



بررسی نظری ترکیب ۲-سلنوفرمیل ۳-تیوکسو پروپیونالدئید (STP) در حالات برانگیخته یکتایی و سه تایی

رامین رفعت، علیرضا نوروزی*

دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، زاهدان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۲/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۲/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۲/۲۵

چکیده

در مطالعه حاضر، تاتومری، قدرت پیوند هیدروژنی و عدم استقرار الکترون‌های π در حالات برانگیخته یکتایی و سه تایی ترکیب ۲-سلنوفرمیل ۳-تیوکسو پروپیونالدئید (STP) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج انرژی‌های نسبی نشان می‌دهند که هم‌صورت‌های تیول و انول به ترتیب پایدارترین و ناپایدارترین‌ها می‌باشند. انرژی‌های تاتومری از نظر ترمودینامیکی بیانگر پایداری بیشتر تاتومر تیول نسبت به انول و سلنول در تمامی حالات برانگیخته هستند. علاوه، انرژی‌های فعال سازی بدست آمده نشان می‌دهند که تعادل تاتومری تیول \rightleftharpoons تیول در تمامی سطوح محاسباتی از نظر سنتیکی نسبت به سایر تعادلات ارجح است. تخمین پیوندهای هیدروژنی، بر قوی تر بودن پیوندهای هیدروژنی درون ملکولی در هم‌صورت‌های انولی تاکید دارند. علاوه، ارزیابی‌های عدم استقرار الکترونی نیز نشان دهنده مقدار بیشتر آن در هم‌صورت‌های انولی می‌باشند. از آنجاکه، نتایج حاصل از تحلیل پیوند هیدروژنی و عدم استقرار الکترونی با روند پایداری هم‌صورت‌ها مطابقت ندارد، نهایتاً می‌توان نتیجه گرفت که در این هم‌صورت‌ها، فرآیند تاتومریسم عامل غالب در تعیین پایداری می‌باشد.

واژه های کلیدی: پیوند هیدروژنی، عدم استقرار الکترونی، تاتومری، حالات برانگیخته

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی درون ملکولی و عدم استقرار الکترون‌های π از پدیده‌های بارز ترکیبات β -دای کربونیل هستند که عمدتاً در فرم‌های کیلیتی این ترکیبات یافت می‌شوند. این فرم‌ها به سیستم‌های پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس تعلق دارند که در آن پیوند هیدروژنی درون ملکولی و عدم استقرار الکترون‌های π با یکدیگر شدیداً جفت شده‌اند و متقابلاً همدیگر را تقویت می‌کنند.

*عهده دار مکاتبات: علیرضا نوروزی

نشانی: دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، زاهدان، ایران

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۴۰۲۱۸ پست الکترونیک: anowrozi@chem.usb.ac.ir

خواص فیزیکی و شیمیایی پیوند هیدروژنی و عدم استقرار الکترون‌های π در این ترکیبات تاکنون به طور گسترده از هر دو لحاظ نظری و آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است [۴-۱]. در دهه‌های اخیر، ترکیب مالونالدهید به عنوان ساده‌ترین عضو خانواده β - دای کربونیل در حالت پایه کوانتومی از جنبه‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۵]. برای مثال، بررسی‌های انجام شده در حالت پایه بر روی تعادل تاتومری کتو-انول این ترکیب نشان می‌دهند که تاتومر سیس انول به دلیل حضور پیوند هیدروژنی درون ملکولی نسبت به کتو در فاز گازی و حلال‌های غیر قطبی پایدارتر است [۱۰-۸]. علاوه بر حالت پایه، حالات برانگیخته این ملکول نیز مطالعه شده است. برای مثال، بررسی حالت برانگیخته یکتایی^۱ این ملکول توسط کوما^۲ و به کمک روش‌های محاسباتی از اساس^۳ انجام شده است [۱۱]. همچنین، برخی از بررسی‌های صورت گرفته توسط سوبولسکی^۴ و دومکه^۵ نشان می‌دهند که قدرت پیوند هیدروژنی درون ملکولی در حالت برانگیخته یکتایی نسبت به حالت پایه ضعیف‌تر است. درحالی‌که، قدرت این پیوند در حالت برانگیخته سه‌تایی^۶ نسبت به حالت پایه بیشتر است [۱۳-۱۲]. افزون بر پیوند هیدروژنی، انتقال پروتون این ترکیب نیز در اولین حالت برانگیخته سه‌تایی توسط شینر^۷ مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶-۱۴].

برخلاف مالونالدهید، مطالعات دقیقی روی سایر ترکیبات RAHB در حالت‌های برانگیخته انجام نشده است [۱۷]. به عنوان نمونه، بر روی حالات برانگیخته ملکول تری فرمیل متان (TFM) و همچنین مشتقات استخلافی آن تاکنون هیچ مطالعه جامعی صورت نگرفته است. ترکیب ۲-سلنوفرمیل-۳-تیوکسو پروپینالدهید (STP) یکی از مشتقات تری فرمیل متان است که در آن گوگرد و سلنیوم به طور نظری جانشین دو اتم اکسیژن شده‌اند (شکل ۱). در این ترکیب، برخلاف تری فرمیل متان شاهد تنوع در پیوندهای هیدروژنی، تاتومری و عدم استقرار الکترون‌های π هستیم. حالت پایه این ویژگی‌ها برای ترکیب مذکور در فاز گازی و همچنین در حضور حلال‌های قطبی قبلاً به طور جامع مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۹-۱۸]. از آنجا که این ترکیب در حالات برانگیخته تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، قصد داریم تا پیرامون ویژگی‌های بارز حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی مطالعه کاملی انجام دهیم. اهداف مقاله به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- بررسی هم‌صورتها و شناسایی پایدارترین هم‌صورت در هر یک از حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی.
- ۲- ارزیابی تعادلات تاتومری و ارجحیت هر یک از تعادلات در حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی.
- ۳- بررسی قدرت انواع پیوندهای هیدروژنی درون ملکولی در حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی.
- ۴- بررسی عدم استقرار الکترون‌های π در حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی.

¹ Singlet

² Cuma

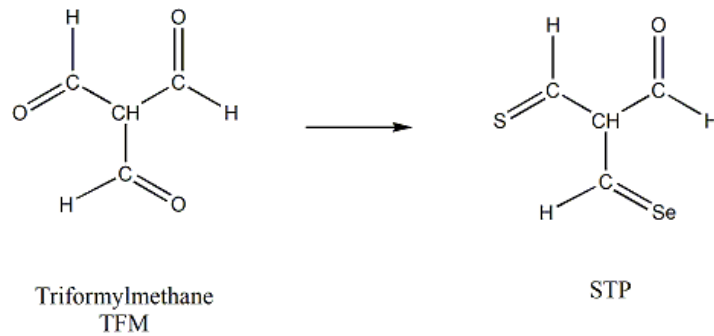
³ ab initio

⁴ Sobolewski

⁵ Domcke

⁶ Triplet

⁷ Steve scheiner



شکل ۱. تشکیل نظری STP از ملکول تری فرمیل متان

۲. روش‌های محاسباتی

در مطالعه حاضر کلیه محاسبات کوانتوم مکانیکی توسط نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شده است [۲۰]. تمامی هم‌صورت‌های حاوی پیوند هیدروژنی در حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی توسط روش‌های CIS و TD-DFT با مجموعه پایه 6-311++G(d,p) بهینه شده‌اند. همچنین، محاسبات فرکانسی و تصحیح انرژی ارتعاشی نقطه صفر^۱ برای تشخیص دقیق‌تر نقاط کمینه انرژی در تمامی سطوح محاسباتی انجام شده است. انرژی‌های فعالسازی رفت و برگشت برای تمامی تعادلات تاتومری توسط روش‌های QST2 و QST3 محاسبه گردیده‌اند. انرژی پیوندهای هیدروژنی در حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی با استفاده از معادله اسپینوزا^۲ [۲۱] بدست آمده‌اند. یکی دیگر از روش‌های مناسب برای مطالعه پیوندهای هیدروژنی در حالت‌های برانگیخته استفاده از خواص مکان-شناسی چگالی الکترونی است. این محاسبات روی توابع موج بدست آمده از هم‌صورت‌های بهینه شده در همان سطوح نظری فوق و با استفاده از نرم افزار AIM2000 انجام شده است [۲۲]. علاوه، آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) [۲۳] روی این توابع موج توسط برنامه NBO موجود در گوسین ۰۹ صورت گرفته است. همچنین، برای ارزیابی میزان عدم استقرار الکترون‌های π موجود در هم‌صورت‌ها از پارامتر ساختاری جیلی λ [۲۴] استفاده شده است.

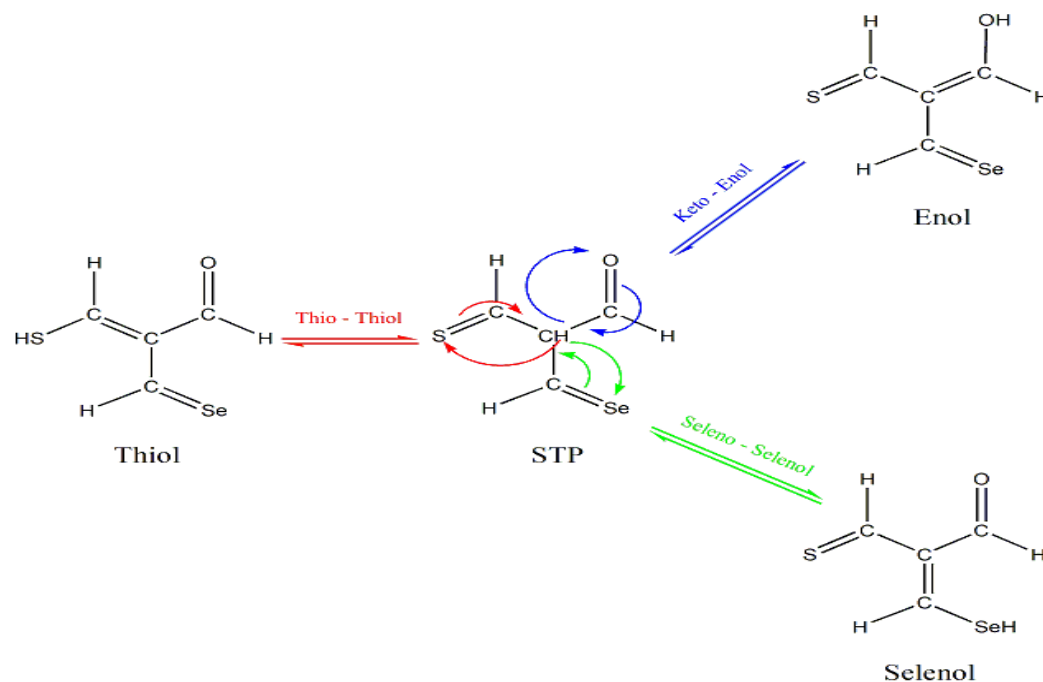
۳. نتایج و بحث

همانگونه که قبلاً ذکر شد، ترکیب مورد مطالعه در این بخش یکی از مشتقات تری فرمیل متان است. نام آیوپاک این ترکیب ۲-سلنوفرمیل-۳-تیوکسو-پروپیونالدئید است که در این بخش به اختصار STP نامیده می‌شود. در این ترکیب به دلیل حضور گروه‌های عاملی متفاوت، سه نوع تعادل تاتومری کتو \rightleftharpoons انول، تیو \rightleftharpoons تیول و سلنو \rightleftharpoons سلنول مشاهده می‌شود (شکل ۲). در هر یک از تاتومرهای شکل ۲ بسته به نوع چرخش حول پیوندهای مختلف، امکان تشکیل ۱۲ هم‌صورت وجود دارد که از این تعداد فقط ۴ هم‌صورت (دو هم‌صورت سیس و دو هم‌صورت ترانس) حاوی پیوند هیدروژنی درون ملکولی هستند. از مجموع ۳۶ هم‌صورت ممکن تعداد ۱۲ هم‌صورت حاوی پیوند هیدروژنی درون ملکولی می‌باشند که در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرند. جهت بررسی بهتر، این

¹ Zero-point vibrational energy correction (ZPVE)

² Espinosa

هم صورت‌ها با توجه به نوع گروه‌های عاملی به سه دسته چهار عضوی انول، تیول و سلنول تقسیم شده اند (شکل ۳). همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، برای نامگذاری هم صورتهای مورد مطالعه از دو حرف لاتین و یک عدد استفاده شده است. حرف اول با توجه به نوع گروه‌های عاملی انول، تیول و سلنول به ترتیب E، T و S می‌باشد و حرف دوم C یا T نشان دهنده سیس یا ترانس بودن ساختار است. بعلاوه، اعداد ۱ و ۲ استفاده شده در نامگذاری، با توجه به نوع پیوند هیدروژنی در هر دسته مشخص می‌شوند. به طوریکه، در هر دسته به پیوند هیدروژنی با اتم‌های سبکتر، عدد ۱ و سنگین تر عدد ۲ تعلق می‌گیرد.



شکل ۲. انواع تاتومری در ترکیب STP

۳-۱. انرژی‌های الکترونی و نسبی

در ابتدا تمامی ساختارها در حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی توسط روش‌های CIS و TD-DFT با پایه 6-311G++(d,p) بهینه گردیده‌اند که پس از شناسایی پایدارترین هم‌صورت، مقادیر انرژی نسبی محاسبه و در جدول ۱ درج شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، ستون‌های اول و سوم مقادیر انرژی‌های الکترونی هم‌صورتها را بر حسب هارتری و ستون‌های دوم و چهارم انرژی‌های نسبی آنها را بر حسب کیلوژول بر مول در حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی نشان می‌دهند. انرژی‌های الکترونی در هر دو روش CIS و TD-DFT معرف پایداری بیشتر هم‌صورتها در حالت برانگیخته سه‌تایی نسبت به یکتایی پایدارتر می‌باشند. به عنوان مثال، انرژی الکترونی هم‌صورت E1C در روش TD-DFT و در حالت‌های یکتایی و سه‌تایی به ترتیب برابر ۳۰۲۹/۷۸۵۱- و ۳۰۲۹/۷۹۶۴- هارتری بوده و نشان می‌دهد که این ساختار در حالت برانگیخته سه‌تایی به اندازه ۲۹/۶ کیلوژول بر مول نسبت به حالت برانگیخته یکتایی پایدارتر است. همچنین بررسی نتایج انرژی‌های نسبی نشان می‌دهند که بجز در حالت یکتایی روش CIS که T2T پایدارترین هم‌صورت است، در سایر روش‌ها هم‌صورت T1T دارای کمترین میزان انرژی بوده و نسبت به سایر اعضا پایدارتر می‌-

باشد. همچنین، جهت بدست آوردن یک نتیجه گیری کلی در بین دسته های انول، تیول و سلنول، میانگین انرژی های نسبی موجود در دو جدول فوق محاسبه و در جدول ۲ ذکر شده اند.

جدول ۱. مقادیر انرژی های نسبی و مطلق هم صورت های کیلیتی در روش های CIS و TD-DFT و در حالات برانگیخته یکتایی (s) و سه تایی (t)

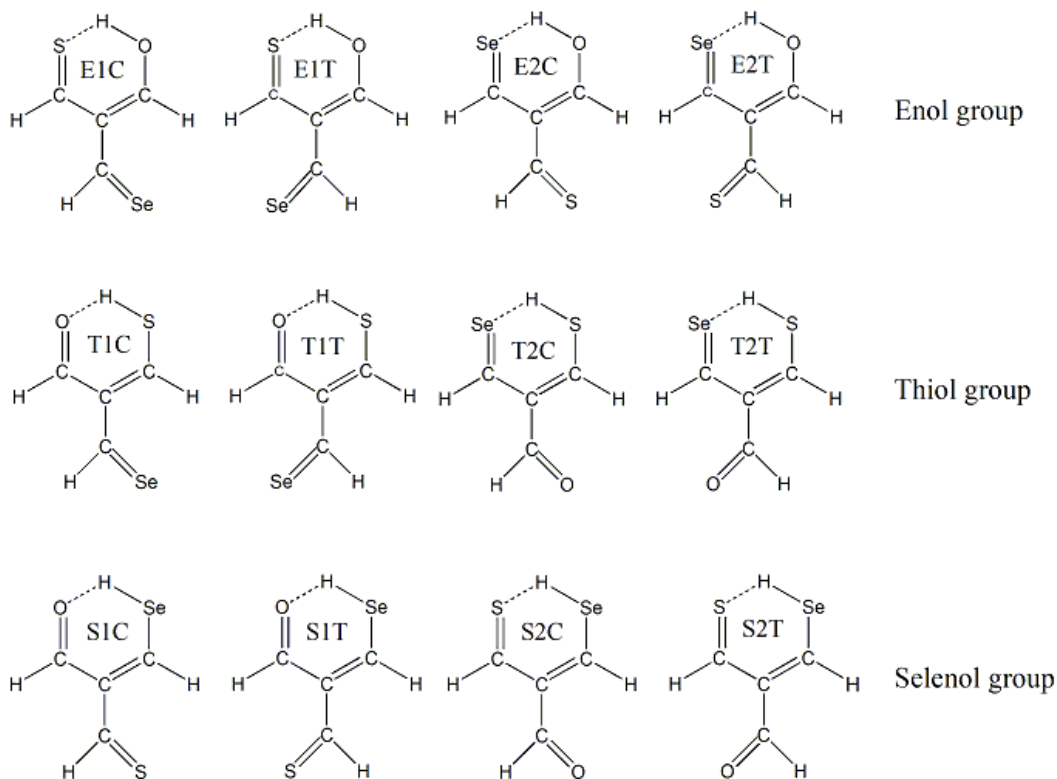
conformers	$E_{elec} (s)$	$E_{rel} (s)$	$E_{elec} (t)$	$E_{rel} (t)$
E1C(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۹۸	۳۷/۳۶	-۳۰۲۵/۹۳۶۹	۴۴/۰۶
E1C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۸۵۱)	(۲۴/۸۵)	(-۳۰۲۹/۷۹۶۴)	(۲۵/۰۸)
E1T(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۸۷	۴۰/۰۸	-۳۰۲۵/۹۳۳۹	۵۲/۰۱
E1T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۸۳۳)	(۲۵/۶۷)	(-۳۰۲۹/۷۸۳۳)	(۵۶/۳۰)
E2C(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۰۶	۵۹/۵۳	-۳۰۲۵/۹۳۲۷	۵۵/۸۵
E2C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۳۴)	(۵۴/۰۳)	(-۳۰۲۹/۷۹۲۳)	(۳۲/۶۱)
E2T(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۶۸	۴۴/۲۹	-۳۰۲۵/۹۳۵۲	۴۹/۷۱
E2T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۷۰)	(۴۳/۶۶)	(-۳۰۲۹/۷۸۹۰)	(۴۲/۲۴)
T1C(CIS)	-۳۰۲۵/۹۰۹۸	۲/۲۷	-۳۰۲۵/۹۵۰۶	۰/۰۰
T1C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۹۱۸)	(۰/۰۰)	(-۳۰۲۹/۸۰۳۲)	(۰/۰۰)
T1T(CIS)	-۳۰۲۵/۹۰۷۷	۱۲/۳۶	-۳۰۲۵/۹۴۴۷	۱۹/۵۰
T1T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۸۴۵)	(۲۱/۰۴)	(-۳۰۲۹/۷۹۶۸)	(۱۵/۲۷)
T2C(CIS)	-۳۰۲۵/۹۰۶۶	۹/۱۸	-۳۰۲۵/۹۴۵۵	۱۳/۰۷
T2C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۸۵۵)	(۱۳/۸۰)	(-۳۰۲۹/۷۹۷۷)	(۱۲/۰۰)
T2T(CIS)	-۳۰۲۵/۹۱۰۳	۰/۰۰	-۳۰۲۵/۹۴۶۳	۱۰/۴۸
T2T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۸۵۲)	(۱۴/۳۶)	(-۳۰۲۹/۷۹۸۸)	(۹/۳۳)
S1C(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۵۶	۳۶/۱۷	-۳۰۲۵/۹۳۶۶	۳۳/۰۳
S1C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۷۹)	(۳۳/۰۱)	(-۳۰۲۹/۷۸۹۸)	(۳۱/۶۹)
S1T(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۱۸	۴۴/۸۲	-۳۰۲۵/۹۳۰۵	۴۷/۰۰
S1T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۳۰)	(۴۳/۴۱)	(-۳۰۲۹/۷۸۵۹)	(۳۹/۹۸)
S2C(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۴۱	۳۸/۸۱	-۳۰۲۵/۹۳۲۰	۴۵/۱۱
S2C(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۳۴)	(۴۲/۲۴)	(-۳۰۲۹/۷۸۶۳)	(۳۸/۸۴)
S2T(CIS)	-۳۰۲۵/۸۹۱۸	۲۸/۸۸	-۳۰۲۵/۹۳۶۶	۴۵/۸۴
S2T(TD)	(-۳۰۲۹/۷۷۳۳)	(۴۲/۳۳)	(-۳۰۲۹/۷۸۷۶)	(۳۵/۵۵)

مقادیر داخل پرانتز مربوط به روش TD-DFT هستند

میانگین انرژی های نسبی جدول فوق نشان می دهند که هم صورت های دسته تیول در تمام سطوح محاسباتی دارای کمترین مقدار و در نتیجه بیشترین پایداری هستند و هم صورت های انولی بجز در روش TD-DFT/singlet کمترین پایداری را دارند. به عنوان مثال، میانگین انرژی های نسبی برای دسته های انول، تیول و سلنول در روش TD-DFT/triplet به ترتیب برابر ۳۹/۰۶، ۹/۱۵ و ۳۶/۵۲ کیلوژول بر مول می باشد. پس به طور کلی می توان روند پایداری دسته های مذکور را در حالت های برانگیخته به این صورت بیان کرد:

انول < سلنول < تیول

همانگونه که قبلاً ذکر شد، ساختارهای مورد مطالعه به خانواده سیستم‌های RAHB تعلق دارند. بنابراین، بررسی فاکتورهای مهمی نظیر تاتومری، پیوند هیدروژنی درون ملکولی و عدم استقرار الکترون‌های π می‌تواند علت پایداری بیشتر هم‌صورت‌های دسته تیول را آشکار سازد. علاوه بر فاکتورهای فوق، انرژی‌های برانگیختگی و قدرت نوسانگر برای تمامی ساختارها استخراج و در جدول ۳ درج شده‌اند.



شکل ۳. ساختارهای نظری هم‌صورت‌های حاوی پیوند هیدروژنی انول، تیول و سلنول

جدول ۲. میانگین انرژی‌های نسبی برای دسته‌های انول، تیول و سلنول بر حسب کیلوژول بر مول

conformers	CIS(s)	TD(s)	CIS(t)	TD(t)
HB enol	۴۵/۳۱	۳۷/۰۵	۵۰/۶۵	۳۹/۰۶
HB thiol	۵/۹۵	۱۲/۳۰	۱۰/۷۶	۹/۱۵
HB selenol	۳۷/۱۷	۴۰/۲۵	۴۲/۷۵	۳۶/۵۲

مطالعات انجام شده در حالت‌های برانگیخته نشان می‌دهند که بین قدرت پیوند هیدروژنی و انرژی برانگیختگی رابطه‌ای عکس برقرار است [۲۵-۲۶]. به عبارتی دیگر، هرچه انرژی پیوند هیدروژنی بیشتر باشد، انرژی انتقال الکترون به تراز بالاتر کمتر خواهد بود. با مقایسه این مقادیر بین حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی می‌توان نتیجه گرفت که انرژی پیوندهای هیدروژنی در حالت سه‌تایی

نسبت به یکتایی بیشتر است. برای مثال انرژی‌های برانگیختگی برای هم‌صورت E1C در حالات CIS/triplet و CIS/singlet به ترتیب برابر ۴/۱۷ و ۲/۱۳ الکترون ولت است. بعلاوه، مقادیر مربوط به قدرت نوسانگر نشان دهنده انتقالات الکترونی مجاز و غیر مجاز هستند. به طوریکه هرچه مقادیر بیشتر باشد (به یک نزدیک تر باشد) بیانگر یک انتقال قوی تر و مجاز می‌باشد. این مقادیر برای تمامی حالات سه‌تایی برابر صفر می‌باشد که نشان دهنده یک انتقال غیر مجاز الکترون به حالت برانگیخته سه‌تایی است. پس در نتیجه انتقال به حالت یکتایی که مقادیر قدرت نوسانگر بیشتر از صفر دارند، محتمل تر است.

جدول ۳. مقادیر انرژی‌های برانگیختگی بر حسب الکترون ولت و قدرت نوسانگر (مقادیر داخل پرانتز) در روش‌های CIS و TD-DFT برای حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی

conformers	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۴/۱۷۹۰ (۰/۱۸۳۱)	۲/۱۳۵۷ (۰/۰۰۰۰)	۳/۵۹۲۵ (۰/۳۸۳۶)	۱/۳۹۶۶ (۰/۰۰۰۰)
E1T	۴/۴۷۸۷ (۰/۴۵۸۷)	۲/۲۲۵۲ (۰/۰۰۰۰)	۳/۸۵۹۷ (۰/۳۹۴۴)	۱/۳۶۵۸ (۰/۰۰۰۰)
E2C	۴/۲۵۷۶ (۰/۲۱۶۴)	۲/۴۱۴۵ (۰/۰۰۰۰)	۲/۱۱۶۲ (۰/۰۰۰۱)	۱/۴۰۹۵ (۰/۰۰۰۰)
E2T	۴/۳۵۴۸ (۰/۳۹۱۹)	۲/۲۶۴۶ (۰/۰۰۰۰)	۲/۳۱۷۶ (۰/۰۰۰۱)	۱/۵۹۳۳ (۰/۰۰۰۰)
S1C	۴/۲۰۸۶ (۰/۵۳۲۶)	۲/۱۸۱۸ (۰/۰۰۰۰)	۳/۱۰۳۸ (۰/۲۴۵۱)	۱/۳۹۱۲ (۰/۰۰۰۰)
S1T	۴/۸۰۸۷ (۰/۰۸۷۲)	۲/۳۶۴۹ (۰/۰۰۰۰)	۳/۳۷۷۱ (۰/۰۰۰۲)	۱/۵۶۸۷ (۰/۰۰۰۰)
S2C	۴/۲۹۳۷ (۰/۳۳۲۰)	۲/۱۸۵۶ (۰/۰۰۰۰)	۳/۲۶۰۲ (۰/۱۴۲۴)	۱/۵۸۶۹ (۰/۰۰۰۰)
S2T	۴/۵۱۷۹ (۰/۴۶۶۴)	۲/۰۵۹۱ (۰/۰۰۰۰)	۳/۳۸۱۱ (۰/۱۴۴۲)	۱/۷۳۵۴ (۰/۰۰۰۰)
T1C	۴/۸۷۰۰ (۰/۳۵۷۸)	۱/۹۱۶۳ (۰/۰۰۰۰)	۲/۸۵۴۰ (۰/۱۷۵۷)	۱/۰۹۱۳ (۰/۰۰۰۰)
T1T	۶/۰۷۷۹ (۰/۰۰۳۵)	۱/۹۷۹۴ (۰/۰۰۰۰)	۳/۳۸۴۵ (۰/۰۰۰۳)	۱/۱۲۲۱ (۰/۰۰۰۰)
T2C	۴/۵۳۷۹ (۰/۰۳۳۲)	۲/۱۱۳۸ (۰/۰۰۰۰)	۳/۱۴۸۷ (۰/۱۳۸۲)	۱/۳۲۱۱ (۰/۰۰۰۰)
T2T	۴/۱۸۹۴ (۰/۳۶۶۶)	۱/۸۶۳۰ (۰/۰۰۰۰)	۳/۲۹۴۵ (۰/۱۵۸۳)	۱/۴۳۸۳ (۰/۰۰۰۰)

۳-۲. تاتومری

تاتومری به تعادل بین دو یا چند ساختار (تاتومر) متفاوت از یک ترکیب یکسان گفته می‌شود. در ترکیبات آلی معمولاً تفاوت بارز تاتومرها در نحوه اتصال اتم یا اتم‌های هیدروژن می‌باشد. متداول‌ترین مثال برای فرایند تاتومری، تعادل بین دو ساختار کتو و انول در ترکیبات β - دای کربونیل است. همانگونه که می‌دانیم، فرایند تاتومری معمولاً منجر به ناپایداری شدن ترکیب محصول نسبت به واکنش دهنده می‌شود. به عنوان مثال، فرم انولی ترکیب استالدهید در فرایند تاتومری به اندازه تقریبی ۵۰ کیلوژول بر مول در سطح محاسباتی MP2/6-311G++(d,p) نسبت به کتو ناپایدارتر می‌شود که به عنوان انرژی ناپایدار کننده حاصل از تاتومری شناخته می‌شود. مقادیر ΔE و انرژی‌های اکتیواسیون رفت و برگشت تعادلات تاتومری کتو \rightleftharpoons انول، تيو \rightleftharpoons تیول و سلنو \rightleftharpoons سلنول برای STP محاسبه و در جدول ۴ نمایش داده شده‌اند. برخلاف ترکیب استالدهید، مقادیر ΔE محاسبه شده منفی هستند که این امر احتمالاً

به دلیل حضور عدم استقرار الکترون‌های π در تاتومرهای مورد مطالعه مربوط است. لازم به ذکر است که برای حذف اثرات پیوند هیدروژنی درون ملکولی، در این بخش از فرم‌های باز (فاقد پیوند هیدروژنی) تاتومرها استفاده شده است.

جدول ۴. مقادیر انرژی‌های تاتومری و اکتیواسیون در روش‌های CIS و TD-DFT بر حسب کیلوژول بر مول

Tautomerism		CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
Keto-Enol	ΔE	-۲۱/۲۴	-۲۷/۷۳	-۳۱/۳۵	-۳۶/۹۸
Keto-Enol	Ea (f)	-۲۸۸/۲۴	-۲۸۸/۹۶	-۲۸۰/۴۵	-۲۷۹/۶۳
Keto-Enol	Ea (r)	-۳۰۹/۴۹	-۳۱۶/۷۰	-۳۱۱/۸۰	-۳۱۶/۶۱
Thio-Thiol	ΔE	-۴۷/۶۳	-۶۳/۶۶	-۶۲/۴۳	-۶۴/۸۵
Thio-Thiol	Ea (f)	-۲۰۱/۴۷	-۲۲۰/۳۶	-۲۵۰/۳۸	-۲۴۹/۱۶
Thio-Thiol	Ea (r)	-۲۴۸/۸۲	-۲۸۴/۰۲	-۳۱۲/۸۱	-۳۱۴/۰۱
Selenol-Selenol	ΔE	-۱۰/۲۶	-۲۷/۰۷	-۵۵/۷۵	-۵۷/۵۷
Selenol-Selenol	Ea (f)	-۲۲۳/۴۸	-۲۸۶/۶۴	-۲۵۸/۵۶	-۲۵۷/۲۶
Selenol-Selenol	Ea (r)	-۲۳۳/۷۳	-۳۱۳/۷۱	-۳۱۴/۳۱	-۳۱۴/۸۳

انرژی‌های ΔE جدول ۴ نشان می‌دهند که فرم باز تاتومر تیول در تمامی سطوح محاسباتی به کار رفته نسبت به فرم‌های فاقد پیوند انول و سلنول از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است. به عبارتی دیگر براساس این مقادیر می‌توان گفت که تعادل تاتومری تیو \rightleftharpoons تیول نسبت به تعادلات کتو \rightleftharpoons انول و سلنو \rightleftharpoons سلنول از پایداری بیشتری برخوردار است. به عنوان مثال، مقادیر ΔE برای تعادلات کتو \rightleftharpoons انول، تیو \rightleftharpoons تیول و سلنو \rightleftharpoons سلنول در سطح محاسباتی TD-DFT/triplet به ترتیب برابر ۳۶/۹۸، ۶۴/۸۵ و ۵۷/۵۷ کیلوژول بر مول می‌باشند. بعلاوه، برای ارزیابی جنبه‌های سینتیکی این تعادلات می‌توان از انرژی‌های اکتیواسیون موجود در جدول استفاده کرد. این مقادیر نشان می‌دهند که تاتومری تیو \rightleftharpoons تیول نسبت به سایر تعادلات کتو \rightleftharpoons انول و سلنو \rightleftharpoons سلنول از نظر سینتیکی ارجح است. به عنوان مثال، مقادیر انرژی‌های اکتیواسیون رفت برای تعادلات کتو \rightleftharpoons انول، تیو \rightleftharpoons تیول و سلنو \rightleftharpoons سلنول در روش TD-DFT/triplet به ترتیب برابر ۲۷۹/۶۳، ۲۴۹/۱۶ و ۲۵۷/۲۶ کیلوژول بر مول می‌باشند. با ارزیابی مقادیر انرژی‌های تاتومری و اکتیواسیون می‌توان نتیجه گرفت که تعادل تاتومری تیو \rightleftharpoons تیول از هر دو لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی نسبت به کتو \rightleftharpoons انول و سلنو \rightleftharpoons سلنول ارجح است. نتایج حاصل از این بخش به طور کامل با انرژی‌های نسبی در توافق است.

۳-۳. پیوند هیدروژنی

برای مطالعه قدرت و انرژی پیوندهای هیدروژنی روش‌های نظری و آزمایشگاهی متنوعی ارائه شده که در این مطالعه برخی از روش‌های نظری مورد استفاده قرار گرفته است. روش‌های نظری به دو دسته کیفی مانند پارامترهای ساختاری، مکان شناسی و اوربیتال‌های طبیعی پیوندی و کمی نظیر انرژی تقسیم می‌شوند.

۳-۴. انرژی پیوند هیدروژنی

برای تخمین انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی روشهای نظری گوناگونی مانند روش باز-بسته^۱، هم صورتهای وابسته^۲، سد چرخشی^۳، معادله اسپینوزا و غیره پیشنهاد شده است [۲۷-۲۹]. در مطالعه حاضر، برای تخمین انرژی پیوندهای هیدروژنی در حالتیهای برانگیخته یکتایی و سه تایی از معادله اسپینوزا استفاده شده است. در این روش، برای تخمین انرژی پیوند هیدروژنی، نصف مقدار دانسیته انرژی پتانسیل الکترونی (برحسب هارتری) در نقطه بحرانی^۴ پیوند هیدروژنی در نظر گرفته می شود ($E_{HB} = 1/2 V(r)_{BCP}$). مقادیر انرژیهای پیوند هیدروژنی تمامی هم صورتهای در روشهای CIS و TD-DFT و در حالتیهای برانگیخته یکتایی و سه تایی بر اساس روش اسپینوزا محاسبه و در جدول ۵ درج شده است. همانگونه که در این جدول مشاهده می شود، انرژی پیوندهای هیدروژنی O-H...S و O-H...Se در هم صورتهای انولی نسبت به ساختارهای دیگر بیشتر است. به عنوان مثال، انرژی پیوندهای هیدروژنی هم صورتهای انول، تیول و سلنول در روش TD-DFT/triplet به ترتیب در محدوده (۳۱/۲۹ تا ۴۱/۷۷)، (۱۹/۶۵ تا ۲۷/۷۳) و (۱۹/۱۸ تا ۲۲/۴۵) کیلوژول بر مول قرار دارند. بعلاوه، این مقادیر نشان می دهند که انرژیهای پیوند هیدروژنی در حالتیهای برانگیخته سه تایی نسبت به یکتایی بیشتر است که با انرژیهای برانگیختگی بدست آمده (جدول ۳) در توافق هستند. به عنوان نمونه، انرژی پیوند هیدروژنی O-H...S در ساختار E1C در روشهای CIS/singlet، CIS/triplet، TD/singlet و TD/triplet به ترتیب برابر ۲۸/۵۳، ۳۵/۵۰، ۳۵/۰۰ و ۳۹/۳۰ کیلوژول بر مول است.

جدول ۵. مقادیر انرژیهای پیوند هیدروژنی (برحسب کیلوژول بر مول) محاسبه شده توسط معادله اسپینوزا

conformers	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۲۸/۵۳	۳۵/۰۰	۳۵/۵۰	۳۹/۳۰
E1T	۳۰/۱۴	۳۷/۲۸	۳۰/۴۶	۴۱/۷۷
E2C	۲۹/۱۶	۳۴/۳۵	۲۸/۷۰	۳۸/۲۰
E2T	۲۸/۹۶	۳۴/۲۵	۲۶/۱۲	۳۱/۲۹
S1C	۱۶/۲۹	۱۸/۳۲	۱۳/۸۲	۲۲/۴۵
S1T	۱۶/۱۶	۱۷/۹۸	۱۶/۰۲	۱۸/۹۲
S2C	۸/۹۳	۱۰/۷۶	۱۲/۱۸	۱۹/۱۸
S2T	۸/۵۹	۹/۹۲	۱۱/۹۳	۱۹/۶۸
T1C	۱۹/۳۳	۲۱/۳۸	۱۹/۰۹	۲۷/۷۳
T1T	۱۹/۲۰	۲۱/۲۵	۲۰/۸۰	۲۶/۴۷
T2C	۸/۶۰	۱۱/۹۱	۱۱/۳۴	۱۹/۹۲
T2T	۸/۳۰	۱۱/۰۵	۱۱/۴۵	۱۹/۶۵

¹ Open-close method (OCM)² Related rotamers method (RRM)³ Rotational barrier method (RBM)⁴ Bond critical point (BCP)

با ارزیابی نتایج این بخش می توان نتیجه گرفت که انرژی پیوندهای هیدروژنی در هم صورتهای انولی نسبت به تیول و سلنول بیشتر است که می توان روند زیر را پیش بینی کرد:

$$E_{HB}(\text{enol}) > E_{HB}(\text{thiol}) > E_{HB}(\text{selenol})$$

نظم بدست آمده در این بخش با روند حاصل از انرژی های نسبی (پایداری هم صورتهای) همسو نیست.

۳-۵. پارامترهای ساختاری

همانگونه که می دانیم، برخی از پارامترهای ساختاری ملکول نظیر طول پیوند X-H و فواصل X...Y و H...Y در جریان تشکیل یا تقویت پیوند هیدروژنی (X-H...Y) دستخوش تغییر می شوند. به عبارتی دیگر، افزایش طول پیوند X-H و کاهش فاصله بین اتم-های X...Y و H...Y بیانگر قوی تر بودن پیوند هیدروژنی مذکور می باشند. در مطالعه حاضر، برای تخمین قدرت پیوندهای هیدروژنی در حالات برانگیخته یکتایی و سه تایی، از پارامتر $\Delta R(X-H)$ استفاده شده است. در واقع این پارامتر، میزان افزایش طول پیوند X-H در فرم بسته نسبت به فرم باز (فاقد پیوند هیدروژنی) می باشد ($\Delta R_{X-H} = R_{\text{close}} - R_{\text{open}}$) که برای تمامی هم صورتهای برحسب آنگستروم محاسبه و در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶. میزان کاهش طول پیوند X-H برحسب آنگستروم

conformers	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۰/۰۲۵	۰/۰۲۹	۰/۰۲۴	۰/۰۳۱
E1T	۰/۰۲۷	۰/۰۳۲	۰/۰۲۵	۰/۰۳۱
E2C	۰/۰۲۶	۰/۰۳۱	۰/۰۲۶	۰/۰۳۲
E2T	۰/۰۲۴	۰/۰۳۲	۰/۰۲۳	۰/۰۳۱
S1C	۰/۰۱۱	۰/۰۱۴	۰/۰۱۲	۰/۰۱۵
S1T	۰/۰۱۲	۰/۰۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴
S2C	۰/۰۰۳	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۱۱
S2T	۰/۰۰۴	۰/۰۱۰	۰/۰۰۴	۰/۰۱۰
T1C	۰/۰۱۴	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۰۱۶
T1T	۰/۰۱۸	۰/۰۱۹	۰/۰۱۷	۰/۰۲۰
T2C	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۰۷	۰/۰۱۱
T2T	۰/۰۰۹	۰/۰۱۱	۰/۰۰۹	۰/۰۱۲

با ارزیابی مقادیر جدول می توان نتیجه گرفت که در تمامی سطوح محاسباتی، پیوند هیدروژنی در هم صورتهای انولی نسبت به سایر ساختارها قوی تر است. زیرا میزان افزایش طول پیوند X-H در فرم بسته این هم صورتهای بیشتر بوده و می توان روند قدرت پیوند هیدروژنی را به صورت $IMHB(\text{Enol}) > IMHB(\text{thiol}) > IMHB(\text{selenol})$ نوشت. برای مثال، مقادیر $\Delta R(X-H)$ برای هم-

صورت‌های انول، تیول و سلنول در روش TD-DFT/triplet به ترتیب در محدوده (۰/۰۳۱ تا ۰/۰۳۲)، (۰/۰۱۱ تا ۰/۰۲۰) و (۰/۰۱۱ تا ۰/۰۱۵) آنگستروم قرار دارند. مقایسه این مقادیر بین حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی نیز قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی در حالت سه‌تایی را اثبات می‌کنند. به عنوان نمونه، مقادیر افزایش طول پیوند O-H در هم‌صورت E1C (O-H...S) در روش‌های CIS/singlet، CIS/triplet، TD/singlet و TD/triplet به ترتیب برابر ۰/۰۲۵، ۰/۰۲۹، ۰/۰۲۴ و ۰/۰۳۱ آنگستروم هستند. نتایج پارامترهای ساختاری با روند انرژی‌های پیوند هیدروژنی منطبق بوده ولی با نظم انرژی‌های نسبی ناسازگار است.

۳-۶. تخمین قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از نظریه اتم‌ها در مولکولها AIM

نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکولها^۲ (QAIM) یک ابزار سودمند برای بررسی و آنالیز ماهیت پیوند هیدروژنی می‌باشد و بر اساس چگالی الکترون در نقاط بحرانی پیوند استوار است [۳۰]. همانگونه که می‌دانیم، با تشکیل پیوند هیدروژنی یک نقطه بحرانی پیوند بین گروه‌های دهنده و گیرنده پروتون تشکیل می‌شود. از این رو بررسی برخی از پارامترهای توپولوژیکی (مکان‌شناسی) در این نقطه بحرانی پیوند نظیر چگالی الکترونی (ρ_{BCP})، لاپلاسیان چگالی الکترونی ($\nabla^2\rho_{BCP}$)، چگالی انرژی الکترونی کل $H(r)$ و غیره، برای ارزیابی قدرت پیوند هیدروژنی سودمند است. در مطالعه حاضر برای ارزیابی پیوندهای هیدروژنی از ρ_{BCP} نسبت $(-G(r)/V(r))$ و برخی از مقادیر انتگرال‌گیری شده اتم هیدروژن نظیر حجم اتم در روش‌های CIS و TD-DFT و در حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی استفاده شده است. مقادیر دانسیته نقطه بحرانی پیوند (ρ_{BCP}) برای تمامی هم‌صورتها (در واحد اتمی) استخراج و در جدول ۷ گزارش شده است. لازم به ذکر است که هر چه این مقادیر بیشتر باشد، پیوند هیدروژنی درون ملکولی مورد نظر قوی‌تر است. همانگونه که در جدول فوق مشاهده می‌شود، مقادیر چگالی الکترونی در نقطه بحرانی برای هم‌صورت‌های انولی نسبت به تیول و سلنول بیشتر است. به عنوان مثال، این مقادیر برای هم‌صورت‌های انول، تیول و سلنول در روش TD/triplet به ترتیب در محدوده (۰/۰۳۵ تا ۰/۰۴۰)، (۰/۰۱۴ تا ۰/۰۲۹) و (۰/۰۱۴ تا ۰/۰۲۵) در واحد اتمی می‌باشند. با بررسی این مقادیر می‌توان نتیجه گرفت که قدرت پیوند هیدروژنی در هم‌صورت‌های انولی نسبت به سایرین بیشتر است. بعلاوه، مقادیر ρ_{BCP} در روش TD-DFT نشان می‌دهند که قدرت پیوند هیدروژنی در حالت برانگیخته سه‌تایی نسبت به یکتایی بیشتر است درحالی‌که روش CIS عکس این موضوع را نشان می‌دهد.

علاوه بر مقادیر چگالی الکترونی، از کسر $(-G(r)/V(r))$ نیز جهت آنالیز بهتر پیوندهای هیدروژنی استفاده شده است که مقادیر آن در جدول ۸ منعکس شده‌اند. این کسر نشان دهنده میزان خصلت کووالانسی و الکتروستاتیک یک پیوند است به طوری‌که برای مقادیر نزدیک به ۰/۵ خصلت پیوند کووالانسی، برای مقادیر بین ۰/۵ تا یک خصلت پیوند کووالانسی جزئی و برای مقادیر بیشتر از ۱ الکتروستاتیک می‌باشد [۳۱].

¹ Atoms in molecules

² The quantum theory of atoms in molecules (QAIM)

³ total electronic energy density

جدول ۷. مقادیر دانسیته نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی بر حسب واحد اتمی

ρ_{BCP}	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۰/۰۲۹۲	۰/۰۲۶۲	۰/۰۳۸۲	۰/۰۴۰۸
E1T	۰/۰۳۰۵	۰/۰۲۸۱	۰/۰۳۷۰	۰/۰۳۹۴
E2C	۰/۰۳۱۸	۰/۰۲۷۹	۰/۰۳۴۱	۰/۰۳۷۱
E2T	۰/۰۳۱۷	۰/۰۲۷۹	۰/۰۳۲۰	۰/۰۳۵۷
S1C	۰/۰۱۷۷	۰/۰۱۶۷	۰/۰۲۲۳	۰/۰۲۵۹
S1T	۰/۰۱۷۶	۰/۰۱۷۳	۰/۰۲۱۶	۰/۰۲۲۴
S2C	۰/۰۱۲۴	۰/۰۱۲۲	۰/۰۱۱۰	۰/۰۱۴۸
S2T	۰/۰۱۱۹	۰/۰۱۲۵	۰/۰۱۱۸	۰/۰۱۴۱
T1C	۰/۰۲۰۲	۰/۰۱۹۳	۰/۰۲۷۰	۰/۰۲۹۷
T1T	۰/۰۲۰۰	۰/۰۲۰۰	۰/۰۲۶۴	۰/۰۲۷۵
T2C	۰/۰۱۲۳	۰/۰۱۳۱	۰/۰۱۴	۰/۰۱۴۹
T2T	۰/۰۱۱۹	۰/۰۱۳۴	۰/۰۱۴۴	۰/۰۱۴۶

جدول ۸. پارامترهای $-G_{(r)}/V_{(r)}$ برای تمامی هم‌صورتها در روش‌های CIS و TD-DFT

-G/V	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۰/۸۹۰	۰/۷۳۷	۰/۷۶۵	۰/۷۴۵
E1T	۰/۸۷۰	۰/۷۰۹	۰/۵۳۶	۰/۷۷۶
E2C	۰/۹۳۳	۰/۸۳۷	۰/۷۷۷	۰/۸۴۶
E2T	۰/۹۳۷	۰/۸۲۰	۰/۸۴۱	۰/۹۷۵
S1C	۱/۱۴۴	۱/۱۲۶	۱/۰۹۷	۱/۱۱۰
S1T	۱/۱۴۵	۱/۱۲۶	۱/۱۴۲	۱/۱۳۷
S2C	۱/۱۲۳	۱/۱۳۹	۱/۰۸۸	۱/۱۳۰
S2T	۱/۱۲۸	۱/۱۳۸	۱/۰۹۰	۱/۱۳۸
T1C	۱/۱۵۱	۱/۱۱۵	۱/۰۶۲	۱/۰۷۶
T1T	۱/۱۵۱	۱/۱۱۱	۱/۱۰۸	۱/۰۹۸
T2C	۱/۱۱۷	۱/۱۱۶	۱/۰۷۴	۱/۱۱۸
T2T	۱/۱۲۳	۱/۱۱۴	۱/۰۷۰	۱/۱۲۵

همانگونه که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر کسر $-G_{(r)}/V_{(r)}$ برای هم‌صورت‌های انولی بین ۰/۵ تا یک هستند در حالیکه این مقادیر برای سایر ساختارها بیشتر از یک می‌باشند. پس، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای هیدروژنی O-H...S و O-H...Se در هم‌صورت‌های انولی خصلت کووالانسی جزئی دارند ولی باقی پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای تیول و سلنول خصلت

الکتروستاتیک دارند. همچنین برخی از خواص انتگرال گیری شده اتم هیدروژن مرتبط با پیوند هیدروژنی نظیر حجم، انرژی و بار نیز می‌توانند به عنوان معیاری برای ارزیابی قدرت پیوند هیدروژنی به کار گرفته شوند. به طوریکه، حجم کمتر اتم و انرژی و بار بیشتر، معرف قدرت بیشتر پیوند هیدروژنی هستند. مقادیر حجم اتم هیدروژن بر حسب واحد اتمی به توان سوم (a.u.³) برای تمامی هم‌صورتها استخراج و در جدول ۹ درج شده است. با مشاهده مقادیر این جدول می‌توان دریافت که حجم اتم هیدروژن در هم-صورتها انول نسبت به سایر ساختارها کمتر و قدرت پیوند هیدروژنی در این هم‌صورتها بیشتر می‌باشد. به عنوان نمونه، حجم اتم هیدروژن برای هم‌صورتها انول، تیول و سلنول در روش TD/triplet به ترتیب در محدوده (۱۷/۲۹ تا ۱۴/۰۹)، (۳۸/۱۸ تا ۳۰/۳۸) و (۴۳/۷۶ تا ۳۷/۷۱) قرار دارند. نتایج حاصل از AIM بر قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی در هم‌صورتها انولی تاکید دارند که با پارامترهای ساختاری و انرژی پیوندهای هیدروژنی همسو می‌باشند.

جدول ۹. مقادیر حجم اتم هیدروژن مرتبط با پیوند در روش‌های CIS و TD-DFT بر حسب واحد اتمی به توان سوم (a.u.³)

V	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۱۱/۱۹	۱۱/۶۳	۱۴/۶۸	۱۴/۰۹
E1T	۱۰/۹۷	۱۱/۳۶	۱۴/۴۲	۱۴/۲۲
E2C	۱۵/۱۹	۱۳/۲۵	۱۵/۴۱	۱۵/۹۲
E2T	۱۴/۹۹	۱۳/۴۴	۱۶/۷۰	۱۷/۲۹
S1C	۴۰/۶۰	۴۱/۰۸	۳۶/۴۹	۳۷/۷۱
S1T	۴۰/۶۷	۴۱/۰۷	۳۸/۵۵	۳۸/۸۹
S2C	۴۶/۱۲	۴۴/۸۷	۴۲/۴۹	۴۳/۷۶
S2T	۴۶/۰۱	۴۴/۴۲	۴۲/۳۶	۴۳/۷۴
T1C	۳۲/۳۶	۳۴/۰۳	۲۹/۵۲	۳۰/۳۸
T1T	۳۲/۸۴	۳۳/۴۷	۳۱/۰۶	۳۱/۰۲
T2C	۳۹/۷۰	۳۸/۰۵	۳۷/۴۳	۳۸/۱۸
T2T	۳۹/۹۶	۳۷/۶۸	۳۷/۱۸	۳۸/۰۳

۳-۷. بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از آنالیز اوربیتال‌های طبیعی پیوندی NBO

با تشکیل پیوند هیدروژنی X-H...Y مقدار قابل توجهی از چگالی بار الکترونی از جفت الکترون‌های آزاد گروه پذیرنده پروتون (Y) به اوربیتال‌های ضد پیوندی گروه دهنده پروتون (σ^*_{X-H}) منتقل می‌شود. بزرگی این انتقال بار را می‌توان با کمیت مرتبه دوم انرژی اختلال^۱ (E^2) نمایش داد. اگرچه این کمیت بر حسب کیلو کالری بر مول می‌باشد که از لحاظ عددی نسبت به مقادیر انرژی پیوند هیدروژنی بسیار بیشتر هستند. اما می‌توان از این مقادیر برای مقایسه کیفی قدرت پیوند هیدروژنی در ساختارهای مورد مطالعه استفاده نمود. مقادیر E^2 برای تمامی هم‌صورتها (بر حسب کیلو کالری بر مول) در جدول ۱۰ نمایش داده شده است. با ارزیابی

¹ second order perturbation energies

مقادیر این جدول می‌توان نتیجه گرفت که انرژی انتقال بار برای هم‌صورت‌های انول نسبت به تیول و سلنول بیشتر است. به عنوان مثال، حاصل جمع انرژی‌های انتقال بار برای هم‌صورت‌های انول، تیول و سلنول در روش TD/singlet به ترتیب برابر ۱۳۴/۶۱، ۸۹/۸۳ و ۸۵/۱۶ کیلو کالری بر مول است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هم‌صورت‌های انولی پیوند هیدروژنی قوی‌تری نسبت به تیول و سلنول دارند. همچنین، این مقادیر نشان می‌دهند که قدرت پیوند هیدروژنی در حالت برانگیخته یکتایی نسبت به سه‌تایی بیشتر است که این موضوع با انرژی‌های برانگیختگی، انرژی‌های پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختاری در تضاد می‌باشد. برای نمونه، مجموع انرژی‌های انتقال بار برای هم‌صورت‌های انولی در روش‌های TD/singlet، CIS/singlet، CIS/triplet و TD/triplet به ترتیب برابر ۲۰۷/۱۶، ۶۰/۵۲، ۱۳۴/۶۱ و ۱۱۵/۰۳ کیلو کالری بر مول است.

جدول ۱۰. مقادیر انرژی انتقال بار بر حسب کیلو کالری بر مول

E^2	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۵۵/۱۲	۱۸/۲۴	۴۱/۶۰	۳۱/۶۳
E1T	۵۱/۲۱	۲۱/۳۶	۳۸/۷۴	۳۸/۷۴
E2C	۵۱/۸۲	۱۰/۳۴	۳۸/۹۴	۲۵/۳۱
E2T	۴۹/۰۱	۱۰/۵۸	۱۵/۳۳	۱۹/۳۵
T1C	۱۰/۶۰	۴/۲۵	۱۲/۲۱	۱۱/۱۱
T1T	۱۳/۷۱	۵/۷۷	۹/۶۰	۱۰/۹۵
T2C	۴۳/۵۶	۵/۷۸	۳۳/۸۳	۱۱/۱۵
T2T	۴۲/۳۹	۶/۱۴	۳۴/۱۹	۱۰/۸۵
S1C	۸/۳۹	۲/۹۹	۸/۳۵	۸/۸۷
S1T	۹/۳۲	۳/۱۲	۹/۱۹	۶/۴۸
S2C	۵۰/۸۶	۴/۲۳	۳۳/۸۸	۱۰/۰۸
S2T	۵۱/۱۰	۴/۵۱	۳۳/۷۴	۹/۵۶

۳-۸. عدم استقرار الکترون های π

یکی از پدیده‌های مهم و شناخته شده در شیمی عدم استقرار الکترونی می‌باشد. تاکنون برخی از اثرات این پدیده بر روی ساختارهای ملکولی، تعادلات تاتومری و واکنش پذیری ملکول‌ها مطالعه شده است. همانگونه که قبلاً ذکر شد، در سیستم‌های RAHB عدم استقرار الکترونی و پیوند هیدروژنی درون ملکولی شدیداً با هم جفت شده هستند. برخی از اثرات عدم استقرار الکترونی بر این سیستم‌ها یکنواخت شدن جزئی طول پیوندهای ساده و دوگانه، مسطح شدن و پایداری ترمودینامیکی بیشتر ملکول را می‌توان ذکر کرد. میزان عدم استقرار الکترون‌های π موجود را می‌توان به طور نسبی با استفاده از روش‌های ساختاری، توپولوژیکی (AIM) و NBO اندازه گیری کرد. مطالعه اخیر نشان می‌دهد که در سیستم‌های RAHB بهترین شاخص‌ها برای تعیین عدم استقرار الکترون‌های π پارامترهای ساختاری نظیر فاکتور جیلی (λ) و HOMA هستند [۳۲].

از اینرو، در تحقیق حاضر برای مشخص نمودن میزان عدم استقرار الکترون‌های π از فاکتور جیلی استفاده شده است:

$$\lambda = (1 - Q/0.320), Q = q_1 + q_2, q_1 = R_{C-C} - R_{C=C}, q_2 = R_{C-O} - R_{C=X} / R_{C-X} - R_{C=O}$$

در این رابطه مقادیر q_1 و q_2 از تفاضل طول پیوندهای ساده و دوگانه در حلقه کیلیتی مشخص می‌شوند. لازم به ذکر است که برای محاسبه کمیت q_2 ، به دلیل وجود گروه‌های عاملی متفاوت، طول پیوندهای $C=S/C=Se$ و $C-S/C-Se$ به ترتیب به مقیاس‌های $C=O$ و $C-O$ تبدیل شده‌اند [۳۳]. مقادیر λ برای تمامی هم‌صورتها در حالات برانگیخته یکتایی و سه‌تایی طبق رابطه بالا محاسبه و در جدول ۱۱ منعکس شده‌اند.

جدول ۱۱. مقادیر پارامتر جیلی برای هم‌صورت‌های انول، تیول و سلنول

conformers	CIS(s)	CIS(t)	TD(s)	TD(t)
E1C	۰/۴۰۵	۰/۵۰۳	۰/۵۷۲	۰/۶۶۸
E1T	۰/۴۴۴	۰/۵۸۰	۰/۵۵۵	۰/۶۴۵
E2C	۰/۵۳۹	۰/۷۱۲	۰/۶۹۵	۰/۷۴۷
E2T	۰/۵۸۶	۰/۷۶۴	۰/۷۵۱	۰/۷۹۰
S1C	۰/۰۹۸	۰/۱۵۶	۰/۱۹۵	۰/۳۰۷
S1T	۰/۱۷۷	۰/۲۱۰	۰/۲۳۵	۰/۳۷۶
S2C	۰/۴۱۱	۰/۶۷۲	۰/۵۹۲	۰/۷۸۱
S2T	۰/۳۹۵	۰/۶۹۳	۰/۶۳۸	۰/۷۰۸
T1C	۰/۰۸۴	۰/۰۷۸	۰/۱۰۲	۰/۲۱۰
T1T	۰/۲۰۱	۰/۱۷۰	۰/۱۶۶	۰/۳۲۲
T2C	۰/۴۱۲	۰/۷۰۶	۰/۶۰۲	۰/۷۰۷
T2T	۰/۴۰۵	۰/۷۱۵	۰/۶۷۴	۰/۷۳۳

که می‌دانیم، پارامتر λ بین صفر تا یک می‌باشد و هر چه این عدد به یک نزدیک‌تر باشد، عدم استقرار الکترونی در ساختار مورد نظر بیشتر است. اگرچه عدم استقرار الکترونی در ساختارهای S2 و T2 نزدیک به هم‌صورت‌های انولی است. اما با مقایسه مقادیر این جدول می‌توان نتیجه گرفت که عدم استقرار الکترون‌های π در هم‌صورت‌های انولی بیشتر است. به عنوان مثال، مقادیر λ برای هم‌صورت‌های انول، تیول و سلنول در روش TD/triplet به ترتیب در محدوده (۰/۶۴ تا ۰/۷۹)، (۰/۲۱ تا ۰/۷۳) و (۰/۳۰ تا ۰/۷۸) قرار دارند. همچنین این مقادیر نشان می‌دهند که عدم استقرار الکترونی در حالت برانگیخته سه‌تایی نسبت به یکتایی بیشتر است و این با قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی در توافق است. برای مثال، مقدار λ برای هم‌صورت E1C در روش‌های CIS/singlet، CIS/triplet، TD/singlet و TD/triplet به ترتیب برابر ۰/۴۰۵، ۰/۵۰۳، ۰/۵۷۲ و ۰/۶۶۸ می‌باشد.

۴. نتیجه گیری

- در مطالعه حاضر، برخی از جنبه‌های مهم ترکیب STP نظیر پیوندهای هیدروژنی درون ملکولی، تاتومری، و عدم استقرار الکترون های π در حالات برانگیخته یکتایی و سه تایی بررسی شده است. برخی از نتایج مطالعه حاضر در ادامه ذکر شده است:
- نتایج انرژی‌های نسبی اصلاح شده توسط ZPVE نشان می‌دهند که هم صورتهای تیول و انول به ترتیب بیشترین و کمترین پایداری را در حالات برانگیخته یکتایی و سه تایی دارند. همچنین، انرژی‌های الکترونی نشان می‌دهند که این ساختارها در حالت برانگیخته سه تایی نسبت به یکتایی پایدارتر هستند.
 - بررسی انرژی‌های برانگیختگی بر قوی تر بودن پیوند هیدروژنی هم صورتهای در حالت برانگیخته سه تایی تاکید دارند. بعلاوه، مقادیر قدرت فرکانس نشان می‌دهند که انتقال الکترون برانگیخته به حالت برانگیخته سه تایی غیر مجاز می‌باشد.
 - تحلیل انرژی‌های تاتومری و اکتیواسیون نشان می‌دهند که تاتومری تیول \rightarrow تیول از هر دو جنبه ترمودینامیکی و سنتیکی نسبت به سایر تعادلات ارجح است.
 - تخمین قدرت پیوندهای هیدروژنی مختلف توسط روش‌های انرژی، ساختاری، AIM و NBO قوی تر بودن پیوند هیدروژنی در ساختارهای انول را نشان می‌دهند.
 - ارزیابی عدم استقرار الکترون های π توسط فاکتور جیلی (λ) پیش بینی می‌کند که در تمامی سطوح محاسباتی به کار رفته عدم استقرار الکترونی در هم صورتهای انول نسبت به تیول و سلنول بیشتر می‌باشد.
- نهایتاً می‌توان نتیجه گرفت که در ساختارهای مورد مطالعه، نقش تاتومری نسبت به پیوند هیدروژنی و عدم استقرار الکترون های π در تعیین پایداری هم صورتهای غالب می‌باشد.

۵. مراجع

- [1] Zhao, G.J. and Han, K.L., 2008. Time- dependent density functional theory study on hydrogen- bonded intramolecular charge- transfer excited state of 4- dimethylamino- benzonitrile in methanol. *Journal of computational chemistry*, 29(12), pp.2010-2017.
- [2] Jeffrey, G.A. and Jeffrey, G.A., 1997. *An introduction to hydrogen bonding* (Vol. 32). New York: Oxford university press.
- [3] Grabowski, S.J. ed., 2006. *Hydrogen bonding: new insights*(Vol. 3). Dordrecht: Springer.
- [4] Desiraju, G.R. and Steiner, T., 2001. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology* (Vol. 9). International Union of Crystal.
- [5] Buemi, G. and Gandolfo, C., 1989. Malondialdehyde and acetylacetone. An AM1 study of their molecular structures and keto-enol tautomerism. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 85(3), pp.215-227.
- [6] Mikosch, H., Uzunova, E.L. and Nikolov, G.S., INTERACTION OF OXYGEN WITH TRANSITION METAL CENTERS-A DFT STUDY.
- [7] Freitag, M.A., Pruden, T.L., Moody, D.R., Parker, J.T. and Fallet, M., 2007. On the Keto- Enol Tautomerization of Malonaldehyde: An Effective Fragment Potential Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(9), pp.1659-1666.

- [8] Emsley, J., 1984. The composition, structure and hydrogen bonding of the β -diketones. In *Complex Chemistry* (pp. 147-191). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [9] Woodford, J.N., 2007. Density functional theory and atoms-in-molecules investigation of intramolecular hydrogen bonding in derivatives of malonaldehyde and implications for resonance-assisted hydrogen bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(34), pp.8519-8530.
- [10] Nowroozi, A. and Raissi, H., 2006. Strong intramolecular hydrogen bond in triformylmethane ab-initio, AIM and NBO study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 759(1-3), pp.93-100.
- [11] Čuma, M., Thompson, C. and Scheiner, S., 1998. Effect of nonproximate atomic substitution on excited state intramolecular proton transfer. *Journal of computational chemistry*, 19(2), pp.129-138.
- [12] Sobolewski, A.L. and Domcke, W., 1999. Photophysics of malonaldehyde: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(23), pp.4494-4504.
- [13] Sobolewski, A.L. and Domcke, W., 2000. Conical intersections induced by repulsive $1\pi\sigma^*$ states in planar organic molecules: malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems. *Chemical Physics*, 259(2-3), pp.181-191.
- [14] Luth, K. and Scheiner, S., 1994. Excited-state energetics and proton-transfer barriers in malonaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(14), pp.3582-3587.
- [15] Scheiner, S., 2000. Theoretical studies of excited state proton transfer in small model systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(25), pp.5898-5909.
- [16] Scheiner, S., Kar, T. and Čuma, M., 1997. Excited state intramolecular proton transfer in anionic analogues of malonaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(33), pp.5901-5909.
- [17] Shayan, K. and Nowroozi, A., 2016. The first singlet excited state (S1) intramolecular hydrogen bond of malonaldehyde derivatives: a TD-DFT and CIS study. *Structural Chemistry*, 27(6), pp.1769-1780.
- [18] Rafat, R. and Nowroozi, A., 2018. Solvent effects on the molecular stability, intramolecular hydrogen bond, and π -electron delocalization in the simple RAHB systems with different donors and acceptors: a quantum chemical study. *Structural Chemistry*, pp.1-9.
- [19] Rafat, R. and Nowroozi, A., 2018. A comprehensive theoretical study of conformational analysis, intramolecular hydrogen bond, π -electron delocalization, and tautomeric preferences in 2-selenoformyl-3-thioxo-propionaldehyde. *Structural Chemistry*, pp.1-9.
- [20] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H. and Li, X., 2016. Gaussian 16. *Revision A*, 3.
- [21] Espinosa, E. and Molins, E., 2000. Retrieving interaction potentials from the topology of the electron density distribution: the case of hydrogen bonds. *The Journal of Chemical Physics*, 113(14), pp.5686-5694.
- [22] Palatinus, L., Prathapa, S.J. and Smaalen, S.V., 2012. EDMA: a computer program for topological analysis of discrete electron densities. *Journal of Applied Crystallography*, 45(3), pp.575-580.
- [23] Glendening, E.D., Badenhoop, J.K. and Weinhold, F., 1998. Natural resonance theory: III. Chemical applications. *Journal of computational chemistry*, 19(6), pp.628-646.
- [24] Gilli, G., Bellucci, F., Ferretti, V. and 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), pp.1023-1028.
- [25] Coe, J.D. and Martínez, T.J., 2006. Ab initio molecular dynamics of excited-state intramolecular proton transfer around a three-state conical intersection in malonaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(2), pp.618-630.
- [26] Delchev, V.B., 2010. "Face-to-back" photo-cyclodimerization of the malonaldehyde enol form with the strong intramolecular H-bond: A TD DFT theoretical study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 958(1-3), pp.101-105.

- [27] Schuster, P., Zundel, G. and Sandorfy, C., 1976. Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments. In *Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments*. North-Holland Publishing Company.
- [28] Nowroozi, A., Raissi, H. and Farzad, F., 2005. The presentation of an approach for estimating the intramolecular hydrogen bond strength in conformational study of β -Aminoacrolein. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 730(1-3), pp.161-169. [29] Buemi, G. and Zuccarello, F., *Chem Phys*, 306 (2004) 115.
- [29] Buemi, G. and Zuccarello, F., 2004. DFT study of the intramolecular hydrogen bonds in the amino and nitro-derivatives of malonaldehyde. *Chemical physics*, 306(1-3), pp.115-129.
- [30] Bader, R.F.W., 1990. *A Quantum Theory*, Clarendon.
- [31] Shainyan, B.A., Chipanina, N.N., Aksamentova, T.N., Oznobikhina, L.P., Rosentsveig, G.N. and Rosentsveig, I.B., 2010. Intramolecular hydrogen bonds in the sulfonamide derivatives of oxamide, dithiooxamide, and biuret. FT-IR and DFT study, AIM and NBO analysis. *Tetrahedron*, 66(44), pp.8551-8556.
- [32] Nakhai, E. and Nowroozi, A., 2016. On the performance of resonance assisted hydrogen bond theory in malonaldehyde derivatives. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1096, pp.27-32.
- [33] Gilli, P., Bertolasi, V., Pretto, L., Ferretti, V. and Gilli, G., 2004. Covalent versus electrostatic nature of the strong hydrogen bond: discrimination among single, double, and asymmetric single-well hydrogen bonds by variable-temperature X-ray crystallographic methods in β -diketone enol RAHB systems. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12), pp.3845-3855.

Theoretical study of 2-selenoformyl-3-thioxo-propionaldehyde (STP) in the excited states

Ramin Rafat, Alireza nowroozi*

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, University of Sistan and Baluchestan (USB), P.O.Box 98135-674, Zahedan, Iran

Submitted: 25 February 2019, Revised: 4 May 2019, Accepted: 15 May 2019

Abstract

In the present study, tautomerism process, hydrogen bond strength and π -electron delocalization of 2-selenoformyl-3-thioxo-propionaldehyde (STP) in the singlet and triplet excited states were investigated. First, all of the H-bonded structures in excited states were optimized by CIS and TD-DFT methods. Relative energies indicate that the thiol and enol conformers are the most stable and unstable, respectively: HB Thiol < HB Selenol < HB Enol. Moreover, the electronic energies show that all of the H-bonded structures are more stable in the triplet excited state than the singlet excited state. To justify this order, the affective factors on this stability such as tautomerism, hydrogen bonding and π -electron delocalization were comprehensively investigated. Tautomeric energies express that the thiol tautomer is more stable than the others in terms of thermodynamics. Also, the activation barriers indicate that the thio \rightleftharpoons thiol is more preferred than the other equilibria, from a kinetic point of view. Description of different hydrogen bonds by energetic, geometrical, topological and molecular orbitals emphasize on the presence of a stronger intramolecular hydrogen bond (IMHB) in the enol forms. Furthermore, evaluation of π -electron delocalization (π -ED) represents approximate superiority of enol conformers. The achieved results by HB and π -ED analyses are in contrast with the mentioned stability order. Ultimately, investigation of above factors indicates that the tautomerism phenomenon plays a dominant role in determining of the structures stability in the excited states.

Keywords: Intramolecular hydrogen bond, π -electron delocalization, Tautomeric equilibria, Excited states.

*Corresponding author : Alireza nowroozi

Address: Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan (USB), P.O.Box 98135-674, Zahedan, Iran.

Tel: 09153140218

E-mail: anowroozi@chem.usb.ac.ir