

بررسی ساختار و پایداری کمپلکس‌های کتکول با یون‌های نیترات و هیدروژن سولفات با مطالعه نظری پیوند هیدروژنی

مهران بادبدست، محمد ایزدیار*، مصطفی قلی زاده

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: در این پژوهش، مکانیسم تشکیل کمپلکس کتکول با یون‌های نیترات و هیدروژن سولفات با مطالعه پیوند هیدروژنی بررسی شده است. همه محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ و نظریه تابعی چگالی (B3LYP(DFT) و مجموعه پایه 6-311++G(d,p) انجام شده است. برای هر واکنش تشکیل کمپلکس، پارامترهای ترمودینامیکی به طور کامل محاسبه شده است. تحلیل بار طبیعی مولکول نشان دهنده انتقال بار مناسب در کمپلکس از طریق پیوند هیدروژنی بین کتکول و یون مورد نظر می باشد. میزان انرژی پایدار سازی اختلال مرتبه دوم $[E(2)]$ برای این کمپلکس‌ها محاسبه شده و نشان می دهد که مقدار آن برای کمپلکس‌های کتکول - هیدروژن سولفات در هر دو مرحله، از مقدار مربوط به کمپلکس‌های کتکول - نیترات بیشتر است. همچنین تحلیل شیمی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها نیز انجام شده است که بر مبنای آن چگالی الکترونی، لاپلاسی و نسبت چگالی انرژی جنبشی به پتانسیل محاسبه شده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می دهد که چگالی الکترونی در مرحله اول برای کمپلکس‌های کتکول - نیترات بیشتر و در مرحله دوم برای کمپلکس‌های کتکول - هیدروژن سولفات بیشتر است. پارامترهای واکنش پذیری شیمی کوانتومی سختی شیمیایی الکترونی، پتانسیل شیمیایی الکترونی و شاخص الکترون دوستی مورد بررسی قرار گرفته است و همبستگی خطی احتمالی بین آن‌ها تحلیل شده است.

واژه‌های کلیدی: اوربیتال پیوند طبیعی؛ اتم‌ها در مولکول‌ها؛ برهمکنش‌های غیر کووالانسی؛ کتکول؛ پیوند هیدروژنی؛ کمپلکس.

KEYWORDS: Natural bond orbital; Atoms in molecules; Non-covalent interactions; Catechol; Hydrogen bond; Complex.

مقدمه

الکترونگاتیوی مانند O، N، یا F دارای انرژی به نسبت بالایی حدود ۴۰ کیلو کالری بر مول بود و فاصله دو اتم الکترونگاتیو تا اتم هیدروژن در این آرایش‌ها بسیار جهت دار، کوتاه و نامتقارن بودند، جضری^(۱) و سینگر^(۲) مقاله‌ای با عنوان پیوند هیدروژنی در ساختار زیستی

پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در تشکیل ساختارها و انجام واکنش‌های شیمیایی دارند، پس از طرح دیدگاه پائولینگ^(۱) در سال ۱۹۳۹ میلادی در مورد ماهیت پیوند هیدروژنی که نخست به پیوندی از نوع X-H...Y محدود بود که در آن X و Y اتم‌های

*عده دار مکاتبات

+E-mail: izadyar@um.ac.ir

(۱) Pauling

(۳) Saenger

(۲) Jeffrey

از آمینو اسیدها با توالی های L و D که می‌توانند در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی با سایر حلقه های پپتیدی یک نانولوله‌ی پپتیدی را تشکیل دهند، بررسی شده است [۸-۶]. ساختارهای نانولوله‌هایی که در اثر پیوندهای غیرکوالانسی (مانند پیوند هیدروژنی) مونومرهای سازنده آنها مانند پپتیدها، لیپیدها و کربوهیدرات‌ها تشکیل می‌شوند، به علت سازگاری بهتر و مناسب‌تر با محیط‌های زنده دارای اهمیت بیش‌تری هستند. ترکیب‌ها و ساختارهای متفاوتی تاکنون از این نوع شناخته شده‌اند که از جمله‌ی این ساختارها می‌توان به گرامیسیدین^(۴) اشاره کرد. این ساختار از آمینواسیدهایی که در اثر پیوند هیدروژنی یک مارپیچ بتا^(۵) را تشکیل می‌دهند ساخته شده است. این ساختار، لوله مانند است ولی در مقایسه با نانولوله‌های پپتیدی توانایی انتقال به عنوان یک کانال مولکولی را ندارند [۸]. به دلیل گستردگی کاربرد پیوند هیدروژنی تنها به بررسی چند کاربرد آن می‌پردازیم.

پیوند هیدروژنی در برخی از ترکیب‌های بلوری مانند تری آمینو تری نیترو بنزن به صورتی است که سطح انرژی درون و برون مولکولی به تقریب یکسان است و می‌توانند به صورت ورقه مانند در شبکه بلوری قرار گیرند [۹]. در کمپلکس‌های دو عاملی فلز روی با چندین اهدا کننده پیوند هیدروژنی و برومیدهای آمونیوم پروتون‌دار که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند به عنوان کاتالیزور کارآمد برای تشکیل ۴- فنیل- ۳،۱- دی اکسان- ۲- اون توسعه یافته اند [۱۰-۱۲]. اهمیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی N...OH در ویژگی‌های ساختاری تiazول پیرولیدین ۲- اول باعث ایجاد کنفورمرهای گوناگونی از مولکول با سطح انرژی متفاوت می‌شود [۱۳، ۱۴].

یک روش برای تعیین اسیدیته پیوند هیدروژنی، روش NMR می‌باشد که نوع و تعداد آن را در کمپلکس‌ها و ترکیب‌ها مشخص می‌کند [۱۵]، همچنین یک نمونه از شاهد‌های بلورشناسی در مورد اهمیت پیوند هیدروژنی C-H... π در پایداری بلور ۴،۱- اورتو بنزوئیل اینوزیتول گزارش شده است که قدرت این پیوند هیدروژنی به صورت ضعیف منطبق بر قدرت پیوند هیدروژنی O-H... O است [۱۶، ۱۷]. پیوند هیدروژنی ضعیف نقش بسیار مهمی در بیوشیمی بازی می‌کند که با استفاده از مفهوم کلاسیک پیوندهای هیدروژنی بیان شده توسط پائولینگ،

در سال ۱۹۹۱ میلادی منتشر کردند و مفهوم پیوند هیدروژنی را به اتم‌های دیگر گسترش دادند و پیوند هیدروژنی ضعیف C-H...O که یک پیوند از نوع Y-H...A است را معرفی کردند. این نوع پیوندهای هیدروژنی، ضعیف و انرژی آنها پایین است، به طوری که آنها را بیش‌تر با برهمکنش‌های واندروالسی مقایسه می‌کنند. اشتاینر^(۱) و سینگر با در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی به عنوان یک حالت از A-H...X که در آن H حامل بار مثبت یا منفی است، به بررسی ماهیت الکترواستاتیکی برهمکنش C-H...O پرداختند. اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در سال ۲۰۰۵ میلادی برهمکنش جذب شونده الکترواستاتیکی از نوع X-H...Y-Z که X لزوماً الکترونگاتیوی بیش‌تری از H دارد را به طور دقیق بررسی کرد [۱].

با وجود اولین شناسایی پیوند هیدروژنی به تقریب در یک قرن پیش، یک تعریف روشن و کلی برای پیوند هیدروژنی که به صورت مبهم مانده بود، توسط آیوپاک ارائه شد. یک نوع طبقه بندی که توسط جفری در مورد انواع پیوند های هیدروژنی انجام گرفت و مورد قبول بسیاری از دانشمندان واقع شد، شامل پیوندهای قوی، متوسط و ضعیف می‌باشد [۲]. ماهیت کووالانسی پیوند هیدروژنی کوتاه برای مدت زیادی مورد بحث بوده است و در مقاله اخیر گرابووسکی^(۲) بررسی شده است [۳]. حضور همیشگی پیوندهای هیدروژنی در شیمی بلوری و زیست شناسی مولکولی تلاش او را در مورد این موضوع برانگیخت و وی به این نتیجه رسید که تا حدودی شبیه پیوند کووالانسی می‌باشند. تنوع پیوند هیدروژنی به عنوان یک ابزار قدرتمند در تشخیص آنیون های زیستی همانند یک حسگر مؤثر و انتخابی اثبات شده است. مطالعه‌های اخیر نشان می‌دهد که یک جنبه از پدیده خود تجمعی در سوپرا مولکول‌ها مربوط به تشکیل پیوندهای هیدروژنی است [۴]. در سال ۱۹۳۶ میلادی، زمانی که ساختار پروتئین‌ها قابل فهم بود، پائولینگ و میرسکی^(۳) به این نتیجه رسیدند که "... این زنجیره را که یک پیکربندی یگانه مشخص، بین نیتروژن پپتید و اتم های اکسیژن پیوند هیدروژنی پیوند داده شده یک پیوند هیدروژنی است که در ساختار پروتئین بیش از حد بر روی آن تأکید می‌شود." [۵]. از دیگر کاربردهای پیوند هیدروژنی می‌توان به پژوهش‌های پیشین اشاره کرد که در آنها برخی از پپتیدهای حلقوی با تعداد زوجی

(۱) Steiner

(۲) Grabowski

(۳) Mirsky

(۴) Gramicidin A

(۵) β -helices

در دو مرحله بهینه سازی شدند. با استفاده از روش NBO (آنالیز بار طبیعی) انتقال‌های الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. ساختارها توسط دو نرم افزار Gauss View 5.0 (در سه بعد) [۲۵] و نرم افزار Chem Draw (در دو بعد) [۲۶] رسم شد. آنالیز اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO به منظور آگاهی از انرژی ساختاری آن‌ها انجام گرفت. انرژی کمپلکس‌های به دست آمده از کتکول با یون‌های نیترا و هیدروژن سولفات طبق معادله (۱) محاسبه شد.

$$E_{Tot} = (E_{com}) - [(E_{cat}) + (E_{ion})] \quad (1)$$

که در آن E_{com} انرژی کمپلکس، E_{cat} انرژی کتکول، E_{ion} انرژی یون و E_{Tot} انرژی نهایی کمپلکس شدن است. تحلیل کوانتومی توپوگرافی ساختارها با استفاده از نرم افزار AIM 2000 مورد بررسی قرار گرفت [۲۷] و شاخص‌های کوانتومی مانند سختی شیمیایی الکترونی (η)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)، انتقال بار (ΔN) و شاخص دوستی الکترون (ω) با استفاده از معادله‌های (۲) تا (۵) محاسبه شد [۲۸]. در اینجا E_{HOMO} انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و E_{LUMO} انرژی پائین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی می باشد.

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (3)$$

$$\Delta N = (\mu_B - \mu_A) / (\eta_B - \eta_A) \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز ساختاری

به منظور آگاهی از آرایش فضایی اتم‌ها در ساختارهای مطالعه شده، ساختارهای بهینه شده برای واکنشگرها همراه با شماره گذاری اتم‌ها در شکل ۱ آورده شده است. متوسط طول پیوندی کربن - کربن، کربن - اکسیژن و اکسیژن - هیدروژن در کتکول (قسمت الف) به ترتیب برابر با ۱/۴۰، ۱/۴۳ و ۰/۹۶ انگستروم می‌باشند و زاویه‌های کربن - کربن - کربن درون حلقه ۱۲۰ درجه است. این مشاهده‌ها تأیید کننده وجود رزونانس پیوند پای در حلقه آروماتیک می‌باشد.

مطالعه می شود [۱۸]. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در لیگاند جانبی از یک کمپلکس (III) Ir ناهمگون پیچیده می‌تواند نقش مهمی در ثبات فسفرسانس آبی بازی کند [۱۹].

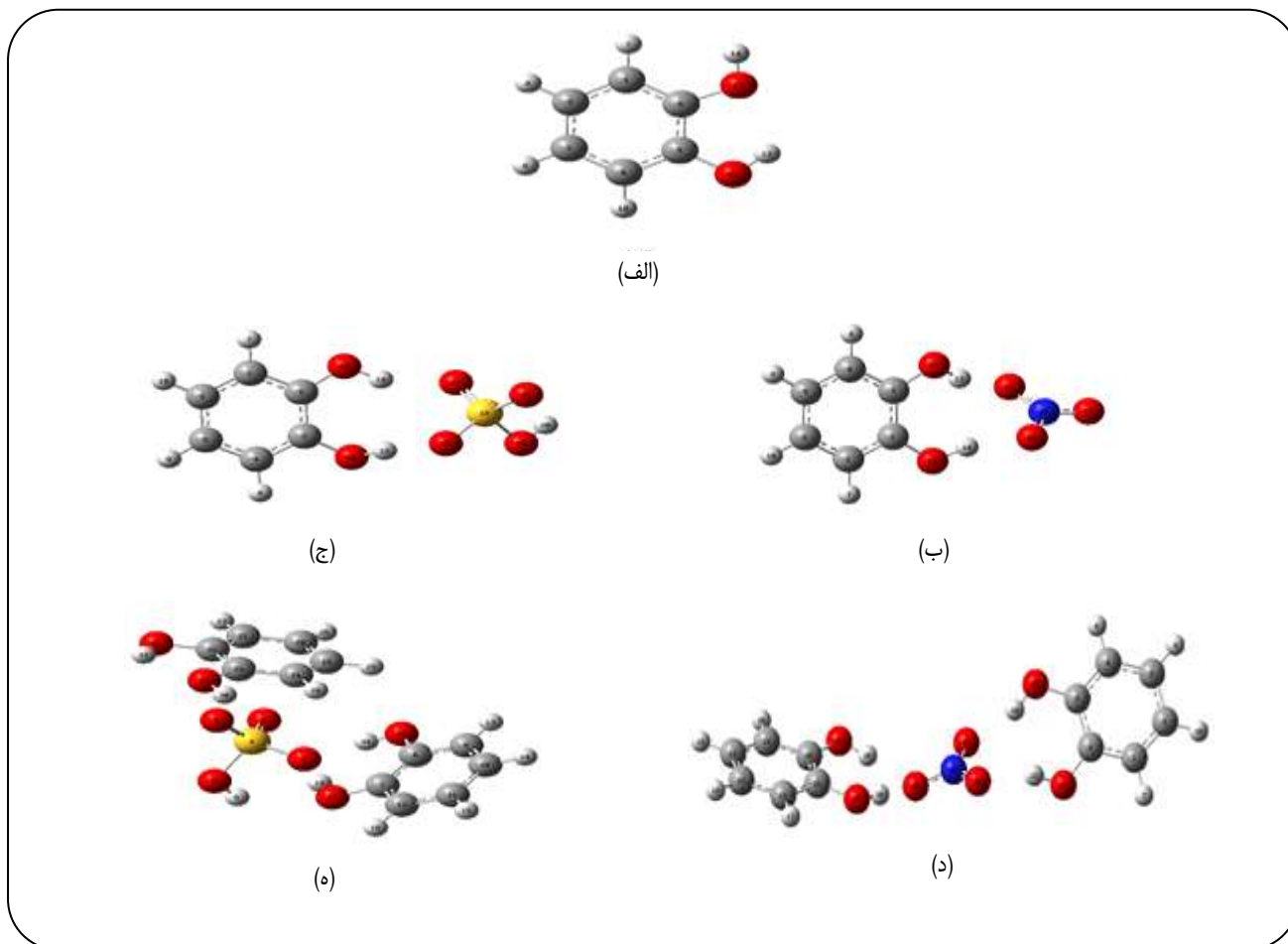
مفهوم پیوند هیدروژنی رزونانسی (RAHB)، که به طور معمول در β -دی کتون‌ها رخ می دهد، نقش مهمی در شیمی دارند. این مولکول‌ها که حاوی هترواتم‌هایی به ویژه O و N هستند، تمایل دارند با گونه‌های زیستی مانند پروتئین برهمکنش کنند. این نوع پیوند هیدروژنی در جفت سازی DNA نقش مهمی دارند [۲۰]. همچنین برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی C-H...O موجب تشکیل ساختار آبرمولکولی خود مجموعه ساز می شوند که نقش مهمی در پایداری ترکیب‌های هیبریدی معدنی - آلی نوین بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات فسفومولیبدیک اسید^{-۳} [(PO₄)Mo₁₂O₃₆] بازی می کنند [۲۱].

مطالعه ریزموج ترکیب فرمیک اسید و پروپیونیک اسید نشان می دهد که ساختاری مسطح در ترکیب‌های گوناگون دارند که دلیل آن تشکیل پیوند هیدروژنی است [۲۲]. ارتباط بین پیوند هیدروژنی و اثرهای حلال بر پوشیدگی پروتون‌های OH- فنولی، برای اسیدهای متعدد فنولی، فلاونول، فلاون و مشتق‌های اولئوروپتین بیولوژیکی در چند حلال آلی مورد بررسی قرار گرفته است و نتیجه‌های به دست آمده نشان می دهد که قدرت حلال پوشی پروتون هیدروکسیلی، یک عامل کلیدی در تعیین مقدار جابه‌جایی شیمیایی است [۲۳].

با توجه به موردهای بالا که اهمیت فراوان پیوند هیدروژنی را در تشکیل و پایداری بسیاری از کمپلکس‌ها به‌ویژه ترکیب‌های زیستی، مجموعه‌های خود مجموعه ساز و استفاده از آن در طراحی حسگرهای زیستی و شیمیایی را نشان می‌دهد، این پژوهش انجام گرفت. هدف از این کار، مطالعه نقش پیوند هیدروژنی در تشکیل کمپلکس به منظور بررسی ویژگی‌های حسگری کتکول نسبت به یون‌های هیدروژن سولفات و نیترا است.

بخش نظری

همه محاسبه‌ها با نرم افزار گوسین ۰۹ [۲۴] در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح و مجموعه پایه B3LYP/6-311++G(d,p) انجام گرفته است. جهت‌گیری‌های متفاوت کتکول با یون‌های نیترا و هیدروژن سولفات بررسی شد. ساختارهای هندسی کمپلکس‌های کتکول با یون‌های مورد نظر



شکل ۱- ساختارهای بهینه شده. (الف) مولکول کتکول. (ب) کمپلکس کتکول - نیتрат مرحله اول. (ج) کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات مرحله اول. (د) کمپلکس کتکول - نیترات مرحله دوم. (ه) کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات مرحله دوم

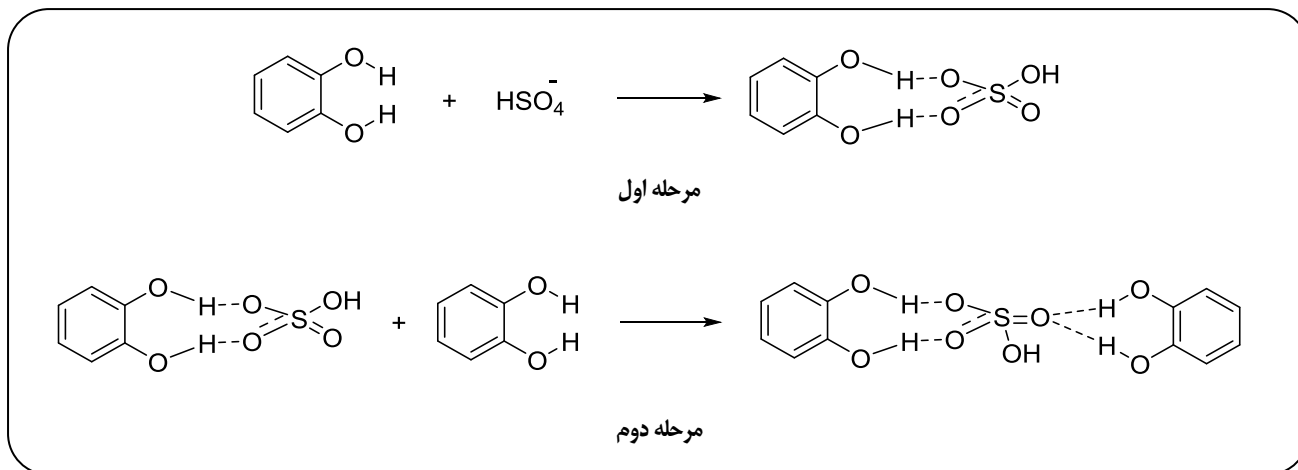
در اندازه زاویه و طول پیوند O-H...O، در میزان برهمکنش‌های بین یون و کتکول مؤثر بوده که در بخش‌های بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

مطالعه نظری پیوند هیدروژنی و تشکیل کمپلکس‌های

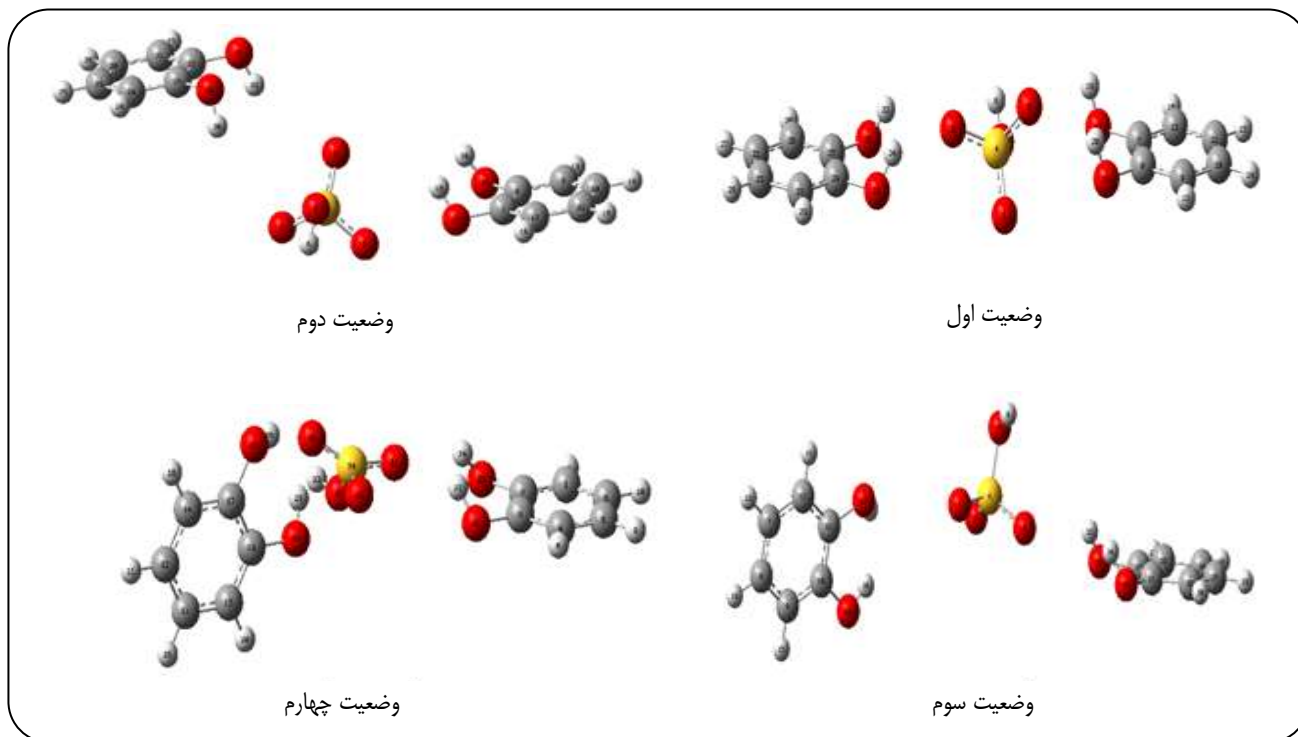
کتکول با یون‌های HSO_4^- و NO_3^-

واکنش تشکیل کمپلکس‌های کتکول با یون‌های نیترات و هیدروژن سولفات در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، یک واحد کتکول با یون‌های مورد نظر کمپلکس می‌دهد و در مرحله دوم یک واحد کتکول دیگر به کمپلکس مرحله اول افزوده می‌شود. در مرحله دوم، چهار حالت کنفورمری برای هر یون با کتکول در نظر گرفته شده است. اما از چهار حالت، یک حالت که پایدارترین ساختار ممکن است به عنوان محتمل‌ترین ساختار

همچنین با توجه به شکل ۱ تمامی پیوندهای هیدروژنی از نوع O-H...O می‌باشد. نظر به اهمیت برهمکنش‌های غیر کوئووالانسی در ایجاد کمپلکس‌های کتکول - یون مانند کتکول - نیترات و کتکول - هیدروژن سولفات آنالیز ساختار هندسی این کمپلکس‌ها انجام شده و ویژگی‌های هندسی پیوندهای هیدروژنی به دست آمده است. متوسط طول پیوندهای هیدروژنی برای کمپلکس‌های کتکول - نیترات نشان داده شده در قسمت‌های (ب)، (ج)، (د) و (و) به ترتیب برابر با ۱٫۵۷، ۲٫۵۱ و ۱٫۷۲ و ۲٫۶۸ انگستروم است که نشان می‌دهد وضعیت جهت‌گیری کتکول و یون و همچنین نوع یون در کاهش یا افزایش طول پیوند هیدروژنی مؤثر است. همچنین آنالیز زاویه‌های مربوط به پیوندهای هیدروژنی نشان می‌دهد که از قسمت‌های (ب) تا (و) در شکل ۱، زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی به ترتیب ۱۳۹٫۵، ۱۰۵٫۸، ۱۷۰٫۵ و ۱۰۷٫۴ درجه است. این تنوع



شکل ۲- مرحله‌های تشکیل کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات.



شکل ۳- وضعیت برهمکنش‌های در نظر گرفته شده در مرحله دوم کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات.

وضعیت‌های گوناگون از برهمکنش‌های کتکول - یون هیدروژن سولفات در دو مرحله بررسی شد که به صورت گرافیکی در شکل ۳ آورده شده است و شامل چهار وضعیت با جهت‌گیری‌های گوناگون مولکول‌های کتکول یون هیدروژن سولفات است. توابع ترمودینامیکی برای مرحله اول و دوم تشکیل کمپلکس هیدروژن سولفات با کتکول و ثابت‌های تعادل محاسبه شده در جدول ۱ آورده شده است.

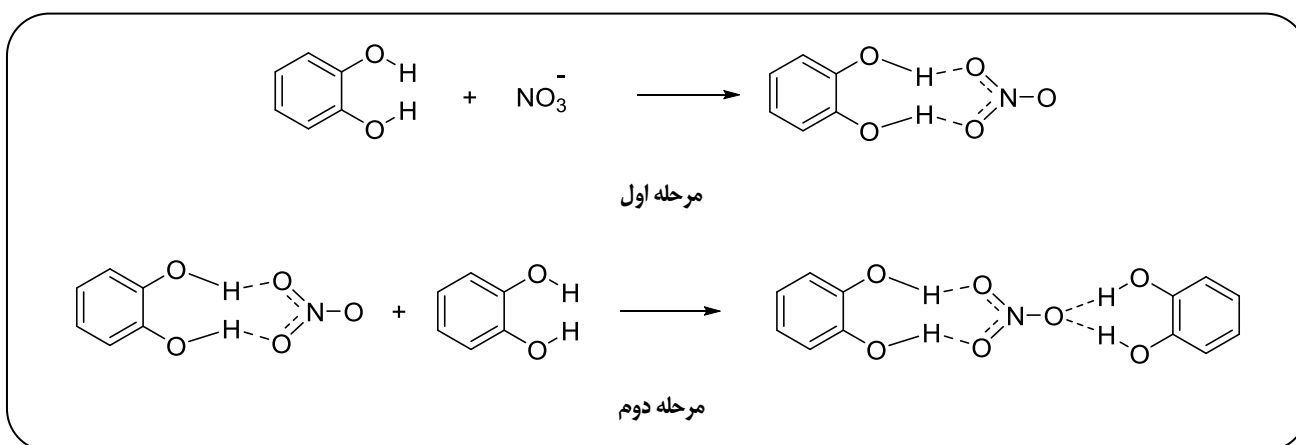
در نظر گرفته می‌شود. اکنون به بررسی کمپلکس‌های کتکول با یون‌های مورد نظر در مرحله اول و مرحله دوم با استفاده از ثابت تعادل و انرژی‌های آن پرداخته می‌شود.

بررسی مکانیسم واکنش یون هیدروژن سولفات با کتکول

مکانیسم واکنش یون هیدروژن سولفات با کتکول برای تشکیل کمپلکس در دو مرحله در شکل ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی بر حسب کیلو ژول بر مول در دمای ۲۹۸ کلون برای واکنش تشکیل کمپلکس کتکول- هیدروژن سولفات.

	وضعیت	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔE (kJ/mol)	K
مرحله اول	---	-۳۹٫۸	-۸۵٫۶	-۸۳٫۱	$۹٫۴ \times ۱۰^۶$
مرحله دوم	اول	-۳۰٫۳	-۷۴٫۱	-۷۱٫۶	$۲٫۰ \times ۱۰^۵$
	دوم	-۴۱٫۰	-۷۳٫۵	-۷۱٫۰	$۱٫۵ \times ۱۰^۷$
	سوم	-۲۵٫۵	-۶۵٫۶	-۶۳٫۱	$۲٫۹ \times ۱۰^۴$
	چهارم	-۲۴٫۷	-۶۵٫۱	-۶۲٫۶	$۲٫۲ \times ۱۰^۴$



شکل ۴- مرحله‌های تشکیل کمپلکس کتکول - نیترات.

ساختار ممکن مربوط به وضعیت اول است. برای مرحله دوم، پایدارترین ساختار کمپلکس نیز حالت اول می‌باشد. با توجه به بزرگ بودن ثابت تشکیل کمپلکس و منفی‌تر بودن انرژی گیبس مرحله اول نسبت به مرحله دوم می‌توان گفت که مرحله اول از نظر ترمودینامیکی مساعدتر می‌باشد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های ترمودینامیکی روی واکنش‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که انرژی گیبس مرحله اول برای کمپلکس دارای یون نیترات مساعدتر از یون هیدروژن سولفات است در حالی که برای مرحله دوم، این روند وارون است. همچنین ثابت تعادل تشکیل مرحله اول برای کمپلکس دارای یون نیترات از یون هیدروژن سولفات بیش‌تر است در حالی که برای مرحله دوم وارون است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل پیوند هیدروژنی برای کمپلکس حاوی یون نیترات نسبت به کمپلکس دارای یون هیدروژن سولفات از نظر ترمودینامیکی مساعدتر است.

بررسی شاخص‌های کوانتومی واکنش پذیری

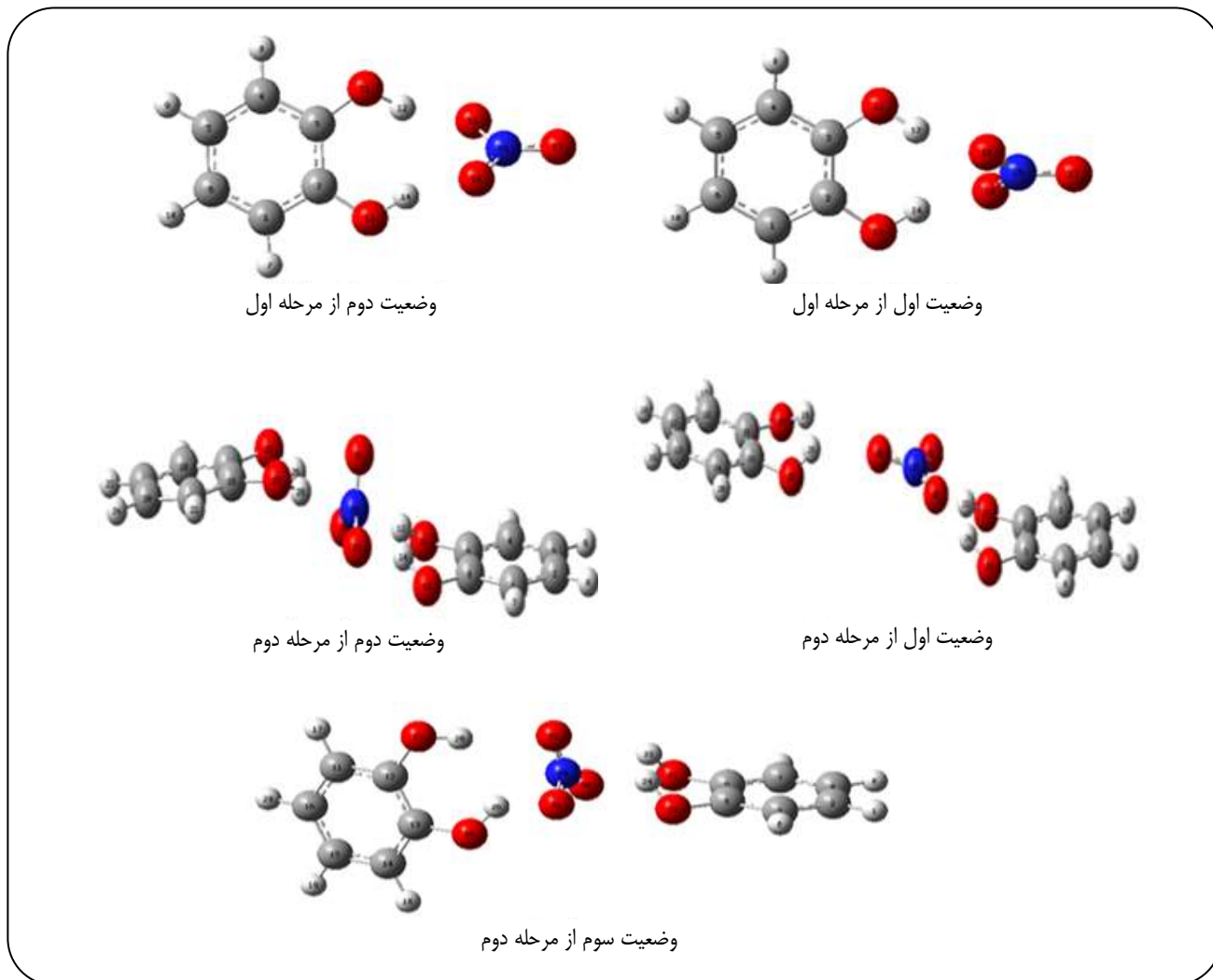
شاخص‌های کوانتومی واکنش پذیری مربوط به این کمپلکس‌ها

با توجه به داده‌های جدول ۱ دیده می‌شود که ثابت تعادل در دمای ۲۹۸ کلون برای مرحله دوم (وضعیت دوم) بیش‌ترین مقدار داشته و پایدارترین ساختار ممکن نیز در مرحله دوم تولید می‌شود. در مجموع ساختارهای مرحله دوم، ثابت تعادل بیش‌تر و انرژی گیبس منفی‌تری نسبت به مرحله اول دارند، بنابراین از نظر ترمودینامیکی مرحله دوم مساعدتر است.

بررسی مکانیسم واکنش یون نیترات با کتکول

مکانیسم واکنش یون نیترات با کتکول برای تشکیل کمپلکس در شکل ۴ نشان داده شده است و نتیجه‌های محاسبه‌های ترمودینامیکی آن در جدول ۲ ارائه شده است. وضعیت‌های گوناگون از برهمکنش‌های کتکول - یون نیترات در دو مرحله بررسی شده است که به صورت گرافیکی در شکل ۵ آورده شده است و شامل سه وضعیت محتمل‌تر با جهت گیری‌های گوناگون مولکول‌های کتکول - یون نیترات است.

با توجه به داده‌های جدول ۲ بر اساس مقایسه ثابت تعادل، دیده می‌شود که در دمای ۲۹۸ کلون از مرحله اول، پایدارترین



شکل ۵- وضعیت برهمکنش‌های در نظر گرفته شده در مرحله اول و دوم کمپلکس کتکول - نیترات

در مرحله دوم نسبت به مرحله اول بیش‌تر شده است ولی پارامتر دوستی الکترون (ω) رفتارهای متفاوتی و پراکنده‌ای از خود نشان می‌دهد. این فاکتور، یک شاخص برای تمایل به انجام برهمکنش‌های بین مولکولی بر اساس تمایل به دریافت الکترون است که در مورد پیوند هیدروژنی در اینجا مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که معادله (۵) نشان می‌دهد در محاسبه این پارامتر، دو شاخص کوانتومی سختی شیمیایی و پتانسیل شیمیایی الکترونی مؤثر هستند و نسبت بین آن‌ها در مقدار نظری دوستی الکترون تعیین کننده است. با توجه به این که ساختار کمپلکس کتکول - یون از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود که نزدیکی دو واحد (سه واحد) سازنده را به همراه دارد و این مجاورت با ایجاد اختلال در ساختار الکترونی هر کدام از آن‌ها

در دو مرحله با روش DFT و با مجموعه پایه 6-311++G(d,p) محاسبه شد. نتیجه‌های مربوط به مراحل اول و دوم کمپلکس کتکول با یون‌های مورد نظر در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به جدول ۳، سختی شیمیایی الکترونی برای کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات بیش‌ترین مقدار را دارد. همچنین پتانسیل شیمیایی الکترونی برای این دو کمپلکس منفی می‌باشد. منفی‌ترین پتانسیل شیمیایی الکترونی مربوط به کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات می‌باشد. نتیجه‌های مربوط به انتقال بار (ΔN) نشان می‌دهد که برای کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات بیش‌ترین مقدار انتقال بار وجود دارد. سختی شیمیایی الکترونی مرحله دوم برای کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات بیش‌تر از کمپلکس کتکول - نیترات می‌باشد. انتقال‌های بار برای هر دو یون

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در دمای ۲۹۸ کلین برای تشکیل کمپلکس کتکول- نیترات.

مرحله‌ها	وضعیت	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔE (kJ/mol)	K
مرحله اول	اول	-۶۲٫۷	-۱۰۷٫۰	-۱۰۴٫۶	$۹٫۸ \times ۱۰^{۱۰۰}$
	دوم	-۶۲٫۵	-۱۰۷٫۱	-۱۰۴٫۶	$۹٫۰ \times ۱۰^{۱۰۰}$
مرحله دوم	اول	-۲۳٫۱	-۶۰٫۴	-۵۷٫۹	$۱٫۱ \times ۱۰^{۴۰}$
	دوم	-۱۹٫۲	-۶۰٫۶	-۵۸٫۱	$۲٫۳ \times ۱۰^{۳۰}$
	سوم	-۲۱٫۳	-۶۰٫۵	-۵۸٫۰	$۵٫۴ \times ۱۰^{۳۰}$

جدول ۳- شاخص های کوانتومی واکنش پذیری محاسبه شده بر حسب واحد اتمی

مرحله	یون (-۱)	HOMO	LUMO	η	μ	$\omega (\times 10^{-4})$	ΔN
اول	NO_2^-	-۰٫۰۹۳	۰٫۰۷۷	۰٫۱۷۰	-۰٫۰۰۷	۱٫۴۴۱	۰٫۰۹۸
	HSO_4^-	-۰٫۱۰۲	۰٫۰۷۶	۰٫۱۷۸	-۰٫۰۱۳	۴٫۷۴۷	۰٫۱۶۳
دوم	NO_2^-	-۰٫۱۱۵	۰٫۰۵۲	۰٫۱۶۷	-۰٫۰۳۱	۲۸٫۷۷۲	۰٫۴۹۹
	HSO_4^-	-۰٫۱۱۴	۰٫۰۶۷	۰٫۱۸۱	-۰٫۰۲۴	۱۵٫۹۱۱	۰٫۵۴۹

چگالی انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی برهمکنش‌های قوی‌تر مورد مطالعه قرار گرفت و داده‌های به دست آمده از آن در جدول ۴ ارائه شده است.

با توجه به داده های جدول ۴ نتیجه می گیریم که در مرحله اول از بین دو پیوند هیدروژنی محتمل، برهمکنشی که در $\text{H}_{12} \dots \text{O}_{15}$ وجود دارد، مربوط به قوی‌ترین پیوند هیدروژنی این کمپلکس است و همچنین در مرحله دوم از بین چهار پیوند هیدروژنی مفروض، برهمکنشی که در $\text{H}_3 \dots \text{O}_7$ وجود دارد مربوط به قوی‌ترین پیوند هیدروژنی این کمپلکس است. برای این کمپلکس با استفاده از آنالیز NBO، انرژی پایدار سازی از اختلال مرتبه دوم [E(2)] محاسبه شده است و داده‌های به دست آمده از آن در جدول ۵ ارائه شده است.

بررسی انرژی برهمکنش بین الکترون دهنده و الکترون گیرنده نشان می دهد که در مرحله اول برای کمپلکس کتکول- هیدروژن سولفات بیشترین برهمکنش مربوط به انتقال بار از جفت الکترون غیر پیوندی $\text{LP}_{\text{O}_{15}}$ به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{\text{O}_{11}-\text{H}_{12}}$ می‌باشد که انرژی آن $۹۴٫۹ \text{ kJ/mol}$ است که در تطابق با نتیجه‌های نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها است. همچنین در مرحله دوم برای کمپلکس دو واحد کتکول با یون هیدروژن سولفات بیشترین برهمکنش مربوط به انتقال بار

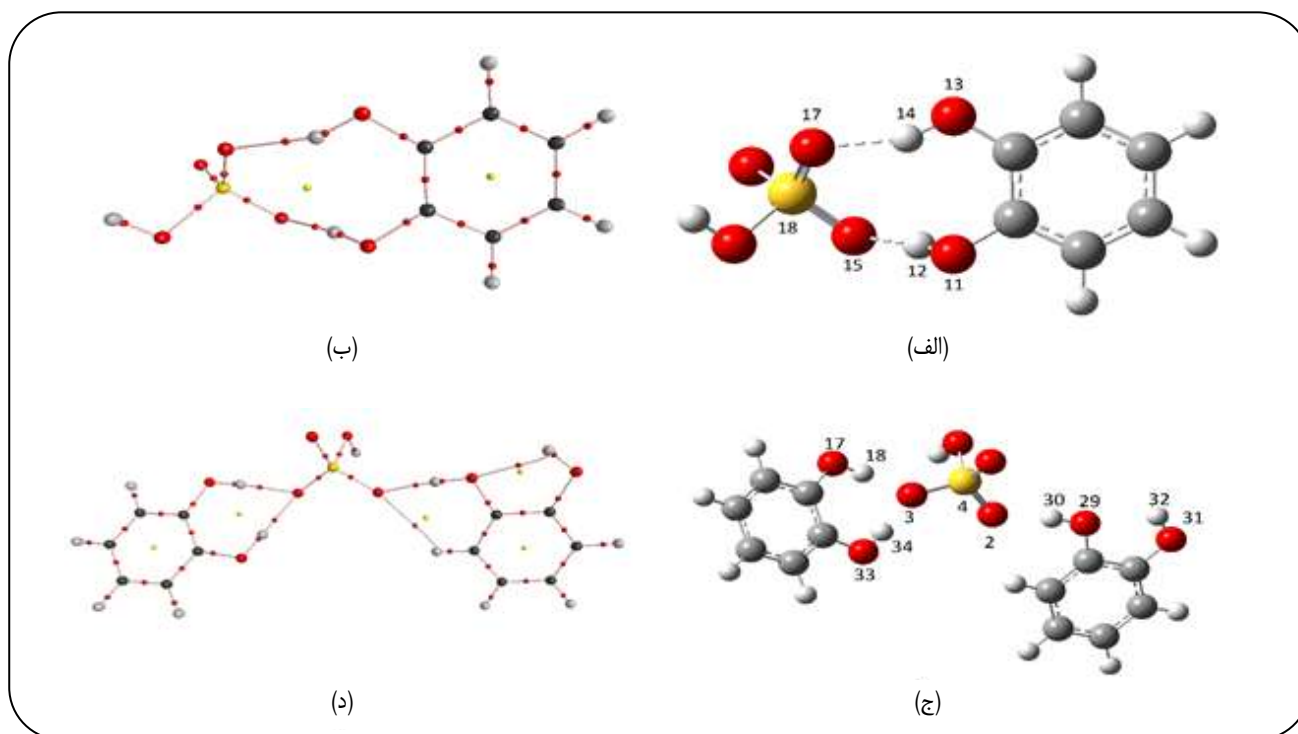
همراه است، نتیجه‌های به دست آمده ممکن است با استفاده از یک ساختار فعال و گذرای نزدیک به حالت پایه از واکنشگرها بهبود یابد که از طریق مطالعه سینتیک واکنش امکان‌پذیر است (مطالعه شیمی کوانتومی حالت گذار) که فراتر از این مطالعه است. ولی از آنجا که دیگر شاخص های واکنش پذیری، رفتار منظمی را نشان می دهند برای این منظور کفایت می کنند.

کمپلکس کتکول و یون هیدروژن سولفات

در مرحله اول تشکیل کمپلکس، مولکول کتکول دارای دو گروه هیدروکسیل می باشد که می تواند با یک یون هیدروژن سولفات دو برهمکنش موثر از نوع پیوند هیدروژنی انجام دهد ولی در مرحله دوم، دو مولکول کتکول که دارای چهار گروه هیدروکسیل می باشد با یک یون هیدروژن سولفات می تواند چهار برهمکنش از نوع پیوند هیدروژنی انجام دهد. ساختار هندسی بهینه شده همراه با نقشه مولکولی کمپلکس های دارای مولکول کتکول با یون هیدروژن سولفات در شکل ۶ آورده شده است که شکل ج-۶ جهت گیری پایدارتر را نشان می‌دهد. به منظور آگاهی از میزان قدرت پیوندهای هیدروژنی در تشکیل کمپلکس، تحلیل نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها انجام شده است. با توجه به تغییرهای چگالی الکترونی، لاپلاسی و نسبت

جدول ۴- داده های آنالیز اتم‌ها در مولکول‌ها برای کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات مرحله اول و مرحله دوم بر حسب واحد اتمی.

مرحله	پیوند هیدروژنی	چگالی الکترونی	لاپلاسی	چگالی انرژی جنبشی / چگالی انرژی پتانسیل
اول	H _{۱۲} ...O _{۱۵}	۰٫۰۴۱	-۰٫۰۳۳	۱٫۰۶۰
	H _{۱۴} ...O _{۱۷}	۰٫۰۳۴	-۰٫۰۲۹	۰٫۹۹۰
دوم	H _۲ ...O _۳	۰٫۰۴۲	-۰٫۰۳۵	۱٫۰۷۲
	H _۲ ...O _۳	۰٫۰۲۱	-۰٫۰۲۳	۰٫۸۶۰
	H _۲ ...O _{۱۸}	۰٫۰۳۷	-۰٫۰۳۲	۱٫۰۱۸
	H _۲ ...O _{۳۴}	۰٫۰۳۷	-۰٫۰۳۳	۱٫۰۱۳



شکل ۶- پایدارترین ساختار کمپلکس کتکول-هیدروژن سولفات در مرحله اول به همراه نقشه توپوگرافی (به ترتیب: الف-ب) و در مرحله دوم (به ترتیب: ج-د)

پیوند هیدروژنی داشته باشد ولی در مرحله دوم دو مولکول کتکول که دارای چهار گروه هیدروکسیل می باشد با یک یون نیترات می‌تواند چهار پیوند هیدروژنی برقرار کند. ساختار هندسی بهینه شده همراه با نقشه مولکولی کمپلکس‌های کتکول - نیترات در مرحله اول و دوم در شکل ۷ آورده شده است.

مانند کمپلکس کتکول- هیدروژن سولفات، مطالعه نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها برای کمپلکس کتکول - نیترات انجام شده و داده‌های به دست آمده از آن در جدول ۶ ارایه شده است.

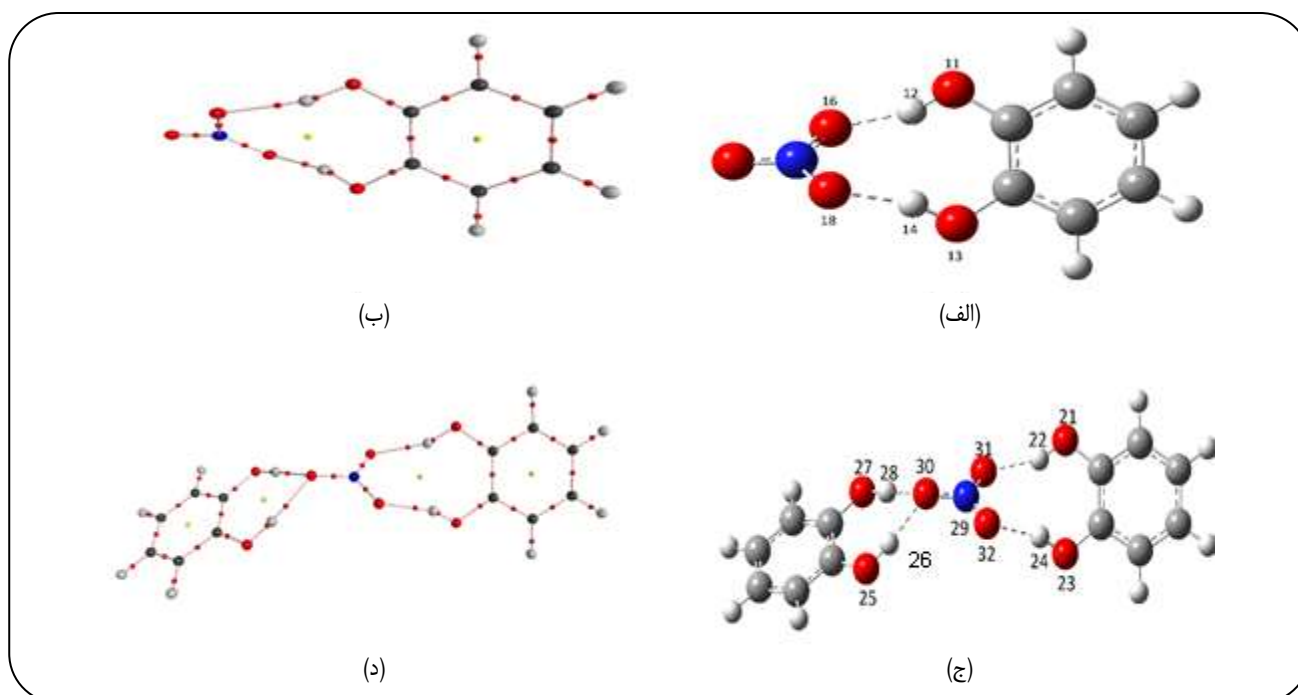
از جفت الکترون غیرپیوندی LP_{O_2} به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{29}-H_{30}}$ است که انرژی آن ۹۷٫۶ kJ/mol است که باز هم در تطابق با نتیجه‌های نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها است.

کمپلکس کتکول و یون نیترات

در مرحله اول مولکول کتکول دارای دو گروه هیدروکسیل می‌باشد که می‌تواند با یک یون نیترات دو برهمکنش مؤثر از نوع

جدول ۵ - داده های به دست آمده از آنالیز NBO برای کمپلکس کتکول - هیدروژن سولفات در مرحله اول و دوم.

مرحله	دهنده	گیرنده	E (۲) (kJ/mol)
اول	LP O _{۱۵}	$\sigma^*_{O_{۱۱}-H_{۱۲}}$	۹۴٫۹
	LP O _{۱۷}	$\sigma^*_{O_{۱۳}-H_{۱۴}}$	۶۹٫۴
دوم	LP O _۲	$\sigma^*_{O_{۲۱}-H_{۲۲}}$	۹۷٫۶
	LP O _۲	$\sigma^*_{O_{۲۱}-H_{۲۳}}$	۷۱٫۴
	LP O _۳	$\sigma^*_{O_{۲۳}-H_{۲۴}}$	۷۱٫۳
	LP O _۳	$\sigma^*_{O_{۱۷}-H_{۱۸}}$	۷۴٫۱



شکل ۷ - ساختار پیوند هیدروژنی کمپلکس های کتکول - نیترات مرحله اول (الف) و مرحله دوم (ج) به همراه نقشه های توپوگرافی آنها (به ترتیب: ب و د)

بررسی انرژی برهمکنش بین الکترون دهنده و الکترون گیرنده در مرحله اول نشان می دهد که برای کمپلکس کتکول - نیترات برهمکنش مربوط به انتقال بار از جفت الکترون غیر پیوندی LP_{O_{۱۶}} به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{۱۱}-H_{۱۲}}$ برابر با برهمکنش مربوط به جفت الکترون غیر پیوندی LP_{O_{۱۸}} به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{۱۳}-H_{۱۴}}$ است، یعنی انرژی برهمکنشی برابر با ۱۰۹٫۴ kJ/mol دارند. از طرف دیگر برهمکنش جفت الکترون غیر پیوندی LP_{O_{۱۶}} به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{۱۳}-H_{۱۴}}$ همانند برهمکنش مربوط به جفت الکترون

با توجه به داده های جدول ۶ نتیجه می گیریم که از بین دو پیوند هیدروژنی بالا در مرحله اول، برهمکنشی که در O_{۱۸} ... H_{۱۴} وجود دارد مربوط به قوی ترین پیوند هیدروژنی این کمپلکس است و در مرحله دوم از بین چهار پیوند هیدروژنی بالا، برهمکنشی که در O_{۲۱} ... H_{۲۲} و همچنین بین O_{۲۱} ... H_{۲۳} وجود دارد مربوط به قوی ترین پیوند هیدروژنی این کمپلکس است. همچنین برای این کمپلکس ها با استفاده از آنالیز انرژی NBO پایدارسازی از اختلال مرتبه دوم [E(2)] محاسبه شده است که داده های به دست آمده از آن در جدول ۷ ارایه شده است.

جدول ۶ - داده‌های آنالیز اتم‌ها در مولکول‌ها برای کمپلکس کتکول - نیترا ت در مرحله اول و دوم بر حسب واحد اتمی.

مرحله	پیوند هیدروژنی	چگالی الکترونی	لاپلاسی	چگالی انرژی جنبشی / چگالی انرژی پتانسیل
اول	$H_{12} \dots O_{16}$	۰٫۰۴۴	-۰٫۰۳۲	۱٫۱۰۳
	$H_{14} \dots O_{18}$	۰٫۰۴۴	-۰٫۰۳۲	۱٫۱۰۳
دوم	$H_{22} \dots O_{21}$	۰٫۰۳۳	-۰٫۰۲۸	۰٫۹۹۰
	$H_{24} \dots O_{23}$	۰٫۰۳۴	-۰٫۰۲۸	۱٫۰۰۰
	$H_{26} \dots O_{25}$	۰٫۰۳۷	-۰٫۰۳۲	۱٫۰۱۰
	$H_{28} \dots O_{27}$	۰٫۰۳۷	-۰٫۰۳۲	۱٫۰۲

جدول ۷ - داده‌های به دست آمده از آنالیز NBO برای کمپلکس کتکول - نیترا ت مرحله اول و دوم.

مرحله	دهنده	گیرنده	E (2) (kJ/mol)
اول	LP O_{16}	$\sigma^*_{O_{11}-H_{12}}$	۱۰۹٫۴
	LP O_{18}	$\sigma^*_{O_{13}-H_{14}}$	۱۰۹٫۴
دوم	LP O_{25}	$\sigma^*_{O_{26}-H_{26}}$	۷۲٫۶
	LP O_{23}	$\sigma^*_{O_{27}-H_{28}}$	۷۴٫۹
	LP O_{21}	$\sigma^*_{O_{22}-H_{22}}$	۷۶٫۵
	LP O_{21}	$\sigma^*_{O_{21}-H_{22}}$	۷۰٫۸

پایداری سازی از اختلال مرتبه دوم [E(2)] که نشان دهنده‌ی میزان برهمکنش بین اوربیتال‌های دهنده - گیرنده است، در کمپلکس‌های دارای هیدروژن سولفات از نیترا ت در مرحله اول و دوم بیش تر است. بررسی چگالی‌های الکترونی و لاپلاسی پیوند هیدروژنی نشان داد که در مرحله اول برای پیوند هیدروژنی کتکول - نیترا ت از کتکول - هیدروژن سولفات بیش تر است ولی در مرحله دوم، تغییر چگالی الکترونی روندی معکوس دارد. ولی در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس‌های دارای یون هیدروژن سولفات در مرحله دوم دارای پایداری و برهمکنش مناسب تری نسبت به کمپلکس دارای یون نیترا ت در همین مرحله می‌باشند.

قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی و مرکز محاسبه‌های سنگین دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر در اختیار قرار دادن سامانه‌های محاسباتی تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

غیر پیوندی $LP_{O_{18}}$ به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{11}-H_{12}}$ دارای انرژی بسیار ناچیز و برابر با ۲۶٫۲ kJ/mol می‌باشد و نسبت به انرژی بالای برهمکنش‌های دیگر قابل چشم پوشی کردن است، به همین دلیل در جدول ۷ آورده نشده است. همچنین در مرحله دوم برای کمپلکس دو واحد کتکول با یون نیترا ت بیشترین انرژی مربوط به دو برهمکنش انتقال بار از جفت الکترون غیر پیوندی $LP_{O_{21}}$ به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{21}-H_{22}}$ و انتقال بار از جفت الکترون غیر پیوندی $LP_{O_{23}}$ به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*_{O_{27}-H_{28}}$ می‌باشد که انرژی آن به ترتیب برابر با ۷۶٫۵ kJ/mol و ۷۴٫۹ kJ/mol است که در تطابق با نتیجه‌های نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها است.

نتیجه گیری

مطالعه‌های ترمودینامیکی روی کمپلکس‌های کتکول - نیترا ت و کتکول - هیدروژن سولفات نشان داد که ثابت تشکیل کمپلکس برای یون نیترا ت بیشتر از هیدروژن سولفات است و پیوند هیدروژنی در تشکیل کمپلکس نقش بسیار مهمی دارد. با توجه به اطلاعات به دست آمده از تحلیل بار اتمی می‌توان نتیجه گرفت که انرژی

مراجع

- [1] Calhorda M.J., Costa P.J., "Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition) From Elements to Applications Theory and Methods", *Elsevier*, **9**: 341-357 (2013).
- [2] Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P., *Hydrogen Bonding in Ionic Liquids*, *Chem. Soc. Rev.*, **44**: 1257-1288 (2015).
- [3] Deringer V.L., Englert U., Dronskowski R., *Covalency of Hydrogen Bonds in Solids Revisited*, *Chem. Commun.*, **50**: 11547-11549 (2014).
- [4] Cao L., Zhao J., Yang D., Yang X.J., Wu., "Hydrogen Bonded Supramolecular Structures", *Chapter 5, Hydrogen Bonding-Driven Anion Recognition*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2015).
- [5] Pace C. N., Fu H., Fryar K.L., Landua J., Trevino S.R., Sche D., Thurlkill R.L., Imura S., Scholtz J.M., Gajiwala K., Sevcik J.k., Urbanikova L., Myers J.K., Takano K., Hebert E.J., Shirley B.A., Grimsley G.R., *Contribution of Hydrogen Bonds to Protein Stability*, *Protein Sci*, **23**(5): 652-661 (2014).
- [6] Khavani M., Izadyar M., Housaindokht M.R., *Theoretical Design of the Cyclic Lipopeptide Nanotube as a Molecular Channel in the Lipid Bilayer, Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Approach*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(9): 25536-25549 (2015).
- [7] Khavani M., Izadyar M., Housaindokht M.R., *DFT Investigation and Molecular Dynamic Simulation on the Selective Complexation of Cis-Cyclic Nanopeptides with Alkaline earth Metal Ions*, *Sens and Acta B: Chemical.*, **221**(16): 1120-1129 (2015).
- [8] Khavani M., Izadyar M., Housaindokht M.R., *A Combined Molecular Dynamic and Quantum Mechanic Study of the Solvent and Guest Molecule Effect on the Stability and Length of Heterocyclic Peptide Nanotubes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(17): 11382-11391 (2015).
- [9] Kohno Y., Mori K., Hiyoshi R., Takahashi O., Ueda K., *Molecular Dynamics and first-Principles Studies of Structural Change in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in Crystalline State under High pressure: Comparison of Hydrogen Bond Systems of TATB Versus 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene (DATB)*, *J. Chem. Phys.*, **472**: 163-172 (2016).
- [10] Lang X. D., Yu Y.Ch., He L. N., *Zn-Salen Complexes with Multiple Hydrogen Bonding Donor and Protic Ammonium Bromide: Bifunctional Catalysts for CO₂ Fixation with Epoxides at Atmospheric Pressure*, *J. Mol. Catal A: Chemical.*, **420**: 208-215 (2016).
- [11] Gil D.M., Osiry H., Pomiro F., Varetti E.L., Carbonio R.E., Alejandro R.R., Ben Altabef A., Reguera E., *Layered Vanadyl (IV) Nitroprusside: Magnetic Interaction Through a Network of Hydrogen Bonds*, *J. Solid State Chem.*, **239**: 159-164 (2016).

- [12] Han Y., Jiang Y., Chen Ch. F., **Solid State Self-Assembly of Triptycene-Based Catechol Derivatives by Multiple OH...O Hydrogen Bonds**, *Chin. Chem. Let.*, **24**(6): 475-178 (2013).
- [13] Laurella S.L., Erben M.F., **Comment on "Structural and Vibrational Studies on 1-(5-Methyl-[1,3,4] thiadiazol-2-yl)-pyrrolidin-2-ol"** [*Spectrochimica Acta Part A*, **152**: 252–261 (2016)]. **The Importance of Intramolecular OH ... N Hydrogen Bonding in the Conformational Properties of Thiadiazol-pyrrolidin-2-ol Bearing Species**, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **164**: 40-42 (2016).
- [14] Owczarek M., Majerz I., Jakubas R., **Weak Hydrogen and Dihydrogen Bonds Instead of Strong N–H...O Bonds of a Tricyclic [1,2,4,5]-tetrazine Derivative. Single-Crystal X-Ray Diffraction, Theoretical Calculations and Hirshfeld Surface Analysis**, *Cryst. Eng. Comm.*, **16**: 7638-7648 (2014).
- [15] Abraham M.H., Acree Jr W.E., Earp C.E., Vladimirova A., Whaley W.L., **Studies on the Hydrogen Bond Acidity, and other Descriptors and Properties for Hydroxyflavones and Hydroxyisoflavones**, *J. Mol. Liq.*, **208**: 363-372 (2015).
- [16] Sureshan K.M., Gonnade R.G., **Weak Becomes Strong: Remarkable Strength of C–H... π Hydrogen Bond in the Presence of O–H...O Hydrogen Bonds in the Crystal Stabilization**, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 1676-1679 (2013).
- [17] Siddiqui N., Singh V., Deshmukh M., Gurunath R., **Structures, Stability and Hydrogen Bonding in inositol Conformers**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 18514-18523 (2015).
- [18] Nishio M., Umezawa Y., Fantini J., Weiss Ma., Chakrabarti P., **CH– π Hydrogen Bonds in Biological Macromolecules**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**: 12648-12683 (2014).
- [19] Seungjun Y., Jin-Hyoung K., Yang-Jin Ch., Jiwon L., Tae-Sup Ch., Dae W Ch., Chyongjin P., Won-Sik H., Ho-Jin S., Sang O Kang., **Stable Blue Phosphorescence Iridium(III) Cyclometalated Complexes Prompted by Intramolecular Hydrogen Bond in Ancillary Ligand**, *Inorg. Chem.*, **55**(7): 3324-3331 (2016).
- [20] Pakiari A.H., Farrokhnia M., **Theoretical Study of Heteroatom Resonance-Assisted Hydrogen Bond: Effect of Substituent on π -delocalization**, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**(4): 197-210 (2010).
- [۲۱] طالقانی سمیه؛ میرزایی مسعود؛ اشتیاق حسینی حسین؛ سنتز و شناسایی ترکیب هیبریدی معدنی - آلی نوین بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات نوع کگینی $H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۶: ۱۱۷ تا ۱۲۷ (۱۳۹۶).
- [22] Kukolich S.G., E., Mitchell G., Carey S. J., Sun M., Sargus B. A., **Microwave Structure for the Propiolic Acid–Formic Acid Complex**, *J. Phys. Chem. A.*, **117**(39): 9525-9530 (2013).

- [23] Kontogianni V. G., Charisiadis P., Primikyri A., Pappas Ch. G., Exarchou V., Tzakosa A. G., Gerothanassis I. P., [Hydrogen Bonding Probes of Phenol –OH Groups](#), *Org. Biomol. Chem.*, **11**: 1013-1025 (2013).
- [24] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador, P., Dannenberg J. J., Dapprich S.; Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., [Gaussian 09, Revision A.1](#), Gaussian, Inc. Wallingford, CT (2009).
- [25] Dennington R., Keith T., Millam J., Eppinnett K., Hovell W. L., Gilliland R., [Gauss View, Version 5.0](#), Semichem, Inc: Shawnee Mission, KS (2003).
- [26] Chem Draw 6.0; [Graphic Representations \(Chemical Formulae\) of Macromolecules](#), *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2469- (1994).
- [27] Bader R.F.W., [AIM 2000 Program](#); McMaster University, Hamilton, Canada (2000).
- [28] Izadyar M., Gholizadeh M., Khavani M., Housaindokht M. R., [Quantum Chemistry Aspects of the Solvent Effects on 3,4-Dimethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxide Pyrolysis Reaction](#), *J. Phys. Chem. A.*, **117**(12): 2427-2433 (2013).