



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهاردهم، شماره‌ی ۵۶
زمستان ۱۴۰۲، صفحات ۵-۱

مطالعات نظریه تابعی دانسیته ترکیبات هتروسیکل فوران و پیرول

لیلی رحیمی اهر*

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: rahimi_ahar@yahoo.com

زهرا جوانشیر

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

تاریخ ارسال ۱۴۰۲/۰۷/۰۲ تاریخ پذیرش ۱۴۰۲/۰۹/۲۲

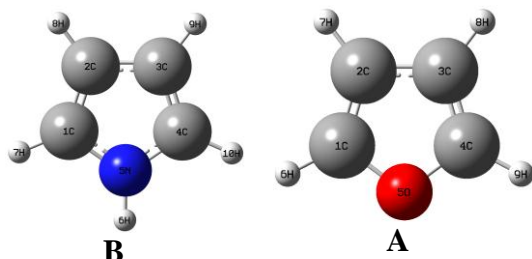
چکیده

در این تحقیق، گاف انرژی HOMO-LUMO، قطبش پذیری، پارامترهای ساختاری، جرم مولکولی، سختی، نرمی، بار الکتریکی و پتانسیل الکتریکی اتم‌ها در فاز گازی ترکیبات هتروسیکل فوران و پیرول محاسبه شد. محاسبات با استفاده از نظریه تابعی دانسیته با روش B3LYP و با مجموعه پایه $6-311++G(3df,3pd)$ بر روی ترکیبات انجام شد. نتایج نشان داد طول پیوند R(1,2) پیرول مقدار بزرگ‌تری از فوران و طول پیوند R(2,3) فوران از پیرول مقدار بزرگ‌تری به دست آمد. در فاز گازی، قطبش پذیری ۴۸/۴۵۸۳۴، ۵۴/۲۹۶۰۰ a.u. و شکاف انرژی HOMO-LUMO - ۶/۳۶۷۳۰، ۵/۶۳۵۳۴ eV با روش B3LYP و با مجموعه پایه $6-311++G(3df,3pd)$ به ترتیب برای ترکیبات فوران و پیرول به دست آمد. مطابق محاسبات انجام شده در فاز گازی، گاف انرژی HOMO-LUMO، سختی فوران و ممان دو قطبی، قطبش پذیری و نرمی پیرول بیش‌ترین مقدار را دارد. اتم O₅ فوران و اتم N₅ پیرول بیش‌ترین بار منفی و منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

کلید واژه: گاف انرژی HOMO-LUMO، ترکیبات هتروسیکل، فوران، پیرول، DFT.

مقدمه

> (پیرول) و ترتیب طول پیوند R(2,3) (پیرول > فوران) است.



شکل ۱: ساختار مولکولی بهینه شده ترکیبات فوران (a) و پیرول (b) با استفاده از DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

جدول ۱- پارامترهای هندسی بهینه‌سازی ترکیبات فوران و پیرول با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd)

مقادیر طول پیوند (Å)					
روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			
فوران			پیرول		
R1	R(1,2)	1.3549	R1	R(1,2)	1.3735
R2	R(1,5)	1.3599	R2	R(1,5)	1.371
R3	R(1,6)	1.0746	R3	R(1,7)	1.0756
R4	R(2,3)	1.4321	R4	R(2,3)	1.4215
R5	R(2,7)	1.076	R5	R(2,8)	1.0765
R6	R(3,4)	1.3549	R6	R(3,4)	1.3735
R7	R(3,8)	1.076	R7	R(3,9)	1.0765
R8	R(4,5)	1.3599	R8	R(4,5)	1.371
R9	R(4,9)	1.0746	R9	R(4,10)	1.0756
			R10	R(5,6)	1.0036

جرم مولکولی ترکیبات فوران و پیرول محاسبه شده در فاز گازی با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd)، ۶۸/۰۲۶۲۱ و ۶۷/۰۴۲۲۰ (amu) است.

ممان دو قطبی توزیع بار مولکول را نشان می‌دهد و به عنوان یک بردار در سه بعد است [۱۰]. یک مولکول هنگامی که مرکز بار مثبت ناشی از بارهای هسته‌ای بر مرکز بار منفی ناشی از الکترون‌ها منطبق نیست، دارای گشتاور دو قطبی الکتریکی است. پس تابعی از طول، زاویه و توزیع الکترون-هاست [۱۱].

انرژی بهینه شده، ممان دو قطبی و قطبش‌پذیری ترکیبات فوران و پیرول در جدول ۲ آورده شده است. طبق محاسبات

ترکیب هتروسیکلی ترکیبی است که حلقه‌ای شامل بیش از یک نوع اتم داشته باشد. ساده‌ترین ترکیب‌های هتروسیکل دارای حلقه پنج تایی عبارتند از پیرول، فوران و تیوفن که هرکدام دارای یک هترواتم هستند [۱]. ترکیبات هتروسیکل پنج عضوی فوران C₄H₄O، پیرول C₄H₄NH و تیوفن C₄H₄S با روش‌های تجربی و تئوری مختلف مطالعه شده است [۲-۴]. توسعه روش‌های سنتزی کارآمد و کاربردی برای سنتز هتروسیکل‌های پنج عضوی عامل‌دار شده فوران‌ها، پیرول‌ها و تیوفن‌ها یکی از موضوعات تحقیقاتی مهم در شیمی سنتز است، زیرا فعالیت‌های بیولوژیکی و فیزیولوژیکی جالب و کاربردهای متنوعی در سنتز سایر هتروسیکل‌ها دارند [۵].

هدف از این تحقیق محاسبات مربوط به بهینه‌سازی ساختار مولکولی، انرژی بهینه شده، ممان دو قطبی، قطبش‌پذیری، جرم مولکولی، بار الکتریکی اتم‌ها، E_{LUMO}، E_{HOMO}، گاف انرژی (اختلاف HOMO-LUMO)، سختی کل و نرمی، بار الکتریکی اتم‌ها و پتانسیل الکتریکی اتم‌ها در فاز گازی ترکیبات فوران و پیرول مطالعه شده است.

محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd) در فاز گازی انجام شده است.

- جزئیات محاسبات

محاسبات توسط نرم افزار گوسین ۹۸ [۶]، با روش DFT/B3LYP [۷-۹] و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd) انجام شده است.

نتایج و بحث

- ساختار مولکولی و محاسبات DFT

ساختار مولکولی بهینه شده ترکیبات فوران و پیرول با استفاده از DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) در (شکل ۱) و پارامترهای هندسی بهینه‌سازی با استفاده از DFT (نظریه تابعی دانسته) با روش B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd) در (جدول ۱) نشان داده شده است. مطابق محاسبات، ترتیب طول پیوند R(1,2) (فوران

[۱۲]. اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO گاف انرژی نامیده می‌شود [۱۰]. شکاف انرژی و سختی شیمیایی، واکنش‌پذیری شیمیایی مولکول را منعکس می‌کند [۱۳]. شکاف HOMO-LUMO، تقریبی از سختی سیستم است که پایداری را اندازه‌گیری می‌کند [۱۴].

مفهوم سختی در سال ۱۹۸۳ توسط پار و پیرسون [۱۵] اندازه‌گیری شد. سختی کل [۱۵] توسط $[\eta=(I-A)/2]$ ، پتانسیل یونیزاسیون و A، الکترون خواهی) و S (نرمی کل) [۱۶] توسط $[S=1/2\eta]$ بدست می‌آید. یک مولکول سخت دارای گاف HOMO-LUMO بالا و یک مولکول نرم گاف HOMO-LUMO کم دارد [۱۷].

مطابق محاسبات انجام شده ترکیبات فوران و پیرول میزان گاف انرژی و سختی ترکیبات مطالعه شده در فاز گازی با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd) (پیرول > فوران) تغییر می‌کند.

جدول ۳- مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO، گاف انرژی، سختی کل و نرمی مربوط به ترکیبات فوران و پیرول بر حسب واحد الکترون ولت

روش و مجموعه پایه	DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				
	HOMO (ev)	LUMO (ev)	گاف انرژی (ev)	$[\eta=(I-A)/2](ev)$	$[S=1/2\eta](ev)^{-1}$
فوران	-6.51043	-0.14313	6.36730	3.18365	0.15705
پیرول	-5.96268	-0.32734	5.63534	2.81767	0.17745

جدول ۴- بار الکتریکی اتم‌ها مربوط به ترکیبات فوران و پیرول با روش

DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd)

روش و مجموعه پایه	DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			
	فاز گاز	فوران		پیرول
شماره	اتم	بار الکتریکی (e)	اتم	بار الکتریکی (e)
1	C	0.12172	C	-0.05598
2	C	-0.30379	C	-0.29000
3	C	-0.30379	C	-0.29000

انجام شده ترتیب ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری (فوران > پیرول) و پایداری انرژی بهینه شده (پیرول > فوران) است.

جدول ۲- انرژی بهینه شده، ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری ترکیبات فوران و پیرول با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd)

DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) روش و مجموعه پایه		
پیرول	فوران	فاز گاز
-210.24760	-230.10661	E(RB3LYP) (a.u.)
1.8415	0.6679	ممان دوقطبی (Debye)
54.29600	48.45834	قطبش‌پذیری (a.u.)

- اوربیتال‌های مولکولی HOMO، LUMO، سختی کل و نرمی کل

مقادیر LUMO (پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی) و HOMO (بالا‌ترین اوربیتال مولکولی پر شده) به ترتیب به الکترون‌خواهی (EA) و پتانسیل یونیزاسیون (IP) مرتبط است

- بار الکتریکی اتم‌ها

محاسبات بار الکتریکی اتمی مولیکن نقش مهمی به عنوان بار اتم‌ها در ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری مولکولی، ساختار الکترونی و بسیاری از خواص مربوط به سیستم‌های مولکولی دارد [۱۸]. توزیع بار مولیکن ترکیبات محاسبه شده با استفاده از روش DFT/B3LYP در (جدول ۴) آورده شده است. همانطور که در (جدول ۴) مشاهده می‌شود، در فاز گازی بیش‌ترین بار منفی فوران و پیرول به ترتیب به طور عمده در اتم O₅ و اتم N₅ و بیش‌ترین بار مثبت به ترتیب در اتم‌های (H₈,H₇) و H₆ قرار دارد.

نتیجه گیری

در این تحقیق محاسبات مربوط به بهینه‌سازی شکل مولکولی، بدست آوردن انرژی مینیمم، جرم مولکولی، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، بار الکتریکی اتم‌ها، پتانسیل الکتریکی اتم‌ها، E_{LUMO} ، E_{HOMO} ، گاف انرژی، سختی کل و نرمی ترکیبات فوران و پیرول در فاز گازی انجام شده است. محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd) مطابق محاسبات انجام شده ترکیبات فوران و پیرول در فاز گازی، تغییرات میزان گاف انرژی و سختی (پیرول > فوران)، قطبش-پذیری، ممان دوقطبی و نرمی (فوران > پیرول) است. بیش-ترین بار منفی فوران و پیرول به ترتیب به طور عمده در اتم O_5 و اتم N_5 و بیش‌ترین بار مثبت به ترتیب در اتم‌های (H_8, H_7) و H_6 قرار دارد. اتم O_5 فوران و اتم N_5 پیرول منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

منابع

- [۱] تورنتون موریسون، ر.، نیلسون بوید، ر.، ۱۳۸۴، شیمی آلی ۳، ویرایش ششم، ترجمه علی سیدی اصفهانی، عیسی باوری و احمد میرشکرائی، نشر علوم دانشگاهی، چاپ هفتم، پاییز.
- [2] Oliveira, M.S., Costa, S.N., Monteiro, N.K.V., L. Neto, G.A. Magalhães Junior, I.C.N Diógenes, Araújo, R. S., Longhinotti, E., Braz. J., 2019, Chem. Soc., 30, 2367.
- [3] Klots, T.D., Chirico, R.D., Steele, W.V., 1994, Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc., 50, 765.
- [4] Holland, D.M.P., Karlsson, L., Von Niessen, W J., 2001, Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 113, 221.
- [5] Zheng, Q., Hua, R., Jiang, J., Zhang, L., 2014, Tetrahedron, 70, 8252.
- [6] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and Pople, J. A., 1998, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [7] Parr, R.G., Yang, W., 1989, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford, New York.
- [8] Becke, A.D., Chem. J., 1993, Phys. 98, 5648.
- [9] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988, Phys. Rev. B. 37, 785.
- [10] Vinod, K.S., Periandy, S., Govindarajan, M., 2015, Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. 136, 808.

4	C	0.12172	C	-0.05598
5	O	-0.46023	N	-0.52923
6	H	0.19322	H	0.39927
7	H	0.21895	H	0.20029
8	H	0.21895	H	0.21066
9	H	0.19322	H	0.21066
10			H	0.20030
بار کل		0.00000		0.00000

- پتانسیل الکتریکی اتم‌ها

پتانسیل الکتریکی ترکیبات فوران و پیرول با استفاده از روش DFT/B3LYP در (جدول ۵) آورده شده است. در فاز گازی اتم O_5 فوران و اتم N_5 پیرول منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

جدول ۵- پتانسیل الکتریکی اتم‌ها مربوط به ترکیبات فوران و پیرول با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311++G(3df,3pd)

روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			
فاز گاز	فوران		پیرول		
شماره	اتم	پتانسیل الکتریکی (e)	اتم	پتانسیل الکتریکی (e)	
1	C	-14.72481	C	-14.75862	
2	C	-14.77219	C	-14.79200	
3	C	-14.77219	C	-14.79200	
4	C	-14.72481	C	-14.75862	
5	O	-22.29776	N	-18.34654	
6	H	-1.08246	H	-1.00552	
7	H	-1.09421	H	-1.09576	
8	H	-1.09421	H	-1.11612	
9	H	-1.08247	H	-1.11612	
10			H	-1.09576	

[۱۱] رونالد، جی، گیلپی و پائول ال. ا. پ.، ۱۳۸۹، پیوند شیمیایی و شکل مولکولی از لویس تا چگالی‌های الکترونی، ترجمه رضا غیاثی، نشر پژوهشی نوآوران شریف.

[12] Rezaei-Sameti, M., Zarei, P., 2018, Adsorption. 24 757.

[13] Shivaleela, B., Shivraj, S.M., 2023, Hanagodimath, Results Chem., 6101046.

[14] De Proft, F., Geerlings, P., 2001, Chem. Rev., 101 1451.

[15] Parr, R.G., Pearson, R.G., Chem, J.Am., 1983, Soc. 105, 7512.

[16] Liu, G.H., Parr, R.G., Am, J., 1995, Chem. Soc. 117, 3179.

[17] Mathammal, R., Monisha, N.R., Yasaswini, S., Krishnakumar, V., 2015, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 139, 521.

[18] Carthigayan, K., Xavier, S., Periandy, S., 2015, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 142, 350.