°)	ν_{NH} (cm-1)	ν_{ND} (cm-1)	δH (ppm)
NSA	1.686	1.0444	2.580	140.61	3030.10	2235.9	15.88129
8-Cl-SAN	1.694	1.0421	2.580	139.88	3067.13	2262.11	15.76129
9-Cl-SAN	1.702	1.0424	2.588	139.90	3063.37	2258.12	15.55129
10-Cl-SAN	1.695	1.0428	2.585	140.37	3060.72	2251.91	15.59129
11-Cl-SAN	1.671	1.0432	2.563	140.31	3037.73	2247.9	????
15-Cl-SAN	1.717	1.0427	2.590	138.32	3061.19	1199.68	15.49129
16-Cl-SAN	1.681	1.0448	2.577	140.82	3028.98	2229.81	15.82129
17-Cl-SAN	1.681	1.0460	2.575	141.21	3002.99	2217.23	15.99129
18-Cl-SAN	1.678	1.0451	2.575	140.93	3007.48	2226.38	15.98129
19-Cl-SAN	1.650	1.0501	2.560	141.83	2936.72	2167.49	16.14129

ν : فرکانس کششی و δ : جابجایی شیمیایی پروتون است.

جدول (پ ۵): بار طبیعی (برحسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Name	O1	H3	N2	C14	C6	C4	C5	C8	C9	C10	C11
NSA	-0.681	0.507	-0.529	0.134	0.163	0.380	-0.135	-0.25566	-0.256	-0.159	-0.251
8-Cl-SAN	-0.6921	0.50212	-0.51769	0.12957	0.16945	0.32894	-0.15158	-0.08847	-0.1895	-0.22637	-0.15745
9-Cl-SAN	-0.7005	0.50258	-0.52051	0.13031	0.17344	0.3714	-0.17919	-0.27323	-0.0123	-0.25763	-0.13996
10-Cl-SAN	-0.7032	0.50169	-0.51669	0.12955	0.17385	0.359	-0.16424	-0.23825	-0.1931	-0.07171	-0.17843
ادامه جدول											
11-Cl-SAN	-0.6772	0.50652	-0.52417	0.13263	0.15571	0.40586	-0.23151	-0.2635	-0.1467	-0.27474	0.02868
15-Cl-SAN	-0.6756	0.51153	-0.5268	0.11195	0.16922	0.38305	-0.2028	-0.25495	-0.1558	-0.2517	-0.13336
16-Cl-SAN	-0.6781	0.50753	-0.53334	0.15236	0.16775	0.38151	-0.20238	-0.25496	-0.1555	-0.25066	-0.13333
17-Cl-SAN	-0.6796	0.50712	-0.53243	0.1319	0.1645	0.38059	-0.20128	-0.2552	-0.1564	-0.25064	-0.13416
18-Cl-SAN	-0.6788	0.50737	-0.53252	0.15278	0.16722	0.38141	-0.20205	-0.25527	-0.1553	-0.25043	-0.13291
19-Cl-SAN	-0.6782	0.50737	-0.53896	0.11165	0.18548	0.38196	-0.2049	-0.25564	-0.1554	-0.25109	-0.13079

مراجع

- [١] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1978). *Computer Simulation of Liquids* Oxford University.
- [٢] Jeffrey, G. A., & Jeffrey, G. A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding* (Vol. 32). New York: Oxford university press.
- [٣] Piontelli, R. (1967). LEWIS, GN-Valence and the Structure of Atoms and Molecules.
- [٤] Latimer, W. M., & Rodebush, W. H. (1920). Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *Journal of the American Chemical Society*, 42(7), 1419-1433.
- [٥] Huggins, M. L. (1980). THE HYDROGEN-BOND AND OTHER REMINISCENCES. *Chemtech*, 10(7), 422-429.
- [٦] Huggins, M. L. (1971). 50 years of hydrogen bond theory. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 10(3), 147-152.
- Huggins, M. L. (1922). Electronic structures of atoms. *The Journal of Physical Chemistry*, 26(7), 601-625.
- [٩] Pauling, L. (1931). the nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4), 1367-1400.
- [١٠] Pauling, L. (1960). *the Nature of the Chemical Bond*. (Vol. 260, pp. 3175-3187). Ithaca, NY: Cornell university press.
- [١١] Pauling, L. (1935). the structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12), 2680-2684.
- [١٢] Bernal, J. D., & Megaw, H. D. (1935). The function of hydrogen in intermolecular forces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 151(873), 384-420.
- [١٣] Huggins, M. L. (1936). Hydrogen bridges in ice and liquid water. *The Journal of Physical Chemistry*, 40(6), 723-731.
- [١٤] Huggins, M. L. (1936). Hydrogen bridges in organic compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 1(5), 407-456.
- [١٥] Gordy, W. (1947). Dependence of bond order and of bond energy upon bond length. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5), 305-310.
- [١٦] Pimentel, G. C., & McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond 1960*. *Frceman, San Francisco and London*. P, 67.

- [17] Marechal, Y., *The hydrogen bond and the water molecule: The physics and chemistry of water*. Aqueous and Bio Media, 2007
- [18] Casadesús, R., Moreno, M., González-Lafont, À. Lluch, J. M., & Repasky, M. P. (2004). Testing electronic structure methods for describing intermolecular H···H interactions in supramolecular chemistry. *Journal of computational chemistry*, 25(1), 99-105.
- [19] Desiraju, G. R., & Steiner, T. (2001). *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology* (Vol. 9). International Union of Crystal.
- [20] Luisi, B., Orozco, M., Sponer, J., Luque, F. J., & Shakked, Z. (1998). On the potential role of the amino nitrogen atom as a hydrogen bond acceptor in macromolecules. *Journal of molecular biology*, 279(5), 1123-1136.
- [21] Vicente, V., Martin, J., Jiménez-Barbero, J., Chiara, J. L., & Vicent, C. (2004). Hydrogen-Bonding Cooperativity: Using an Intramolecular Hydrogen Bond to Design a Carbohydrate Derivative with a Cooperative Hydrogen-Bond Donor Centre. *Chemistry—A European Journal*, 10(17), 4240-4251.
- [22] Miller, K. W. (2002). The nature of sites of general anaesthetic action. *British journal of anaesthesia*, 89(1), 17-31.
- [23] Sandorfy, C. (2004). Hydrogen bonding and anaesthesia. *Journal of molecular structure*, 708(1-3), 3-5.
- [24] Morris, J. J., Hughes, L. R., Glen, A. T., & Taylor, P. J. (1991). Non-steroidal antiandrogens. Design of novel compounds based on an infrared study of the dominant conformation and hydrogen-bonding properties of a series of anilide antiandrogens. *Journal of medicinal chemistry*, 34(1), 447-455.
- [25] Bloom, J. D., Labthavikul, S. T., Otey, C. R., & Arnold, F. H. (2006). Protein stability promotes evolvability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(15), 5869-5874.
- [26] Pimentel, G. C., & McClellan, A. L. (1971). Hydrogen bonding. *Annual Review of Physical Chemistry*, 22(1), 347-385.
- [27] Sawas, A. H., Pentyala, S. N., & Rebecchi, M. J. (2004). Binding of volatile anesthetics to serum albumin: measurements of enthalpy and solvent contributions. *Biochemistry*, 43(39), 12675-12685.
- [28] Shagidullin, R. R., Chernova, A. V., Bazhanova, Z. G., Lii, J. H., Kataev, V. E., Katsyuba, S. A., & Reznik, V. S. (2004). The hydrogen bonding and tautomerism of pyrimidine containing macrocycles. IR, UV and quantum chemical studies. *Journal of molecular structure*, 707(1-3), 1-9.
- [29] Dingley, A. J., Cordier, F., & Grzesiek, S. (2001). An introduction to hydrogen bond scalar couplings. *Concepts in Magnetic Resonance: An Educational Journal*, 13(2), 103-127.

- [३०] Gilli, G., Bellucci, F., Ferretti, V., & Bertolasi, V. (1989). Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the beta-diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society*, 111(3), 1023-1028.
- [३१] Bellamy, L. J., & Owen, A. J. (1969). A simple relationship between the infra-red stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 25(2), 329-333.
- [३२] Boo, H. K. (1998). Students' understandings of chemical bonds and the energetics of chemical reactions. *Journal of Research in Science Teaching: The Official Journal of the National Association for Research in Science Teaching*, 35(5), 569-581.
- [३३] Lippincott, E. R., & Schroeder, R. (1955). One-dimensional model of the hydrogen bond. *The Journal of Chemical Physics*, 23(6), 1099-1106.
- [३४] Rogers, M. T., & Burdett, J. L. (1965). Keto–Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: II. Solvent Effects on Proton Chemical Shifts and on Equilibrium Constants. *Canadian Journal of Chemistry*, 43(5), 1516-1526.
- [३५] Maréchal, Y. (2008). From physics to biology: A journey through science accompanying the hydrogen bond and the water molecule. *Journal of Molecular Structure*, 880(1-3), 38-43.
- [३६] Brzezinski, B., & Zundel, G. (1981). Influence of stereochemistry, screening, and deuteration of long and short intramolecular easily polarizable hydrogen bonds on their infrared continua. *Canadian Journal of Chemistry*, 59(5), 786-794.
- [३७] Brzezinski, B., & Zundel, G. (1976). Intramolecular easily polarizable hydrogen bonds with 1-piperidine carboxylic acids. *Chemical Physics Letters*, 44(3), 521-525..
- [३८] Tayyari, S. F., Zeegers-Huyskens, T., & Wood, J. L. (1979). Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—II. Symmetry of the hydrogen bond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 35(12), 1289-1295..
- [३९] Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V., & Gilli, G. (1994). Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen-bond—Study of the OH---O system by crystal-structure correlation methods. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 909-915.
- [४०] Dudek, G. O., & Holm, R. H. (1962). Nuclear magnetic resonance studies of keto-enol equilibria. III. α , β -unsaturated- β -ketoamines. *Journal of the American Chemical Society*, 84(14), 2691-2696.
- [४१] Freedman, B., Medical Costs, Moral Choices. 1984.
- [४२] Heatley, F. and F. Bovey, Polymer Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. XVI. Poly (vinyl chloride) at 220 MHz. *Macromolecules*, 1969. 2(3): p. 241-245.
- [४३] Bonding, H., GC Pimentel and AL McClellan: The Hydrogen Bond. 1960, Freeman, San Francisco.

- [۴۴] Marechal, Y., The hydrogen bond and the water molecule: The physics and chemistry of water. Aqueous and Bio Media, 2007.
- [۴۵] Scheiner, S., Hydrogen bonding: a theoretical perspective. 1997: Oxford University Press on Demand.
- [۴۶] Desiraju, G.R. and T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. 1999: Oxford University Press.
- [۴۷] Jeffrey, G.A. and W. Saenger, Hydrogen bonding in biological structures. 2012: Springer Science & Business Media.
- [۴۸] Wilkes, J.S. and M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society ,Chemical Communications*, 1992(13): p. 965-967.
- [۴۹] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [۵۰] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, *140*(4A), A1133.
- [۵۱] Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education.
- [۵۲] Azizi-Toupkanloo, H., & Tayyari, S. F. (2016). Density functional efficiency in the calculations of vibrational frequencies and molecular structures of β -diketones. *Journal of Structural Chemistry*, *57*(1), 65-75.
- [۵۳] Kollman, P. (1993). Free energy calculations: applications to chemical and biochemical phenomena. *Chemical reviews*, *93*(7), 2395-2417.
- [۵۴] Bader, R., Atoms in molecule. A Quantum Theory, 1990.
- [۵۵] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, *18*(1), 9-15.
- [۵۶] Weinhold, F., Natural bond orbital methods. *Encyclopedia of computational chemistry*, 2002. **3**.
- [۵۷] Weinhold, F., Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1997. **398**: p. 181-197.
- [۵۸] Pacios, L. F., Galvez, O., & Gomez, P. C. (2005). Variation of geometries and electron properties along proton transfer in strong hydrogen-bond complexes. *The Journal of chemical physics*, *122*(21), 214307.
- [۵۹] Periyasamy, A. P., Vikova, M., & Vik, M. (2017). A review of photochromism in textiles and its measurement. *Textile Progress*, *49*(2), 53-136.
- [۶۰] Khudyakov, I. V., Turro, N. J., & Yakushenko, I. K. (1992). Kinetics and mechanism of the photochromic transformations of N-salicylidene-4-hydroxy-3, 5-

dimethylaniline and its complex with uranium (VI) dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 63(1), 25-31.

- [६१] He, T., & Yao, J. (2006). Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*, 51(6), 810-879.
- [६२] Rawat, M. S. M., Mal, S., & Singh, P. (2015). Photochromism in Anils-A Review. *Open Chemistry Journal*, 2(1).
- [६३] Bamfield, P. (2010). *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- [६४] Crano, J. C., Guglielmetti, R. J., & Guglielmetti, R. (Eds.). (1999). *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- [६५] Periyasamy, A. P., Visková, M., & Vik, M. (2016). Optical properties of photochromic pigment incorporated into polypropylene filaments. *Vlakna a Text*, 23, 171-178.
- [६६] Metelitsa, A. V., Lokshin, V., Micheau, J. C., Samat, A., Guglielmetti, R., & Minkin, V. I. (2002). Photochromism and solvatochromism of push-pull or pull-push spiroindolenaphthoxazines. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(18), 4340-4345.
- [६७] White, M. A., & Bourque, A. (2013). Colorant, Thermochromic, in "Encyclopedia of Color Science and Technology", R. Luo.
- [६८] Gulrajani, M. L. (Ed.). (2013). *Advances in the dyeing and finishing of technical textiles*. Elsevier.
- [६९] Mather, R. R. (2001). Intelligent textiles. *Review of Progress in Coloration and related Topics*, 31, 36-41.
- [७०] Schodek, D. L. (2005). *Smart materials and new technologies: for the architecture and design professions*. Architectural press.
- [७१] Irie, M., Seki, T., & Yokoyama, Y. (Eds.). (2013). *New frontiers in photochromism* (pp. 1-298). Tokyo: Springer.
- [७२] Dickert, F. (1991). AV El'tsov: Organic Photochromes, Consultants Bureau (A Division of Plenum Publishing Corporation), New York 1990. ISBN 0-306-11012-1, 269 Seiten, Preis: \$75.-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 95(1), 106-106
- [७३] Hadjoudis, E. (1995). Photochromic and thermochromic anils. *Molecular Engineering*, 5(4), 301-337.

- [୧୫] Gayen, P., & Sinha, C. (2012). Effect of phenols and carboxylic acids on photochromism of 1-alkyl-2-(aryloxy) imidazoles. *Journal of Luminescence*, 132(9), 2371-2377.
- [୧୬] Lee, E. M., Gwon, S. Y., Ji, B. C., Wang, S., & Kim, S. H. (2012). Photoswitching electrospun nanofiber based on a spironaphthoxazine–isophorone-based fluorescent dye system. *Dyes and Pigments*, 92(1), 542-547.
- [୧୭] Dong, H., Zhu, H., Meng, Q., Gong, X., & Hu, W. (2012). Organic photoresponse materials and devices. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1754-1808.
- [୧୮] El-Shishtawy, R. M. (2009). Functional dyes, and some hi-tech applications. *International Journal of Photoenergy*, 2009.
- [୧୯] Janus, K., Sworakowski, J., & Luboch, E. (2002). Kinetics of photochromic reactions in a 10-membered dibenzoazo crown ether. *Chemical physics*, 285(1), 47-54.
- [୨୦] Matharu, A. S., & Ramanujam, P. S. (2010). Photochromic polymers for optical data storage: azobenzenes and photodimers. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, 209-234.
- [୨୧] Douglas, P., Evans, R. C., & Burrows, H. D. (2013). The Photochemical Laboratory. In *Applied Photochemistry* (pp. 467-531). Springer, Dordrecht.
- [୨୨] Zhang, J. Z., Schwartz, B. J., King, J. C., & Harris, C. B. (1992). Ultrafast studies of photochromic spiropyran in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10921-10927.
- [୨୩] Cheng, T., Lin, T., Brady, R., & Wang, X. (2008). Fast response photochromic textiles from hybrid silica surface coating. *Fibers and Polymers*, 9(3), 301-306.
- [୨୪] Kim, M. H., Saleem, M., Seo, J. S., Choi, C. S., & Lee, K. H. (2015). The photophysical behavior of the photochromic naphthopyran derivative having photo-switching ability. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1291-1297.
- [୨୫] Nigel Corns, S., Partington, S. M., & Towns, A. D. (2009). Industrial organic photochromic dyes. *Coloration Technology*, 125(5), 249-261.
- [୨୬] Sun, Z., Li, H., Liu, G., Fan, C., & Pu, S. (2014). Photochromism of new unsymmetrical diarylethenes based on the hybrid of azaindole and thiophene moieties. *Dyes and Pigments*, 106, 94-104.
- [୨୭] Zhang, Y., Zhang, K., Wang, J., Tian, Z., & Li, A. D. (2015). Photoswitchable fluorescent nanoparticles and their emerging applications. *Nanoscale*, 7(46), 19342-19357
- [୨୮] He, D., Susanto, H., & Ulbricht, M. (2009). Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progress in Polymer Science*, 34(1), 62-98.

- [188] Ercole, F., Davis, T. P., & Evans, R. A. (2010). Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. *Polymer Chemistry*, 1(1), 37-54.
- [189] Williams, J. L. R., & Daly, R. C. (1977). Photochemical probes in polymers. *Progress in Polymer Science*, 5(2), 61-93.
- [190] Börjesson, K., Herder, M., Grubert, L., Duong, D. T., Salleo, A., Hecht, S., ... & Samori, P. (2015). Optically switchable transistors comprising a hybrid photochromic molecule/n-type organic active layer. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(16), 4156-4161.
- [191] Pérez, A., Alonso, O., Borbolla, J., Vásquez-Pérez, J., Alonso, J., Ayala, K., ... & García, R. (2015). Synthesis of Photochromic Oligophenylenimines: Optical and Computational Studies. *Molecules*, 20(4), 5440-5455
- [192] Christie, R. (2014). *Colour chemistry*. Royal Society of Chemistry
- [193] Smith, G. (1967). Photochromic glasses: properties and applications. *Journal of Materials Science*, 2(2), 139-152.
- [194] Hertel, I. V., & Schulz, C. P. (2010). Atoms, molecules, and optical physics 2. Molecules and photons, spectroscopy and scattering physics.
- [195] Bouas-Laurent, H., & Dürr, H. (2001). Organic photochromism (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 639-665.
- [196] Viková, M. (2009). Methodology of measurement of chromic materials. *Applied Science Innovations Pvt. Ltd*, 509-534.
- [197] Vikova, M., & Vik, M. (2014). Colorimetric properties of photochromic textiles. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 440, pp. 260-265). Trans Tech Publications.
- [198] Jacobson, R. E. (1989). Photochromic imaging. In *Photopolymerisation and photoimaging science and technology* (pp. 149-186). Springer, Dordrecht.
- [199] Rasheed, A. (2008). *Molecular modelling aided design and synthesis of photochromic dyes containing a permanent chromophore* (Doctoral dissertation, Heriot-Watt University).
- [200] Boggio-Pasqua, M., Ravaglia, M., Bearpark, M. J., Garavelli, M., & Robb, M. A. (2003). Can diarylethene photochromism be explained by a reaction path alone? A CASSCF study with model MMVB dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(50), 11139-11152
- [201] Iravani, M., & Omidyan, R. (2018). Photochromism of 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzothiazole (HBT) and Its Derivatives: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(12), 3182-3189.
- [202] Wang, L., & Li, Q. (2018). Photochromism into nanosystems: Towards lighting up the future nanoworld. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 1044-1097.

- [103] Dürr, H., & Bouas-Laurent, H. (Eds.). (2003). *Photochromism: molecules and systems*. Elsevier.
- [104] Miluski, P., Kochanowicz, M., Zmojda, J., & Dorosz, D. (2017). Photochromic optical fibre for VIS spectrum range applications. *Electronics Letters*, 53(18), 1272-1273.
- [105] De Castro, C. S., Dimitrov, S., Burrows, H. D., Douglas, P., & Davies, M. L. (2017). Photoinduced charge transfer: from photography to solar energy. *Science progress*, 100(2), 212-230.
- [106] Patel, P. D., Mikhailov, I. A., Belfield, K. D., & Masunov, A. E. (2009). Theoretical study of photochromic compounds, part 2: Thermal mechanism for byproduct formation and fatigue resistance of diarylethenes used as data storage materials. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(15), 3711-3722.
- [107] Preigh, M. J., Stauffer, M. T., Lin, F. T., & Weber, S. G. (1996). Anodic oxidation mechanism of a spiropyran. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(20), 3991-3996.
- [108] Tamai, N., & Miyasaka, H. (2000). Ultrafast dynamics of photochromic systems. *Chemical Reviews*, 100(5), 1875-1890.
- [109] Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., & Gandolfi, M. T. (2006). *Handbook of photochemistry*. CRC press.
- [110] Adamo, C., & Jacquemin, D. (2013). The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chemical Society Reviews*, 42(3), 845-856.
- [111] Jahjah, R., Gassama, A., Dumur, F., Marinković, S., Richert, S., Landgraf, S. & Hoffmann, N. (2011). Photochemical electron transfer mediated addition of naphthylamine derivatives to electron-deficient alkenes. *The journal of organic chemistry*, 76(17), 7104-7118.
- [112] Zhang, C., Zhang, Z., Fan, M., & Yan, W. (2008). Positive and negative photochromism of novel spiro [indoline-phenanthrolineoxazines]. *Dyes and Pigments*, 76(3), 832-835.
- [113] Karabıyık, H., Sevinçek, R., Petek, H., & Aygün, M. (2011). Aromaticity balance, π -electron cooperativity and H-bonding properties in tautomerism of salicylideneaniline: The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach. *Journal of molecular modeling*, 17(6), 1295-1309.
- [114] Vargas, V. (2004). Time-resolved fluorescence of salicylideneaniline compounds in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(2), 281-288.
- [115] Ogawa, K., Harada, J., Fujiwara, T., & Yoshida, S. (2001). Thermochromism of salicylideneanilines in solution: aggregation-controlled proton tautomerization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(13), 3425-3427.

- [116] Sugawara, T., & Takasu, I. (1999). Tautomerism in the solid state. In *Advances in Physical Organic Chemistry* (Vol. 32, pp. 219-265). Academic Press.
- [117] Vigato, P. A., & Tamburini, S. (2004). The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(17-20), 1717-2128.
- [118] Wang, Y., DuBois, J. L., Hedman, B., Hodgson, K. O., & Stack, T. D. P. (1998). Catalytic galactose oxidase models: biomimetic Cu (II)-phenoxy-radical reactivity. *Science*, 279(5350), 537-540
- [119] WWW.dspace.rii.res.in/bitstream.com
- [120] Cohen, M. D., & Schmidt, G. M. J. (1962). Photochromy and thermochromy of anils1. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(12), 2442-2446.
- [121] Harada, J., Uekusa, H., & Ohashi, Y. (1999). X-ray analysis of structural changes in photochromic salicylideneaniline crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation. *Journal of the American Chemical Society*, 121(24), 5809-5810.
- [122] Inabe, T. (1991). Proton transfer in N-salicyclideneanilines. Approach to controlling the charge transport in molecular materials. *New journal of chemistry*, 15(2-3), 129-136.
- [123] Ogawa, K., Kasahara, Y., Ohtani, Y., & Harada, J. (1998). Crystal structure change for the thermochromy of N-salicylideneanilines. The first observation by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 120(28), 7107-7108.
- [124] Mitra, S., & Tamai, N. (2003). Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(20), 4647-4652.
- [125] Morales, R. G., Jara, G. P., & Vargas, V. (2001). Ultraviolet absorption bands and electronic charge transfers of salicylideneanilines in singlet excited states. *Spectroscopy Letters*, 34(1), 1-12.
- [126] Moghadam, A. J., Omidyan, R., Mirkhani, V., & Azimi, G. (2013). Theoretical investigation of excited state proton transfer process in the N-salicylidene-2-bromoethylamine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(4), 718-725.
- [127] Foresman, J. B., & Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- [128] Levine, M., & Heath, A. (1991). Quantum chemistry.
- [129] Hinchcliffe, A. (1988). *Computational quantum chemistry*. John Wiley & Sons, Inc
- [130] Allinger, N. L. (1982). *Molecular mechanics* (Vol. 177). An American Chemical Society Publication

- [131] Dinur, U., & Hagler, A. T. (1991). New approaches to empirical force fields. *Reviews in computational chemistry*, 2, 99-164.
- [132] Mackerell Jr, A. D., Feig, M., & Brooks III, C. L. (2004). Extending the treatment of backbone energetics in protein force fields: limitations of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational distributions in molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 25(11), 1400-1415.
- [133] Allinger, N. L. (1977). Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, 99(25), 8127-8134.
- [134] Jeziorski, B., Moszynski, R., & Szalewicz, K. (1994). Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chemical Reviews*, 94(7), 1887-1930.
- [135] Marriott, S., & Topsom, R. D. (1984). Standard bond lengths for use in ab initio molecular orbital calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 110(3-4), 337-340.
- [136] Miller, M. D., Jensen, F., Chapman, O. L., & Houk, K. N. (1989). Influence of basis sets and electron correlation on theoretically predicted infrared intensities. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(11), 4495-4502.
- [137] Ramachandran, K. I., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media.
- [138] Popelier, P. L. A., Aicken, F. M., & O'Brien, S. E. (2000). Atoms in molecules. *Chemical Modelling: Applications and Theory*, 1, 143-198.
- [139] Yang, Z. Z., Ding, Y. L., & Zhao, D. X. (2008). Insight into Markovnikov reactions of alkenes in terms of ab initio and molecular face theory. *ChemPhysChem*, 9(16), 2379-2389.
- [140] Markownikoff, W. (1870). I. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 153(2), 228-259.
- [141] Sherrill, C. D., & Schaefer III, H. F. (1999). The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 34, pp. 143-269). Academic Press.
- [142] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Phys Rev 136: B864. *Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev*, 140, A1133.
- [143] Patterson, J. D. (1989). Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). US \$55. 333 pages.

- [144] Baerends, E. J., & Gritsenko, O. V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(30), 5383-5403.
- [145] Bartolotti, L. J., & Flurchick, K. (1996). An introduction to density functional theory. *Reviews in computational chemistry*, 7, 187-260.
- [146] St-Amant, A. (1996). Density Functional Methods in Biomolecular Modeling. *Reviews in Computational*, 217.
- [147] Ziegler, T. (1991). Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91(5), 651-667.
- [148] Kohn, W. and L. Sham, doi: 10.1103/PhysRev. 140. A1133 .Phys. Rev. A, 1965. **140**: p. 113.
- [149] [http://chemistry.ncssm.edu/book/chap9 Density Functional Theory \(DFT\) Methods.pdf](http://chemistry.ncssm.edu/book/chap9%20Density%20Functional%20Theory%20(DFT)%20Methods.pdf).
- [150] Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1), 57.
- [151] Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554
- [152] Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257-2261.
- [153] Krishnan, R., et al., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 1980. **72**(1): p. 650-654.
- [154] Hehre, W. J., Radom, L., & Schleyer, P. (1986). v. R.; Pople, JA Ab initio molecular orbital theory.
- [155] McWeeny, R. (1992). *Methods of molecular quantum mechanics*. Academic press.
- [156] Simons, J. (1991). An experimental chemist's guide to ab initio quantum chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(3), 1017-1029.
- [157] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- [158] Pakiari, A. H., & Eskandari, K. (2007). Closed shell oxygen-oxygen bonding interaction based on electron density analysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 806(1-3), 1-7
- [159] Matta, C. F., Hernández-Trujillo, J., Tang, T. H., & Bader, R. F. (2003). Hydrogen-hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals. *Chemistry—A European Journal*, 9(9), 1940-1951.

- [160] Grabowski, S. J. (2009). Covalent character of hydrogen bonds enhanced by π -electron delocalization. *Croatica Chemica Acta*, 82(1), 185-192.
- [161] Bader, R. F. (2010). The density in density functional theory. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 943(1-3), 2-18.
- [162] Becke, A. (2007). *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons.
- [163] Li, Q. Z., Li, R., Guo, P., Li, H., Li, W. Z., & Cheng, J. B. (2012). Competition of chalcogen bond, halogen bond, and hydrogen bond in SCSHOX and SeCSeHOX (X= Cl and Br) complexes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 980, 56-61.
- [164] Matta, C. F. (2006). Hydrogen–Hydrogen Bonding: The Non-Electrostatic Limit of Closed-Shell Interaction Between Two Hydro. In *Hydrogen Bonding—New Insights* (pp. 337-375). Springer, Dordrecht.
- [165] Becke, A. (2007). *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons
- [166] Wojtulewski, S., & Grabowski, S. J. (2003). DFT and AIM studies on two-ring resonance assisted hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 621(3), 285-291.
- [167] Rozas, I., Alkorta, I., & Elguero, J. (2001). Intramolecular Hydrogen Bonds in ortho-Substituted Hydroxybenzenes and in 8-Substituted 1-Hydroxynaphthalenes: Can a Methyl Group Be an Acceptor of Hydrogen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(45), 10462-10467.
- [168] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Millam, J. M. (2003). Gaussian 2003W revision B. 05. *Gaussian Inc., Pittsburgh*.
- [169] aim.tkgristmill.com/
- [170] Glendening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., & Weinhold, F. (2001). Theoretical chemistry institute. *University of Wisconsin, Madison*.
- [171] Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital methods. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science*, 2(1), 1-42.
- [172] Wolff, S. K., & Ziegler, T. (1998). Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling. *The Journal of chemical physics*, 109(3), 895-905.
- [173] Wilson Jr, E. B. (1934). The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Physical Review*, 45(10), 706.

- [174] Poirier, R., Kari, R., & Csizmadia, I. G. (1985). Handbook of Gaussian basis sets.
- [175] Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H., & Kölmel, C. (1989). Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chemical Physics Letters*, 162(3), 165-169.
- [176] Ahlrichs, R. (2004). Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(22), 5119-5121.
- [177] Haase, F., & Ahlrichs, R. (1993). Semidirect MP2 gradient evaluation on workstation computers: The MPGRAD program. *Journal of computational chemistry*, 14(8), 907-912.
- [178] Hättig, C. (2003). Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *The Journal of chemical physics*, 118(17), 7751-7761.
- [179] Hättig, C., & Köhn, A. (2002). Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *The Journal of chemical physics*, 117(15), 6939-6951.
- [180] Hättig, C., & Weigend, F. (2000). CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 113(13), 5154-5161.
- [181] Dunning Jr, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2), 1007-1023.
- [182] Kendall, R. A., Dunning Jr, T. H., & Harrison, R. J. (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, 96(9), 6796-6806.
- [183] Tuna, D., Lefrancois, D., Wolański, Ł., Gozem, S., Schapiro, I., Andruniów, T. & Olivucci, M. (2015). Assessment of Approximate Coupled-Cluster and Algebraic-Diagrammatic-Construction Methods for Ground-and Excited-State Reaction Paths and the Conical-Intersection Seam of a Retinal-Chromophore Model. *Journal of chemical theory and computation*, 11(12), 5758-5781.

Abstract

In the first part of this research, molecular structures, vibrational frequencies and the chemical shifts of HNMR for series of chloro- derivatives of salicylideneaniline (Cl-SAN) were investigated using DFT calculations and then the result were compared with the analogous parameters of SAN. The effect of Cl atom on the intramolecular hydrogen bonding (IMHB) strength was studied by the natural bond orbital (NBO) analysis and quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). The nature of H-bond was investigated using QTAIM parameters. It is shown, that the interaction of N \cdots H bond for these compounds is partially covalent in nature and so these compounds are classified on the system with medium H-bond. Comparison of the related parameters to H-BOND of these compounds showed, 11-Cl-SAN, which chloro was placed in ortho position respect to C=N group, has a strongest H-bond.m

In the second part of this research, excited state reaction coordinate and the energy profiles of SAN and 11-Cl-SAN were studied at the CC2 level of theory using Turbomole package. The OH-form of the 11-Cl-SAN absorbs at 357 nm compared to 339 nm of SAN at the S₀-S₁ transition. So Cl- substitution in the redshift of this transition and although this shift is not so large, the Cl- substitution (11-Cl-SAN) is an effective idea for tuning the photophysical nature of 11-Cl-SAN and its similar system.

Keywords: Chloro-salicylideneaniline, DFT, QTAIM, Photochromism, Hydrogen bonding, NBO, Excited state, Potential energy curves



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

An Investigation of Intramolecular Hydrogen Bonding in Chloro-Derivatives of Salicylindeneaniline

By: **Reza Jabazadegan**

Supervisor:

Dr. Zainab Moosavi Tekyeh

Advisor:

Dr. Reza Omidyan

June 2019