پژوهش های شیمی
C
R

محاسباتی خواص ساختاری، الکترونی و نوری فوتوسوئیچ‌های مولکولی دی‌آزوسین

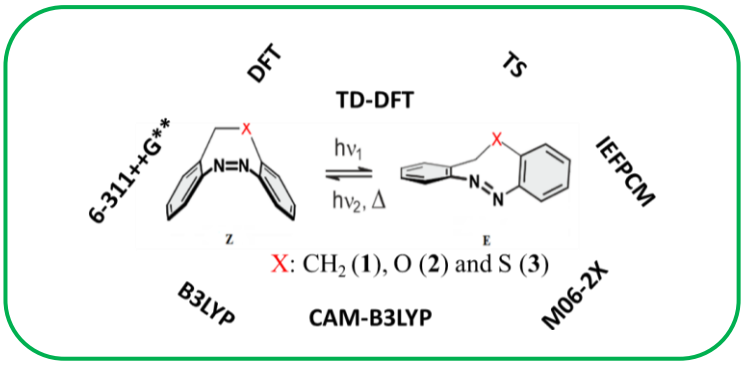
شهلا هلیچه و مرتضی زارع*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۲۴ مرداد ۱۴۰۵ **تاریخ پذیرش: ۱۵ آبان ۱۴۰۵**

چکیده: در این مقاله، از سه تابعیت DFT (B3LYP، CAM-B3LYP و M06-2X) برای به دست آوردن هندسه تعادلی، حالت-های گذار و خواص نوری سه فوتوسوئیچ دی‌آزوسین استفاده شده است .تأثیر حلال THF بر هندسه و پایداری ایزومرهای مولکولی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که ایزومرهای خمیده **Z** نسبت به ایزومر کشیده **E** پایدارتر هستند. انرژی‌های اصلاح شده با حلال تفاوت چندانی با مقادیر اصلاح نشده ندارند. حالت‌های گذار ایزومریزاسیون گرمایی **E** به **Z** بهینه شده‌اند. ترتیب سدهای انرژی محاسبه شده با نیمه عمر گرمایی بسیار مطابقت دارد. تابعیت CAM-B3LYP تصحیح شده برد بلند برای شبیه‌سازی طیف UV-Vis تجربی در مقایسه با سایر تابعیت‌ها مناسب‌تر است و تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. به نظر می‌رسد اختلاف بین حداکثر طول موج جذب دو ایزومر برای فرایندهای فوتوسوئیچ مناسب است.

کلید واژه: تئوری تابعیت چگالی، تئوری تابعیت چگالی وابسته به زمان، حالت گذار، دی‌آزوسین‌ها، فوتوسوئیچ مولکولی



۱- مقدمه

ماشین‌های مولکولی به‌طور گسترده در فرایندهای بیولوژیکی برای انجام وظایف مهم مانند انتقال سوبسترا یا حرکت مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ماشین‌های مولکولی را می‌توان به دو دسته‌ی سوییچ مولکولی و موتور مولکولی تقسیم کرد. سوییچ‌های مولکولی دارای پایداری بالا، برگشت پذیری بالا و تعداد زیادی چرخه‌ی سوییچینگ هستند، که به طور گسترده در سیستم‌های بیولوژیکی و مولکول‌های عملکردی کاربرد دارند. کنترل جهت‌مند سوییچ‌های مولکولی ضروری می‌باشد. استفاده از انرژی نور به عنوان منبع قدرت، کارآمدترین روش برای کنترل سوییچ‌های مولکولی است و این نوع سوییچ‌ها، فوتوسوییچ مولکولی نامیده می‌شوند [۱]. در سال‌های اخیر فوتوسوییچ‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و به‌طور گسترده در رشته‌های مختلف از زیست‌شناسی تا علم مواد به‌کار گرفته شده‌اند.

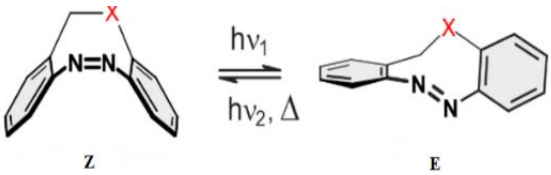
فوتوسوییچ‌های مولکولی، مولکول‌هایی هستند که می-توانند بین دو فرم ایزومری با رنگ‌ها، ساختارها و یا خواص عملکردی متفاوت، به طور برگشت‌پذیری با استفاده از تابش، سوییچ کنند [۲]. بنابراین، خواص این مولکول‌های عملکردی و بطور ویژه خواص کل سیستم، می‌تواند تغییر یابد. سوییچ بین

حالت‌های مولکولی بر پایه‌ی پایداری دوگانه است، به این معنی که یک مولکول در دو فرم متمایز وجود دارد و هر حالت می‌تواند با استفاده از یک محرک بیرونی به حالت دیگری به‌صورت برگشت‌پذیر تبدیل شود. یک ویژگی مهم این است که سوییچینگ بین دو حالت باید کنترل شده باشد و نباید به صورت خودبه‌خودی ادامه یابد. در طراحی این سیستم‌ها باید تشخیص داده شود که هر ماده مولکولی که دارای دو حالت پایدار قابل شناسایی است، می‌تواند به عنوان یک عنصر سوییچینگ برای کنترل عملکردها استفاده شود. در این ترکیبات، اغلب ایزومریزاسیون ناشی از نور، منجر به چرخش حول پیوند دوگانه و یا واکنش‌های باز و بسته شدن حلقه می‌شود. در این ترکیبات، فرآیند سوییچینگ برگشت‌پذیر بر اساس تبدیل فتوشیمیایی می‌باشد که معمولا با دو طول موج نور متفاوت صورت می‌گیرد [۳].

تغییر بر اثر فوتوایزومریزاسیون می‌تواند خواص مولکولی مختلف مانند هندسه، استحکام، ثابت دی الکتریک یا ضریب شکست را تحت تاثیر قرار دهد [۴]. از آنجا که ایزومرها ممکن است به طور قابل توجهی در خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت باشند، ایزومریزاسیون امکان تبدیل ترکیبات کمتر مطلوب را به ایزومرهایی با خواص مطلوب ارایه می‌دهد [۵]. بنابراین، خواص این مولکول‌های کاربردی، و به‌ویژه خواص کل سیستم که در آن حضور دارند، می‌توانند به‌صورت خودبه‌خود تغییر کنند.

سوییچ‌های مولکولی، مانند ترکیبات فوتوکرومیک و ترموکرومیک، به دلیل کاربرد بالقوه خود در دستگاه‌های حسگر، به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از آنجایی که نور یک محرک غیر مخرب می‌باشد، نور و به تبع آن فوتوسوییچ‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و در دهه‌ی گذشته مورد استفاده بسیار قرار گرفته‌اند. در حال حاضر فوتوسوییچ‌ها ابزاری ارزشمند برای انواع زیادی از برنامه‌های کاربردی در تمامی زمینه‌های شیمی ارایه می‌دهند [۵]. این ترکیبات برای متخصصان امکان تولید داروها، کاتالیزورها و ماشین‌های مولکولی مصنوعی را فراهم آوردند [۶]. همچنین می توانند جزیی از مواد رنگی برای دیسک‌های فشرده و دی وی دی‌های با قابلیت رایت مجدد، سیستم‌های ذخیره اطلاعات سه بعدی و سیستم بینایی در چشم انسان باشند [۴]. علاوه بر آن فوتوسوییچ‌ها برای کاربردهای مختلفی از جمله حافظه نوری، وسایل منطقی، فوتوفارماکولوژی و یا به عنوان ماشین‌ها و موتورهای مولکولی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. کاربردهای بالقوه سوییچ‌های مولکولی شامل تصویربرداری، دیودهای نشرکننده نور آلی، مولکول‌های الکترونی و گیرنده‌ها می‌باشند. با وجود کاربرد بسیاری که فوتوسوییچ‌ها دارند، در طی دهه‌های گذشته، مجموعه‌ای از این ترکیبات که در دسترس می‌باشند به طور قابل توجهی گسترش نیافته‌اند. پرکاربردترین فوتوسوییچ‌ها عبارتند از: استیلبن‌ها و آزوبنزن‌ها، دی‌آریل‌اتن‌ها و اسپیروپیران‌ها هستند که هر کدام دارای مزایا و محدودیت‌های ذاتی می‌باشند [۵]. آزوبنزن و مشتقات آن یکی از مهمترین دسته‌های سیستم‌های فتوکرومیک هستند. آنها تحت تاثیر تغییر ساختاری برگشت‌پذیر ناشی از نور بین ایزومر ترانس **(E)** و ایزومر سیس **(Z)** قرار می‌گیرند [۷]. این ترکیبات به دلیل سهولت در سنتز، ضرایب خاموشی بزرگ، بازده کوانتومی مناسب، تغییرات ساختاری وسیع بین فرم‌های **E** و **Z** آنها، برگشت پذیری تغییرات آنها و همچنین پایداری نوری بالا که تعداد زیادی چرخه سوییچ را تضمین می‌کند، از محبوبیت گسترده‌ای برخوردار هستند [۸].

دسته‌ای از آزوبنزن‌ها که به دی‌آزوسین‌ها معروف هستند، آزوبنزن‌های پل‌دار هستند که در موقعیت اورتو دارای اتیلن می‌باشند که توسط هیرگس و همکارانش معرفی شده‌اند (شکل۱) [۹]. پل زدن گروه های فنیل مانع چرخش آنها شده و چارچوب صلب مولکولی می‌تواند انتقال قدرت از حرکت فوتومکانیکی به محیط را بهبود بخشد. این امر در کاربردهای بیوشیمیایی زمانی که تفکیک موثر از سایت فعال یک پروتئین باید حاصل شود و یا سوییچنگ مولکولی باید به یک اثر ماکروسکوپی در مواد کاربردی تبدیل شود حایز اهمیت می‌باشد [۱۰]. در این کار، با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی، خواص ساختاری، الکترونی و نوری این سه فوتوسوییچ مولکولی دی‌آزوسین مورد بررسی قرار می‌گیرد.



X: CH_2 (**1**), O (**2**) and S (**3**)

شکل۱. ایزومریزاسیون فوتوسوییچ‌های دی‌آزوسین [۱۰].

۲-روش های تئوری

در این پروژه، ساختارهای اولیه توسط نرم‌افزارهای Hyperchem و GaussView ترسم شده است. محاسبات تئوری توسط برنامه‌ی Gaussian09 انجام شده است. از تابعیت‌های B3LYP، CAM-B3LYP و M06-2X به همراه مجموعه پایه‌ی 6-311++G** جهت بهینه سازی‌ها استفاده شده است. در مورد آسیل‌هیدرازون‌ها از تصحیح پراکندگی D3 نیز استفاده شده است. جهت اطمینان از این‌که ساختارهای بهینه شده کمینه واقعی باشند، فرکانس‌های ارتعاشی تمام ساختارهای بهینه شده در همان سطح محاسبه گردیده است. نداشتن فرکانس‌های ارتعاشی موهومی تاییدی بر ساختار پایدار می‌باشد. به منظور بررسی تاثیر حلال بر خواص مورد بررسی، از مدل پیوسته قطبش‌پذیر با فرمالیسم معادله انتگرال (IEFPCM) تعبیه شده در برنامه Gaussian استفاده شده است. حلال مورد استفاده برای دی‌آزوسین‌ها تتراهیدروفوران (THF) می‌باشد. حالت گذار هر یک از ترکیبات با به کارگیری رویکرد QST2 بهینه‌سازی شده است. فرکانس ارتعاشی ساختارهای بهینه شده‌ی حالت گذار نیز محاسبه شده است. حضور تنها یک فرکانس ارتعاشی منفی (موهومی) تاییدی بر ساختار حالت گذار می‌باشد. انرژی‌های برانگیختگی عمودی در چارچوب تئوری تابعیت چگالی وابسته به زمان TDDFT محاسبه شده است. تعداد ۲۰ حالت برانگیخته اول مورد محاسبه قرار گرفته است.

۳-نتایج و بحث روی نتایج

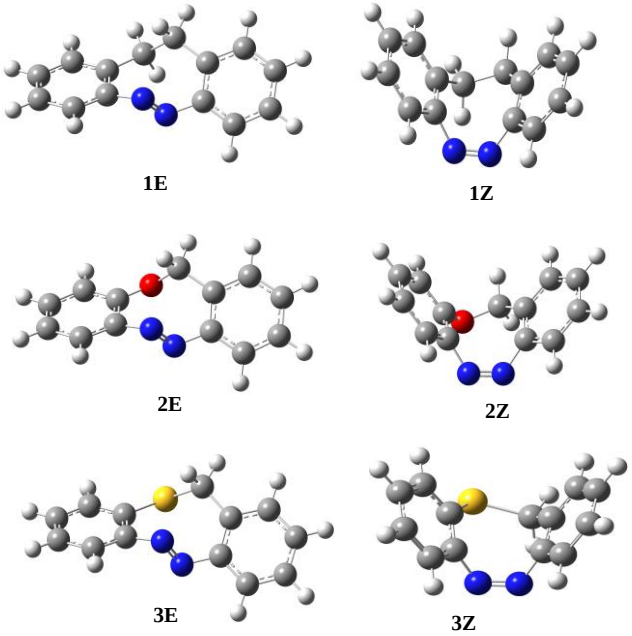
ابتدا ساختارهای هندسی ایزومرهای **E** و **Z** مولکول‌های دی‌آزوسین مورد مطالعه با استفاده از سه تابعیت B3LYP، CAM-B3LYP، M06-2X و مجموعه پایه‌ی 6-311++G** بهینه سازی شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ساختارهای هندسی حاصل از سه سطح محاسباتی بسیار شبیه به یکدیگر می‌باشند. به‌همین دلیل فقط ساختارهای حاصل از روش B3LYP در شکل ۲ ارایه شده است. برخی از پارامترهای هندسی به‌دست آمده برای دی‌آزوسین‌های مورد مطالعه در جدول ۱ گزارش شده است.

در این ساختارها پیوند دوگانه N=N به صورت یک محور عمل کرده و چرخش حول آن منجر به سوییچ بین دو فرم **E** و **Z** می‌شود. در ایزومر **Z** دو حلقه‌ی بنزن در یک سمت و در بالای صفحه‌ی پیوند دوگانه‌ی N=N قرار دارند، در حالی که در ایزومر **E** یک حلقه‌ی بنزن در بالا و حلقه‌ی دیگر در پایین صفحه‌ی پیوند دوگانه‌ی N=N قرار دارد.

تفاوت قابل توجهی در ساختار ایزومرهای **E** و **Z** مشاهده می‌شود. ساختار هندسی ایزومرهای **1E**، **2E** و **3E** به صورت کشیده شده است. به طور مثال در سطح B3LYP مقدار زاویه دووجهی $D_{C1-N2-N3-C4}$ برای **1E**، **2E** و **3E** به ترتیب 146.9°، 142.9° و 151.4° می‌باشد. در حالی که ساختار ایزومرهای **1Z**، **2Z** و **3Z** خمیده است. مقدار زاویه‌ی دووجهی $D_{C1-N2-N3-C4}$ در ایزومرهای **1Z**، **2Z** و **3Z** به ترتیب 6.5°، 7.4° و -3.6° می‌باشد. چنین تغییرات ساختاری عمده بین فرم **E** و **Z** از اهمیت خاصی برخوردار است. ایزومرهای **E** و **Z** دی‌آزوسین مورد مطالعه در حضور حلال THF نیز بهینه شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاثیر حلال بر هندسه‌های مولکولی بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. به‌همین دلیل ساختارهای بهینه شده در حضور حلال نشان داده نشده‌اند.

جدول ۱. برخی پارامترهای هندسی برای دی‌آزوسین‌های مورد مطالعه در سه سطح محاسباتی بدون حضور حلال (و در حضور حلال). زوایای پیوندی و دو-وجهی برحسب درجه می باشند

	Compound	B3LYP		CAM-B3LYP		M06-2X	
		E	Z	E	Z	E	Z
$A_{C1-N2-N3}$	1	112.2 (112.2)	122.0 (122.6)	111.8 (111.9)	121.2 (121.7)	111.5 (111.5)	120.2 (120.5)
$D_{C1-N2-N3-C4}$		146.9 (146.8)	6.5 (6.5)	147.6 (147.6)	5.7 (5.8)	147.8 (147.7)	5.5 (5.5)
$A_{C1-N2-N3}$	2	111.1 (111.2)	122.1 (122.1)	111.0 (111.1)	111.0 (121.4)	110.6 (110.7)	120.4 (120.4)
$D_{C1-N2-N3-C4}$		142.9 (142.8)	7.4 (7.7)	143.6 (143.5)	6.9 (7.2)	143.7 (143.7)	7.4 (7.7)
$A_{C1-N2-N3}$	3	113.0 (112.8)	121.3 (121.2)	112.7 (112.6)	120.6 (120.09)	112.1 (111.6)	119.6 (119.1)
$D_{C1-N2-N3-C4}$		151.4 (151.5)	-3.6 (-3.7)	152.0 (152.0)	-3.7 (-3.6)	151.9 (151.9)	-3.7 (-3.6)



شکل ۲. ساختارهای بهینه شده برای سه دی‌آزوسین مورد مطالعه در سطح محاسباتی B3LYP /6-311++G**.

به‌منظور ارزیابی پایداری نسبی ساختارهای بهینه شده، مقادیر انرژی الکترونی در هر سه سطح B3LYP، CAM-B3LYP، M06-2X و مجموعه پایه‌ی 6-311++G** محاسبه شده و در جدول ۲ فهرست شده است. انرژی نسبی از محاسبه اختلاف انرژی دو ایزومر بدست می‌آید ($E_{rel}=E_E - E_Z$). نتایج حاصل از هر سه سطح محاسباتی نشان می‌دهد ایزومر **Z** در هر سه ترکیب **1**، **2** و **3** پایدارتر می‌باشد. ایزومر **1Z** در B3LYP، CAM-B3LYP و M06-2X به ترتیب 7.03، 6.91 و7.48 کیلوکالری بر مول پایدارتر از **1E** است. برای ترکیب **2**، ایزومر **2Z** حدود 10 کیلوکالری بر مول پایدارتر از **2E** است.

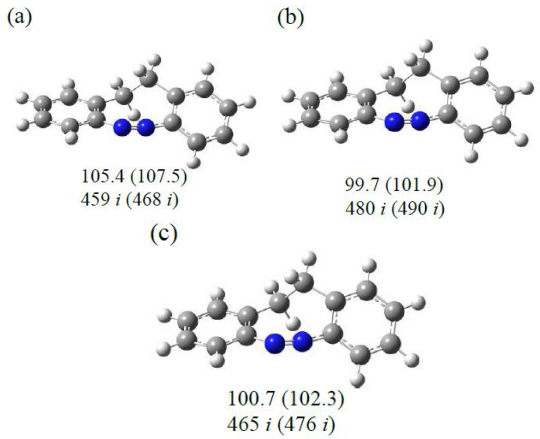
در مورد ترکیب **3**، اختلاف انرژی بین ایزومرهای **E** و **Z** کمتر است و با استفاده از B3LYP، CAM-B3LYP و M06-2X به ترتیب 4.66، 4.70 و 5.90 کیلوکالری بر مول به‌دست آمده است.

همچنین به‌منظور بررسی اثرات حلال، محاسبات در حضور حلال THF با استفاده از مدل IEFPCM انجام شده است. مقادیر انرژی و انرژی نسبی در حضور حلال در جدول ۲ درون پرانتز نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد در حضور حلال نیز ایزومر **Z** برای هر سه ترکیب **1**، **2** و **3** در هر سه سطح محاسباتی پایدارتر می‌باشد. مقادیر انرژی نسبی در حضور حلال قدری بیشتر از در غیاب حلال است. لازم به ذکر است که انرژی‌های نسبی حاصل از روش‌های محاسباتی CAM-B3LYP و B3LYP بسیار به‌هم نزدیک است، در حالی که مقادیر حاصل از روش M06-2X اندکی بیشتر است. بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که ایزومر **E** به‌صورت گرمایی به ایزومر پایدارتر **Z** تبدیل می‌شود [۱۰]. حالت گذار (TS) ایزومریزاسیون **E** به **Z** ترکیبات دی‌آزوسین مورد مطالعه به کمک رویکرد QST2 با سه روش محاسباتی B3LYP، CAM-B3LYP، M06-2X و مجموعه پایه‌ی 6-311++G** در حضور و غیاب حلال (THF) بهینه‌سازی شده است. از آنجا که ساختارهای بهینه شده در حضور و در غیاب حلال بسیار مشابه بوده، تنها ساختارهای TS در غیاب حلال در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. مقادیر فرکانس موهومی مربوط به هر ساختار حالت گذار و مقدار زاویه‌ی دووجهی $D_{C1–N2–N3–C4}$ در زیر هر ساختار نشان داده شده است. بررسی ساختارهای TS نشان می‌دهد که حد واسط ایزومرهای **E** و **Z** هستند.

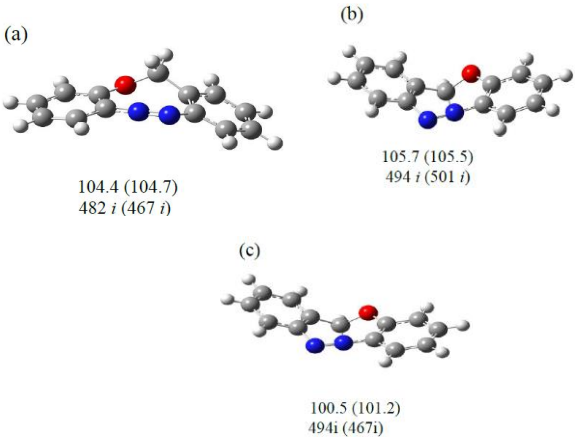
جدول ۲. انرژی‌های محاسبه شده ایزومرهای **E** و **Z** برحسب a.u. و انرژی نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol^{-1} بدون حضور حلال (و با حضور حلال THF)

	B3LYP		CAM-B3LYP		M06-2X	
	E	E_{rel}	*E*	E_{rel}	*E*	E_{rel}
1Z	-650.322418	0.00	-649.959289	0.00	-650.052572	0.00
	(-650.329415)	(0.00)	(-649.966569)	(0.00)	(-650.06028)	(0.00)
1E	-650.311210	7.03	-649.948280	6.91	-650.040652	7.48
	(-650.316944)	(7.83)	(-649.954227)	(7.74)	(-650.047104)	(8.27)
2Z	-686.226325	0.00	-685.868203	0.00	-685.952252	0.00
	(-686.234652)	(0.00)	(-686.234652)	(0.00)	(-685.961279)	(0.00)
2E	-686.209997	10.25	-685.852015	10.16	-685.934993	10.83
	(-6860216943)	(11.11)	(-685.859198)	(11.10)	(-685.942652)	(11.69)
3Z	-1009.209173	0.00	-1008.865092	0.00	-1008.931091	0.00
	(-1009.216619)	(0.00)	(-1008.872917)	(0.00)	(-1008.939315)	(0.00)
3E	-1009.10174	4.66	-1008.857606	4.70	-1008.921693	5.90
	(-1009.208521)	(5.08)	(-1008.864647)	(5.19)	(-1008.929254)	(6.31)

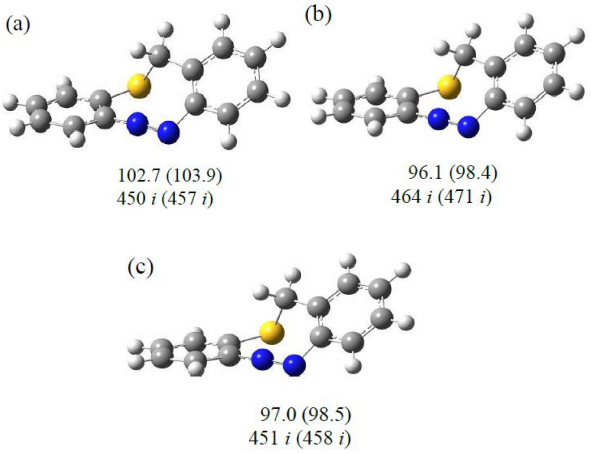
زاویه دووجهی $D_{C1–N2–N3–C4}$ بین مقادیر مربوط به ایزومرهای **E** و **Z** می‌باشد (جدول ۱). بررسی شیوه‌های ارتعاشی مربوط به فرکانس‌های موهومی نشان می‌دهد که این شیوه‌های ارتعاشی مربوط به ناحیه‌ای از مولکول‌ها است که جابه‌جایی در آن منجر به تبدیل **E** به **Z** به یکدیگر می‌شود (جابه‌جایی حول پیوند دوگانه N=N).



شکل ۳. ساختارهای حالت گذار مربوط به ترکیب **1** در سطح B3LYP (a، CAM-B3LYP (b و M06-2X (c مقادیر زاویه دووجهی $D_{C1–N2–N3–C4}$ بر حسب درجه و مقادیر فرکانس موهومی بر حسب cm^{-1} در زیر هر ساختار آمده است. مقادیر مربوط به حضور THF درون پرانتز آمده است.



شکل ۴. ساختارهای حالت گذار مربوط به ترکیب **2** در سطح B3LYP (a، CAM-B3LYP (b و M06-2X (c مقادیر زاویه دووجهی $D_{C1–N2–N3–C4}$ بر حسب درجه و مقادیر فرکانس موهومی بر حسب cm^{-1} در زیر هر ساختار آمده است. مقادیر مربوط به حضور THF درون پرانتز آمده است.



شکل ۵. ساختارهای حالت گذار مربوط به ترکیب **3** در سطح B3LYP (a، CAM-B3LYP (b و M06-2X (c مقادیر زاویه دووجهی $D_{C1–N2–N3–C4}$ بر حسب درجه و مقادیر فرکانس موهومی بر حسب cm^{-1} در زیر هر ساختار آمده است. مقادیر مربوط به حضور THF درون پرانتز آمده است.

در جدول ۳ مقادیر انرژی الکترونی مربوط به ساختارهای حالت گذار دی‌آزوسین‌های مورد مطالعه در غیاب و در حضور حلال (THF) گزارش شده است. به منظور محاسبه سد انرژی ایزومریزاسیون گرمایی **E** به **Z**، انرژی نسبی هر کدام از حالت‌های گذار نسبت به ایزومر **E** نیز محاسبه شده و در جدول ۳ لیست شده است. مقادیر انرژی نسبی حاصل از روش‌های CAM-B3LYP و M06-2X به‌یکدیگر بسیار نزدیک و از مقادیر انرژی نسبی مربوط به روش B3LYP بیشتر هستند. مقادیر جدول ۳ هم‌چنین نشان می‌دهد که سد انرژی در حضور حلال اندکی افزایش می‌یابد. مقایسه مقادیر سد انرژی مولکول‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که بر اساس نتایج هر سه سطح محاسباتی ترتیب مقادیر انرژی به صورت **2** < **1** < **3** می‌باشد. هامریچ و همکارانش [۱۰] به صورت تجربی مقادیر نیمه‌عمر ایزومریزاسیون **E** به **Z** این ترکیبات را تعیین کرده‌اند:

3(3.5 d) > **1** (4.5 h) > **2** (89 s) . همان‌گونه که مشخص است روند تغییرات سد انرژی با زمان نیمه‌عمر مطابقت دارد. هر چه سد انرژی بیشتر باشد، زمان نیمه‌عمر بیشتر است. در مورد ترکیب **2** انرژی فعال‌سازی تجربی برابر 17.01 $kcal.mol^{-1}$ گزارش شده است [۱۰]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نتیجه حاصل از B3LYP (17.36 $kcal.mol^{-1}$) نزدیک‌ترین مقدار به مقدار تجربی است.

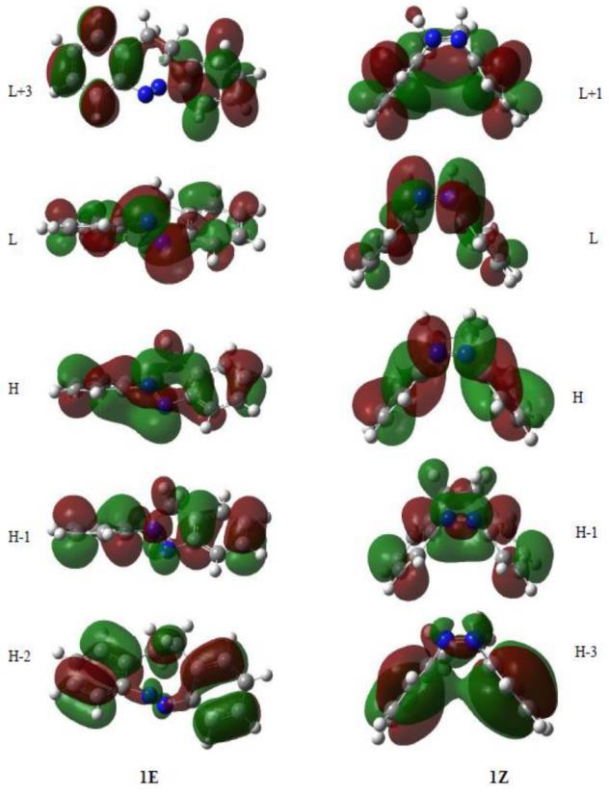
جدول ۳. انرژی محاسبه شده برای حالت گذار **1**، **2** و **3** دی‌آزوسین بر حسب a.u. و هم‌چنین سد انرژی گرمایی ایزومریزاسیون **E** به **Z** در غیاب (و حضور حلال THF بر حسب $kcal.mol^{-1}$)

	B3LYP		CAM-B3LYP		M06-2X	
	E	E_{rel}	E	E_{rel}	E	E_{rel}
1TS	-650.278766	20.36	-649.911238	23.24	-650.003383	23.39
	(-650.283895)	(20.74)	(-649.916560)	(23.64)	(-650.009064)	(23.87)
2TS	-686.183423	16.68	-685.821438	19.19	-685.902961	20.10
	(-686.189279)	17.36	(-685.828223)	19.44	(-685.910043)	20.46
3TS	-1009.168030	21.13	-1008.819310	24.03	-1008.883520	23.95
	(-1009.174058)	21.63	(-1008.825530)	24.55	(-1008.890047)	24.60

نتایج حاصل از محاسبات TD-DFT در سه سطح B3LYP، CAM-B3LYP وM06-2X برای ترکیب‌های مورد بررسی در جدول ۴ گزارش شده است. در مورد هر ایزومر سه نوار جذبی حاصل شده که مقادیر طول موج ماکزیمم(λ_{max}) هر کدام از نوارهای جذبی و قدرت نوسانگر (f) مربوطه در جدول ۴ لیست شده است. هامریچ و همکارانش [۱۰] از بررسی طیف UV-Vis تجربی این ترکیبات، λ_{max} مربوط به نوار جذبی $n-\pi^*$ را به‌دست آوردند که مقادیر آن‌ها نیز در جدول ۴ آمده است. مقایسه این مقادیر با مقادیر حاصل از سه سطح محاسباتی نشان می‌دهد که λ_{max} برانگیختگی $n-\pi^*$ حاصل از روش CAM-B3LYP به λ_{max} تجربی مربوطه بسیار نزدیک است. اما λ_{max} محاسبه شده از دو روش B3LYP و M06-2X در تمام ترکیب‌ها بیشتر از λ_{max} تجربی است.

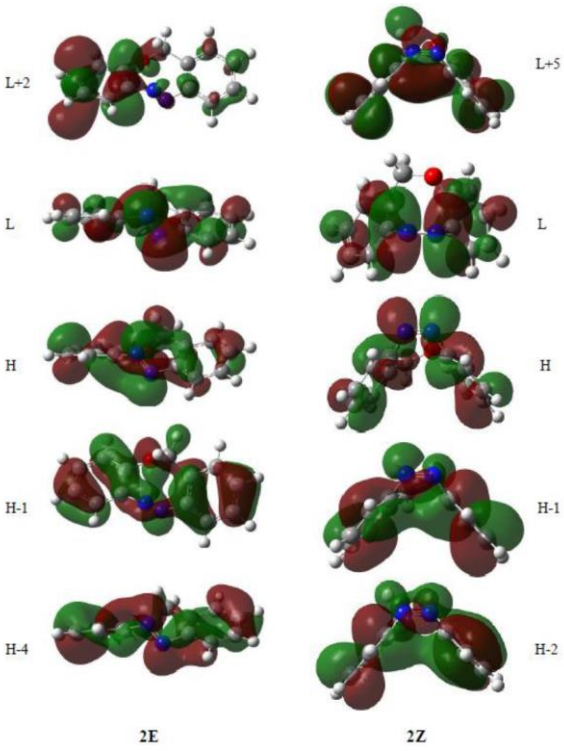
با توجه به تطابق داده‌های حاصل از CAM-B3LYP با مقادیرتجربی، با استفاده از این سطح محاسباتی اوربیتال‌های مولکولی بیرونی هر کدام از ایزومرها مورد بررسی قرار گرفته (شکل۶ تا ۸) و نوع انتقالات اوربیتالی برای هر کدام از برانگیختگی‌ها با استفاده از اوربیتال‌های مولکولی که بیشترین سهم را در برانگیختگی دارند مشخص کرده و در جدول ۴ آمده است. همان‌گونه که مشخص است بیشترین طول موج جذبی در هر ایزومر مربوط به جذب $n-\pi^*$ و دو طول موج جذبی دیگر مربوط به جذب $\pi-\pi^*$ است. در همه ایزومرها به جز ایزومر **Z** ترکیب **3** (**3Z**) انتقال از HOMO (H) به LUMO (L) بیشترین سهم در جذب $n-\pi^*$ را دارد. در ایزومر **3Z**، جذب $n-\pi^*$ مربوط به انتقال H-1 به L است.

با توجه به جدول ۴، مقادیر f حاصل از روش CAM-B3LYP نشان می‌دهد که شدت نوارهای جذبی مربوط به ایزومر **E** از ایزومر **Z** مربوطه بیشتر است که با نتایج



شکل ۶. اوربیتال‌های مولکولی بیرونی برای دی‌آزوسین **1**.

تجربی تطابق دارد [۱۰]. هم‌چنین λ_{max} مربوط به نوار جذبی $n-\pi^*$، برای ایزومرهای **E** از ایزومر **Z** بیشتر است. یکی از نقاط قوت فوتوسوییچ‌های مولکولی، اختلاف λ_{max} دو فرم مختلف فوتوسوییچ است که منجر به بازده تبدیل بیشتر می‌شود. در هر سه ترکیب اختلاف λ_{max} ایزومری‌های **E** و **Z** از یکدیگر نسبتا زیاد است. با جایگزینی CH_2 ترکیب **1** با اکسیژن در ترکیب **2** و با گوگرد در ترکیب **3** این اختلاف بیشتر هم شده است.



شکل ۷. اوربیتال‌های مولکولی بیرونی برای دی‌آزوسین **2**.

۴-نتیجه‌گیری

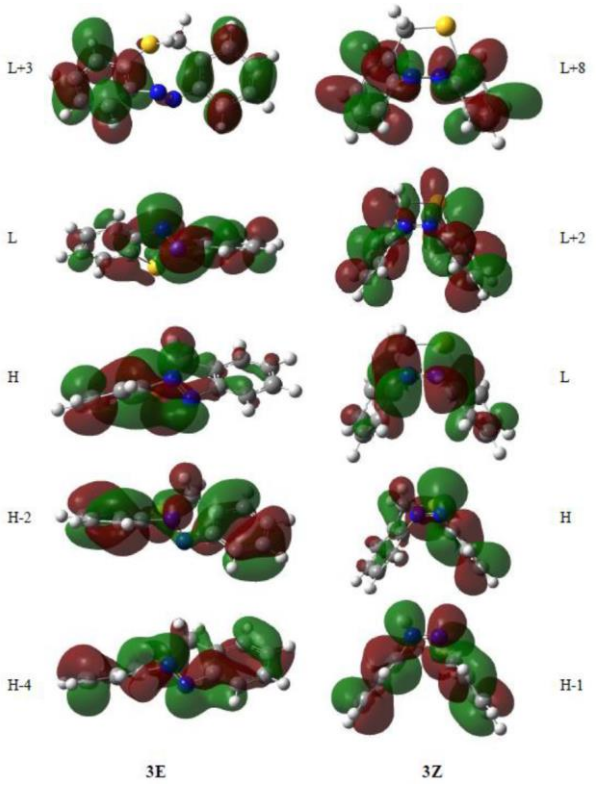
در این کار، با استفاده ازسه تابعیت B3LYP، CAM-B3LYP و M06-2X خصوصیات هندسی، فرکانس‌های ارتعاشی، ساختارهای حالت گذار و انرژی‌های برانگیختگی سه فوتوسوییچ مولکولی دی‌آروسین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ایزومرهای **E** هر سه ترکیب ساختاری کشیده شده دارند ولی ایزومرهای **Z** ساختاری خمیده دارند. این تفاوت ساختاری بارز بین دو ایزومر **Z** و **E** از اهمیت خاصی برخوردار است. نکته دیگر این که حضور THF تاثیر خاصی بر هندسه‌های مولکولی ندارد. براساس نتایج هرسه سطح ایزومر **Z** از ایزومر **E** پایدارتر است.

ساختارهای حالت گذار ایزومریزاسیون از **E** به **Z** تعیین گردید و با استفاده از محاسبات فرکانس مورد تایید قرار گرفت. سد انرژی تبدیل **E** به **Z** به صورت: O-دی‌آزوسین<CH2-دی‌آزوسین<S-دی‌آزوسین می‌باشد که با نتایج مقادیر نیمه‌عمر تجربی مطابقت دارد. مقدار انرژی فعالسازی تجربی O-دی‌آزوسین به مقدار محاسبه شده سد انرژی بسیار نزدیک است.

محاسبات TD-DFT نیز با استفاده از سه تابعیت انجام شد و مشخص گردید که CAM-B3LYP بیشترین توافق با طیف جذبی تجربی را ایجاد می کند. طول موج ماکزیمم برای نوار جذبی $n–\pi^*$ برای ایزومر **E** از ایزومر **Z** بیشتر است. همچنین، اختلاف طول موج ماکزیمم در دو فرم مختلف فوتوسوییچ‌های مورد بررسی به اندازه کافی زیاد است که یک نقطه قوت در فوتوسوییچهای مولکولی محسوب می‌شود. به عنوان نمونه این اختلاف برای ترکیب **3** بیشترین است که مقدار عددی آن ۱۲۷ نانومتر است.

جدول ۴. نتایج محاسبات TD-DFT در حضور حلال شامل طول موج ماکزیمم (λ_{max}) بر حسب nm، و قدرت نوسانگر(f) حاصل از سه سطح محاسباتی برای دی‌آزوسین‌های مورد مطالعه. نوع انتقالات حاصل از روش CAM-B3LYP و طول موج ماکزیمم تجربی ($\lambda_{exp.}$) نیز در جدول آمده است

Isomer	B3LYP		M06-2X		CAM-B3LYP				exp.
	λ_{calc}	f	λ_{calc}	f	λ_{calc}	f	Transition	State	$\lambda_{exp.}$
1E	528	0.049	548	0.014	490	0.026	H–L	$n–\pi^*$	490
	302	0.211	269	0.228	274	0.180	H-2–L	$\pi–\pi^*$	
	210	0.297	199	0.789	200	1.08	H-1–L+3	$\pi–\pi^*$	
1Z	433	0.010	452	0.004	415	0.007	H–L	$n–\pi^*$	404
	326	0.089	277	0.066	279	0.099	H-1–L	$\pi–\pi^*$	
	212	0.282	201	0.040	188	0.769	H-3–L+1	$\pi–\pi^*$	
2E	576	0.043	588	0.014	526	0.025	H–L	$n–\pi^*$	522
	308	0.221	272	0.173	259	0.179	H-4–L	$\pi–\pi^*$	
	219	0.205	202	0.698	202	0.715	H-1–L+5	$\pi–\pi^*$	
2Z	430	0.012	448	0.005	413	0.009	H–L	$n–\pi^*$	404
	325	0.123	275	0.117	278	0.148	H-1–L	$\pi–\pi^*$	
	211	0.226	190	0.525	190	0.583	H-2–L+2	$\pi–\pi^*$	
3E	566	0.025	560	0.011	503	0.019	H–L	$n–\pi^*$	523
	301	0.185	251	0.266	255	0.366	H-4–L	$\pi–\pi^*$	
	243	0.196	199	0.351	199	0.429	H-2–L+3	$\pi–\pi^*$	
3Z	424	0.007	441	0.004	406	0.006	H-1–L	$n–\pi^*$	396
	253	0.129	256	0.091	251	0.138	H–L+2	$\pi–\pi^*$	
	218	0.160	200	0.277	200	0.373	H–L+8	$\pi–\pi^*$	



شکل ۸. اوربیتال‌های مولکولی بیرونی برای دی‌آزوسین **3**.

سپاسگزاری

بدینوسیله از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (SCU.SC98.202) در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: ایران، خوزستان، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی. پیام نگار: m.zare@scu.ac.ir

مراجع

[1] D. Li, Y. Yang, C. Li, Y. Liu, *Spectrochim. Acta Part A* **200**, 1 (**2018**).
[2] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15594 (**2009**).
[3] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*, John Wiley & Sons. **2011**.
[4] Z. L. Pianowski, *Chem.–Eur. J.* **25**, 5128 (**2019**)
[5] D. J. van Dijken, P. Kovaříček, S. P. Ihrig, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14982 (**2015**).
[6] B. Shao, H. Qian, Q. Li, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 12345 (**2019**).
[7] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, M. Wolf, *Appl. Phys. A* **88**, 465 (**2007**).
[8] H. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1809 (**2012**)
[9] J. D. Harris, M. J. Moran, I. Aprahamian, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115**, 9414 (**2018**).
[10] M. Hammerich, C. Schütt, C. Stähler, P. Lentes, F. Röhrich, R. Höppner, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13111 (**2016**).