



## مطالعه و بررسی سینتیک و مکانیسم واکنش یک نانو سوئیچ حساس به نور

محمد رضا زردوست\*، بهرام قدیری اوغانی، سید امیر سیادتی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۹/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۷

### چکیده

اسپیروپیران‌ها ترکیبات آلی ای با مرکز کربنی نامتقارن هستند که خواص الکترونی و یا نوری آنها در پاسخ به اختلالات محیطی به طور گسترده ای تغییر می کند این مواد کاربردهای بالقوه ای به عنوان حافظه های مولکولی، شیرهای مولکولی و سنسورهای بیولوژیکی یا شیمیایی دارند. در این مقاله یک مطالعه نظری با روش HF با تابع پایه  $6-31G^{**}$  بر روی سینتیک و مکانیسم واکنش 2-Nitro-5a-phenyl-6,6-dimethyl-5a,6-dihydro-12H-indolo[2,1-b][1,3]benzooxazine از خانواده اسپروپیران‌ها در فاز گازی و در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین صورت گرفت. شکل هندسی تعادلی مولکول و فرکانس ارتعاشی هماهنگ واکنش دهنده، حالت گذار و محصول محاسبه گردید. ثابت سرعت و پارامترهای ترمودینامیکی فعالسازی محاسبه شد. توافق خیلی خوبی بین نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی وجود دارد. این محاسبات نشان داد که این واکنش از طریق یک مکانیسم متمرکز همزمان به پیش می رود.

واژه‌های کلیدی: نانو سوئیچ، اسپروپیران، واکنش های نوری، انرژی فعالسازی.

### ۱. مقدمه

رشته های مختلف مربوط به نانو قرار گرفته و توسعه یافته اند [۱۰-۵]. پر واضح است که خیل عظیم این تحقیقات، نشان دهنده ای اهمیت این ترکیبات در زمینه ی فن آوری نانو است. اسپروپیران‌ها ترکیبات آلی با مرکز کربنی نامتقارنند، که در طراحی ابزارهای مولکولی حساس به تغییرات شدت نور و در مواد رنگی به کار می روند [۱۲-۱۱]. حدود سی سال تحقیقات مختلف درباره ی اسپروپیرانهای رنگی [۱۳] به ما اجازه می دهد که اطلاعات

سوئیچ های مولکولی، مولکولهایی هستند که خواص الکترونی و یا نوری آنها در پاسخ به اختلالات محیطی به طور گسترده ای تغییر می کنند [۵-۱]. این ترکیبات نور حساس، اعم از انواع نانو سوئیچ های آلی و معدنی به دلیل کاربردهای بالقوه آنها به عنوان حافظه های مولکولی، شیرهای مولکولی و سنسورهای بیولوژیکی یا شیمیایی به طور گسترده ای مورد توجه و مطالعه ی پژوهشگران

\* عهده دار مکاتبات: محمد رضا زردوست

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران.

تلفن: ۰۹۱۱۲۵۳۵۰۳۹، پست الکترونیکی: E-mail: m1605chemist@yahoo.com

مسیر واکنش پویا می شود تا تأیید کند که آیا ساختار به دست آمده یک حالت گذار واقعی است یا ساختارهایی با انرژی بالاتر وجود دارد. برای مشخص ساختن تغییرات باری که در طول فرآیند مورد مطالعه رخ می دهد از تحلیل اربیتال پیوندی طبیعی، NBO، استفاده شد [۲۴-۲۵]. تمام ساختارهای حالت گذار و نقاط کمینه بوسیله تحلیل فرکانس ارتعاشی مورد تأیید قرار گرفت. ساختار حالت گذار از نظر تحلیل فرکانسی باید تنها دارای یک فرکانس موهومی باشد.

انرژیهای فعالسازی و فاکتور آرنیوس A بترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) برگرفته از نظریه حالت گذار محاسبه شدند [۲۶-۲۷].

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (1)$$

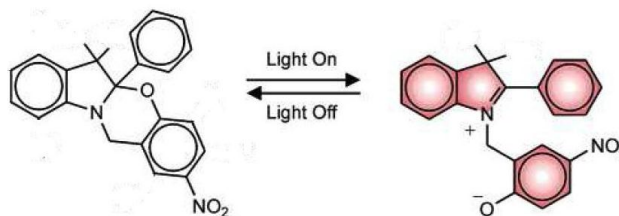
$$A = (ek_B T / h) \exp(\Delta S^\ddagger(T) / R) \quad (2)$$

### ۳. بحث و نتایج

شکل ۲ ساختارهای بهینه شده واکنش دهنده، حالت گذار و محصولات را با پارامترهای هندسی انتخاب شده که در جدول ۱ ارائه شده در سطح HF/6-31G\*\* نشان می دهد. در سر تا سر این مقاله فواصل بین اتمی و زوایا بترتیب بر حسب آنگستروم و درجه هستند.

این مکانیسم متمرکز با شکسته شدن پیوند C<sub>11</sub>-O<sub>18</sub> و تشکیل پیوند π در N<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> آغاز می شود. این محاسبات نشان داد که برای تشکیل ساختار حالت گذار طول پیوند C<sub>11</sub>-O<sub>18</sub> زیاد و طول پیوند N<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> کم می شود. مطابق جدول ۱ ساختار حالت گذار اسپروپیران دارای شکستگی پیوند C<sub>11</sub>-O<sub>18</sub> به طول ۲/۲۳ آنگستروم و تشکیل پیوند π در N<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> به طول ۱/۲۸ آنگستروم است. برای تعیین مرتبه پیوند جزئی از رابطه پائولینگ (Pauling) [۲۸] استفاده شد و بترتیب مقادیر ۰/۰۶۶ و ۰/۹۰۲ بدست آمد. مرتبه های جزئی پیوند بدست آمده نشان می دهند که در حالت گذار پیوند C<sub>11</sub>-O<sub>18</sub> به اندازه ۹۴٪ شکسته شده در صورتیکه پیوند N<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> ۹۰/۲٪ تشکیل شده است. شدت شکسته شدن و تشکیل پیوندها در حالت گذار نشان می دهد که در طول این

جالبی درباره ی عموم واکنش های نوری به دست آوریم [۱۵-۲۰]. نقطه ی حساس به نور در این سوئیچ ها، کربن کایرالی است که از یک سو به اتم نیتروژن و از سوی دیگر به اکسیژن متصل است. پراش نور بر روی این گروه موجب شکسته شدن پیوند بین کربن و اکسیژن و در نتیجه متلاشی شدن شکل فضایی ملکول می گردد. این خصوصیت در اسپروپیران، موجب ایجاد دو ایزومر الف (حالت بسته) و ایزومر ب (حالت باز) می گردد. گزارش شده که ایزومری شدن الف/ب می تواند یک سوئیچ مولکولی مناسب باشد که در آن تعادل به وسیله ی تابش نور به جلو (سمت راست)، و به وسیله ی دریافت حرارت به سمت چپ بر می گردد [۱۶].



شکل ۱- تبدیل درونی یک اسپروپیران.

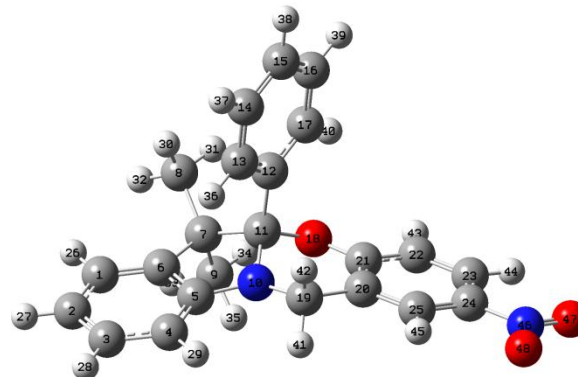
نظر به اهمیت این دسته از ترکیبات ما بر آن شدیم که سینتیک این فرآیند را به طور نظری مورد بررسی قرار دهیم.

### ۲. محاسبات

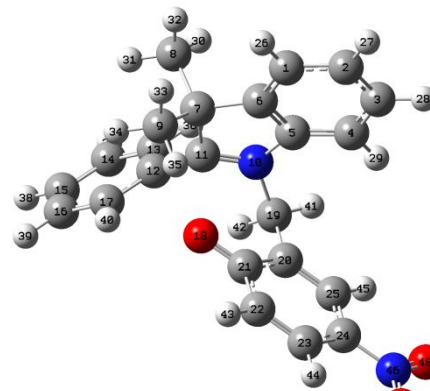
ابتدا ساختارهای مربوط به واکنش دهنده، حالت گذار و محصول بهینه سازی شد، سپس ساختار الکترونی و فرکانس ارتعاشی هماهنگ مربوط به تمام نقاط ایستا در طول واکنش به وسیله ی نرم افزار محاسباتی گوسین ۰۳ به روش هارتری - فاک محاسبه گردید [۱۷].

بهینه سازی هندسی تمام نقاط ایستا بر روی سطح انرژی پتانسیل با استفاده از روش هارتری - فاک و با استفاده از مجموعه پایه 6-31G\*\* صورت گرفت [۱۹-۱۸]. برای یافتن حالت گذار از روش STQN استفاده شد [۲۱-۲۰]. برای تأیید حالت گذار و به دست آوردن نموداری که حالت گذار را به دو نقطه کمینه در مکانیسم پیشنهادی وصل می کند از روش مختصه ذاتی واکنش، IRC، استفاده شد [۲۳-۲۲]. در این روش انرژی کل سیستم در طول

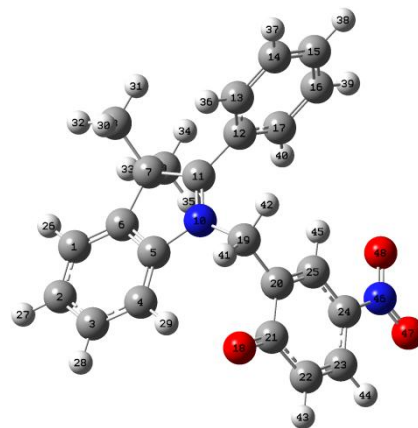
فرآیند یک مکانیسم متمرکز همزمان رخ می دهد.



واکنش دهنده



حالت گذار

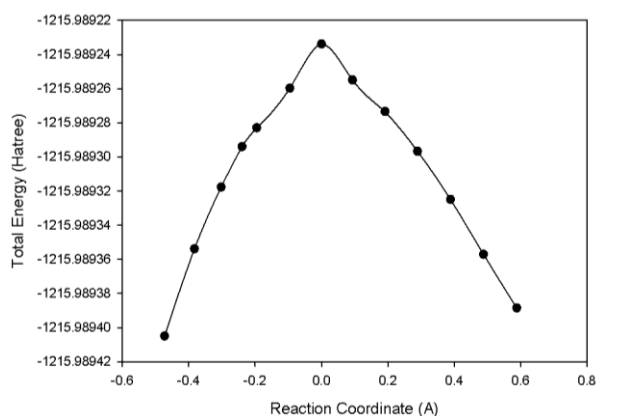


محصول

واکنش دهنده را از طریق نقطه زینی به محصول متصل می سازد.

جدول ۱- پارامترهای هندسی کلیدی واکنش مورد مطالعه در سطح HF/6-31G\*\*.

محصول	حالت گذار	واکنش دهنده
C5-N10 (A)	۱/۴۲۴	۱/۳۸۶
C11-N10 (A)	۱/۳۰۹	۱/۴۴۳
C11-O18 (A)	۲/۲۲۷	۱/۴۱۲
C19-N10 (A)	۱/۴۷۸	۱/۴۳۵
C21-O18 (A)	۱/۲۶۶	۱/۳۴۵
$\angle C_5-N_{10}-C_{11}(\circ)$	۱۱۰/۲۴	۱۱۰/۲۷
$\angle C_{11}-O_{18}-C_{21}(\circ)$	-----	۱۱۷/۷۰
$\angle N_{10}-C_{19}-C_{20}(\circ)$	۱۰۸/۷۶	۱۰۷/۸۹
$\angle C_{20}-C_{21}-O_{18}(\circ)$	۱۲۱/۸۹	۱۲۲/۶۰



شکل ۳- نمودار سطح انرژی پتانسیل برای واکنش مورد بررسی در سطح HF/6-31G\*\*.

جدول ۲ توزیع بار در واکنش دهنده، حالت گذار و اختلاف بار بین حالت گذار و واکنش دهنده را که از طریق NBO به دست آمده را نشان می دهد. طبق این نتایج در حالت گذار بار منفی بر روی C<sub>5</sub> و O<sub>18</sub>، اندکی افزایش یافته است. این موضوع ثابت می کند که شکستن پیوند C<sub>11</sub>-O<sub>18</sub> سریعتر از تشکیل پیوند N<sub>10</sub>-O<sub>11</sub> صورت می گیرد. بعلاوه این اختلاف بارها نشان می دهند که گروههای الکترون دهنده در موقعیت C<sub>11</sub>، C<sub>19</sub>، C<sub>20</sub> و N<sub>10</sub> سرعت واکنش را زیاد می کنند در صورتیکه در موقعیت C<sub>5</sub> نتیجه عکس مشاهده می شود.

شکل ۲- ساختارهای هندسی واکنش دهنده، حالت گذار و محصول که در سطح HF/6-31G\*\* بهینه شده اند.

شکل ۳ مسیر واکنش را نشان می دهد که در سطح HF/6-31G\*\* محاسبه شده است. این شکل انرژی را بصورت تابعی از مختصه واکنش بیان می دارد و کمینه مسیر انرژی را نشان می دهد که

که گروه های الکترون دهنده در موقعیت C<sub>19</sub>، C<sub>20</sub> و N<sub>10</sub> سرعت واکنش را زیاد می کنند در صورتیکه در موقعیت C<sub>5</sub> نتیجه عکس مشاهده می شود.

نتایج به دست آمده برای توابع ترمودینامیکی، توافق بسیار دقیقی با مقادیر تجربی دارد. تغییرات انرژی آزاد گیبس فعال سازی که به طور تجربی برای این واکنش محاسبه شده، برابر ۲۱ کیلو کالری بر مول می باشد [۲۹].

### ۵. مراجع

- [1] G.H. Dorion and A.F. Wiebe, *Photochromism*, Focal Press, New York (1970).
- [2] R.C. Bertelson, *Techniques of Chemistry: Photochromism*, Vol. 3, ed. G.M. Brown Wiley-Interscience, New York, (1971).
- [3] H. Dürr and H. Bouas-Laurent Eds., *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam (1990).
- [4] J.C. Crano and R. Guglielmetti, Eds., *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*, Plenum Press: New York (1999).
- [5] M. Irie, Special Issue, *Photochromism, Memories and Switches*. *Chem. Rev.* 100 (2000) 1683.
- [6] B.L. Feringa, W.F. Jager and B. de Lange, *Tetrahedron*, 49 (1993) 8267.
- [7] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2001).
- [8] A.P. de Silva, H.Q. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher and T.E. Rice, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1515.
- [9] R. Hernandez, H. Tseng, J.W. Wong, J.F. Stoddart and J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3370.
- [10] L. Zang, R. Liu, M.W. Holman, K.T. Nguyen and D.M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 10640.
- [11] V.A. Barachevsky, G.I. Lashkov and V.A. Tzekhonsky, *Photochromism ego primenenie* (Khimiya, Moscow) (1977).
- [12] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B.*, 103 (1999) 2188.
- [13] E. Fischer and Y. Hirschberg, *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952).
- [14] A.S. Kholmansky, A.V. Zubkov and K.M. Dyumaev, *Uspekhi Khim.*, 50 (1981) 569.
- [15] G.I. Lashkov, M.V. Savostjanova, A.V. Shablya and T.A. Shakhverdov, *Molekulyarnaya Photonika* (Nauka, Leningrad), (1970).
- [16] O. Ceder and U. Stenhede, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1585.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G.

جدول ۲- بارهای NBO توزیع شده بر روی واکنش دهنده، حالت گذار و اختلاف بین آنها در سطح HF/6-31G\*\* (شماره گذاری آنها شبیه شکل ۲ است).

اختلاف بار	حالت گذار	واکنش دهنده
۰/۰۴۵۷	۰/۱۸۴۰	۰/۲۲۹۷
-۰/۱۰۹۸	۰/۶۵۰۲	۰/۵۴۰۴
-۰/۰۲۵۵	-۰/۱۹۶۹	-۰/۲۲۲۴
-۰/۱۴۲۴	۰/۵۵۲۸	۰/۴۱۰۴
-۰/۱۰۵۵	-۰/۴۵۷۵	-۰/۵۶۳۰
۰/۲۲۹۵	-۰/۸۵۴۵	-۰/۶۲۵۰

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی و فعالسازی واکنش سوئیچینگ اسپروپیران در ۲۹۸/۱۵ کلوین که با روش HF محاسبه شده است.  $\Delta G^{0\#}$ ،  $\Delta H^{0\#}$ ،  $E_a$  و به کیلوکالری بر مول و  $\Delta S^{0\#}$  بر حسب کالری بر مول بر کلوین است.

توابع سینتیکی و ترمودینامیکی	6-31G	6-31G**
$\Delta G^{0\#}$	۱۷/۷	۲۱/۲
$\Delta H^{0\#}$	۱۷/۳	۲۱/۳
$\Delta S^{0\#}$	-۱/۵	۰/۲
$E_a$	۱۷/۹	۲۱/۹
logA	۱۲/۹	۱۳/۳

فرکانس موهومی محاسبه شده برای تائید ساختار حالت گذار در سطح HF/6-31G\*\* برابر  $142/6 \text{ cm}^{-1}$  بود. در جدول ۳ مقادیر  $\Delta G^{0\#}$ ،  $\Delta H^{0\#}$ ،  $\Delta S^{0\#}$ ،  $E_a$  مطابق جدول ۳ در انرژی آزاد گیبس برای تشکیل حالت گذار در HF/6-31G\*\* برابر ۲۱/۲ کیلوکالری بر مول است. با استفاده از نظریه حالت گذار ثابت سرعت این واکنش در فاز گازی و در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین به دست می آید که برابر  $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  است. ثابت سرعت به دست آمده نشان می دهد که این واکنش نسبتاً کند است و به دمای بالاتر و یا کاتالیزور نیاز است. مقایسه توابع ترمودینامیکی و سینتیکی به دست آمده در جدول ۳ نشان می دهد که با تغییر مجموعه پایه مقادیر به دست آمده تغییر زیادی دارد.

### ۴. نتیجه گیری

واکنش تعادلی باز و بسته شدن نانو سوئیچ یک اسپروپیران نوعی به روش هارتری فاک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان میدهند که این واکنش از طریق یک مکانیسم متمرکز همزمان به پیش می رود. تجزیه و تحلیل بارها نشان می دهد

- 94 (1991) 6081.
- [20] C. Peng and H.B. Schlegel, *Israel J. Chem.*, 33 (1994) 449.
- [21] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel and M.J. Frisch, *J. Comp. Chem.*, 17 (1996) 49.
- [22] C. Gonzalez and H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2154.
- [23] C. Gonzalez and H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523.
- [24] A.E. Reed, L.A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [25] J.E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct, THEOCHEM*, 169 (1988) 41.
- [26] S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, (1941).
- [27] K.J. Laidler, *Theories of Chemical Reaction Rates*, McGraw-Hill, New York, (1941).
- [28] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 9 (1947) 542.
- [29] M. Tomasulo and S. Sortino, *Franciisco M. Raymo, Org. Lett.*, 7 (2005) 1109.
- Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [18] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 2193.
- [19] G.A. Petersson and M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*,