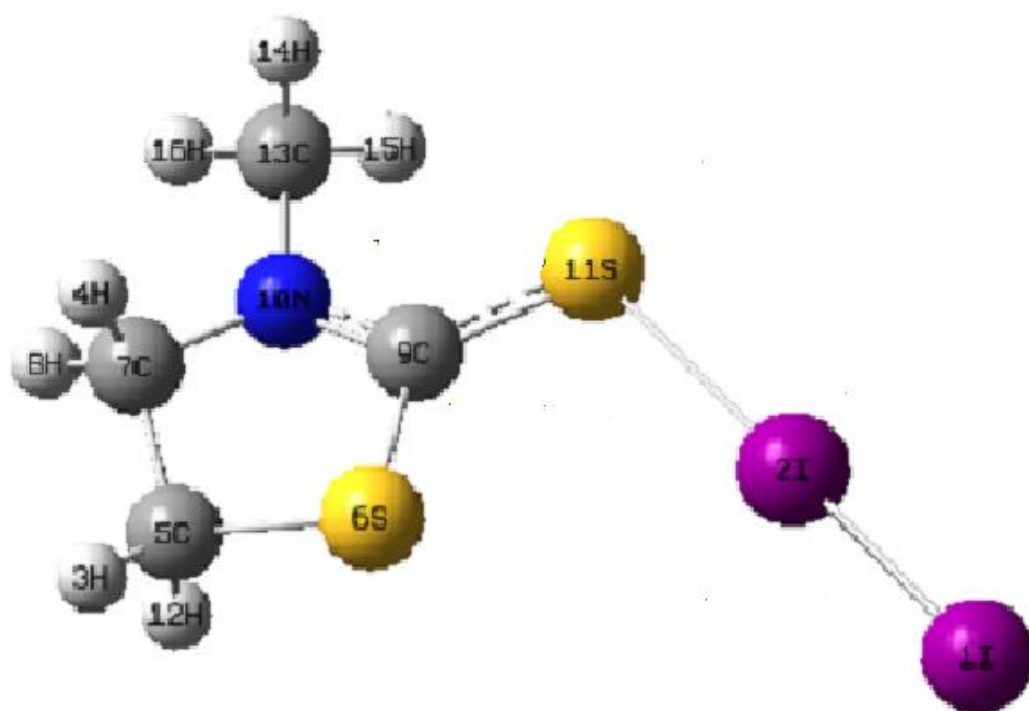


ΔΠΜΣ «Χημική, Περιβαλλοντική και Υπολογιστική Τεχνολογία-Προσομοίωση»

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

Κβαντομηχανική έρευνα των συμπλόκων μεταφοράς φορτίου της
χαλκογενόνης 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη με I₂, Br₂, Cl₂, IBr και ICl



Νικόλαος Κατέβας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια : Αγνή Μυλωνά Κοσμά

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ ΜΑΡΤΙΟΣ 2016

Προς γαρ το τελευταίον εκβάν, έκαστον των πριν υπαρζάντων κρίνεται.

Δημοσθένης, 384-322 π.Χ., Αθηναίος ρήτορας

Στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Μαρία Κατέβα

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αγνή Μυλωνά – Κοσμά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειας μου. Χάρη στις επιστημονικές της υποδείξεις και τη μεθοδικότητα της οδηγήθηκε η διατριβή στην επιτυχημένη ολοκλήρωση.

Ευχαριστώ επίσης από καρδιάς τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κύριο Σωτήριο Χατζηκακού και τον Επίκουρο Καθηγητή Φυσικοχημείας του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κύριο Δημήτριο Παπαγιάννη, για τις πολύτιμες συμβουλές τους και παρατηρήσεις τους όποτε τις χρειάστηκα.

Ευχαριστώ ακόμη τους συναδέλφους του εργαστηρίου που σε κάθε τεχνική και επιστημονική δυσκολία ήταν στο πλάι μου με κάθε τρόπο και τους ενδιέφερε η πρόοδος της επιστημονικής έρευνας.

Τέλος ευχαριστώ όλη την οικογένεια μου, τους δικούς μου ανθρώπους και φίλους που έστω μία ή περισσότερες στιγμές με βοήθησαν, είτε ηθικά είτε υλικά, σε αυτό το ανηφορικό ενδιαφέρον μονοπάτι.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛΙΔΑ
Περιεχόμενα	3
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγικά στοιχεία για την χημική και βιολογική σημασία των υπό μελέτη ενώσεων	7
1.1 Αλογόνα	7
1.1.α Ιστορία	7
1.1.β Ετυμολογία	9
1.1.γ Χαρακτηριστικά	9
1.1.γ.(i) Χημικά	9
1.1.δ Μόρια	11
1.1.δ.(i) Διατομικά μόρια αλογόνων	11
1.1.ε Ενώσεις	12
1.1.ε.(i) Αλογονίδια Υδρογόνου	12
1.1.ε.(ii) Αλογονίδια μετάλλων	13
1.1.ε.(iii) Ενώσεις διατομικών και πολυατομικών Διαλογονικών Ενώσεων	14
1.1.ε.(iv) Οργανοαλογονούχες ενώσεις	14
1.1.ε.(v) Πολυαλογονωμένες ενώσεις	16
1.1.στ Αντιδράσεις	16
1.1.στ.(i) Αντιδράσεις με το νερό	16
1.1.ζ Φυσικά και Ατομικά	18
1.1.η Ισότοπα	18
1.1.θ Παραγωγή	19
1.1.ι Εφαρμογές	20
1.1.ια Βιολογικός Ρόλος	21
1.1.ιβ Τοξικότητα	22
1.2 Ετεροατομικές Διαλογονικές Ενώσεις	23
1.2.α Τύποι	23
1.2.α.(i) Διατομικές	23

1.2.α.(ii) Τετρατομικές	24
1.2.α.(iii) Εξατομικές	25
1.2.α.(iv) Οκτατομικές	26
1.2.β Ιδιότητες	26
1.2.γ Παραγωγή	28
1.2.δ Εφαρμογές	28
1.2.ε Αναλυτικά για I-Br και I-Cl	29
1.3 Ετεροκυκλικές ενώσεις	30
1.3.α Ταξινόμηση σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή δομή	30
1.3.β Συγχωνευμένοι δακτύλιοι	31
1.3.γ Ιστορία της ετεροκυκλικής χημείας	32
1.3.δ Εμπορική εκμετάλλευση	32
1.3.ε Θειαζολιδίνες	32
1.3.στ Χαλκογενόνες	33
1.3.στ.(i) Θειοκετόνες	33
1.3.ζ Σύμπλοκα CT χαλκογενονών με ομοατομικά και ετεροατομικά διαλογόνα	34
1.3.ζ.(i) Σύμπλοκα CT ακτινικά και σχήματος L	38
1.4 Δεσμός Αλογόνου	39
1.4.α Ιστορία δεσμών αλογόνου	42
1.4.β Εφαρμογές	43
1.4.β.(i) Κρυσταλλική Μηχανική	43
1.4.β.(ii) Πορώδεις δομές	46
1.4.β.(iii) Δεσμός Αλογόνου σε βιολογικά μακρομόρια	47
1.5 Ενδροκρινολογία του Ιωδίου	50
1.5.α Επιπτώσεις περίσσειας ιωδίου στον οργανισμό	55
1.5.β Λειτουργία ανάλογων ενώσεων-φαρμάκων	60
1.5.γ Ενδεχόμενες εφαρμογές συμπλόκων της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης με ομοατομικά και ετεροατομικά διαλογόνα	61

Κεφάλαιο 2. Υπολογιστικές μέθοδοι	63
2.1 Εισαγωγικά	63
2.1.α Μοριακή μηχανική	64
2.1.β Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής	66
2.1.γ Μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας	67
2.1.δ Χημεία μοντέλων	68
2.2 Μέθοδοι Ab Initio	70
2.2.α Η εξίσωση Schrödinger	71
2.2.β Διαχωρισμός της πυρηνικής κίνησης : δυναμικές επιφάνειες	73
2.2.γ Θεωρία Hartree-Fock	75
2.2.δ Συστήματα κλειστής στιβάδας	76
2.2.ε Συστήματα ανοιχτής στιβάδας	78
2.2.στ Η θεωρία των διαταραχών και η μέθοδος Moller-Plesset (MPPT)	80
2.2.ζ Μέθοδος coupled-cluster	87
2.2.η Σύνθετες μέθοδοι για ενεργειακούς υπολογισμούς	97
2.2.θ BSSE	100
2.3 Μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας	100
2.3.α Η μέθοδος B3LYP	101
2.4 Συναρτήσεις βάσης	102
2.4.α Τροχιακά τύπου Slater (STO)	102
2.4.β Τροχιακά τύπου Gauss (GTO)	103
2.4.γ Σύνολα ελάχιστης βάσης (απλού-ζήτα)	105
2.4.δ Σύνολα βάσης διπλού-ζήτα	106
2.4.ε Εκτεταμένα σύνολα βάσης (extended)	107
2.4.στ Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO	107
2.4.ζ Διαχωρισμένου σθένους σύνολα βάσης (SV)	108
2.4.η Πολωμένα σύνολα βάσης	110

2.4.θ	Διάχυτες συναρτήσεις	111
2.4.ι	Κριτήρια εκλογής των τροχιακών συνόλων βάσης	112
2.5	Υπολογιστική Θεώρηση-Τυπική δομή υπολογιστικού προγράμματος	112
2.5.α	Προγράμματα κβαντικής χημείας Ab Initio	116
2.5.β	Πραγματοποιώντας ab initio υπολογισμούς	118
2.5.β.(i)	Αρχείο εισόδου (Input file)	118
2.5.β.(ii)	Αρχείο εξόδου (Output file)	122

Κεφάλαιο 3. Δομική, φασματοσκοπική και ενεργειακή μελέτη συμπλόκων C-T της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης με τα διαλογόνα I₂, Br₂, Cl₂, IBr και ICl

3.1	Μελέτη της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης C ₄ H ₇ NS ₂	124
3.2	Μελέτη των I ₂ , Br ₂ , Cl ₂ , IBr και ICl	127
3.3	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)I ₂] σε επίπεδη διάταξη	129
3.4	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)I ₂] σε κάθετη διάταξη	133
3.5	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)Br ₂] σε επίπεδη διάταξη	137
3.6	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)Br ₂] σε κάθετη διάταξη	141
3.7	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)Cl ₂] σε επίπεδη διάταξη	145
3.8	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)Cl ₂] σε κάθετη διάταξη	149
3.9	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)IBr] σε επίπεδη διάταξη	153
3.10	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)IBr] σε κάθετη διάταξη	157
3.11	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)ICl] σε επίπεδη διάταξη	161
3.12	Μελέτη του συμπλόκου C-T [(C ₄ H ₇ NS ₂)ICl] σε κάθετη διάταξη	165
3.13	Μελέτη ενθαλπιών συμπλοκοποίησης και σχετικών ενεργειών	169

Κεφάλαιο 4. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγικά στοιχεία για την χημική και βιολογική σημασία των υπό μελέτη ενώσεων

1.1 Αλογόνα

Τα αλογόνα είναι μία ομάδα του περιοδικού πίνακα που αποτελείται από πέντε συγγενικά στοιχεία : το φθόριο (F), το χλώριο (Cl), το βρώμιο (Br), το ιώδιο (I) και το άστατο (At). Το τεχνητό στοιχείο 117 (ουνουσέπτιο - Uus) μπορεί επίσης να είναι ένα αλογόνο. Στη σύγχρονη ονοματολογία κατά IUPAC αυτή η ομάδα στοιχείων είναι γνωστή ως ομάδα 17.

Η ομάδα των αλογόνων είναι η μόνη ομάδα του περιοδικού συστήματος που περιέχει χημικά στοιχεία και στις τρεις συνηθισμένες καταστάσεις της ύλης υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Όλα τα αλογόνα σχηματίζουν οξέα όταν συνδέονται με το υδρογόνο. Τα περισσότερα αλογόνα τυπικά παράγονται από ορυκτά ή άλατά τους. Τα «μεσαία» αλογόνα δηλαδή το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο, συχνά χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά. Τα αλογόνα είναι επίσης όλα τοξικά.

Τα άτομα των αλογόνων έχουν επτά ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα και αυτό έχει ως συνέπεια να καθίστανται εξαιρετικά δραστικά. Σχηματίζουν κατά κύριο λόγο ιοντικές χημικές ενώσεις αλλά και δευτερευόντως ομοιοπολικές.^[1]

1.1.α Ιστορία

Το φθοριούχο ορυκτό φθορίτης ήταν γνωστό από το 1529. Οι πρώτοι χημικοί αντιλήφθηκαν ότι οι φθοριούχες ενώσεις περιείχαν ένα άγνωστο στοιχείο, αλλά ήταν αδύνατο να το απομονώσουν. Το 1869, ο George Core, ένας Άγγλος χημικός, διαπέρασε υδροφθορικό οξύ με ηλεκτρικό ρεύμα και ανακάλυψε το φθόριο, όμως εκείνον τον καιρό δεν μπορούσε να αποδείξει τα αποτελέσματά του. Το 1886, ο Henri Moissan, ένας χημικός από το Παρίσι, ηλεκτρόλυσε διφθοριούχο κάλιο διαλυμένο σε άνυδρο υδροφθορικό οξύ και παρήγαγε φθόριο επιτυχώς.

Το υδροχλωρικό οξύ ήταν γνωστό στους αλχημιστές και στους πρώτους χημικούς. Ωστόσο, στοιχειακό χλώριο δεν είχε παραχθεί μέχρι το 1774, όταν ο Carl Winhelm Scheele θέρμανε υδροχλωρικό οξύ μαζί με διοξείδιο το μαγγανίου. Ο Scheele ονόμασε το στοιχείο «αποφλογισμένο σπύρτο του άλατος», όπως ήταν γνωστό το χλώριο για 33 χρόνια. Το 1807, ο Humphry Davy ερεύνησε το χλώριο και ανακάλυψε ότι πρόκειται για ένα πραγματικό στοιχείο. Το χλώριο χρησιμοποιήθηκε ως δηλητηριώδες αέριο κατά τη διάρκεια του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου.

Το βρώμιο ανακαλύφθηκε το 1820 από τον Antoine-Jerome Balard. Ο Balard ανακάλυψε το βρώμιο περνώντας αέριο χλωρίου μέσα από ένα δείγμα άλμης. Επίσημα πρότεινε για όνομα του νέου στοιχείου το «muride», αλλά η Γαλλική Ακαδημία άλλαξε το όνομα του στοιχείου σε βρώμιο.

Το ιώδιο ανακαλύφθηκε από τον Bernard Courtois, ο οποίος χρησιμοποιούσε τέφρα φυκιών ως μέρος μιας διαδικασίας παρασκευής νιτρικού καλίου. Ο Courtois στην ουσία έβραζε τη τέφρα με νερό για να δημιουργήσει χλωριούχο κάλιο. Ωστόσο, το 1811, ο Courtois πρόσθεσε θειικό οξύ στη διαδικασία του και του προέκυψε παραγωγή πορφυρών ατμών που συμπυκνώνονταν σε μαύρους κρυστάλλους ιωδίου. Υποπτευόμενος ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, ο Courtois έστειλε το δείγμα του σε άλλους χημικούς για έρευνα. Το ιώδιο αποδείχτηκε ότι είναι ένα νέο στοιχείο από τον Joseph Gay-Lussac.

Το 1931, ο Fred Allison ισχυρίστηκε ότι ανακάλυψε το στοιχείο 85 με μία μαγνητο-οπτική μηχανή και το ονόμασε «Alabamine», αλλά έκανε λάθος. Το 1937, ο Jajendralal De ισχυρίστηκε ότι είχε ανακαλύψει το στοιχείο 85 σε ορυκτά και το ονόμασε «dakine», αλλά και αυτός έκανε λάθος. Μια προσπάθεια για ανακάλυψη του στοιχείου 85 το 1939 από τους Horia Hulublei και Yvette Cauchois μέσω φασματοσκοπίας ήταν επίσης ανεπιτυχής, όπως ήταν την ίδια χρονιά και η προσπάθεια του Walter Minder που ανακάλυψε ένα στοιχείο που έμοιαζε με το ιώδιο και είχε προκύψει από βήτα διάσπαση του ραδίου. Το στοιχείο 85, το οποίο τώρα ονομάζεται άστατο, παρήχθηκε επιτυχώς το 1940 από τους Dale R. Corson, K.R. Mackenzie και Emilio G. Segre, οι οποίοι βομβάρδισαν βισμούθιο με άλφα σωματίδια.^[2]

1.1.β Ετυμολογία

Το 1842, ο Σουηδός χημικός Baron Jons Jakob Berzelius πρότεινε τον όρο «αλογόνα», από το «άλας» και «γεννώ», για τα τέσσερα στοιχεία (φθόριο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο) επειδή όταν αντιδρούν με μέταλλα δίνουν άλατα.^[3] Η λέξη αλογόνο είχε πρωταρχικά προταθεί το 1811 από τον Johann Salomo Christoph Schweigger ως όνομα για το νεοανακαλυφθέν στοιχείο χλώριο, αλλά η πρόταση του Davy για αυτό το στοιχείο επικράτησε και έτσι ο όρος του Schweigger δόθηκε μετά από εισήγηση του Berzelius στην ομάδα των στοιχείων που περιέχουν χλώριο.^[4]

Το όνομα του φθορίου προέρχεται από τη λατινική λέξη *fluere*, που σημαίνει ρέω. Το όνομα του χλωρίου προέρχεται από την ελληνική λέξη *χλωρός*, που σημαίνει πρασινοκίτρινος. Το όνομα του βρωμίου προέρχεται από την ελληνική λέξη βρώμος, που σημαίνει δυσώδης. Το όνομα του ιωδίου προέρχεται από την ελληνική λέξη *ιώδες*, που σημαίνει βιολετί. Το όνομα του άστατου προέρχεται από την ελληνική λέξη *άστατος*, που σημαίνει ασταθής.^[2]

1.1.γ Χαρακτηριστικά

1.1.γ.(i) Χημικά

Τα αλογόνα δείχνουν τάσεις που κυμαίνονται από τη βάση έως την κορυφή του περιοδικού πίνακα όσον αφορά την ενέργεια του χημικού δεσμού, με το φθόριο να αποκλίνει ελαφρώς (έχει τάση να έχει την υψηλότερη ενέργεια δεσμού σε ενώσεις με άλλα άτομα, αλλά έχει ασθενέστερο δεσμό στο διατομικό μόριο F₂.)

Τα αλογόνα είναι εξαιρετικά δραστικά και για αυτό μπορεί να είναι βλαβερά ή και θανατηφόρα για τους βιολογικούς οργανισμούς σε επαρκείς ποσότητες. Αυτή η μεγάλη δραστηριότητά τους οφείλεται στην υψηλή ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων εξαιτίας του μεγάλου και αποτελεσματικού πυρηνικού φορτίου. Έχουν τη δυνατότητα επίσης να κερδίζουν ένα ηλεκτρόνιο όταν αντιδρούν με άτομα άλλων στοιχείων. Το φθόριο είναι ένα από τα πιο δραστικά στοιχεία που υπάρχουν, επιτίθεται σε κατά τα άλλα αδρανή υλικά όπως το γυαλί και σχηματίζει ενώσεις με τα βαρύτερα ευγενή αέρια. Είναι ένα διαβρωτικό και εξαιρετικά τοξικό αέριο.

Η δραστηριότητα του φθορίου είναι τέτοια που αν αποθηκευθεί μέσα σε γυάλινη συσκευασία, μπορεί να αντιδράσει με το γυαλί παρουσία μικρών ποσοτήτων νερού και να σχηματίσει τετραφθοριούχο πυρίτιο (SiF_4). Για αυτό το φθόριο πρέπει να διαχειρίζεται με υλικά όπως το Teflon (που από μόνο του είναι οργανική ένωση του φθορίου), εξαιρετικά ξηρό γυαλί ή μέταλλα όπως ο χαλκός και το ασάλι που σχηματίζουν προστατευτικό στρώμα φθορίου στην επιφάνεια τους. Η υψηλή δραστηριότητα του φθορίου είναι τέτοια που όταν αντιδράσει με κάτι, συνδέεται με αυτό τόσο ισχυρά που το μόριο που προκύπτει είναι εξαιρετικά αδρανές με οτιδήποτε άλλο. Για παράδειγμα στο Teflon το φθόριο είναι συνδεδεμένο με τον άνθρακα.

Πίνακας 1.1

Δεσμικές ενέργειες αλογόνων (kJ/mol) ^[5]					
X	X ₂	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	159	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	368	360	272
I	151	294	272	285	239



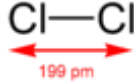
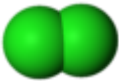
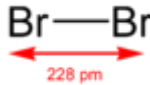

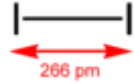

Χαρακτηριστικά βλέπουμε την ενέργεια δεσμού του F_2 να είναι ασθενέστερη από αυτή του Cl_2 και Br_2 .

1.1.δ Μόρια

1.1.δ.(i) Διατομικά μόρια αλογόνων

Τα αλογόνα σχηματίζουν ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (δεν έχει αποδειχθεί για το άστατο) και έτσι ανήκουν στην ομάδα που είναι γνωστή ως «στοιχειώδη αέρια».

Πίνακας 1.2

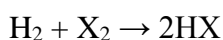
halogen	Molecule	Structure	model	$d(X-X) / \text{pm}$ (gas phase)	$d(X-X) / \text{pm}$ (solid phase)
fluorine	F ₂			143	149
chlorine	Cl ₂			199	198
bromine	Br ₂			228	227
iodine	I ₂			266	272
astatine	At ₂				

Τα στοιχεία γίνονται λιγότερο δραστικά και έχουν υψηλότερα σημεία τήξεως όσο ο ατομικός τους αριθμός αυξάνει.

1.1.ε Ενώσεις

1.1.ε.(i) Αλογονίδια Υδρογόνου

Όλα τα αλογόνα έχει παρατηρηθεί ότι αντιδρούν με το υδρογόνο και σχηματίζουν αλογονίδια του. Για το φθόριο, το χλώριο και το βρώμιο, αυτή η αντίδραση έχει την εξής μορφή :



Ωστόσο, το ιωδίδιο και το αστατίδιο του υδρογόνου μπορούν να ξεαναδιαχωριστούν στα αρχικά τους συστατικά.

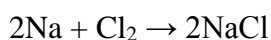
Οι αντιδράσεις υδρογόνου-αλογόνου γίνονται λιγότερο δραστικές καθώς μεταβαίνουμε σε βαρύτερα αλογόνα. Μια αντίδραση φθορίου-υδρογόνου είναι εκρηκτική ακόμα και όταν έχει σκοτάδι και κρύο. Μια αντίδραση χλωρίου-υδρογόνου είναι επίσης εκρηκτική, αλλά μόνο με παρουσία φωτός και θερμότητας. Μια αντίδραση βρωμίου-υδρογόνου είναι ακόμα λιγότερο εκρηκτική, αφού γίνεται έκρηξη μόνο με έκθεση σε φλόγες. Το ιώδιο και το άστατο αντιδρούν μόνο μερικώς με το υδρογόνο και σχηματίζεται ισορροπία.^[6]

Όλα τα αλογόνα σχηματίζουν δυαδικές ενώσεις με το υδρογόνο γνωστές ως υδρογονοαλογονίδια : υδροφθόριο (HF), υδροχλώριο (HCl), υδροβρώμιο (HBr), υδροϊώδιο (HI) και υδροάστατο (HAt). Όλες αυτές οι ενώσεις σχηματίζουν οξέα όταν αναμειχθούν με το νερό. Το υδροφθόριο είναι το μόνο υδρογονοαλογονίδιο που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου. Το υδροχλωρικό οξύ, το υδροβρωμικό οξύ, το υδροϊωδικό οξύ και το υδροαστατικό οξύ είναι όλα ισχυρά οξέα, αλλά το υδροφθορικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ.^[7]

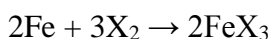
Όλα τα υδρογονοαλογονίδια είναι ερεθιστικά. Το υδροφθόριο και το υδροχλώριο είναι πολύ όξινα. Το υδροφθόριο χρησιμοποιείται ως βιομηχανικό χημικό και είναι εξαιρετικά τοξικό, προκαλεί πνευμονικό οίδημα και καταστρέφει τα κύτταρα.^[8] Το υδροχλώριο είναι επίσης ένα επικίνδυνο χημικό. Αναπνέοντας σε αέριο κατάσταση περισσότερα από 50 μέρη στο εκατομμύριο υδροχλωρίου μπορεί να προκληθεί θάνατος στον άνθρωπο, ενώ αναπνέοντας περισσότερα από 30 μέρη στο εκατομμύριο αέριου υδροβρωμίου μπορεί να είναι θανατηφόρο.^[9,10] Το υδροϊώδιο, όπως τα υπόλοιπα υδρογονοαλογονίδια, είναι επίσης τοξικό.^[11]

1.1.ε.(ii) Αλογονίδια μετάλλων

Όλα τα αλογόνα είναι γνωστό ότι αντιδρούν με το νάτριο και σχηματίζουν φθοριούχο νάτριο, χλωριούχο νάτριο, βρωμιούχο νάτριο, ιωδιούχο νάτριο και αστατούχο νάτριο. Η θέρμανση της αντίδρασης του νατρίου με αλογόνα παράγει λαμπερές πορτοκαλί φλόγες. Η αντίδραση του νατρίου με το χλώριο είναι της μορφής :



Ο σίδηρος αντιδράει με το φθόριο, το χλώριο και το βρώμιο και σχηματίζει αλογονίδια του τρισθενούς σιδήρου. Αυτές οι αντιδράσεις είναι της μορφής :



Ωστόσο, όταν ο σίδηρος αντιδράει με το ιώδιο σχηματίζει μόνο ιωδίδιο του δισθενούς σιδήρου.

Ψιλό σύρμα σιδήρου μπορεί να αντιδράσει ταχέως με το φθόριο και να σχηματίσει την άσπρη ένωση του φθοριδίου του τρισθενούς σιδήρου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όταν το χλώριο έρθει σε επαφή με θερμό σίδηρο, αντιδρούν και σχηματίζουν το μαύρο χλωρίδιο του τρισθενούς σιδήρου. Ωστόσο, εάν οι συνθήκες της αντίδρασης είναι υγρές, θα προκύψει αντίθετα ένα κοκκινοκαφέ προϊόν. Ο σίδηρος μπορεί επίσης να αντιδράσει με το βρώμιο και να σχηματίσει βρωμίδιο του τρισθενούς σιδήρου, αυτή η ένωση είναι κοκκινοκαφέ σε ξηρές συνθήκες. Η αντίδραση του σιδήρου με το βρώμιο είναι λιγότερο δραστική από την αντίδραση του με το φθόριο ή το χλώριο. Ο καυτός σίδηρος μπορεί επίσης να αντιδράσει με το ιώδιο, αλλά σχηματίζει ιωδίδιο του δισθενούς σιδήρου όπως προαναφέρθηκε. Αυτή η ένωση μπορεί να είναι γκρι, αλλά στην αντίδραση υπάρχει πάντα περίσσεια ιωδίου, οπότε δεν είναι σίγουρο. Η αντίδραση του σιδήρου με το ιώδιο είναι λιγότερο έντονη από την αντίδραση του με τα πιο ελαφριά αλογόνα.^[6]

1.1.ε.(iii) Ενώσεις διατομικών και πολυατομικών Διαλογονικών Ενώσεων

Οι ενώσεις των διαλογόνων είναι της μορφής XY_n όπου X και Y είναι αλογόνα και n είναι είτε το ένα, είτε το τρία, είτε το πέντε, είτε το επτά. Οι διαλογονικές ενώσεις περιέχουν το περισσότερο δύο διαφορετικά αλογόνα. Μεγάλες διαλογονικές ενώσεις, όπως το ClF_3 μπορούν να παραχθούν με αντίδραση ενός μεμονωμένου αλογόνου με μία μικρότερη διαλογονική ένωση όπως το ClF. Όλες αυτές οι ενώσεις, εκτός από το IF_7 , μπορούν να παραχθούν με απευθείας συνδυασμό μεμονωμένων αλογόνων σε διάφορες συνθήκες.

Οι διαλογονικές ενώσεις είναι συνήθως πιο δραστικές από όλα τα διατομικά μόρια αλογόνων, εκτός του F_2 , επειδή οι δεσμοί των διαλογόνων είναι ασθενέστεροι. Ωστόσο, οι χημικές ιδιότητες τους είναι αδρά όμοιες με εκείνες των διατομικών αλογόνων. Πολλά τέτοιες ενώσεις αποτελούνται από ένα ή περισσότερα άτομα φθορίου που συνδέονται με ένα βαρύτερο αλογόνο. Το χλώριο μπορεί να συνδεθεί μέχρι και με 3 άτομα φθορίου, το βρώμιο μπορεί να συνδεθεί μέχρι και με 5 άτομα φθορίου, ενώ το ιώδιο μέχρι και με 7. Οι περισσότερες διαλογονικές ενώσεις είναι ομοιοπολικά αέρια. Ωστόσο, υπάρχουν ενώσεις που είναι υγρά, όπως το BrF_3 και αρκετές ιωδιούχες ενώσεις που είναι στερεά.^[12]

1.1.ε.(iv) Οργανοαλογονούχες ενώσεις

Πολλές συνθετικές οργανικές ενώσεις όπως τα πλαστικά πολυμερή, και μερικά φυσικά, περιέχουν άτομα αλογόνου. Αυτές είναι γνωστές ως αλογονωμένες ενώσεις ή οργανικά αλογονίδια. Το χλώριο είναι μακράν το πιο άφθονο από τα αλογόνα και το μόνο που είναι αναγκαίο σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (όπως τα ιόντα χλωρίου) για τους ανθρώπους. Για παράδειγμα, τα ιόντα χλωρίου παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην εγκεφαλική λειτουργία, μεσολαβώντας στη δράση του ανασταλτικού διαβιβαστή GABA, καθώς επίσης χρησιμοποιούνται από τον οργανισμό για να παραχθεί το οξύ του στομάχου.^[1]

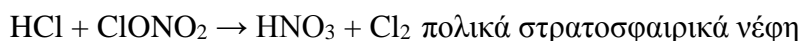
Το χλωρομεθάνιο απελευθερώνεται μερικώς και από θαλάσσιους και από χερσαίους οργανισμούς, όπως ερυθρά μακροφύκη, μύκητες λευκής σήψης και ανώτερα φυτά, ώστε να ρυθμίσουν τα επίπεδα των ιόντων χλωρίου στα κύτταρα, και – μετά από 30 έως 40 χρόνια – μπορεί να φτάσει την ανώτερη στρατόσφαιρα (σε υψόμετρο περίπου 40 km), όπου διασπάται υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός (φωτόλυση) :



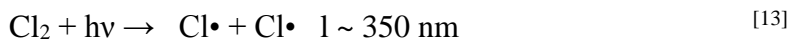
Τελικά, μια ελεύθερη ρίζα ατομικού χλωρίου θα συναντήσει ένα μόριο μεθανίου και θα αντιδράσει σχηματίζοντας υδροχλώριο (HCl). Παρόμοια, μια ρίζα μονοξειδίου του χλωρίου, θα ενωθεί με μια ρίζα διοξειδίου του αζώτου, σχηματίζοντας νιτρικό χλώριο (ClONO₂)



Άλλη μια εξαρτώμενη από την πίεση αντίδραση, που επομένως λειτουργεί καλύτερα σε χαμηλότερο υψόμετρο. Και το υδροχλώριο και το νιτρικό χλώριο είναι πολύ σταθερά και η απομάκρυνση των ριζών του ατομικού χλωρίου και του μονοξειδίου του χλωρίου σταματά τελικά τον καταλυτικό κύκλο. Το πρώτο παράξενο χημικό φαινόμενο είναι ότι το υδροχλώριο και το νιτρικό χλώριο μπορούν να προσροφηθούν στα πολικά στρατοσφαιρικά νέφη και να υποστούν μία ταχεία ετερογενή αντίδραση από την αέρια στη στερεή φάση, παράγοντας νιτρικό οξύ (HNO₃) που ενσωματώνεται στους κρυστάλλους πάγου, ενώ το μοριακό χλώριο (Cl₂) απελευθερώνεται πάλι στην αέρια φάση.



Αυτή η αντίδραση μπορεί να λαμβάνει χώρα όλο το χειμώνα, εάν έχει αρκετό κρύο ώστε να σχηματιστούν τα πολικά στρατοσφαιρικά νέφη. Όταν η ηλιοφάνεια επιστρέφει την άνοιξη, υπάρχει πληθώρα μορίων χλωρίου σε υψόμετρο περίπου 15-25 km, τα οποία φωτολύονται παράγοντας ρίζες ατομικού χλωρίου:



Το ιώδιο χρειάζεται σε ίχνη ώστε να παραχθούν οι θυρεοειδικές ορμόνες, όπως η θυροξίνη.

Από την άλλη το φθόριο και το βρώμιο δεν προκύπτει να είναι απαραίτητο για τους ανθρώπους. Τα οργανοαλογονίδια μπορούν επίσης να συντεθούν μέσω πυρηνόφιλης απόσπασης.

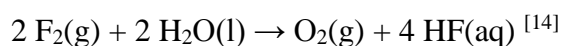
1.1.ε.(v) Πολυαλογονωμένες ενώσεις

Οι πολυαλογονωμένες ενώσεις είναι ενώσεις που δημιουργούνται βιομηχανικά και είναι υποκατεστημένες με πολλά αλογόνα. Πολλές από αυτές είναι πολύ τοξικές, βιοσυσσωρεύονται στους ανθρώπους και έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Περιλαμβάνουν τα πολυδυσφημισμένα PCBs, PBDEs και υπερφθοριομένες ενώσεις (PFCs), καθώς και πολλές άλλες.^[1]

1.1.στ Αντιδράσεις

1.1.στ.(i) Αντιδράσεις με το νερό

Το φθόριο αντιδράει έντονα με το νερό και παράγει οξυγόνο και υδροφθόριο σύμφωνα με την αντίδραση :



Το χλώριο έχει μέγιστη διαλυτότητα 7.1 g Cl₂ για κάθε kg νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (21 °C).^[15] Το διαλυμένο χλώριο αντιδράει για να σχηματίσει υδροχλώριο και υποχλωρικό οξύ, ένα διάλυμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απολυμαντικό ή λευκαντικό :



Το βρώμιο έχει μία διαλυτότητα 3.41 g για κάθε 100 g νερού,^[16] αλλά αντιδράει αργά για να σχηματίσει υδροβρώμιο και υποβρωμικό οξύ :



Το ιώδιο, ωστόσο, είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό (0.03 g/100 g νερού στους 20 °C) και δεν αντιδράει μαζί του.^[17] Όμως το ιώδιο θα σχηματίσει ένα υδατικό διάλυμα υπό την παρουσία ιόντων ιωδιδίου, όπως με την προσθήκη ιωδιούχου καλίου, επειδή σχηματίζεται το ιόν τριωιδίου.^[1]

1.1.ζ Φυσικά και Ατομικά

Ο παρακάτω πίνακας είναι μία σύνοψη των κυριότερων φυσικών και ατομικών ιδιοτήτων των αλογόνων. Τα δεδομένα που έχουν ερωτηματικά είναι είτε αβέβαια είτε είναι υπολογισμοί που βασίζονται σε περιοδικές τάσεις παρά σε παρατηρήσεις.

Πίνακας 1.3

Halogen	Standard atomic weight (u) ^[18,19]	Melting point (K)	Melting point (°C)	Boiling point (K) ^[20]	Boiling point (°C) ^[20]	Density (g/cm ³ at 25 °C)	Electronegativity (Pauling)	First ionization energy (kJ·mol ⁻¹)	Covalent radius (pm) ^[21]
Fluorine	18.9984032(5)	53.53	-219.62	85.03	-188.12	0.0017	3.98	1681.0	71
Chlorine	[35.446; 35.457] ^[19]	171.6	-101.5	239.11	-34.04	0.0032	3.16	1251.2	99
Bromine	79.904(1)	265.8	-7.3	332.0	58.8	3.1028	2.96	1139.9	114
Iodine	126.90447(3)	386.85	113.7	457.4	184.3	4.933	2.66	1008.4	133
Astatine	[210] ^[19]	575	302	? 610	? 337	?6.2-6.5 ^[22]	2.2	? 887.7	?

[1]

1.1.η Ισότοπα

Το φθόριο έχει ένα σταθερό ισότοπο που απαντάται στη φύση, το φθόριο-19. Ωστόσο, υπάρχουν ίχνη στη φύση του ραδιενεργού ισότοπου φθορίου-23, το οποίο προκύπτει μέσω διάσπασης του συμπλέγματος του προτακτινίου-231. Έχουν ανακαλυφθεί ένα σύνολο 18 ισωτόπων του φθορίου, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από 14 έως 31.

Το χλώριο έχει δύο σταθερά ισότοπα που απαντώνται στη φύση, το χλώριο-35 και το χλώριο-37. Ωστόσο, υπάρχουν ίχνη στη φύση του ισωτόπου χλωρίου-36, το οποίο προκύπτει με βομβαρδισμό του αργού-36. Έχει ανακαλυφθεί ένα σύνολο 24 ισωτόπων του χλωρίου, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από 28 έως 51.

Υπάρχουν δύο σταθερά ισότοπα που απαντώνται στη φύση για το βρώμιο, το βρώμιο-79 και το βρώμιο-81. Έχει ανακαλυφθεί ένα σύνολο 32 ισοτόπων του βρωμίου, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από 67 έως 98.

Υπάρχει ένα σταθερό ισότοπο του ιωδίου που απαντάται στη φύση, το ιώδιο-127. Ωστόσο, υπάρχουν ίχνη στη φύση του ραδιενεργού ιωδίου-129, το οποίο προκύπτει μέσω βομβαρδισμού και από τη ραδιενεργή διάσπαση του ουρανίου σε ορυκτά. Διάφορα άλλα ισότοπα του ιωδίου έχουν επίσης δημιουργηθεί φυσικά μέσω της διάσπασης του ουρανίου. Έχει ανακαλυφθεί ένα σύνολο 38 ισοτόπων ιωδίου, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από 108 έως 145.

Δεν υπάρχουν σταθερά ισότοπα του άστατου. Ωστόσο, υπάρχουν τρία ραδιενεργά ισότοπα του άστατου, που απαντώνται στη φύση, και παράγονται μέσω ραδιενεργής διάσπασης του ουρανίου, του ποσειδωνίου και του πλουτωνίου. Αυτά τα ισότοπα είναι το άστατο-215, το άστατο-217 και το άστατο-219. Έχει ανακαλυφθεί ένα σύνολο 31 ισοτόπων του άστατου, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από 193 έως 223.

1.1.θ Παραγωγή

Σχεδόν έξι εκατομμύρια μετρικοί τόνοι του φθοριούχου ορυκτού φθορίτη και 400.000 υδροφθορικού οξέος παράγονται κάθε χρόνο. Το αέριο φθόριο παράγεται από το υδροφθορικό οξύ ως δευτερεύον προϊόν της παραγωγής του φωσφορικού οξέος. Σχεδόν 15.000 μετρικοί τόνοι αερίου φθορίου παράγονται κάθε χρόνο.

Το ορυκτό αλίτης είναι το πιο συχνά εξορυγμένο για χλώριο, αλλά τα ορυκτά καρναλίτης και συλβίτης επίσης εξορύσσονται για χλώριο. Κάθε χρόνο παράγονται σαράντα εκατομμύρια μετρικοί τόνοι χλωρίου από ηλεκτρόλυση άλμης.

Κάθε χρόνο παράγονται σχεδόν 450.000 μετρικοί τόνοι βρωμίου. Το 50% όλου του παραγόμενου βρωμίου παράγεται στις ΗΠΑ, το 35% στο Ισραήλ και το περισσότερο από το εναπομείναν στην Κίνα. Ιστορικά, το βρώμιο παραγόταν με προσθήκη θειικού οξέος λευκαντικής σκόνης σε φυσική άλμη. Ωστόσο, στις μέρες μας, το βρώμιο παράγεται με ηλεκτρόλυση, μία μέθοδο που ανακαλύφθηκε από τον Herbert Dow. Είναι επίσης πιθανό να παραχθεί βρώμιο περνώντας χλώριο μέσα από θαλασσινό νερό και στη συνέχεια να γίνει διοχέτευση αέρα μέσα στο θαλασσινό νερό.

Το 2003, παρήχθησαν 22.000 μετρικοί τόνοι ιωδίου. Η Χιλή παράγει το 40% του συνολικού παραγόμενου ιωδίου, το 30% παράγεται στην Ιαπωνία και μικρότερες ποσότητες παράγονται στη Ρωσία και στις ΗΠΑ. Μέχρι το 1950, το ιώδιο εκχυλιζόταν από το φύκι Κελπ. Ωστόσο, στις μέρες μας, το ιώδιο παράγεται με άλλους τρόπους. Ένας τρόπος παραγωγής του ιωδίου είναι η ανάμειξη διοξειδίου του θείου με νιτρικά ορυκτά, τα οποία περιέχουν ιωδικά. Επίσης το ιώδιο μπορεί να εξαχθεί και από κοιτάσματα φυσικού αερίου.

Αν και το άστατο απαντάται στη φύση, συνήθως παράγεται με βομβαρδισμό βισμούθιου με άλφα σωματίδια.^[2]

1.1.1 Εφαρμογές

Τόσο το χλώριο όσο και το βρώμιο χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά του πόσιμου νερού, των πισινών, των πληγών, των ιαματικών πηγών, των πιάτων και των επιφανειών. Σκοτώνουν τα βακτήρια και άλλους εν δυνάμει παθογόνους μικροοργανισμούς μέσω μιας διαδικασίας που είναι γνωστή ως αποστείρωση. Η δραστηριότητά τους επίσης έχει χρησιμοποιηθεί στη λεύκανση. Το υποχλωριώδες νάτριο, το οποίο παράγεται από το χλώριο, είναι το ενεργό συστατικό στα περισσότερα λευκαντικά υφασμάτων και τα λευκαντικά που παράγονται από χλώριο χρησιμοποιούνται στην παραγωγή μερικών προϊόντων χαρτιού. Το χλώριο επίσης αντιδράει με το νάτριο και δίνει το χλωριούχο νάτριο, που είναι με άλλη ονομασία το επιτραπέζιο αλάτι.

Στη φαρμακευτική έρευνα, η ενσωμάτωση ατόμων αλογόνων σε ένα υποψήφιο φάρμακο με μόλυβδο προσδίδει ανάλογα που είναι πιο λιπόφιλα και λιγότερο υδατοδιαλυτά.^[23] Συνεπώς, τα άτομα των αλογόνων χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη διείσδυση μέσω των λιπιδιακών μεμβρανών και των ιστών. Επίσης παρατηρείται μία τάση των αλογονομένων φαρμάκων να αθροίζονται στο λιπώδη ιστό.

Η χημική δραστηριότητα των αλογονοατόμων εξαρτάται τόσο από το σημείο επαφής με το μόλυβδο όσο και από τη φύση του αλογόνου. Οι αρωματικές αλογονωμένες ομάδες είναι σημαντικά λιγότερο δραστικές από τις αλειφατικές αλογονωμένες, οι οποίες επιδεικνύουν αξιοσημείωτη χημική δραστηριότητα. Για τους αλειφατικούς δεσμούς άνθρακα-αλογόνου, ο δεσμός C-F είναι ο ισχυρότερος και συνήθως λιγότερο δραστικός από τους αλειφατικούς δεσμούς C-H.

Οι υπόλοιποι αλειφατικοί δεσμοί αλογόνων είναι ασθενέστεροι και η δραστηριότητα τους αυξάνεται καθώς κατεβαίνουμε τον περιοδικό πίνακα. Είναι συνήθως πιο χημικά δραστικοί από τους αλειφατικούς δεσμούς C-H. Συνεπώς, οι πιο συνηθισμένες υποκαταστάσεις αλογόνων είναι οι λιγότερο δραστικές ομάδες του αρωματικού φθορίου και χλωρίου.^[1]

1.1.1α Βιολογικός Ρόλος

Ανιόντα φθορίου έχουν βρεθεί στους χαυλιόδοντες, στα οστά, στα δόντια, στο αίμα, στα αυγά, στα ούρα και στα μαλλιά των περισσότερων οργανισμών. Επίσης σε πολύ μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για τον άνθρωπο. Υπάρχουν 0.5 mg φθορίου ανά λίτρο αίματος, τα οστά περιέχουν 0.2 έως 1.2% φθορίου. Οι άνθρωποι ιστοί περιέχουν προσεγγιστικά 50 ppb φθορίου. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 κιλών περιέχει 3 με 6 gr φθορίου.

Τα ανιόντα χλωρίου είναι απαραίτητα σε ένα μεγάλο αριθμό ειδών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων. Η συγκέντρωση χλωρίου στο ξηρό βάρος των δημητριακών είναι 10 με 20 ppm, ενώ η συγκέντρωση του χλωρίου στις πατάτες είναι 0,5%. Η ανάπτυξη των φυτών επηρεάζεται αρνητικά εάν τα επίπεδα χλωρίου στο χώμα πέσουν κάτω από 2 ppm. Το ανθρώπινο αίμα περιέχει κατά μέσο όρο 0.3% χλωρίου, ενώ τα οστά φυσιολογικά περιέχουν 900 ppm. Οι άνθρωποι ιστοί περιέχουν προσεγγιστικά 0.2 έως 0.5% χλωρίου και η συνολική ποσότητα σε ένα φυσιολογικό άνθρωπο 70 κιλών φτάνει τα 95 gr.

Λίγο βρώμιο με τη μορφή των ανιόντων βρωμίου απαντάται σε όλους τους οργανισμούς. Βιολογικός ρόλος του βρωμίου στον άνθρωπο δεν έχει αποδειχθεί, ωστόσο μερικοί οργανισμοί περιέχουν οργανοβρωμιούχες ενώσεις. Οι άνθρωποι φυσιολογικά καταναλώνουν 1 με 20 mg βρωμίου καθημερινά. Υπάρχουν περίπου 5 ppm βρωμίου στο ανθρώπινο αίμα, 7 ppm βρωμίου στα οστά και 7 ppm στους ιστούς. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 κιλών περιέχει 260 mg βρωμίου.

Οι άνθρωποι καταναλώνουν λιγότερο από 10 μg ιωδίου καθημερινώς. Η ανεπάρκεια ιωδίου μπορεί να προκαλέσει διανοητική καθυστέρηση. Οργανοιωδιούχες ενώσεις εμφανίζονται σε μερικούς αδένες του ανθρώπου, κυρίως στο θυρεοειδή αδένα, όπως επίσης στο στομάχι, στην επιδερμίδα και στο ανοσοποιητικό σύστημα. Τροφές που περιέχουν ιώδιο είναι ο μπακαλιάρος, τα στρείδια, η γαρίδα, η ρέγγα, ο αστακός, οι ηλίόσποροι, τα φύκια και τα μανιτάρια.

Ωστόσο, δεν είναι γνωστός κάποιος βιολογικός ρόλος του ιωδίου στα φυτά. Υπάρχουν φυσιολογικά 0.06 mg ιωδίου ανά λίτρο ανθρώπινου αίματος, 300 ppb ιωδίου στα οστά και 50 με 700 ppb στους ιστούς. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 κιλών περιέχει 10 με 20 mg ιωδίου.

Το άστατο δεν έχει κάποιο βιολογικό ρόλο.^[2]

1.1.ιβ Τοξικότητα

Τα αλογόνα έχουν την τάση να έχουν λιγότερη τοξικότητα καθώς κατευθυνόμαστε προς τα βαρύτερα.^[24]

Το φθόριο είναι εξαιρετικά τοξικό, αρκεί να αναπνεύσει κανείς αέριο φθόριο σε συγκέντρωση 0.1% για μερικά λεπτά ώστε να χάσει τη ζωή του. Το υδροφθόριο είναι επίσης τοξικό, είναι ικανό να διεισδύει μέσα στο δέρμα και να προκαλεί πολύ επίπονα εγκαύματα. Επιπρόσθετα, τα ανιόντα φθορίου είναι τοξικά, αλλά όχι τόσο τοξικά όσο το καθαρό φθόριο. Το φθόριο μπορεί να είναι θανατηφόρο σε ποσότητες 5 με 10 gr. Παρατεταμένη κατανάλωση του φθορίου σε ποσότητες πάνω από 1.5 mg/L σχετίζονται με κίνδυνο για οδοντική φθορίωση, μία αισθητική κατάσταση των δοντιών.^[25] Σε συγκεντρώσεις πάνω από 4 mg/L, υπάρχει αυξημένος κίνδυνος να αναπτυχθεί σκελετική φθορίωση, μία κατάσταση στην οποία είναι πιο συχνά τα κατάγματα λόγω της σκλήρυνσης των οστών. Τα πρόσφατα συνιστώμενα επίπεδα φθορίωσης του νερού, ένας τρόπος παρεμπόδισης της οδοντικής τερηδόνας, κυμαίνονται από 0.7 έως 1.2 mg/L, ώστε να αποφευχθούν τα επιζήμια αποτελέσματα του φθορίου ενώ παράλληλα να αποκομιστούν και τα οφέλη.^[26] Άτομα με επίπεδα μεταξύ των φυσιολογικών και εκείνων που απαιτούνται για την σκελετική φθορίωση, τείνουν να έχουν συμπτώματα αρθρίτιδας.^[2]

Το αέριο χλώριο είναι εξαιρετικά τοξικό. Αναπνέοντας χλώριο σε συγκέντρωση 3 ppm μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία πρόκληση τοξικής αντίδρασης, σε 50 ppm είναι εξαιρετικά επικίνδυνο, ενώ σε 500 ppm για λίγα λεπτά είναι θανατηφόρο. Η εισπνοή αέριου χλωρίου είναι έντονα επίπονη, ενώ επίσης το υδροχλωρικό οξύ είναι ένα επικίνδυνο χημικό.^[2,24]

Το καθαρό βρώμιο είναι τοξικό, αλλά λιγότερο τοξικό από ότι το φθόριο και το χλώριο. 100 mg βρωμίου είναι θανατηφόρα, ενώ τα ανιόντα βρωμίου είναι λιγότερο τοξικά από ότι το βρώμιο. Τα ιόντα βρωμίου έχουν θανατηφόρα δόση 30 gr.

Το ιώδιο είναι επίσης κάπως τοξικό, είναι ικανό να ερεθίσει τους πνεύμονες και τα μάτια, με ένα όριο ασφαλείας 1 mg ανά κυβικό μέτρο. Όταν λαμβάνονται από το στόμα 3 gr ιωδίου μπορεί να είναι θανατηφόρα. Τα ανιόντα ιωδίου είναι κυρίως μη τοξικά, αλλά επίσης μπορεί να αποβούν θανατηφόρα εάν καταποθούν σε μεγάλες ποσότητες.

Το άστατο είναι πολύ ραδιενεργό και για αυτό πολύ επικίνδυνο.^[2]

Ας δούμε τώρα πιο αναλυτικά τους τύπους, τις ιδιότητες, την παραγωγή και τις εφαρμογές των διαλογόνων, μιας και στη διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο εξ αυτών, το ιωδοβρώμιο και το ιωδοχλώριο.

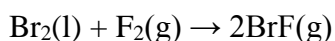
1.2 Ετεροατομικές Διαλογονικές Ενώσεις

1.2.α Τύποι

1.2.α.(i) Διατομικές

Οι διαλογονικές ενώσεις της μορφής XY έχουν ενδιάμεσες φυσικές ιδιότητες σε σχέση με τα αλογόνα από τα οποία σχηματίζονται. Ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων έχει εν μέρει ιοντικό χαρακτήρα και το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, το X, οξειδώνεται και φορτίζεται μερικώς θετικά. Όλοι οι συνδυασμοί των ατόμων F, Cl, Br και I που έχουν τη γενική προαναφερθείσα μορφή είναι γνωστοί, αλλά δεν είναι όλοι σταθεροί και μάλιστα μερικοί συνδυασμοί του At με άλλα αλογόνα δεν είναι καν γνωστοί. Αυτοί που είναι γνωστοί είναι ασταθείς.

- Το μονοφθορίδιο του χλωρίου (ClF) είναι η πιο ελαφριά διαλογονική ένωση. Το ClF είναι ένα άχρωμο αέριο με φυσιολογικό σημείο βρασμού στους 100 °C.
- Το μονοφθορίδιο του βρωμίου (BrF) δεν έχει παραχθεί σαν καθαρή ένωση. Δίσταται σε τριφθοριούχο και ελεύθερο βρώμιο. Σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση :



- Το μονοφθορίδιο του ιωδίου (IF) είναι ασταθές και αποσυντίθεται στους 0 °C και δυσαναλογοποιείται σε στοιχειακό ιώδιο και πενταφθοριούχο ιώδιο.
- Το μονοχλωρίδιο του βρωμίου (BrCl) είναι ένα κοκκινοκαφέ αέριο με σημείο βρασμού στους 5 °C.
- Το μονοχλωρίδιο του ιωδίου (ICl) υπάρχει ως κόκκινοι διάφανοι κρύσταλλοι που λιώνουν στους 27.2 °C για να σχηματίσουν αποπνικτικό καφετί υγρό (παρόμοιο σε εμφάνιση και βάρος με το βρώμιο). Αντιδράει με το HCl για να σχηματίσει το ισχυρό οξύ HICl₂. Η κρυσταλλική δομή του ιωδοχλωρίου αποτελείται από πτυχωτές ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες, με ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων.
- Το μονοχλωρίδιο του άστατου (AtCl) δημιουργείται είτε με την απευθείας ένωση άστατου αέριας φάσης με χλώριο ή με τη διαδοχική προσθήκη άστατου και διχρωμικού ιόντος σε ένα διάλυμα όξινου χλωριδίου.
- Το μονοβρωμίδιο του ιωδίου (IBr) δημιουργείται με την απευθείας ένωση των στοιχείων και σχηματίζεται ένα σκούρο κόκκινο κρυσταλλικό στερεό. Λιώνει στους 42 °C και βράζει στους 116 °C σχηματίζοντας έναν μερικώς διαχωρισμένο ατμό.
- Το μονοβρωμίδιο του άστατου (AtBr) δημιουργείται από την απευθείας ένωση άστατου είτε με ατμό βρωμίου ή με ένα υδατικό διάλυμα μονοβρωμιδίου του ιωδίου.
- Το μονοϊωδίδιο του άστατου (AtI) δημιουργείται με την απευθείας ένωση άστατου και ιωδίου. Είναι η βαρύτερη επιβεβαιωμένη διαλογονική ένωση.

1.2.α.(ii) Τετρατομικές

- Το τριφθοριούχο χλώριο (ClF₃) είναι ένα άχρωμο αέριο το οποίο όταν συμπυκνωθεί είναι ένα πράσινο υγρό και όταν παγώσει ένα λευκό στερεό. Δημιουργείται με αντίδραση χλωρίου με περίσσεια φθορίου στους 250 °C σε σωλήνα νικελίου. Αντιδρά πιο βίαια από το φθόριο και συχνά εκρηκτικά. Το μόριο είναι επίπεδο και με σχήμα T και χρησιμοποιείται στη παραγωγή του εξαφθοριούχου ουρανίου.

- Το τριφθοριούχο βρώμιο (BrF_3) είναι ένα κιτρινοπράσινο υγρό το οποίο άγει τον ηλεκτρισμό και ιονίζεται σε $[\text{BrF}_2]^+ + [\text{BrF}_4]^-$. Αντιδράει με αρκετά μέταλλα και οξείδια μετάλλων και σχηματίζει παρόμοιες ιονισμένες ενώσεις, ενώ με άλλα δίνει το φθοριούχο μέταλλο και επιπλέον ελεύθερο βρώμιο και οξυγόνο. Χρησιμοποιείται στην οργανική χημεία ως παράγοντας φθορίωσης και έχει το ίδιο σχήμα με το τριφθοριούχο χλώριο.
- Το τριφθοριούχο ιώδιο (IF_3) είναι ένα κίτρινο στερεό που αποσυντίθεται πάνω από τους $-28\text{ }^\circ\text{C}$. Μπορεί να συντεθεί από τα στοιχεία, αλλά πρέπει να δοθεί προσοχή μην δημιουργηθεί το IF_5 . Το F_2 επιτίθεται στο I_2 και παράγει IF_3 στους $-45\text{ }^\circ\text{C}$ σε CCl_3F . Εναλλακτικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση φθορίωσης $\text{I}_2 + 3\text{XeF}_2 \rightarrow 2\text{IF}_3 + 2\text{Xe}$. Δεν είναι πολλά πράγματα γνωστά για το τριφθοριούχο ιώδιο μιας και είναι αρκετά ασταθές.
- Το τριχλωριούχο ιώδιο (ICl_3) σχηματίζει λεμονί κρυστάλλους, οι οποίοι μπορεί να λιώσουν κατόπιν πίεσης σε ένα καφέ υγρό. Μπορεί να δημιουργηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες από τα στοιχεία ή από πεντοξείδιο του ιωδίου και υδροχλώριο. Αντιδράει με πολλά χλωρίδια μετάλλων και δίνει τετραχλωροϊωδίδια και κατόπιν υδρολύεται σε νερό. Το μόριο είναι επίπεδο διμερές $(\text{ICl}_3)_2$, με κάθε ιώδιο να είναι περιτριγυρισμένο από 4 άτομα χλωρίου.

1.2.α.(iii) Εξατομικές

- Το πενταφθοριούχο χλώριο (ClF_5) είναι ένα άχρωμο αέριο, το οποίο δημιουργείται με αντίδραση τριφθοριούχου χλωρίου με φθόριο σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Αντιδράει βιαίως με το νερό και τα περισσότερα μέταλλα και αμέταλλα.
- Το πενταφθοριούχο βρώμιο (BrF_5) είναι ένα ατμίζον υγρό, το οποίο δημιουργείται με αντίδραση τριφθοριούχου βρωμίου με φθόριο στους $200\text{ }^\circ\text{C}$. Είναι από τη φύση του σταθερό, αλλά αντιδράει βιαίως με το νερό και τα περισσότερα μέταλλα και αμέταλλα.

- Το πενταφθοριούχο ιώδιο (IF_5) είναι ένα άχρωμο υγρό, το οποίο δημιουργείται με αντίδραση πεντοξειδίου του ιωδίου με φθόριο ή ιωδίου με φθοριούχο δισθενή άργυρο. Είναι εξαιρετικά δραστικό, ακόμα και σιγά σιγά με το γυαλί. Αντιδράει με στοιχεία, οξείδια και οργανικά αλογονίδια. Το μόριο έχει το σχήμα μίας τετραγωνικής πυραμίδας.^[27]
- Το πενταβρωμίδιο του ιωδίου (IBr_5), εάν υπάρχει (υπάρχει κάποια διχογνωμία σε αυτό το θέμα),^[28] είναι ένα σκούρο κοκκινοκαφέ υγρό ή καφεκίτρινο έως άχρωμο κρυσταλλικό στερεό, το οποίο δημιουργείται με αντίδραση ιωδίου με βρώμιο στους 60 °C. Στην υγρή του κατάσταση έχει παρόμοιες ιδιότητες με το βρώμιο, ενώ σε κάθε φάση είναι πολύ τοξικό. Είναι ασταθές κατά τη θέρμανση πάνω από το σημείο βρασμού του βρωμίου και παράγει ατμούς βρωμίου και ιωδοβρώμιο.^[29,30,31]

1.2.α.(iv) Οκτατομικές

- Το επταφθοριούχο ιώδιο (IF_7) είναι ένα άχρωμο αέριο και ένας ισχυρός παράγοντας φθορίωσης. Συντίθεται με αντίδραση πενταφθοριούχου ιωδίου με αέριο φθόριο. Το μόριο είναι μία πενταγωνική διπυραμίδα. Αυτή η ένωση είναι η μόνη γνωστή διαλογονική ένωση όπου το μεγαλύτερο άτομο φέρει επτά μικρότερα άτομα.
- Όλες οι προσπάθειες να συντεθεί επταφθοριούχο βρώμιο έχουν πέσει στο κενό, αντιθέτως δημιουργείται πενταφθοριούχο βρώμιο και φθόριο.^[27]

1.2.β Ιδιότητες

Συνήθως, οι διαλογονικοί δεσμοί είναι πιο δραστικοί από τους δεσμούς των διατομικών αλογόνων επειδή οι πρώτοι είναι ασθενέστεροι, εκτός από του F_2 . Εάν οι αλογονικές ενώσεις έρθουν σε επαφή με το νερό μετατρέπονται σε ιόντα αλογονιδίων και οξυαλογονιδίων. Αυτή η αντίδραση στη περίπτωση του BrF_5 μπορεί να είναι εκρηκτική. Ωστόσο, εάν αυτές αντιδράσουν με διοξείδιο του πυριτίου ή οξείδια μετάλλων, το πυρίτιο ή το μέταλλο αντίστοιχα θα συνδεθούν με ένα από τα δύο αλογόνα και θα απελευθερώσουν διατομικά αλογόνα και διατομικό οξυγόνο.

Οι περισσότερες διαλογονικές ενώσεις είναι φθοριούχα αλογόνα και όλα τα υπόλοιπα χλωριούχα αλογόνα, εκτός του IBr. Το χλώριο μπορεί να συνδεθεί με τρία άτομα φθορίου, το βρώμιο με πέντε και το ιώδιο με επτά. Ενώσεις της μορφής AX και AX₃ μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ δύο αλογόνων των οποίων οι ηλεκτραρνητικότητες είναι σχετικά κοντά του ενός με το άλλο. Όταν οι διαλογονικές ενώσεις έρθουν σε επαφή με μέταλλα αντιδρούν και σχηματίζουν αλογονίδια των μετάλλων. Η οξειδωτική δύναμη μίας διαλογονικής ένωσης αυξάνεται με τον αριθμό των αλογόνων που συνδέονται με το κεντρικό του άτομο, όπως επίσης και με τη μείωση του μεγέθους του κεντρικού ατόμου της ένωσης. Όσα περιέχουν φθόριο είναι πιο πιθανό να είναι πτητικά σε σχέση με εκείνα που περιέχουν βαρύτερα αλογόνα.

Οι διαλογονικές ενώσεις που έχουν συνδεδεμένα ένα ή τρία αλογόνα με το κεντρικό άτομο έχουν δημιουργηθεί από δύο στοιχεία των οποίων οι ηλεκτραρνητικότητες δε διαφέρουν πολύ. Όσα έχουν πέντε ή επτά αλογόνα συνδεδεμένα με το κεντρικό άτομο σχηματίζονται από δύο στοιχεία των οποίων τα μεγέθη είναι πολύ διαφορετικά. Ο αριθμός των μικρότερων αλογόνων που μπορούν να συνδεθούν σε ένα μεγαλύτερο κεντρικό αλογόνο υπαγορεύεται από την αναλογία της ατομικής ακτίνας του μεγαλύτερου αλογόνου ως προς την ατομική ακτίνα του μικρότερου. Ένας αριθμός διαλογονικών ενώσεων, όπως το IF₇, αντιδρούν με όλα τα μέταλλα εκτός από αυτά της ομάδας του λευκόχρυσου. Το IF₇, σε αντίθεση με τις ενώσεις της μορφής XY₅, δεν αντιδράει με φθοριούχα αλκαλιμέταλλα.

Το ClF₃ είναι το πιο δραστικό από τις ενώσεις της μορφής XY₃. Το ICl₃ είναι το λιγότερο δραστικό. Το BrF₃ έχει τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από όσα έχουν τέσσερα άτομα, ενώ το ICl₃ τη μικρότερη. Το τριφθοριούχο χλώριο έχει σημείο βρασμού -12 °C, ενώ το τριφθοριούχο βρώμιο 127 °C και είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Το τριχλωριούχο ιώδιο έχει σημείο τήξεως στους 101 °C.

Οι περισσότερες διαλογονικές ενώσεις είναι ομοιοπολικά αέρια. Ωστόσο, μερικές, κυρίως αυτές που περιέχουν βρώμιο, είναι υγρά και οι περισσότερες ιωδιούχες ενώσεις τους είναι στερεά. Αυτές που συντίθενται από ελαφρύτερα αλογόνα είναι συνήθως άχρωμες, ενώ αυτές που συντίθενται από βαρύτερα έχουν πιο βαθύ χρώμα εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού βάρους και από αυτή την άποψη ομοιάζουν με τα αλογόνα. Όσο πιο πολύ διαφέρουν οι ηλεκτραρνητικότητες δύο αλογόνων μέσα σε μία διαλογονική ένωση, τόσο υψηλότερο θα είναι το σημείο βρασμού της. Όλες οι διαλογονικές ενώσεις είναι διαμαγνητικές. Το μήκος δεσμού των διαλογονικών ενώσεων της μορφής XY αυξάνει με το μέγεθος

των αλογόνων που το απαρτίζουν. Για παράδειγμα, το CIF έχει μήκος δεσμού 1.628 Å και το IBr έχει μήκος δεσμού 2.47 Å.

1.2.γ Παραγωγή

Είναι πιθανό να παραχθούν μεγάλες διαλογονικές ενώσεις, όπως το CIF₃, με έκθεση μικρότερων, όπως το CIF, σε καθαρά διατομικά αλογόνα, όπως το F₂. Αυτή η μέθοδος παραγωγής είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη δημιουργία φθοριούχων αλογόνων. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες μεταξύ 250 και 300 °C, αυτή η μέθοδος παραγωγής μπορεί να μετατρέψει τις μεγαλύτερες σε μικρότερες. Είναι επίσης πιθανόν να παραχθούν τέτοιες ενώσεις με συνδυασμό δύο απλών αλογόνων σε διάφορες συνθήκες, αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει οποιαδήποτε διαλογονική ένωση, εκτός από το IF₇.

Οι μικρότερες ενώσεις, όπως το CIF, μπορούν να δημιουργηθούν με απευθείας αντίδραση απλών αλογόνων. Για παράδειγμα, το F₂ αντιδράει με το Cl₂ στους 250 °C και δίνει δύο μόρια CIF. Το Br₂ αντιδράει με διατομικό φθόριο με τον ίδιο τρόπο, όμως στους 60 °C, ενώ το I₂ μόλις στους 35 °C. Τα CIF και BrF μπορούν και τα δύο να παραχθούν από αντίδραση μίας μεγαλύτερης ένωσης, όπως το CIF₃ ή το BrF₃, και ενός διατομικού μορίου που βρίσκεται πιο χαμηλά στο περιοδικό πίνακα. Ανάμεσα στις εξατομικές διαλογονικές ενώσεις, το IF₅ έχει υψηλότερο σημείο βρασμού (97 °C) από ότι το BrF₅ (40.5 °C), αν και οι δύο ενώσεις είναι υγρές σε θερμοκρασία δωματίου. Το διαλογόνο IF₇ μπορεί να παραχθεί με αντίδραση ιωδιούχου παλλαδίου με φθόριο.

1.2.δ Εφαρμογές

Μερικά ενώσεις, όπως το BrF₃, το IF₅ και το ICl, είναι καλοί παράγοντες αλογονοποίησης. Ωστόσο, το BrF₅ είναι πολύ δραστικό για να παράγει φθόριο. Πέρα από αυτό, το ιωδοχλώριο έχει διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβάνοντας τη συμβολή στη μέτρηση του κορεσμού των λιπών και των ελαίων αλλά και τη κατάλυση ορισμένων αντιδράσεων. Ένας αριθμός διαλογονικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου και του IF₇, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυαλογονιδίων.^[12]

Ας δούμε λίγο πιο αναλυτικά τα διατομικά αλογόνα (I-Br και I-Cl) που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διατριβή.

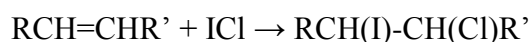
1.2.ε Αναλυτικά για I-Br και I-Cl

Το ιωδοχλώριο έχει δύο πολυμορφισμούς, το α-ICl που υπάρχει σαν μαύρες βελόνες (κόκκινες από μεταδιδόμενο φως) με σημείο τήξεως τους 27.2 °C και το β-ICl το οποίο υπάρχει σαν μαύρα αιμοπετάλια (κοκκινοκαφέ από μεταδιδόμενο φως) με ένα σημείο τήξεως 13.9 °C.^[32]

Στις κρυσταλλικές δομές και των δύο πολυμορφισμών τα μόρια είναι διατεταγμένα σε αλυσίδες ζιγκ-ζαγκ. Το β-ICl είναι μονοκλινές με χωρική ομάδα P2₁/c.^[33]

Το ιωδοχλώριο είναι ένα χρήσιμο αντιδραστήριο στην οργανική σύνθεση.^[32] Χρησιμοποιείται ως πηγή ηλεκτρονιόφιλου ιωδίου στη σύνθεση συγκεκριμένων αρωματικών ιωδιδίων,^[34] ενώ επίσης διασπά C-Si δεσμούς.

Επιπρόσθετα αν ιωδοχλώριο προστεθεί σε διπλούς δεσμούς αλκενίων παράγονται χλωρο-ιωδο-αλκάνια, σύμφωνα με την εξής αντίδραση :



Όταν αντιδράσεις όπως η ανωτέρω λαμβάνουν χώρα παρουσία αζιδίου του νατρίου, λαμβάνεται ως προϊόν το ιωδο-αζίδιο RCH(I)-CH(N₃)R'.^[35]

Το διάλυμα στο οποίο είναι διαλυμένο το ιωδοχλώριο μέσα σε οξικό οξύ, χρησιμοποιείται για να καθορίζει την ποσότητα ιωδίου μίας ουσίας, καθώς επίσης και το IBr χρησιμοποιείται στην ιωδομετρία.^[36,37]

Πιο κάτω θα γίνει μία αναφορά στις ετεροκυκλικές ενώσεις, μιας και ένα από τα μόρια της μελέτης, η 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη, είναι ετεροκυκλικό μόριο.

1.3 Ετεροκυκλικές ενώσεις

Μία ετεροκυκλική ένωση είναι μία κυκλική ένωση που έχει στο δακτύλιο της άτομα τουλάχιστον δύο διαφορετικών στοιχείων.^[38] Αντίστοιχες με τις ετεροκυκλικές είναι οι ομοκυκλικές ενώσεις, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από άτομα ενός στοιχείου.

Αν και οι ετεροκυκλικές ενώσεις μπορεί να είναι ανόργανες, οι περισσότερες περιέχουν τουλάχιστον έναν άνθρακα. Στην οργανική χημεία τα άτομα που αντικαθιστούν τα άτομα άνθρακα ονομάζονται ετεροάτομα, δηλαδή τα άτομα που δεν είναι άνθρακας ή υδρογόνο (δακτύλιοι με ετεροάτομα του ίδιου στοιχείου είναι ομοκυκλικοί). Η IUPAC συνιστά την ονοματολογία Hantzsch-Widman για την ονομασία των ετεροκυκλικών ενώσεων.

Η ετεροκυκλική χημεία είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με τη σύνθεση, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των ετεροκυκλικών ενώσεων.

1.3.α Ταξινόμηση σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή δομή

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν χρήσιμα σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή τους δομή. Οι κορεσμένες ετεροκυκλικές ενώσεις συμπεριφέρονται σαν τα άκυκλα παράγωγα. Συνεπώς, η πιπεριδίνη και το τετραϋδροφουράνιο είναι τυπικά αμίνη και αιθέρας, με τροποποιημένες στερικές κατατομές. Για αυτό, η μελέτη της ετεροκυκλικής χημείας επικεντρώνεται ειδικά σε ακόρεστα παράγωγα και οι περισσότερες εργασίες και εφαρμογές συμπεριλαμβάνουν μη διατεταμένους πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους. Όπως η πυριδίνη, το θειοφαίνιο, η πυρρόλη και το φουράνιο. Άλλη μία μεγάλη τάξη ετεροκυκλικών ενώσεων συγχωνεύεται σε δακτυλίους βενζενίου, όπου για την πυριδίνη, το θειοφαίνιο, την πυρρόλη και το φουράνιο είναι αντίστοιχα η κινολόνη, το βενζοθειοφαίνιο, η ινδόλη και το βενζοφουράνιο. Η συγχώνευση δύο δακτυλίων βενζενίου δημιουργεί μία τρίτη μεγάλη οικογένεια ενώσεων, αντίστοιχα την ακριδίνη, το διβενζοθειοφαίνιο, την καρβαζόλη και το διβενζοφουράνιο. Οι ακόρεστοι δακτύλιοι μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη συμμετοχή του ετεροατόμου στο σύστημα π.

Οι ετεροκυκλικές με τρία άτομα στο δακτύλιο είναι πιο δραστικές εξαιτίας της διάταξης του δακτυλίου. Αυτές που περιέχουν ένα ετεροάτομο είναι γενικώς σταθερές, ενώ αυτές με δύο ετεροάτομα είναι πιο πιθανό να παραχθούν ως δραστικά ενδιάμεσα.

Οι ετεροκυκλικές που περιέχουν 5 άτομα και είναι ακόρεστες ενώσεις είναι πιο σταθερές εξαιτίας της αρωματικότητας. Οι ενώσεις των πενταμελών δακτυλίων που περιέχουν δύο ετεροάτομα, εκ των οποίων τουλάχιστον το ένα είναι άζωτο, ονομάζονται αζόλες. Οι θειαζόλες και οι ισοθειαζόλες περιέχουν ένα θείο και ένα άζωτο στο δακτύλιο, ενώ τα διθειαζόλια έχουν δύο άτομα θείου. Υπάρχει επίσης μία μεγάλη ομάδα ενώσεων πενταμελών δακτυλίων με τρία ετεροάτομα, ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι διθειαζόλες που περιέχουν δύο άτομα θείου και ένα άτομο αζώτου. Πενταμελείς δακτύλιοι με πέντε ετεροάτομα θεωρούνται ανόργανες ενώσεις παρά ετεροκυκλικές. Η πενταζόλη είναι η ακόρεστη ένωση με μόνο ετεροάτομο αζώτου και η αντίστοιχη εξαμελής είναι η εξαζίνη.

Σε επταμελείς δακτυλίους, το ετεροάτομο πρέπει να είναι σε θέση να παρέχει ένα άδειο τροχιακό p (π.χ. βόριο), ώστε να υπάρχει διαθέσιμη φυσιολογική αρωματική σταθεροποίηση. Σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να προκύψει ομοαρωματικότητα.

1.3.β Συγχωνευμένοι δακτύλιοι

Τα συστήματα των ετεροκυκλικών δακτυλίων που τυπικά παράγονται από συγχώνευση άλλων δακτυλίων, είτε καρβοκυκλικά είτε ετεροκυκλικά, έχουν μία ποικιλία συνηθισμένων και συστηματικών ονομάτων. Για παράδειγμα, με τη βενζο-συγχώνευση ακόρεστων αζωτούχων ετεροκυκλικών, η πυρρόλη δίνει ινδόλη ή ισοϊνδόλη ανάλογα με τη διευθέτηση. Τα ανάλογα της πυριδίνης είναι η κινολόνη ή ισοκινολόνη, ενώ για την αζεπίνη προτιμάται το όνομα βενζαζεπίνη. Ομοίως, οι ενώσεις με δύο δακτυλίους βενζενίου που συγχωνεύονται σε ένα κεντρικό ετεροκυκλικό μόριο είναι η καρβαζόλη, η ακριδίνη και η διβενζοαζεπίνη.^[39]

1.3.γ Ιστορία της ετεροκυκλικής χημείας

Η ιστορία της ετεροκυκλικής χημείας άρχισε το 1800, μαζί με την ανάπτυξη της οργανικής χημείας. Μερικές αξιοσημείωτες ανακαλύψεις είναι : ^[40]

- 1818 : Ο Brugnatelli απομονώνει την αλλοζάνη από το ουρικό οξύ
- 1832: Ο Dobereiner παράγει τη φουρφουράλη (ένα φουράνιο) επεξεργάζοντας άμυλο με θειικό οξύ
- 1834 : Ο Runge λαμβάνει πυρρόλη (φλογερό πετρέλαιο) από ξηρή απόσταξη οστών
- 1906 : Ο Friedlander συνθέτει βαφή indigo, επιτρέποντας στη συνθετική χημεία να εκτοπίσει μία μεγάλη αγροτική βιομηχανία
- 1936 : Ο Treibs απομονώνει παράγωγα χλωροφύλλης από το αργό πετρέλαιο, εξηγώντας τη βιολογική προέλευση του πετρελαίου
- 1951 : Περιγράφονται οι κανόνες του Chargaff, σηματοδοτώντας το ρόλο των ετεροκυκλικών ενώσεων (πουρίνες και πυριμιδίνες) στο γενετικό κώδικα.^[39]

1.3.δ Εμπορική εκμετάλλευση

Κορυφαίες εταιρείες με ένα μεγάλο αριθμό πατεντών που σχετίζονται με τις ετεροκυκλικές ενώσεις είναι οι Bayer, Merck, Ciba-Geigy, Pfizer, Eli Lilly, BASF, Hoffmann La Roche, ER Squibb, Warner Lambert και Hoechst.^[41]

Ας δούμε όμως λίγο πιο αναλυτικά τις θειαζολιδίνες μιας και το ετεροκυκλικό μόριο που μελετήθηκε ανήκει σε αυτή την ομάδα.

1.3.ε Θειαζολιδίνες

Οι θειαζολιδίνες είναι μία ομάδα οργανικών ενώσεων με έναν πενταμελή κορεσμένο δακτύλιο που φέρει μία ομάδα θειοαιθέρα και μία αμινομάδα στις θέσεις 1 και 3 αντίστοιχα. Είναι θειούχα ανάλογα των οξαζολιδινών. Το φάρμακο πιογλιταζόνη, που συνήθως χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις διαβήτη τύπου 2 με σκοπό τη μείωση της γλυκόζης στο αίμα, περιέχει ένα θειαζολιδινικό δακτύλιο.

Επίσης μειώνει τα τριγλυκερίδια και τα επίπεδα της C-αντιδρώσας πρωτεΐνης, ενώ μειώνει την αρτηριακή πίεση και παράλληλα αυξάνει τα επίπεδα της καλής χοληστερόλης HDL. Άλλο ένα φάρμακο που περιέχει θειαζολιδινικό δακτύλιο είναι το αντιβιοτικό πενικιλλίνη.

Οι θειαζολιδίνες συντίθενται με μία αντιστρεπτή αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ θειόλης και μιας αλδεϋδης ή κετόνης. Για αυτό πολλές θειαζολιδίνες είναι ασταθείς και μπορεί να υδρολυθούν σε υδατικό διάλυμα. Η υδρόλυση της θειαζολιδίνης δίνει τη θειόλη και την αλδεϋδη ή κετόνη από τις οποίες προήλθε.^[42]

Επειδή όμως η 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη έχει ένα διπλό δεσμό άνθρακα θείου, πέρα από την ομάδα των θειαζολιδινών, ανήκει και στην ομάδα των χαλκογενονών (chalcogenones) και πιο συγκεκριμένα ακόμα στων θειοκετονών. Για αυτό θα μιλήσουμε συγκεκριμένα και για αυτές τις ομάδες ενώσεων.

1.3.στ Χαλκογενόνες

Οι χαλκογενόνες είναι οι ενώσεις της μορφής C=E (όπου E = S, Se, Te). Συνήθως οι ενώσεις C=E έχουν μεγάλη δραστηριότητα εξαιτίας της μικρής επικάλυψης του τροχιακού C_{2p} με τα S_{3p}, Se_{4p} και Te_{5p}. Ωστόσο είναι εφικτό να δημιουργηθούν και να ελεγχθούν σταθερές ενώσεις όταν σταθεροποιούνται με στερεοχημικούς ή ηλεκτρονιακούς παράγοντες. Όταν δημιουργούνται ασταθείς ενώσεις πρέπει να παγιδεύονται ως σύμπλοκα CT με διένια, μέσω κυκλοπροσθήκης Diels-Alder, και τότε μπορούν να γίνουν η πηγή ασταθών ενώσεων με κυκλοεπαναφορά.

1.3.στ.(i) Θειοκετόνες

Πιο συγκεκριμένα για τις θειοκετόνες, η παρουσία ενός υδρογόνου στον α' άνθρακα κοντά στην ομάδα της θειόνης επάγει τον ταυτομερισμό της θειόνης-ενεθειόλης, όπου ο δεσμός C=S αλλάζει στον πιο σταθερό απλό δεσμό C-S.^[43,44,45] Υπολογισμοί ενθαλπιών ενολοποίησης δείχνουν ότι ο δεσμός C=O είναι ισχυρότερος από τον C=S.^[46,47]

Οι θειοκετόνες βρίσκουν εφαρμογές στη φαρμακευτική, στα πολυμερή και στις βιομηχανίες φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων.^[48] Επιπρόσθετα υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τη φωτοφυσική^[49,50] τους και για να αποτελέσουν δομικά συστατικά μη γραμμικών οπτικών υλικών. Ενώ επίσης έχει αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλοι παράγοντες ελέγχου των διαδικασιών πολυμερισμού των ελευθέρων ριζών.

Από τη στιγμή που ο άνθρακας και το θείο έχουν παρόμοιες ηλεκτραρνητικότητες, ο δεσμός C=S είναι λιγότερο πολωμένος από το δεσμό C=O, αλλά είναι πιο πολώσιμος. Η ομάδα που λαμβάνει τα ηλεκτρόνια (EWG) μειώνει και η ομάδα που δίνει τα ηλεκτρόνια (EDG) αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του θείου, προκαλώντας πόλωση στο δεσμό C=S και οι δύο με αντίθετο τρόπο. Η μικρή ισχύς του δεσμού C=S, η πολωσιμότητα και η ικανότητα του θείου να σταθεροποιεί ένα γειτονικό φορτίο ή μία χημική ρίζα, κάνει τις θειοκετόνες πιο δραστικές από τις κετόνες και τα προϊόντα των αντιδράσεων τους δύσκολο να προβλεφθούν.

Από άποψη μοριακών τροχιακών, η υψηλότερη δραστικότητα των θειοκετονών οφείλεται στο χαμηλότερο LUMO και στο υψηλότερο HOMO τους, συγκρινόμενα με των κετονών. Ένα χαμηλότερο LUMO μειώνει το ενεργειακό κενό, με το HOMO του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου να αυξάνει τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα της θειοκετόνης. Το υψηλότερο HOMO των θειοκετονών τις μετατρέπει σε πιο πυρηνόφιλες.^[51]

Η 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη καθώς αντιδράει με ομοατομικά και ετεροατομικά διαλογόνα, δίνει σύμπλοκα CT που είναι και το αντικείμενο της συγκεκριμένης μελέτης. Ας δούμε όμως τα χαρακτηριστικά των σύμπλοκων CT χαλκογενονών με αλογόνα και τις ιδιότητες των δεσμών τους.

1.3.ζ Σύμπλοκα CT χαλκογενονών με ομοατομικά και ετεροατομικά διαλογόνα

Τα σύμπλοκα CT συνήθως προκύπτουν με την ένωση μεταξύ ενός οξέος κατά Lewis και μιας βάσης κατά Lewis. Οι αντιδράσεις των ομοατομικών διαλογόνων (I₂, Br₂) και των ετεροατομικών διαλογόνων (IBr, ICl) με οργανικά μόρια, που περιέχουν S, Se, Te, μπορούν να δώσουν μία ποικιλία μονοπατιών που εξαρτώνται τόσο από τη φύση του οξέος/βάσεως των αντιδρώντων όσο και από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται.

Το πιο σημαντικό είναι ότι σχηματίζουν ουδέτερα ακτινικά σύμπλοκα (spoke) μεταφοράς φορτίου CT που έχουν ένα σχεδόν γραμμικό τμήμα E-X-Y ($X = Y = I, Br, X = I, Y = Br, Cl$)^[52,53,54,55] ή σύμπλοκα CT με εισαγωγή που έχουν ένα τμήμα X-E-Y σχήματος T ($X = Y = I, Br, Cl, X = I, Y = Br$)^[52,53,56,57,58,59]. Με τη βοήθεια ανάλυσης με περίθλαση ακτινών X και δονητικής φασματοσκοπίας (ειδικά FT-Raman) έχουν αποδειχθεί κι άλλα διαφορετικά δομικά αρχέτυπα, συμπεριλαμβάνοντας ιοντικά προϊόντα οξειδωσης-δότες που έχουν τερματικούς δεσμούς χαλκογόνου-αλογόνου ($[LE-X]^+$)^[52,53,60,61] σύμπλοκα αλογόνου με διατεταγμένα δύο χαλκογόνα ($[LE-X-EL]^+$)^[52,53,62,63,64] και δικατιόντα που περιέχουν έναν απλό δεσμό χαλκογόνου χαλκογόνου ($[LE-EL]^{2+}$)^[52,53,58,60,65,66,67,68]. Πολυαλογονίδια εξαιρετικά πολύπλοκης δομής απαντώνται ως αντισταθμιστικά ανιόντα αυτών των ιοντικών ενώσεων.^[61,63,67]

Η πρόβλεψη των προϊόντων των αντιδράσεων μεταξύ μορίων χαλκογενόνης-δότη LE και ομοατομικών ή ετεροατομικών διαλογόνων αποτελεί μία πρόκληση και όλες οι μελέτες που έχουν γίνει για το αν όλα τα προϊόντα σχηματίζονται από κοινές ενδιάμεσες ενώσεις, ακολουθούν ένα συγκεκριμένο μοτίβο δραστηριότητας. Προτάθηκε ότι αυτές οι ενώσεις είναι τα κατιόντα του τύπου $[LE-X]^+$ (όπου $E = S, Se$ και $X = I, Br$)^[69]. Είναι δύσκολο να αποδειχθεί εάν αυτά τα κατιόντα σχηματίζονται πραγματικά σε διαλύματα, ειδικά σε χαμηλής πολικότητας διαλύτες. Έχει αποδειχθεί ωστόσο ότι η υπολογισμένη κατανομή φορτίου NBO στο $[LE-X]^+$ μπορεί να βοηθήσει αρκετά στην πρόβλεψη του πιο πιθανού προϊόντος, τουλάχιστον μεταξύ των δικατιόντων $[LE-EL]^{2+}$, του ακτινικού CT (μεταφοράς φορτίου) (spoke adduct ή μία πρόταση μας που αποδίδει με μεγάλη ακρίβεια το σχήμα της υποκατηγορίας των spoke μορίων, που είναι το διαλογόνο σε κάθετη διάταξη με το ετεροκυκλικό μόριο, είναι L-shaped adduct) και των υπερσθενών συμπλόκων σχήματος T.^[70,71] Στη πραγματικότητα, αυτά τα τρία είδη προϊόντων μπορούν τυπικά να προκύψουν με πυρηνόφιλη επίθεση, του κατάλληλου πυρηνόφιλου, στη χαλκογονική ή στην αλογονική θέση του κατιόντος $[LE-X]^+$.

Μια αρκετά γενική ποιοτική παρατήρηση ισχυρίζεται ότι όσο μειώνεται η ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ του αλογόνου και του χαλκογόνου, είναι πιο πιθανό να σχηματιστεί ακτινική ένωση CT (spoke) ή L-shaped παρά υπερσθενής σχήματος T. Πράγματι, ο αριθμός των δομικά χαρακτηρισμένων συμπλόκων σχήματος T μειώνεται καθώς περνάμε από το χλώριο στο ιώδιο, για μόρια-δότες όπως το S και το Se. Υπερσθενείς ενώσεις θείου με ιώδιο δεν υπάρχουν.

Από την άλλη, κανένα XY-σύμπλοκο CT (με $X, Y \neq I$) δεν είναι γνωστό για οργανικές ενώσεις που περιέχουν τελλούριο για άτομο-δότη. Εκτός από μία πρόσφατη περίπτωση που δημοσιεύθηκε ενός συμπλόκου CT με ιώδιο και δότη-Te στο οργανικό μόριο, την ίδια στιγμή που σύμπλοκα σχήματος T, που έχουν μόρια με δότη-Te, είναι πολυάριθμα.^[51]

Ο λόγος για τον οποίο η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων χαλκογενόνης-δότη LE και των ομοατομικών και ετεροατομικών διαλογόνων XY ($X = Y = I, Br$ και $X = I, Y = Br, Cl$) ώστε να δημιουργήσουν σύμπλοκα CT με ένα σχεδόν γραμμικό τμήμα E-X-Y λέγεται μεταφοράς φορτίου ή δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, είναι διότι αυτή συμβαίνει μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα μη δεσμικά τροχιακά του ατόμου δότη μέσα στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του μορίου διαλογόνου-δέκτη, το οποίο είναι ένα σ_u^* τροχιακό που βρίσκεται κατά μήκος του κεντρικού του άξονα με μείωση της τάξης του δεσμού X-Y. Η επακόλουθη αύξηση του μήκους δεσμού μπορεί να ελεγχθεί χρησιμοποιώντας δότες διαφορετικής ισχύος, δηλαδή είτε να αλλαχθεί το άτομο χαλκογενόνης-δότη είτε το χημικό του περιβάλλον.

Τα μόρια συμπλόκων CT θείου-δότη με I_2 (τα πιο πολυάριθμα) ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τα δομικά, δονητικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά.

- **Τα ασθενή ή μετρίως-ισχυρά** σύμπλοκα CT χαρακτηρίζονται από ένα φαινόμενο αμοιβαίας διαταραχής μεταξύ του δότη και των μορίων I_2 . Η τάξη του δεσμού I-I $[n(I-I)]^\#$ σε αυτά τα συστήματα κυμαίνεται από τιμές λίγο χαμηλότερες του 1 (μη διαταραγμένο I_2) μέχρι όχι χαμηλότερα από 0.6. Αυτές οι ενώσεις δίνουν ιδιόμορφα δονητικά και ηλεκτρονιακά φάσματα. Συγκεκριμένα χαρακτηρίζονται από μόνο μία κορυφή Raman για τη $\nu(I-I)$ δόνησης τάσεως που παρατηρήθηκε σε κυματαριθμούς χαμηλότερους από 180 cm^{-1} (στερεό I_2).
- **Τα ισχυρά** σύμπλοκα CT χαρακτηρίζονται από μία $n(I-I)$ που κυμαίνεται από 0.4 έως 0.6. Τα δονητικά και ηλεκτρονιακά φάσματα καθορίζονται από το τμήμα S-I-I.

- Τα πολύ ισχυρά σύμπλοκα CT έχουν τόσο ισχυρή αλληλεπίδραση δότη-δέκτη όπου η $n(I-I)$ γίνεται χαμηλότερη από 0.4. Τα δονητικά και ηλεκτρονιακά φάσματα αυτών των συστημάτων είναι εκείνα που αντιστοιχούν σε ένα κατιόν $LS-I^+$ που αλληλεπιδρά με ένα ανιόν I^- ($LS-I^+ \dots I^-$).^[72,73,74,75]

Η τάξη δεσμού έχει υπολογισθεί σύμφωνα με την εμπειρική λογαριθμική συνάρτηση που προτάθηκε από τον Pauling και προσαρμόστηκε από τον Burgi :

$$n(I-I) = \exp[(d_0(I-I) - d(I-I))/b]$$

όπου το $d(I-I)$ και το $d_0(I-I)$ (2.67 Å, η τιμή για την αέρια φάση του απλού δεσμού I-I) είναι τα μήκη δεσμών του ενταγμένου και του ελεύθερου I_2 , το b (0.85 Å) είναι μία εμπειρική σταθερά που υπολογίστηκε από τον Burgi από την ανάλυση πειραματικών διατομικών αποστάσεων σε τριωδίδια.^[72]

Μια απλοποιημένη περιγραφή του δεσμού των σύμπλοκα CT, που μπορεί να θεωρηθούν ως υπερσθενή σύμπλοκα αλογόνου, μεταξύ μορίων χαλκογόνου-δότη και ομοατομικών και ετεροατομικών διαλογόνων, μπορεί να προκύψει από αυτή που χρησιμοποιείται για το δεσμό των τριατομικών ανιόντων I_3^- , Br_3^- , IBr_2^- και ICl_2^- (XY_2^-).^[69] Το άδειο τροχιακό p_z (σ_u^+ σε $D_{\infty h}$), ενός χαμηλού spin κεντρικού κατιόντος 16 ηλεκτρονίων, αλληλεπιδρά με το εκτός φάσης τερματικό ατομικό συμμετρικό τροχιακό (TASO) της προσαρμοσμένης γεωμετρίας που προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των μονήρων ζεύγων των δύο τερματικών ανιόντων Y^- , ώστε να παραχθεί ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (MO), ενώ το άλλο TASO (σ_g^+ σε $D_{\infty h}$) γίνεται μη δεσμικό τροχιακό. Αυτή η περιγραφή αναφέρεται σε ένα δεσμικό σύστημα τριών κέντρων και τεσσάρων ηλεκτρονίων (3c, 4e) και η τάξη δεσμού που παρατηρείται σε αυτά τα συμμετρικά τριαλογονίδια είναι 0.5. Μπορεί επίσης εύκολα να προσαρμοστεί σε άλλες σχετικές ενώσεις όπως σύμπλοκα αλογόνου συναρμογής με δύο χαλκογόνα ($[LE-X-EL]^+$), υπερσθενή σύμπλοκα CT (X-E(L)-Y), ασύμμετρα τριαλογονίδια και επίσης ακτινικές (spoke) ή L-shaped σύμπλοκα CT. Και οι 2 περιγραφές των μοριακών τροχιακών θεωρούν ότι όλες αυτές οι ενώσεις σχετίζονται μεταξύ τους, ειδικά τα τριαλογονίδια και τα σύμπλοκα CT.

Επιπλέον και οι δύο περιγραφές αιτιολογούν την παρουσία ενός μερικού αρνητικού φορτίου στο τερματικό άτομο Y στο σύστημα LE-X-Y. Με αυτόν τον τρόπο το Y από

μόνο του μπορεί να λειτουργήσει ως δότης με άλλο μόριο-δέκτη XY, ώστε να δώσει σύμπλοκα CT υψηλότερης δομικής πολυπλοκότητας.^[51]

1.3.ζ.(i) Σύμπλοκα CT ακτινικά και σχήματος L

Σε αυτές τις ενώσεις η 1:1 στοιχειομετρία στη χαρακτηριστική ασύμμετρη μονάδα ενός συμπλόκου spoke CT μπορεί να αντιστοιχεί σε εκτεταμένες μονοδιάστατες ή δισδιάστατες δομές, στις οποίες τα μόρια LE και XY ($E = S, Se, X = Y = I, Br, X = I, Y = Br, Cl$) εναλλάσσονται τακτικά (ενώσεις m:m). Επιπρόσθετα, τα μόρια που περιέχουν χαλκογόνο, με διάφορες θέσεις δότη, μπορούν να δώσουν ενώσεις spoke με υψηλότερο περιεχόμενο ομοατομικών ή ετεροατομικών διαλογόνων (ενώσεις spoke 1:m). Τέλος, αλυσίδες XY που ποικίλουν σε μήκος ή δομική πολυπλοκότητα μπορούν να συνενωθούν στο μόριο-δότη [ενώσεις extended spoke adducts 1:m, εδώ μία άλλη ονομασία που προτείνουμε για την περιγραφή της δομής τους είναι τα tethla-adducts (από το τεθλασμένα)].

Οι παράμετροι κατεύθυνσης θ και φ υπολογίζονται σύμφωνα με το επίπεδο που περιέχει τα δύο ζευγάρια ηλεκτρονίων του ατόμου-δότη σε μία τοπική τετραεδρική sp^3 ή τριγωνική sp^2 γεωμετρία. θ είναι η δίεδρη γωνία μεταξύ αυτού του επιπέδου και του ανύσματος E-X και φ είναι η γωνία περιστροφής της διχοτόμου της γωνίας $(L)_2(C)E$ και της προβολής του ανύσματος E-X πάνω στο επίπεδο που περιέχει τα δύο ζευγάρια ηλεκτρονίων του ατόμου του χαλκογόνου-δότη. Μία ανάλυση μεγάλου αριθμού δομικών δεδομένων από σύμπλοκα spoke CT έδειξε μήκη δεσμού E-XY μεταξύ 2.4 και 3.0 Å, κάτι που συνεπάγεται ως ισχυρή τάση των ομοατομικών και ετεροατομικών διαλογόνων να βρίσκονται στο επίπεδο ($|\theta|$ στατιστικά τείνει στο 0) του θεωρητικού μονήρους ζεύγους των θειοαιθέρων, των σεληνιοαιθέρων και των περισσότερων θειοκαρβονυλικών και σεληνιοκαρβονυλικών ενώσεων. Σε μερικά σύμπλοκα spoke (ή L-shaped) CT θειοκαρβονυλικών ή σεληνιοκαρβονυλικών δοτών, το μόριο του διαλογόνου είναι σε θέση σχεδόν κάθετη στο επίπεδο $(L)_2(C)E$ ($|\theta|$ περίπου 80°). Αυτά τα σύμπλοκα ονομάζονται κάθετα και σχηματίζονται από μόρια-δότες που έχουν στεροχημικά παρεμποδισμένα μονήρη ζεύγη στο άτομο του χαλκογόνου.

Οι μέσες τιμές $|φ|$ στατιστικά κυμαίνονται 15-21° χαμηλότερα από τις $|φ| = 125.5°$ ή $|φ| = 120°$ που αντιστοιχούν στη θέση ενός ιδανικού sp^3 ή sp^2 μονήρους ζεύγους S(Se) αντίστοιχα. Αυτή η παρατήρηση εξηγείται από το γεγονός ότι στοιχεία με μεγαλύτερο μέγεθος στιβάδας σθένους της τρίτης και μεταγενέστερης περιόδου (θείο και σελήνιο), επιτρέπουν στα μονήρη ζεύγη τους να απωθούνται πιο ισχυρά από ό,τι συμβαίνει στις στιβάδες σθένους στοιχείων της δεύτερης περιόδου (οξυγόνο).^[54,55]

Τέλος μελέτες έχουν δείξει ότι υπάρχει μία ισχυρή συσχέτιση, σε σύμπλοκα CT spoke IY (όπου Y = I, Br, Cl) με δότες άτομα θείου, μεταξύ των $d(I-Y)$ και $d(S-I)$ που αποτυπώνεται στην εξίσωση :

$$d(I-Y) = d_0(I-Y) - b(I-Y) \ln\{1 - \exp[(d_0(S-I) - d(S-I)/b(S-I)]\}^{[71]}$$

1.4 Δεσμός Αλογόνου

Ο δεσμός αλογόνου (XB) είναι η μη-ομοιοπολική αλληλεπίδραση που συμβαίνει μεταξύ ενός ατόμου αλογόνου (οξύ κατά Lewis) και μιας βάσης κατά Lewis. Αν και τα αλογόνα συμμετέχουν σε άλλα είδη δεσμών (π.χ. ομοιοπολικό), ο δεσμός αλογόνου αναφέρεται στις περιπτώσεις όπου δρουν ως ηλεκτρονιόφιλα.

Σύγκριση μεταξύ δεσμού υδρογόνου και αλογόνου :

Δεσμός υδρογόνου : D...H – A

Δεσμός αλογόνου : D...X – A

Και στις δύο περιπτώσεις, το D (δότης) είναι το άτομο ή η ομάδα ή το μόριο που είναι «πλούσιο» ηλεκτρονιακά και δίνει στα ελλειπή ηλεκτρονιακά είδη (H ή X). Το H είναι το άτομο υδρογόνου που συμμετέχει στον HB και το X είναι το άτομο αλογόνου που συμμετέχει στο XB. A (δέκτης) είναι το ηλεκτρονιακά υπολειπόμενο είδος που έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το H ή το X, αντίστοιχα. Τα H-A και X-A, όταν είναι μαζί, καλούνται δότες δεσμού υδρογόνου/αλογόνου αντίστοιχα και το D είναι ο HB/XB δέκτης. Μία ενδιαφέρουσα διαφορά μεταξύ HB και XB είναι ότι, από τη στιγμή που τα αλογονοάτομα είναι βάσεις κατά Lewis, μπορούν εξίσου να δώσουν και να δεχθούν σε έναν αλογονικό δεσμό.

Ταυτόχρονα, ο φυσιολογικός ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ Η ή Χ και Α αποδυναμώνεται και έτσι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα Η και Χ φαίνεται να μειώνεται. Οι μεταφορές ηλεκτρονιακής πυκνότητας οδηγεί σε διείσδυση στους όγκους Van der Waals.^[76]

Οι δεσμοί υδρογόνου και αλογόνου έχουν αρκετές ομοιότητες. Και οι δύο έχουν μία σημαντική ομοιοπολική συνιστώσα που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις HOMO-LUMO μεταξύ του μονήρους ζεύγους (τύπου np) του δέκτη A⁻ (του δεσμού υδρογόνου ή αλογόνου) και του αντιδεσμικού σ* LUMO D-X ή D-H του δότη DX ή DH, αντίστοιχα. Για αυτό, κατά κύριο λόγο, ούτε ο ένας δεσμός ούτε ο άλλος είναι καθαρά ηλεκτροστατικά φαινόμενα, κάτι που προκύπτει από αναλύσεις δεσμού με DFT.

Δύο χαρακτηριστικές διαφορές μεταξύ του δεσμού αλογόνου και υδρογόνου είναι ότι οι προηγούμενοι έχουν συνδεθεί γενικά με μία ασθενή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση (τα διαλογόνα DX είναι λιγότερο πολικά από ότι τα υδρογονοαλογονίδια DH) και με μία σημαντικά πιο σταθεροποιητική HOMO-LUMO αλληλεπίδραση. Η ισχυρή τροχιακή αλληλεπίδραση προκύπτει από τη χαμηλή ενέργεια του σ* LUMO αλογόνου-αλογόνου, συγκριτικά με την πολύ ισχυρότερη του δεσμού υδρογόνου-αλογόνου.

Τελικά, οι δεσμοί υδρογόνου και αλογόνου γίνονται ασθενέστεροι καθώς το A⁻ = F⁻ → I⁻, επειδή η ηλεκτρονιοδοτική ικανότητα (και η αλκαλικότητα, η συγγένεια του αλκυλκατιόντος, η πυρηνοφιλικότητα) του αλογονιδίου μειώνεται κατά αυτή τη σειρά. Η τάση στην ισχύ του δεσμού-φθορίου DF...A⁻ είναι μερικώς ανεστραμμένη, δηλαδή η ΔΕ γίνεται πιο σταθεροποιητική για τη σειρά A⁻=Cl⁻, Br⁻ και I⁻ εξαιτίας μίας πιο λεπτής αλληλεπίδρασης των παραγόντων, κατά την οποία μία σημαντική επιμήκυνση του σχετικά ασθενούς δεσμού D-F χαμηλώνει το σ* τροχιακό του δέκτη DF και έτσι ενισχύονται οι τροχιακές αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη.^[77]

Τα αλογόνα συμμετέχουν σε δεσμούς αλογόνου που περιλαμβάνουν τα : ιώδιο (I), βρώμιο (Br), χλώριο (Cl) και λίγες φορές και το φθόριο (F). Και τα τέσσερα αλογόνα είναι ικανά να δράσουν ως δότες XB (όπως έχει αποδειχθεί με θεωρητικά και πειραματικά δεδομένα) και ακολουθούν τη γενική τάση : F < Cl < Br < I, με το ιώδιο να σχηματίζει αναμενόμενα τις πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις.^[78]

Τα διαλογόνα όμοιων ατόμων (I_2 , Br_2 κλπ) έχουν την τάση να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς αλογόνου. Η ισχύς και η αποτελεσματικότητα του χλωρίου και του φθορίου να σχηματίζουν XB εξαρτάται από τη φύση του δότη XB. Εάν το αλογόνο είναι συνδεδεμένο σε μία ηλεκτραρνητική μοριακή περιοχή, είναι πιθανότερο να σχηματίσει ισχυρότερους δεσμούς αλογόνου.^[79] Για παράδειγμα, τα ιωδοϋπερφθοροαλκάνια είναι πολύ καλά σχεδιασμένα για τη μηχανική των κρυστάλλων. Επίσης για τον ίδιο λόγο το F_2 μπορεί να δράσει σαν ισχυρός δότης XB, ενώ οι φθοράνθρακες είναι ασθενείς δότες XB εξαιτίας της μη ηλεκτραρνητικής αλκυλομάδας που συνδέεται με το φθόριο. Επιπρόσθετα, η βάση κατά Lewis (XB δέκτης) τείνει να είναι ηλεκτραρνητική, καθώς επίσης και τα ανιόντα είναι καλύτεροι XB δέκτες από τα ουδέτερα μόρια.

Οι δεσμοί αλογόνου είναι δυνατοί, συγκεκριμένοι και οι αλληλεπιδράσεις που δίνουν οδηγούν σε καλά ορισμένες δομές. Η ισχύς του δεσμού αλογόνου κυμαίνεται μεταξύ 5-180 kJ/mol και είναι αυτή που του επιτρέπει να ανταγωνιστεί τον HB που είναι λίγο πιο αδύναμος. Έχει την τάση να σχηματίζει γωνίες 180° , όπως έδειξαν οι μελέτες του Odd Hassel με βρώμιο και 1,4-διοξάνη το 1954. Άλλος ένας παράγοντας που συνεισφέρει στην ισχύ του δεσμού αλογόνου είναι η μικρή απόσταση μεταξύ του αλογόνου (οξύ κατά Lewis, δότης XB) και της βάσης κατά Lewis (δέκτης XB). Η ελκτική φύση των δεσμών αλογόνου έχει ως αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ δότη και δέκτη να είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτινών Van der Waals. Τέλος η αλληλεπίδραση XB γίνεται ισχυρότερη καθώς μειώνεται η απόσταση αλογόνου και βάσης κατά Lewis.^[80]

1.4.α Ιστορία δεσμών αλογόνου

Το 1863, ο Frederick Guthrie έκανε την πρώτη αναφορά για την ικανότητα των ατόμων αλογόνου να σχηματίζουν καλοκαθορισμένα προϊόντα όταν αντιδρούν με ηλεκτρονιακούς δότες.^[81] Στο πείραμα του, πρόσθεσε I₂ σε κορεσμένο διάλυμα νιτρικής αμμωνίας και σχημάτισε NH₃I₂. Όταν η ένωση εκτέθηκε στον αέρα, αυθόρμητα αποσυντέθηκε σε αμμωνία και ιώδιο, το οποίο οδήγησε τον Guthrie να συμπεράνει ότι είχε σχηματιστεί NH₃I₂.

Το 1950, ο Robert S. Mulliken ανέπτυξε μία αναλυτική θεωρία για σύμπλοκα ηλεκτρονιακούς δότες-δέκτες, ταξινομώντας τα ως εξωτερικά ή εσωτερικά σύμπλοκα.^[82,83,84] Τα εξωτερικά σύμπλοκα ήταν αυτά όπου η διαμοριακή αλληλεπίδραση, μεταξύ του δότη και του δέκτη, ήταν αδύναμη και υπήρχε πολύ μικρή μεταφορά φορτίου, ενώ τα εσωτερικά είχαν εκτεταμένη ανακατανομή φορτίου. Η θεωρία του Mulliken έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει το μηχανισμό με τον οποίο γίνεται ο σχηματισμός XB.

Περίπου την ίδια εποχή όπου αναπτύχθηκε η θεωρία του Mulliken, άρχισαν να βγαίνουν οι κρυσταλλογραφικές μελέτες του Hassel και έτσι έγινε ένα σημείο καμπής στην κατανόηση του σχηματισμού XB και των χαρακτηριστικών του.

Η πρώτη κρυσταλλογραφική μελέτη ακτινών X από την ομάδα του Hassel έγινε το 1954. Στο πείραμα, η ομάδα του μπόρεσε να δείξει τη δομή του 1,4-διοξανικού βρωμίου χρησιμοποιώντας τεχνικές περίθλασης ακτινών X.^[85] Το πείραμα αποκάλυψε ότι υπήρχε μία μικρή διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων οξυγόνου της διοξάνης και των ατόμων βρωμίου. Η απόσταση O-Br στον κρύσταλλο μετρήθηκε στα 2.71 Å, κάτι το οποίο δείχνει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων βρωμίου και οξυγόνου. Επιπλέον, η απόσταση είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτινών Van der Waals του οξυγόνου και του βρωμίου (3.35 Å), ενώ η γωνία μεταξύ O-Br και Br-Br είναι περίπου 180°. Αυτή ήταν η πρώτη απόδειξη των τυπικών χαρακτηριστικών που βρέθηκαν στο σχηματισμό του δεσμού αλογόνου και οδήγησε τον Hassel να συμπεράνει ότι άτομα αλογόνου συνδέονται απευθείας με τον δότη ηλεκτρονιακού ζεύγους, με μία διεύθυνση δεσμού που συμπίπτει με τους άξονες των τροχιακών των μονήρων ζευγών του μορίου του δότη ηλεκτρονιακού ζεύγους.^[86]

Το 1980 η δουλειά που συνεχιζόταν χρησιμοποίησε τεχνικές όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου και η φασματοσκοπία μετασχηματισμών Fourier. Αυτές οι μέθοδοι βοήθησαν στην απομόνωση συμπλόκων, που σχηματίστηκαν από βάσεις κατά Lewis και μόρια αλογόνων, για περαιτέρω έρευνα.^[80]

1.4.β Εφαρμογές

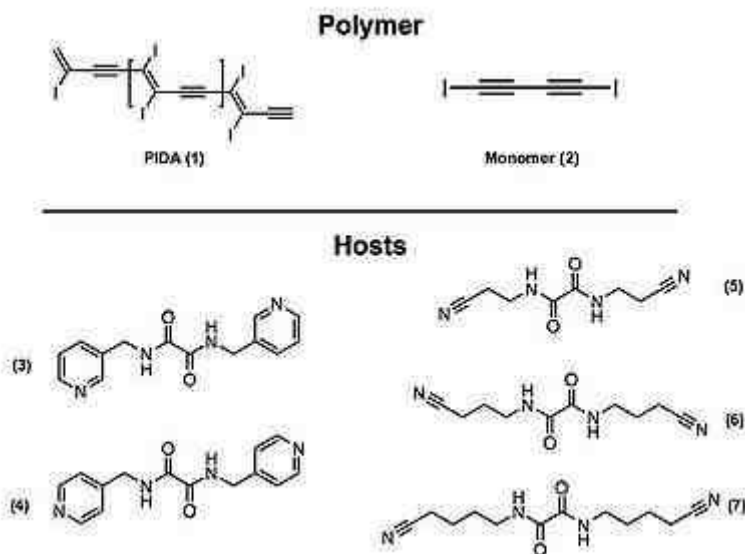
1.4.β.(i) Κρυσταλλική Μηχανική

Η κρυσταλλική μηχανική είναι μία αναπτυσσόμενη περιοχή που γεφυρώνει τη στερεή κατάσταση με την υπερμοριακή χημεία.^[87] Αυτό το μοναδικό πεδίο είναι διεπιστημονικό και συγχωνεύει παραδοσιακούς κλάδους όπως η κρυσταλλογραφία, η οργανική χημεία και η ανόργανη χημεία. Το 1971, ο Schmidt πρώτη φορά εγκαθίδρυσε το πεδίο με μία δημοσίευση πάνω στο φωτοδιμερισμό στη στερεή κατάσταση.^[88] Ο πιο πρόσφατος ορισμός προσδιορίζει την κρυσταλλική μηχανική ως την αξιοποίηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων για κρυσταλλοποίηση και για ανάπτυξη νέων ουσιών με διαφορετικές επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες. Πριν την ανακάλυψη του δεσμού αλογόνου, η προσέγγιση της κρυσταλλικής μηχανικής περιελάμβανε τη χρήση του δεσμού υδρογόνου, της χημείας συντονισμού και των ιοντικών αλληλεπιδράσεων για την ανάπτυξη υλικών υγρών και στερεών κρυστάλλων. Επιπλέον, ο δεσμός αλογόνου χρησιμοποιείται για την οργάνωση των ριζών των κατιονικών αλάτων, την κατασκευή μοριακών αγωγών και τη δημιουργία υλικών υγρών κρυστάλλων. Εξαιτίας της χημικής φύσης του δεσμού αλογόνου, αυτή η διαμοριακή αλληλεπίδραση χρησιμεύει ως ένα επιπρόσθετο εργαλείο για την ανάπτυξη της κρυσταλλικής μηχανικής.^[89]

Η πρώτη χρήση του δεσμού αλογόνου που αναφέρθηκε για το σχηματισμό υγρών κρυστάλλων ήταν από τον Loc Nguyen.^[90] Σε μία προσπάθεια να σχηματιστούν υγροί κρύσταλλοι, χρησιμοποιήθηκαν αλκοξυστιλβαζόλες και πενταφθοροϊωδοβενζένιο, διότι σε προηγούμενες μελέτες των Metrangolo και Resnati φάνηκε η χρησιμότητα του πενταφθοροϊωδοβενζενίου στις δομές στερεάς κατάστασης.^[76] Επίσης διάφορες αλκοξυστιλβαζόλες έχουν χρησιμοποιηθεί στη μη γραμμική οπτική και στα μεταλλομεσογενή.^[91]

Χρησιμοποιώντας μία άλλη ανακάλυψη του Resnati (ότι τα N-I σύμπλοκα είναι ισχυρά), η ομάδα δημιούργησε σύμπλοκα δεσμού αλογόνου με ιωδοπενταφθοροβενζένιο και 4-αλκοξυστιλβαζόλες. Η κρυσταλλογραφία ακτινών X αποκάλυψε ότι η απόσταση N-I είναι 2.811 Å και η γωνία δεσμού 168.4°.^[92] Παρόμοιες αποστάσεις N-I μετρήθηκαν σε στερεές σκόνες και βρέθηκαν μικρότερες από το άθροισμα των ακτινών Van der Waals για το άζωτο και το ιώδιο (3.53 Å). Η ενιαία κρυσταλλική δομή των μορίων έδειξε ότι δεν υπάρχουν τετραπολικές αλληλεπιδράσεις. Για να ελεγχθεί η θεωρία της συμμετοχής της πολωσιμότητας στην ισχύ του δεσμού αλογόνου, χρησιμοποιήθηκε ως βάση κατά Lewis το βρωμοπενταφθοροβενζένιο και δεν υπήρξε επιβεβαίωση του σχηματισμού του συμπλόκου. Αυτό το εύρημα ενισχύει την άποψη ότι ο δεσμός αλογόνου εξαρτάται από την ατομική πολωσιμότητα. Οι ερευνητές χρησιμοποιώντας παρόμοιες δομές δότη-δέκτη, απέδειξαν ότι η ισχύς του δεσμού αλογόνου στους υγρούς κρυστάλλους είναι συγκρίσιμη με τα μεσογενή που έχουν δεσμό υδρογόνου.

Εφαρμογές που χρησιμοποιούσαν ιδιότητες συζευγμένων πολυμερών άρχισαν να προκύπτουν μετά τις εργασίες των Heeger, McDiarmid και Shirakawa, που ανακάλυψαν ότι το πολυακετυλένιο είναι αγωγικό υλικό, αν και πολύ δύσκολο στην επεξεργασία. Από τότε πολλές εργασίες έχουν μιμηθεί το σκελετό των συζευγμένων πολυμερών [π.χ. το πολύ(π-φαινυλενεβινυλένιο)]. Τα συζευγμένα πολυμερή έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές και χρησιμεύουν σε συσκευές όπως τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός, τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και οι χημικοί αισθητήρες. Η ομάδα του Goroff δημιούργησε το πολυ(διωδοδιακετυλένιο) (PIDA) με μετάθεση του μονομερούς (2) με ένα ικρίωμα δεσμού αλογόνου (scaffold). Το PIDA είναι εξαιρετικό πρόδρομο μόριο για άλλα συζευγμένα πολυμερή, αφού το ιώδιο μπορεί εύκολα να μετασχηματιστεί. Για παράδειγμα, η διάσπαση C-I είναι πιθανόν ηλεκτροχημική αναγωγή.^[93]



Σχήμα 1.1

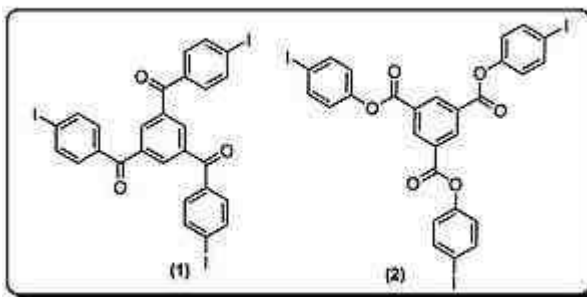
Οι κρυσταλλικές δομές του μονομερούς (2) είναι υλικά χωρίς τάξη, σύνθεσης και συνεκτικότητας που ποικίλει. Τα μόρια ξενιστές (3-7) ερευνήθηκαν για τη μοριακή τους πακετοποίηση, πρωτίστως μελετώντας συ-κρυστάλλους του μονομερούς (2) και αντίστοιχο μόριο ξενιστή. Τόσο το (3) όσο και το (4) προοργάνωσαν το μονομερές (2), αλλά η στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από τα ιώδια παρεμπόδισε επιτυχώς τον τοπολογικό πολυμερισμό του μονομερούς. Τα μόρια ξενιστές (5-7) χρησιμοποίησαν δεσμούς υδρογόνου και αλογόνου για να διευκολύνουν τον πολυμερισμό, κρατώντας τα μονομερή (2) σε μία βέλτιστη απόσταση μεταξύ τους.

Στην πράξη, όταν το μόριο ξενιστής (7) χρησιμοποιήθηκε, ο πολυμερισμός συνέβη αυθόρμητα μετά την απομόνωση των συ-κρυστάλλων. Οι κρυσταλλικές δομές δείχνουν ότι οι πολυμερείς κλώνοι είναι παράλληλοι στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου και τα νιτρίλια ξενιστές έχουν όλα δεσμό αλογόνου με τα άτομα ιωδίου. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι τα μισά άτομα ιωδίου στον κρύσταλλο του (1) είναι σε μικρή απόσταση με τα άτομα οξυγόνου του οξαλαμιδίου, ενώ τα άτομα του οξυγόνου του ξενιστή (7) συμπεριφέρονται τόσο σαν δέκτες δεσμού υδρογόνου όσο και αλογόνου.^[80]

1.4.β.(ii) Πορώδεις δομές

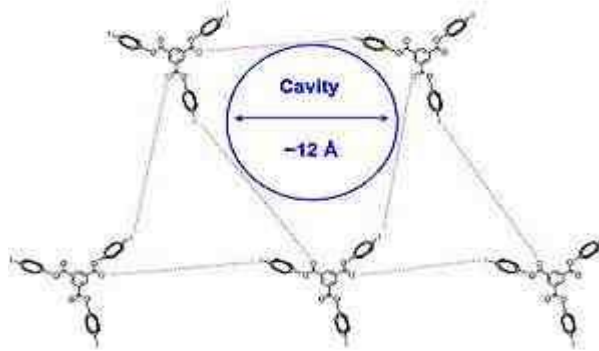
Οι πορώδεις δομές έχουν μία πλειάδα χρήσεων. Πολλοί χημικοί επιστήμονες υλικών ασχολούνται με τη βελτίωση των μεταλλοοργανικών δομών (MOFs) ώστε να αποθηκεύεται υδρογόνο και να χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα. Αυτά τα κρυσταλλικά σύμπλοκα εγκλεισμού, υψηλής οργάνωσης, εν δυνάμει είναι χρήσιμα στην κατάλυση και σε συσκευές μοριακού διαχωρισμού. Η μοριακή οργάνωση συνήθως ελέγχεται μέσω διαμοριακών δυνάμεων, όπως ο δεσμός υδρογόνου, ωστόσο, η χρήση δεσμών υδρογόνου περιορίζει το όριο του μεγέθους που κυμαίνονται οι πόροι, εξαιτίας της πακετοποίησης. Η ομάδα του Pigge χρησιμοποίησε για την κατασκευή πορωδών δομών αλληλεπιδράσεις δεσμών αλογόνων μεταξύ αμινών, αζωτούχων ετεροκυκλικών, καρβονυλομάδων και άλλων οργανικών αλογονιδίων. Αυτό είναι σημαντικό, διότι είναι σπάνια τα οργανικά κρυσταλλικά δίκτυα που έχουν ενδιάμεσα δεσμούς αλογόνου, μία αλληλεπίδραση σημαντικά ασθενέστερη από το δεσμό υδρογόνου.^[94]

Οι κρυσταλλικές δομές **1** και **2** που φαίνονται εδώ :



Σχήμα 1.2

λήφθηκαν σε μία ποικιλία διαλυτών όπως το διχλωρομεθάνιο, η πυριδίνη και το βενζένιο. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι αυτά τα πορώδη σύμπλοκα εγκλεισμού εμφανίζουν να έχουν εν μέρει ενδιάμεσα πρωτοφανείς αλληλεπιδράσεις I-π και δεσμούς αλογόνου μεταξύ ιωδίου και καρβονυλικών ομάδων. Η κρυσταλλική δομή :



Σχήμα 1.3

είναι μία τριγωνική διάταξη και τα μόρια και των δύο είναι σχεδόν συμμετρικά. Επιπρόσθετα, όλα τα σύνολα αλληλεπιδράσεων δεσμού αλογόνου δεν είναι όμοια και όλες οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλογόνων και δεκτών δεσμών αλογόνου υπερβαίνουν ελάχιστα το άθροισμα των ακτινών Van der Waals, σηματοδοτώντας ένα λίγο ασθενέστερο αλογονικό δεσμό, ο οποίος οδηγεί σε μεγαλύτερη ευελιξία στη δομή. Οι δισδιάστατες στιβάδες συσσωρεύονται παράλληλα μεταξύ τους ώστε να δημιουργήσουν κανάλια που θα γεμίσουν με το διαλύτη.

Αλληλεπιδράσεις του διαλύτη παρατηρούνται επίσης στο σχηματισμό εξαγονικών δομών, ειδικά στις πυριδίνης και του χλωροφορμίου. Αρχικά, οι κρύσταλλοι που σχηματίζουν τέτοια διαλύματα, πρωταρχικά σχηματίζουν δομές με κανάλια. Με τη πάροδο του χρόνου, νέες βελονοειδείς μη επιδιαλυτομένες δομές πακετοποιούνται μαζί πιο στενά και αυτές οι βελόνες είναι στην ουσία ο κρύσταλλος που είναι επιτρεπτός θερμοδυναμικά.^[80]

1.4.β.(iii) Δεσμός Αλογόνου σε βιολογικά μακρομόρια

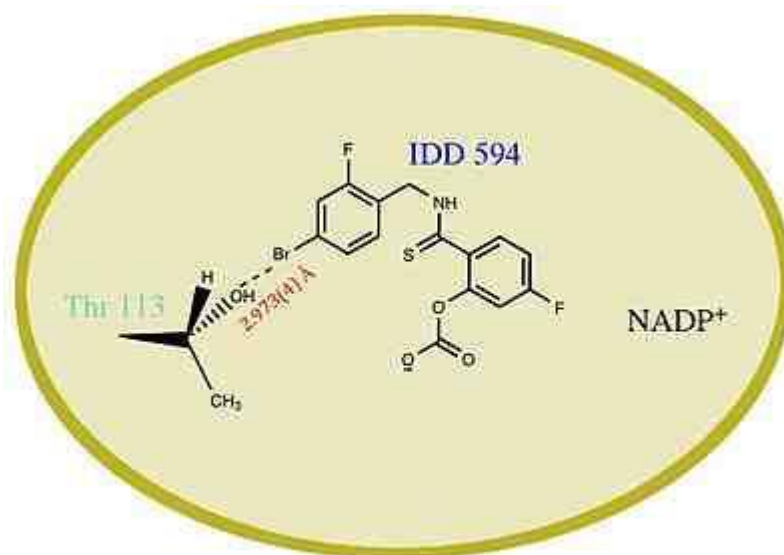
Ο Auffinger μαζί με άλλους, βασισμένοι σε δομές απλών κρυστάλλων της πρωτεϊνικής τράπεζας δεδομένων (PDB), μελέτησαν δομές με διακριτική ικανότητα 3 Å ή και καλύτερη και βρήκαν πάνω από 100 δεσμούς αλογόνου σε έξι δομές αλογονωμένων νουκλεϊνικών οξέων και σε 66 σύμπλοκα πρωτεϊνικά υποστρώματα για αλληλεπιδράσεις αλογόνου-οξυγόνου. Βρέθηκαν επίσης και αλληλεπιδράσεις αλογόνου-αζώτου και αλογόνου-θείου, αν και όχι τόσο συχνές όσο αυτές μεταξύ αλογόνου και οξυγόνου.^[95] Αυτά τα ευρήματα παρέχουν μία μοναδική βάση για την αποσαφήνιση του βιολογικού ρόλου του δεσμού αλογόνου στα βιολογικά συστήματα.

Σε βιομοριακό επίπεδο, ο δεσμός αλογόνου είναι σημαντικός για υποστρωματική εξειδίκευση, πρόσδεση και μοριακή αναδίπλωση.^[96] Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων πρωτεΐνης-υποκαταστάτη, οι πιο συνηθισμένοι δεσμοί μεταφοράς φορτίου με πολώσιμα αλογόνα είναι αυτοί που περιλαμβάνουν σκελετικά καρβονύλια και/ή υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες καταλοίπων αμινοξέων. Συνήθως, στο DNA και στα σύμπλοκα πρωτεΐνης-υποκαταστάτη η απόσταση δεσμού μεταξύ των ατόμων της βάσης-δότη κατά Lewis (π.χ. O, S, N) και του οξέος κατά Lewis (αλογόνου) είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτινών Van der Waals τους. Ανάλογα με το δομικό και χημικό περιβάλλον, οι αλληλεπιδράσεις του δεσμού αλογόνου μπορεί να είναι ασθενείς ή ισχυρές. Στην περίπτωση μερικών συμπλόκων πρωτεΐνης-υποκαταστάτη, οι αλογονικοί δεσμοί είναι συγκρίσιμοι, δραστικά και γεωμετρικά, με τον υδρογονικό δεσμό εάν η κατευθυντικότητα δότη-δέκτη παραμένει σταθερή. Αυτή η διαμοριακή αλληλεπίδραση έχει αποδειχθεί ότι είναι σταθεροποιητική και διαμορφωτικά καθοριστική σε δομές όπως της πρωτεΐνης-υποκαταστάτη και του DNA.

Ο δεσμός αλογόνου μπορεί να είναι σημαντικός για τη μοριακή αναγνώριση και πρόσδεση. Ένα παράδειγμα αυτού του ισχυρισμού στο σχεδιασμό φαρμάκων είναι η εξειδίκευση υποστρώματος για την πρόσδεση του IDD 594 στην αναγωγή της αλδόζης, στον άνθρωπο.^[97] Ο E. I. Howard δημοσίευσε την καλύτερη ανάλυση για αυτό το μονομερές ένζυμο. Αυτό το βιολογικό μακρομόριο αποτελείται από 316 κατάλοιπα και ανάγει τις αλδόζες, τα κορτικοστεροειδή και τις αλδεύδες. Η D-σορβιτόλη, ένα παράγωγο της ενζυματικής μετατροπής της D-γλυκόζης, θεωρείται ότι συνεισφέρει στις μεταγενέστερες επιπτώσεις της παθολογίας του διαβήτη.^[98] Ως εκ τούτου, η αναστολή αυτού του ενζύμου έχει θεραπευτική αξία.

Οι αλδεϋδικοί και καρβοξυλικοί αναστολείς είναι αποτελεσματικοί αλλά τοξικοί, αφού η λειτουργική δραστηριότητα της αναγωγής της αλδεϋδης είναι μειωμένη. Της έχει αποδειχτεί ότι σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με την Trp 11, την Tyr 48 και την His 110. Ο «θύλακας εξειδίκευσης» δημιουργήθηκε ως αποτέλεσμα της πρόσδεσης του αναστολέα και αποτελείται από τη Leu 300, την Ala 299, τη Phe 122, τη Thr 113 και την Trp 111. Για να είναι αποτελεσματικοί οι αναστολείς προσδιορίστηκαν ότι τα βασικά κατάλοιπα της αλληλεπίδρασης είναι η Thr 113 και η Trp 111. Το IDD 594 σχεδιάστηκε έτσι ώστε να είναι δραστικό και το αλογόνο να του παρέχει εκλεκτικότητα.

Κατά την πρόσδεση, αυτή η ένωση επάγει μία αλλαγή στη διαμορφωμέρεια, που προκαλεί με τη σειρά της αλογονικό δεσμό μεταξύ του οξυγόνου της Thr και του βρωμίου του αναστολέα. Η απόσταση του δεσμού μετρήθηκε να είναι 2.973 Å. Αυτός ο δεσμός αλογόνου O-Br είναι που συνεισφέρει στη μεγάλη δραστικότητα του αναστολέα για την αναγωγή της αλδόζης, παρά η αναγωγή της αλδεΐδης.



Human Aldose Reductase-Inhibitor Complex

Σχήμα 1.4

[80]

Συνεπώς ο δεσμός αλογόνου σε βιομόρια μπορεί να οριστεί ότι έχει τη μορφή αλληλεπίδρασης $C - X \dots O - Y$ (το $C - X$ είναι χλώριο δεσμευμένο με άνθρακα ή βρώμιο ή ιώδιο και το $O - Y$ είναι μια ομάδα καρβονυλίου ή υδροξυλίου ή φορτισμένου καρβοξυλικού ή φωσφορικού), όπου η απόσταση $X \dots O$ είναι μικρότερη ή ίση με το άθροισμα των αντίστοιχων ακτινών Van der Waals (3.27 Å για την $Cl \dots O$, 3.37 Å για την $Br \dots O$ και 3.50 Å για την $I \dots O$) και μπορεί να είναι σύμφωνος με γεωμετρίες που εμφανίζονται σε μικρά μόρια, με τη γωνία $C - X \dots O = 165^\circ$ (σταθερή με μία ισχυρή κατευθυντήρια πόλωση του αλογόνου) και τη γωνία $X \dots O - Y = 120^\circ$.

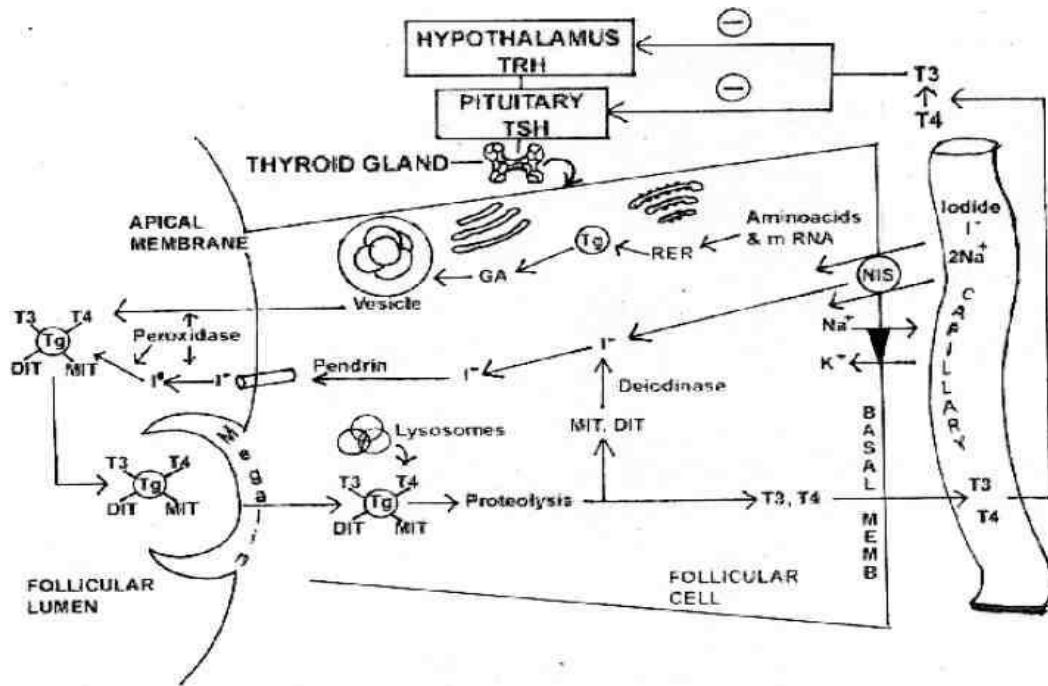
Μπορούν επίσης να προκληθούν εναλλακτικές γεωμετρίες από το περίπλοκο περιβάλλον που υπάρχει στα βιομόρια, ανάλογα με το ποιο από τα δύο συστήματα δότη συμμετέχει στην αλληλεπίδραση : i) τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων οξυγόνου (και σε μικρότερη έκταση του αζώτου και του θείου) ή ii) τα απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια των πεπτιδικών δεσμών ή των καρβοξυλικών ομάδων ή των αμινομάδων. Έτσι, η ειδική γεωμετρία και η ποικιλία των αλληλεπιδρώντων ομάδων στους δεσμούς αλογόνου προσφέρουν νέα και ευέλικτα εργαλεία για το σχεδιασμό υποκαταστατών ως φαρμάκων και υλικών στη νανοτεχνολογία.^[95]

1.5 Ενδοκρινολογία του Ιωδίου

Το ιώδιο όπως προαναφέρθηκε απαντάται στη φύση σε διάφορες μορφές : όπως σε ανόργανα άλατα του νατρίου και καλίου (ιωδίδια και ιωδικά), σε ανόργανο διατομικό ιώδιο (μοριακό ιώδιο ή I₂) και οργανικό μονατομικό ιώδιο.^[99]

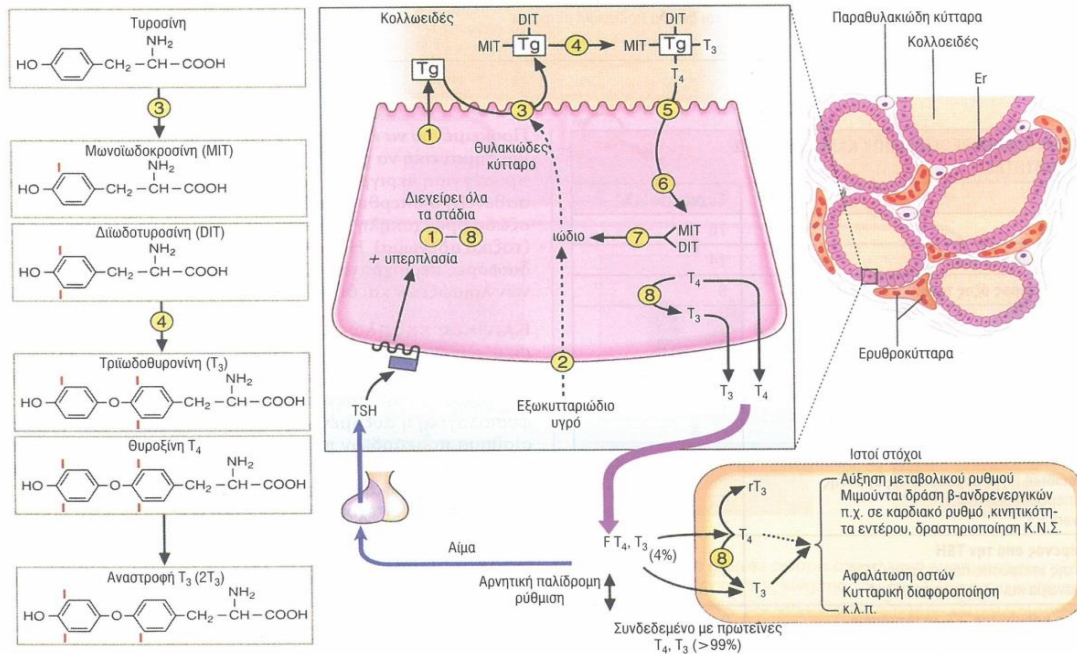
Ο θυροειδής αδένας παίζει ένα σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό του ιωδίου. Ο αδένας περιλαμβάνει πολλά θυλάκια περιστοιχισμένα από θυλακιώδη κύτταρα, που στηρίζονται σε μία βασική μεμβράνη. Τα θυλάκια είναι γεμάτα με ένα διαυγές παχύρευστο υλικό, που ονομάζεται κολλοειδές. Το κολλοειδές είναι μία γλυκοπρωτεΐνη που ονομάζεται θυροσφαιρίνη.^[100]

Το ιώδιο παγιδεύεται στο πρώτο βήμα του μεταβολισμού του όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα :



[101]

Σχήμα 1.5



Δομή και λειτουργία του θυρεοειδούς αδένος. (1) Η θυρεοσφαιρίνη (Tg) συντίθεται και εκκρίνεται στο κολλοειδές του θυλακίου. (2) Το ανόργανο ιώδιο (I^{2-}) μεταφέρεται ενεργητικά μέσα στο θυλακίωδες κύτταρο. (3) Το ιώδιο μεταφέρεται στην επιφάνεια προς το κολλοειδές με τη βοήθεια ενός μεταφορέα (πενδρίνη, ανεπαρκής στο σύνδρομο Pendred) και γίνεται οργανική ένωση με τη βοήθεια του ενζύμου θυρεοειδική υπεροξειδάση, η οποία το ενσωματώνει στο αμινοξύ τυροσίνη στην επιφάνεια της Tg για το σχηματισμό μονοϊωδοτυροσίνης (MIT) και διωδοτυροσίνης (DIT). (4) Οι συνδεδεμένες με ιώδιο τυροσίνες ενώνονται και σχηματίζουν T_3 και T_4 (5) Η Tg μπαίνει στο κύτταρο (6) Η Tg διασπάται με πρωτεόλυση και ελευθερώνει την ενωμένη με ιώδιο τυροσίνη και τις ορμόνες του θυρεοειδούς (7) Η ενωμένη με ιώδιο τυροσίνη αποαλογονοποιείται ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί το ιώδιο (8) Η T_4 μετατρέπεται σε T_3 με τη βοήθεια της 5- μονοοξειδάσης.

Σχήμα 1.6

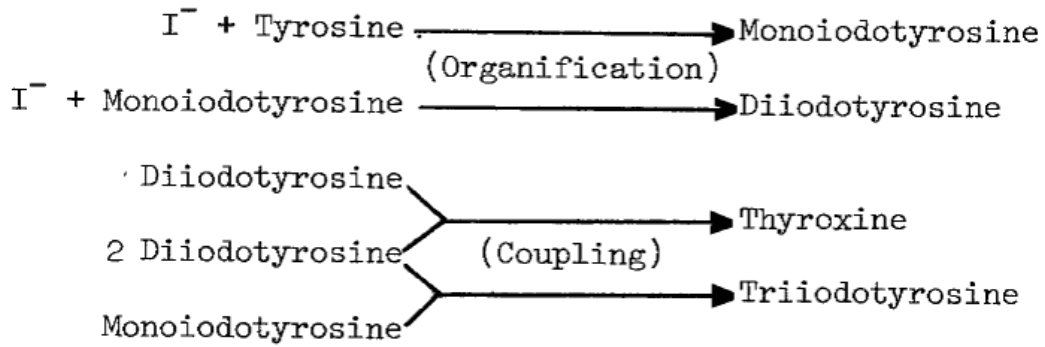
[102]

Η διαδικασία ξεκινάει με την πρόσληψη του ιωδιδίου από το τριχοειδές προς το θυλακιώδες κύτταρο του αδένου, από ένα ενεργό σύστημα μεταφοράς. Αυτό λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια της πρωτεΐνης συµμεταφορέα νατρίου/ιωδίου (NIS), που βρίσκεται στην πλαγιοβασική µεµβράνη, ενάντια στο χηµικό και ηλεκτρικό πρηνές. Η ενέργεια που απαιτείται για αυτή τη διαδικασία προκύπτει από, την εξαρτώµενη από την ΑΤΡάση, αντλία καλίου-νατρίου.^[101]

Το δεύτερο βήµα είναι η σύνθεση και η έκκριση της θυρεοσφαιρίνης, η οποία γίνεται µε άλλη µία ανεξάρτητη διαδικασία µέσα στο θυλακιώδες κύτταρο. Η σύνθεση αρχίζει στο αδρό ενδοπλασµατικό δίκτυο ως πεπτιδικές µονάδες µοριακού βάρους 330.000 D (το πρώτο προϊόν µετάφρασης του m-RNA). Αργότερα αυτές οι µονάδες συνενώνονται σε ένα διµερές, στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη τμημάτων υδατανθρακών και εν τέλει το μόριο καταλήγει στο σύµπλεγµα Golgi. Το τελικό μόριο της θυρεοσφαιρίνης περιέχει περίπου 140 κατάλοιπα τυροσίνης και λειτουργεί ως υπόστρωµα για τη σύνθεση των θυρεοειδικών ορµονών. Η θυρεοσφαιρίνη εµπεριέχεται µέσα σε µικρά κυστίδια τα οποία µετακινούνται προς την κορυφή της πλασµατικής µεµβράνης, πριν απελευθερωθούν στον τριχοειδικό αυλό.

Το τρίτο βήµα είναι η οξείδωση του ιωδιδίου. Τα ιωδίδια που βρίσκονται µέσα στο θυλακιώδες κύτταρο, µετακινούνται προς την κορυφή της πλασµατικής µεµβράνης για να εισχωρήσουν µέσα στον τριχοειδικό αυλό, µε τη βοήθεια ενός µεταφορέα ιωδιδίου/χλωριδίου, ανεξάρτητου από το νάτριο, που ονοµάζεται πεντρίνη. Στη συνέχεια το ιωδίδιο οξειδώνεται αµέσως προς ιώδιο.

Στη συνέχεια ακολουθεί µία οργανικοποίηση της θυρεοσφαιρίνης, όπου γίνεται η ιωδίωση των καταλοίπων τυροσίνης. Η ιωδίωση γίνεται πρώτα στη θέση 3 και σχηµατίζεται η µονοϊωδοτυροσίνη (MIT) και έπειτα στη θέση 5 και σχηµατίζεται η διωδοτυροσίνη (DIT). Η ιωδίωση της τυροσίνης ακολουθείται από αντίδραση σύζευξης, όπου τα δύο μόρια της DIT συζευγνύονται και σχηµατίζουν την ορµόνη θυροξίνη (T4) και ένα μόριο της MIT συζευγνύεται µε ένα μόριο της DIT και σχηµατίζει την ορµόνη τριωδοθυρονίνη (T3).^[100,101] Η αντίδραση καταλύεται από τη θυρεοειδική υπεροξειδάση (TPO).^[99,103]



[104]

Οι θυρεοειδικές ορμόνες αποθηκεύονται μέσα στα θυρεοειδικά θυλάκια ως κολλοειδή για αρκετούς μήνες και εκεί μπορεί να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις του οργανισμού μέχρι και για 3 μήνες^[100,101]

Το κολλοειδές που περιέχει ιωδιωμένη θυρεοσφαιρίνη υφίσταται ενδοκύττωση και απομακρύνεται από το τριχοειδικό αυλό με τη βοήθεια των επιθηλιακών κυττάρων. Η τελευταία διεργασία διευκολύνεται από τη μεγάλη, τον υποδοχέα της θυρεοσφαιρίνης, που βρίσκεται στην κορυφαία μεμβράνη. Στη συνέχεια το κολλοειδές εισάγεται στο κυτταρόπλασμα στη μορφή κολλοειδών σταγονιδίων, τα οποία μετακινούνται προς την εξωτερική βασική μεμβράνη (πιθανόν μέσω της λειτουργίας των μικροσωληνίσκων και των μικρονηματίων). Κατόπιν τα σταγονίδια συντήκονται με λυσοσωμικά κυστίδια που περιέχουν πρωτεολυτικά ένζυμα. Οι πρωτεάσες βοηθούν στη διάσπαση του μορίου της θυρεοσφαιρίνης και στην απελευθέρωση T3, T4, DIT και MIT στο κυτταρόπλασμα. Καθώς οι T3 και T4 διαχέονται στην κυκλοφορία του αίματος μέσω της εξωτερικής κυτταρικής επιφάνειας, οι MIT και DIT αποϊωδιούνται ραγδαία με τη βοήθεια του ενζύμου αποϊωδινάση. Αυτός ο μηχανισμός βοηθάει στην ανάκτηση και ανακύκλωση των ιωδιδίων και της τυροσίνης.^[100,101]

Οι T4 και T3 μπορούν να κυκλοφορούν στη δεσμευμένη ή στην ελεύθερη μορφή, μέσα στην κυκλοφορία του αίματος. Το 99% των T4 και T3 κυκλοφορούν στη δεσμευμένη μορφή και λιγότερο από 1% στην αδέσμευτη. Στις δεσμευτικές πρωτεΐνες συμπεριλαμβάνονται η θυρεοδεσμευτική σφαιρίνη (TBG), η δεσμεύουσα τη θυροξίνη προαλβουμίνη (TBPA) και η δεσμεύουσα την θυροξίνη αλβουμίνη (TBA). Η δέσμευση των ορμονών, πέρα από το να λειτουργεί ως δεξαμενή, βοηθάει στην παρεμπόδιση της ουρικής απέκκρισης τους.

Οι αδέσμευτες ορμόνες είναι βιολογικά δραστικές. Το 80% της κυκλοφορούμενης T3, η πιο δραστική θυρεοειδική ορμόνη, παράγεται από την περιφερική αποϊωδίωση της ορμόνης T4.^[101]

Η θυρεοειδική έκκριση ελέγχεται από τον αδένα της υπόφυσης, μέσω της TSH που συμμετέχει σε ένα μηχανισμό ανατροφοδότησης που εξαρτάται από τα επίπεδα της T4 στο αίμα. Μία πτώση στα επίπεδα της T4 διεγείρει την υπόφυση να αυξήσει την έκκριση της TSH, που με τη σειρά της διεγείρει τον θυρεοειδή να απελευθερώσει T4 στην κυκλοφορία ώστε να διατηρήσει στο φυσιολογικό τα επίπεδα της ορμόνης στο αίμα.

Ο θυρεοειδής αδένας εκκρίνει 80 μg ιωδίου με τη μορφή των ορμονών T3 και T4 κάθε μέρα, εκ των οποίων τα 40 μg εμφανίζονται στο εξωκυττάριο υγρό (ECF). Οι T3 και T4 μεταβολίζονται στο συκώτι, το οποίο απελευθερώνει 60 μg ιωδίου στο ECF και 20 μg ιωδίου στη χολή με σκοπό να αποβληθούν με τα κόπρανα. Κατά μέσο όρο, ημερησίως 480 μg ιωδίου αποβάλλονται στα ούρα και 20 μg στα κόπρανα.^[100]

Υπάρχει μία βαθμίδωση 100 προς 1 μεταξύ του περιεχόμενου ιωδίου στα κύτταρα του θυρεοειδή και στο εξωκυττάριο ιώδιο,^[105] ως συνέπεια του ότι ο θυρεοειδής κατέχει έναν αξιοθαύμαστα αποτελεσματικό μηχανισμό παγίδευσης του ιωδίου. Η αποτελεσματικότητα της παγίδευσης των ιωδιδίων αξιολογείται από την αναλογία θυρεοειδή/ορού (T/S). Το T/S μετρείται με ραδιενεργό ιωδίδιο. Η θυρεοειδοτρόπος ορμόνη (TSH) ρυθμίζει την αναλογία T/S για τα ιωδιούχα. Μετά από υποφυσεκτομή, η πτώση στα επίπεδα της TSH οδηγεί στη μείωση της αναλογίας T/S. Υψηλά επίπεδα της TSH, όπως στον δευτερογενή (υπόφυση) υπερθυρεοειδισμό, αυξάνουν την αναλογία T/S.

Ενώ η μεγαλύτερη αναλογία του ιωδίου συγκεντρώνεται στο θυρεοειδή αδένα, το μη ορμονικό ιώδιο απαντάται σε μια πλειάδα ιστών όπως οι μαστικοί αδένες, τα μάτια, ο γαστρικός βλεννογόμος, ο τράχηλος και οι σιελογόνοι αδένες.^[103] Εκτός από το μαστικό ιστό, στους υπόλοιπους δεν είναι ακόμη ξεκάθαρη η λειτουργία του ιωδίου.^[106] Η άθροιση του ιωδίου στους μαστούς παίζει ένα σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια του θηλασμού, στην εμβρυική και στη νεογνική ανάπτυξη, μιας και το ιώδιο έχει αποδειχθεί ότι έχει αντιοξειδωτική λειτουργία. Παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπεροξειδάσης, το ιωδίδιο συμπεριφέρεται ως ηλεκτρονιακός δότης και ως εκ τούτου μειώνει τη βλάβη από τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου.^[107,108]

Στον αντίποδα, οι μαστοί με ανεπαρκή αποθήκευση ιωδίου είναι ευάλωτοι να υποστούν βλάβες από την άθροιση υψηλών ποσοτήτων μηλονοδιαλδεύδης, ένα προϊόν λιπιδιακής υπεροξειδωσης.^[109] Συγκεντρώσεις ιωδίου μόλις των 15 μιολε μπορούν να έχουν σημαντικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, παρόμοιες του ασκορβικού οξέος. Αυτή η αντιοξειδωτική δράση του ιωδίου μπορεί να εξηγήσει και τα θεραπευτικά αποτελέσματα των λουτρών με φύκια και διαλυμάτων πλούσιων σε ιώδιο, που ήταν ιστορικά γνωστό ότι θέραπευαν αρκετές ασθένειες.^[110]

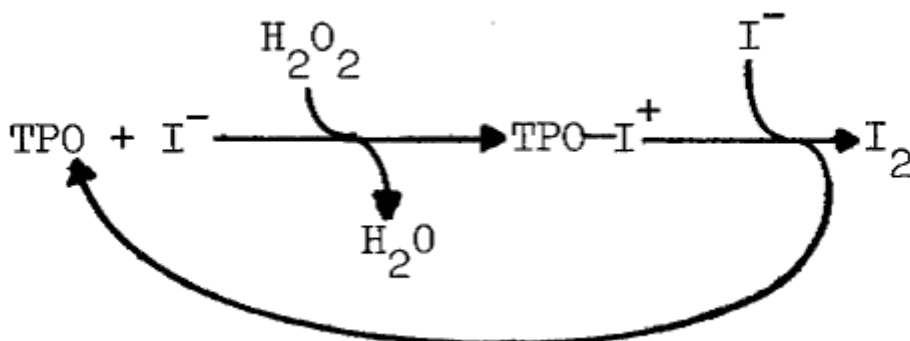
Μελέτες σε ζώα έχουν αποδείξει ότι το ιώδιο κανονικοποιεί την έκκριση κορτικοστεροειδών ορμονών από τα επινεφρίδια, που σχετίζονται με το στρες, και αναστρέφει τις συνέπειες του υποθυρεοειδισμού στις ωοθήκες, τους όρχεις και στο θύμο αδένα αρουραίων με θυρεοειδεκτομή.^[111,112] Τέλος το ιώδιο μπορεί να παίζει κάποιο ρόλο στην ανοσοποιητική λειτουργία, αφού ανθρώπινα λευκοκύτταρα συνέθεσαν θυροξίνη όταν τοποθετήθηκαν σε ένα μέσο που περιείχε περισσότερο από 1M ιωδιούχων.^[113]

1.5.α Επιπτώσεις περίσσειας ιωδίου στον οργανισμό

Η περίσσεια του ιωδίου στον οργανισμό μπορεί να επιφέρει μία σειρά δυσμενείς μεταβολές στη βιοχημεία του, με αποτέλεσμα να προκληθούν σημαντικές νόσοι και διαφόρων ειδών συμπτώματα που χαλάνε την ποιότητα ζωής των ανθρώπων.

Η αυξημένη διατροφική πρόσληψη ιωδίου ίσως συσχετίζεται με αυξημένη επίπτωση υπερθυρεοειδισμού. Αντιθέτως η χρονίως μειωμένη πρόσληψη ιωδίου, η οποία οδηγεί σε ελαφρώς αυξημένα επίπεδα TSH μπορεί να συσχετίζεται με αυξημένη επίπτωση καρκίνου του θυρεοειδούς, ειδικά αν συνδυάζεται με τη βλαπτική επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας, όπως συνέβη στο ατύχημα του Chernobyl. Την εποχή εκείνη ορισμένοι κάτοικοι της Ανατολικής Γερμανίας παρουσίαζαν έλλειψη ιωδίου επειδή η συμπλήρωση της τροφής ή του πόσιμου ύδατος με ιώδιο απαγορευόταν. Η αιφνίδια αύξηση της πρόσληψης ιωδίου μπορεί να αποτελέσει εκλυτικό αίτιο αυτοάνοσων θυρεοειδοπαθειών, η επίπτωση των οποίων εξαρτάται από άγνωστους προς το παρόν παράγοντες που σχετίζονται με συγκεκριμένες κοινότητες.

Οι μεγάλες δόσεις ιωδίου, π.χ. 5 mg/ημέρα, αρχικά αναστέλλουν τη σύνθεση και την απελευθέρωση των θυρεοειδικών ορμονών από τον αδένα. Η περίσσεια ιωδίου αφενός αναστέλλει την αδενυλική κυκλάση, εμποδίζοντας έτσι τη δράση της TSH, αφετέρου εμποδίζει την ενσωμάτωση ιωδίου στη θυρεοσφαιρίνη. Η λήψη συγκεκριμένων σκευασμάτων, π.χ. αντιβηχικών, που περιέχουν ιώδιο, μπορεί να προκαλέσει αναστολή της θυρεοειδικής λειτουργίας από περίσσεια ιωδίου (φαινόμενο Wolff-Chaikoff) η οποία εκδηλώνεται με παροδική διόγκωση του θυρεοειδούς.^[114] Στην πιο κάτω αντίδραση βλέπουμε έναν τρόπο με τον οποίο τα ιωδία αναστέλλουν τη δράση της θυρεοειδικής υπεροξειδάσης :



[115]

Η θυρεοτοξίκωση (υπερθυρεοειδισμός) οφείλεται σε υπερλειτουργία του θυρεοειδούς.^[114] Ανεξαρτήτως αιτίας προκαλεί πολλές διαφορετικές εκδηλώσεις ποικίλης έντασης στα διάφορα άτομα. Οι ασθενείς μπορεί να διαμαρτύρονται για νευρική ανησυχία, δυσανεξία στη ζέση, αυξημένη εφίδρωση, κόπωση, αδυναμία, μυικές κράμπες, αυξημένη κινητικότητα εντέρου ή μεταβολές του βάρους (συνήθως απώλεια). Μπορεί να έχουν αίσθημα παλμών ή ασταθή στηθάγχη. Οι γυναίκες συχνά αναφέρουν διαταραχές της περιόδου.

Η υποκαλιαιμική παροδική παράλυση παρατηρείται σε περίπου 15% των Ασιατών ή ιθαγενών Αμερικανών με θυρεοτοξίκωση.

Στα σημεία της θυρεοτοξίκωσης συμπεριλαμβάνεται το έντονο λαμπερό βλέμμα και η ύπαρξη lid lag, λεπτός τρόμος δακτύλων ηρεμίας, υγρά θερμά χέρια, αυξημένα αντανάκλαστικά, λεπτές τρίχες μαλλιών και ονυχόλυση. Η χρόνια θυρεοτοξίκωση μπορεί να προκαλέσει οστεοπόρωση.^[116] Μια μειοψηφία ασθενών αναπτύσσει πληκτροδακτυλία και οίδημα των δακτύλων (ακροπάθεια).



[117]

Η νόσος Graves συνήθως εμφανίζεται με επιπλέον εύρημα τη βρογχοκήλη (συχνά με φύσημα) αλλά ορισμένοι ασθενείς δεν παρουσιάζουν ψηλαφητή διόγκωση του θυρεοειδούς.



[118]

Οι καρδιακές εκδηλώσεις της θυρεοτοξίκωσης συχνά συμπεριλαμβάνουν μια έντονη καρδιακή ώση, πρώιμες κολπικές συσπάσεις και φλεβοκομβική ταχυκαρδία. Κολπική μαρμαρυγή ή κολπική ταχυκαρδία παρατηρείται σε περίπου 8% των ασθενών με θυρεοτοξίκωση, περισσότερο συχνά σε άντρες, ηλικιωμένα άτομα και σε ασθενείς με ισχαιμική ή βαλβιδική καρδιακή νόσο. Η μεμονωμένη θυρεοτοξίκωση μπορεί να προκαλέσει θυρεοτοξική μυοκαρδιοπάθεια και η εμφάνιση κολπικής μαρμαρυγής μπορεί να επιταχύνει την εκδήλωση συμφορητικής καρδιακής ανεπάρκειας.^[116]

Η οφθαλμοπάθεια είναι κλινικά εμφανής στο 20-40% των ασθενών με νόσο Graves. Συνήθως αποτελείται από χύμωση, επιπεφυκίτιδα και ήπιο εξόφθαλμο (πρόπτωση).



[119]

Η περισσότερη σοβαρή λεμφοκυτταρική διήθηση των μυών του οφθαλμού παρατηρείται στο 5-10% των περιπτώσεων, απωθώντας τον οφθαλμό προς τα εμπρός, προκαλώντας κλινικό εξόφθαλμο και μερικές φορές διπλωπία λόγω εγκλωβισμού των εξωφθάλμιων μυών. Το οπτικό νεύρο μπορεί να πιέζεται σε σοβαρές περιπτώσεις, προκαλώντας προοδευτική απώλεια της έγχρωμης όρασης, των οπτικών επιπέδων και της οπτικής οξύτητας. Μπορεί να παρατηρηθεί ξηρότητα του κερατοειδούς με ανεπαρκή σύγκλιση των βλεφάρων.

Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί διπλωπία από συνύπαρξη οφθαλμικής βαριάς μυασθένειας, η οποία είναι πολύ συνηθισμένη στη νόσο Graves και είναι συνήθως ήπια, συχνά με εκλεκτική οφθαλμική συμμετοχή. Αντισώματα κατά του υποδοχέα της ακετυλχολινεστεράσης (AChR Ab) είναι αυξημένα μόνο στο 36% τέτοιων ασθενειών, ενώ θύμωμα μπορεί να υπάρχει στο 9% των περιπτώσεων.

Η δερματοπάθεια Graves (προκνημιαίο μυξοίδημα) παρατηρείται στο 3% των ασθενών με νόσο Graves, συνήθως στην προκνημιαία περιοχή. Στο προσβεβλημένο δέρμα παρατηρείται συσώρευση γλυκοζαμινογλυκανών και λεμφοκυττάρων, με αποτέλεσμα να μετατραπεί σε ερυθματώδες αποκτώντας μια παχυσμένη, ανώμαλη υφή.

Η θυρεοειδική ακροπάθεια είναι μια ακραία και ασυνήθης εκδήλωση της νόσου Graves. Εκδηλώνεται με πληκτροδακτυλία, οιδήματα των δακτύλων των χεριών και των ποδιών και μια περιοριστική αντίδραση των οστών των άκρων. Συνήθως συσχετίζεται με οφθαλμοπάθεια και θυρεοειδική δερματοπάθεια. Οι περισσότεροι ασθενείς είναι καπνιστές.

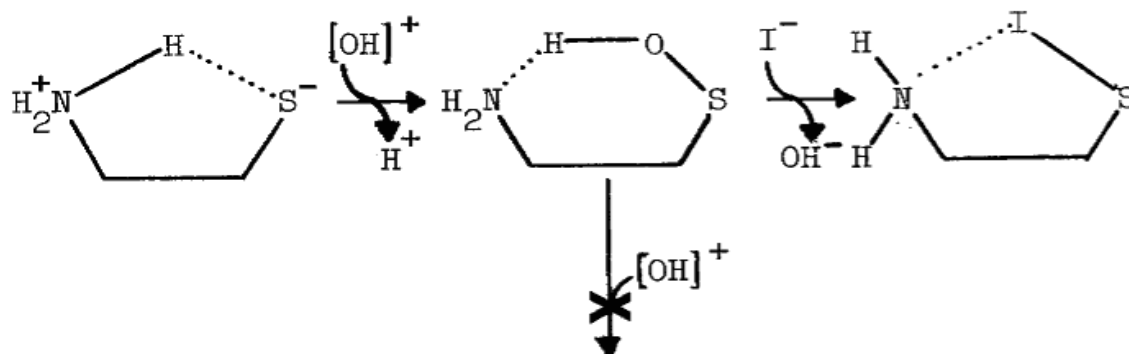
Η αμιωδαρόνη είναι ένα αντιαρρυθμιακό φάρμακο που αποτελείται από 38% ιώδιο κατά βάρος. Η θυρεοτοξίκωση από αμιωδαρόνη τύπου I προκαλείται από ενεργό μεταβολισμό υπερβολικών ποσοτήτων των θυρεοειδικών ορμονών και μπορεί να συμβεί με δύο μηχανισμούς : (1) το ελεύθερο ιώδιο μπορεί να προκαλέσει τοξική πολυοζώδη βρογχοκήλη σε ιωδοπενικούς ασθενείς με προϋπάρχοντες αυτόνομους θυρεοειδικούς όζους (φαινόμενο jodbasedow). Αυτό σπάνια συμβαίνει σε ιωδοεπαρκείς χώρες όπως οι ΗΠΑ. Η πρόσληψη ραδιενεργού ιωδίου (RAI) από το θυρεοειδή ποικίλει από χαμηλή έως υψηλή. (2) Υπερβολική ποσότητα ελεύθερου ιωδίου μπορεί να πυροδοτήσει μια αυτοάνοση επίθεση κατά του θυρεοειδούς, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει νόσο Graves, συνηθέστερα με διάχυτη διόγκωση του θυρεοειδούς και αντισώματα κατά της θυρεοειδικής υπεροξειδάσης (70%). Η παρουσία πρόπτωσης, TSH-R Ab[stim] ή ανασταλτικών ανοσοσφαιρινών οι οποίες δεσμεύονται στη θυροτροπίνη (thyrotropin-binding inhibitory immunoglobulin, TBII) είναι διαγνωστικά. Η πρόσληψη RAI από το θυρεοειδή είναι συνήθως αμελητέα στις ΗΠΑ, ωστόσο ένα ποσοστό έως και 80% τέτοιων ασθενών στην Ευρώπη χαρακτηρίζεται από ανιχνεύσιμη ή φυσιολογική πρόσληψη RAI. Η αντιμετώπιση της θυρεοτοξίκωσης από αμιωδαρόνη τύπου I συνήθως απαιτεί μακροχρόνια θεραπεία με μεθιμαζόλη.^[116]

1.5.β Λειτουργία ανάλογων ενώσεων-φαρμάκων

Διάφορα ετεροκυκλικά μόρια, όπως οι ιμιδαζολθειόνες ή οι θειαζολιδίνες αλλά και ανάλογα τους, μπορούν να λειτουργήσουν ως μοριακές «παγίδες» αλογόνων και δημιουργώντας νέες σύμπλοκες δομές να συμβάλλουν σε μία πλειάδα επιστημονικών εφαρμογών (ιατρική, μηχανική, χημεία, βιομηχανίες, περιβάλλον κ.α.). Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί η περίπτωση του υπερθυρεοειδισμού όπου παγιδεύεται το ιώδιο και βελτιώνεται η βιοχημεία των ασθενών με τη χρήση φαρμάκων όπως η καρβιμαζόλη (γνωστό ως Thyrostat) που είναι παράγωγο της ιμιδαζόλης και η μεθιμαζόλη (γνωστό ως Unimazole) που είναι μεταβολίτης της καρβιμαζόλης.

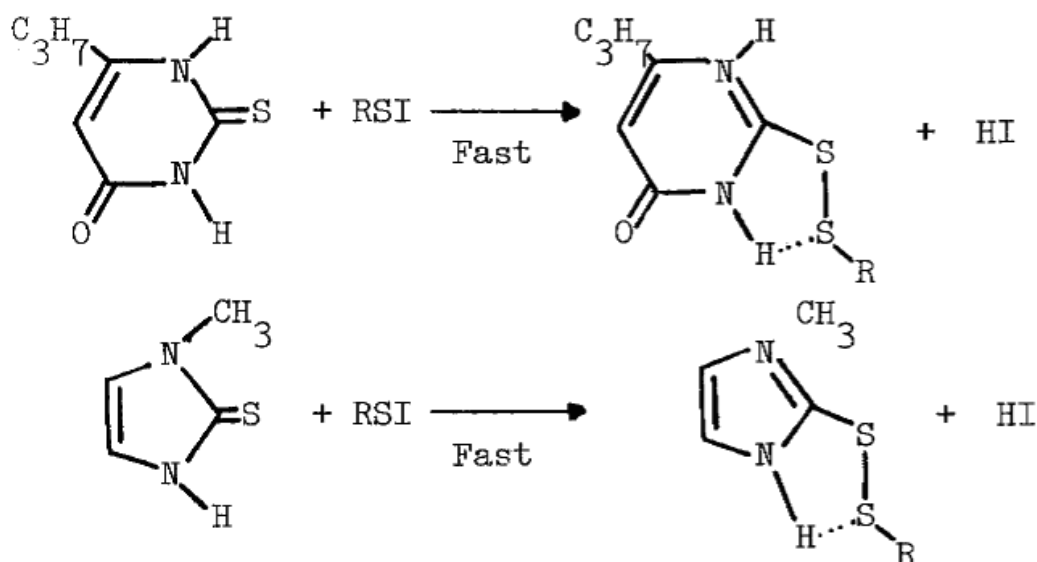
Η λειτουργία της μεθιμαζόλης αλλά και αναλόγων της είναι να αναστείλουν το πρώτο στάδιο της ορμονικής βιοσύνθεσης, όπου γίνεται η ενσωμάτωση των οξειδωμένων ιωδίων στα κατάλοιπα τυροσίνης στο μεγάλο πρόδρομο θυρεοειδικό μόριο, τη θυρεοσφαιρίνη, σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα.^[120]

Όμως η μεθιμαζόλη αναστέλλει και με ένα δεύτερο μηχανισμό τη βιοσύνθεση και πιθανόν και τα ανάλογα της. Τα ιωδιούχα σουλφενύλια είναι ενδιάμεσα της ιωδίωσης της τυροσίνης,^[104,121,122] τα οποία με τη σειρά τους προέρχονται από τα σουλφενικά οξέα. Τα σουλφενικά οξέα είναι τα αρχικά προϊόντα της οξειδωσης της θειόλης, που καταλύεται από την ηπατική μονοοξυγενάση που περιέχει FAD. Η κυστεαμίνη είναι το μόνο γνωστό ενδογενές υπόστρωμα για αυτό το ένζυμο.^[123] Το σουλφενικό οξύ της κυστεαμίνης μπορεί να πάρει μία διαμόρφωση που ευνοεί το σχηματισμό ιωδιούχου σουλφενυλίου, αλλά αντιστέκεται σε περαιτέρω ηλεκτρονιόφιλη οξειδωση σε σουλφενικό οξύ :



[124]

Η μεθιμαζόλη πέρα από τη συμπλοκοποίηση με το ιώδιο, αναστέλλει την ιωδίωση της τυροσίνης επιπλέον με την παρεμπόδιση του σχηματισμού ενδιάμεσων ενώσεων.^[125] Σε μία αντίδραση που καταλύεται από τη θυρεοειδική υπεροξειδάση, η μεθιμαζόλη και ανάλογα της αντιδρούν με τα ιωδιούχα σουλφενύλια (ενδιάμεσα ιωδίωσης) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



[126]

1.5.γ Ενδεχόμενες εφαρμογές συμπλόκων της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης με ομοατομικά και ετεροατομικά διαλογόνα

Όπως προέκυψε στην παρούσα διατριβή, η ετεροκυκλική ένωση 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με τα I₂, Br₂, I-Br και I-Cl. Το γεγονός αυτό αυξάνει τις πιθανότητες το συγκεκριμένο ετεροκυκλικό μόριο να έχει μία πλειάδα εφαρμογών σε περιπτώσεις όπου η περίσσεια των αλογόνων δεν είναι επιθυμητή. Έτσι βλέπουμε πιο κάτω τις πιθανές εφαρμογές που μπορεί να έχει αυτή η δυνατότητα συμπλοκοποίησης :

- Εφαρμογή ως θεραπεία του υπερθυρεοειδισμού και αυτοάνοσων νόσων του θυρεοειδή που πυροδοτούνται από περίσσεια I₂.^[114]

- Εφαρμογή στην κτηνιατρική και συγκεκριμένα σε νεογέννητα πουλάρια τα οποία γεννιούνται με υποθυρεοειδισμό εξαιτίας της συχνής χορήγησης συμπληρωμάτων ιωδίου στα θηλυκά άλογα, κατά τη διάρκεια της κύησης.^[127]
- Εφαρμογή στη θεραπεία της αθηρωμάτωσης της αορτής και απομάκρυνση του Br₂ από τη μεσαία αθηρωματική ιστική στιβάδα.^[128]
- Εφαρμογή στην απομάκρυνση ραδιενεργών ισοτόπων ιωδίου από τον οργανισμό προσβεβλημένου πληθυσμού, στην περίπτωση πυρηνικών ατυχημάτων (όπως στο Τσέρνομπιλ και τη Φουκουσίμα).
- Εφαρμογή στην οργανική χημεία σε αντιδράσεις που αφορούν κυρίως το I-Cl και το I-Br (αλλά και τα υπόλοιπα).

Στην αρκετά πιθανή περίπτωση όπως έχουμε δει σε ανάλογα ετεροκυκλικά μόρια,^[64] να μπορούν να συμπλοκοποιήσουν μέσω διμερών σχηματισμών ιόντα αλογόνων τότε οι ενδεχόμενες εφαρμογές αυξάνουν γεωμετρικά. Οι πιο χαρακτηριστικές είναι οι εξής :

- Εφαρμογή στη θεραπεία του Βρωμισμού (σύνδρομο με σοβαρές επιπλοκές).^[129]
- Εφαρμογή στην απενεργοποίηση (με αφαίρεση ή συμπλοκοποίηση του βρωμίου) βρωμιούχων φυτοφαρμάκων που έχουν αποθηκευθεί στο λιπώδη ιστό.
- Εφαρμογή στον καθαρισμό φυσικών πηγών ύδατος (όπως στην περίπτωση του Κουβέιτ και άλλων περιοχών) που έχουν μολυνθεί με βρωμιούχα.^[130]
- Εφαρμογή στη θεραπεία της Υπερχλωραιμίας, αν και τα σύμπλοκα της μελέτης μας με χλώριο φαίνονται ασταθή (όπως θα δούμε και στο πειραματικό μέρος), ωστόσο δεν αποκλείεται να είναι εν δυνάμει προϊόντα ενδόθερμης αντίδρασης. Από τη στιγμή που η μελέτη έγινε στους 25 °C (298 °K) και το αίμα έχει 36,6 °C (309,6 °K) δεν γνωρίζουμε αν αυτή η επιπρόσθετη θερμότητα είναι ικανή για τη συμπλοκοποίηση. Αξίζει σίγουρα να διερευνηθεί.

Κεφάλαιο 2. Υπολογιστικές μέθοδοι

2.1 Εισαγωγικά

Ένα σημαντικό μέρος της χημικής έρευνας γίνεται με την βοήθεια της υπολογιστικής χημείας, η οποία χρησιμοποιεί μεθόδους κβαντομηχανικού και ημιεμπειρικού προσδιορισμού της ηλεκτρονιακής δομής. Ο προσδιορισμός της ηλεκτρονιακής δομής βοηθάει στην ανακάλυψη ή την επιβεβαίωση των χημικών φαινομένων που μας ενδιαφέρουν. Ένα από τα βασικά προγράμματα υπολογιστικής χημείας είναι το Gaussian.

Η υπολογιστική χημεία προσομοιώνει τις χημικές δομές και τις αντιδράσεις αριθμητικά, βασισμένη εξολοκλήρου ή εν μέρει στους θεμελιώδεις νόμους της φυσικής. Μερικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχεδιάσουν όχι μόνο σταθερά μόρια, αλλά επίσης βραχύβια μόρια, ασταθή ενδιάμεσα ακόμη και μεταβατικές καταστάσεις. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να παρέχουν πληροφορίες για μόρια και αντιδράσεις οι οποίες είναι αδύνατον να προκύψουν με τη βοήθεια της παρατήρησης. Για αυτό η υπολογιστική χημεία είναι τόσο μια ανεξάρτητη περιοχή έρευνας, όσο και ένας σημαντικός βοηθός στις πειραματικές έρευνες.

Υπάρχουν δύο μεγάλες περιοχές στην υπολογιστική χημεία οι οποίες είναι αφιερωμένες στη δομή των μορίων και στη δραστηκότητα τους: η μοριακή μηχανική και η θεωρία της ηλεκτρονιακής δομής. Και οι δύο εκτελούν τους ίδιους βασικούς τύπους υπολογισμών:

- Υπολογίζουν την ενέργεια μίας συγκεκριμένης μοριακής δομής (τη διευθέτηση των ατόμων, πυρήνων και ηλεκτρονίων στο χώρο). Επίσης μπορούν να προβλέψουν ιδιότητες που σχετίζονται με την ενέργεια με βάση θερμοδυναμικές αρχές.
- Εκτελούν γεωμετρικές βελτιστοποιήσεις, οι οποίες τοποθετούν τη μοριακή δομή ελάχιστης ενέργειας πολύ κοντά στην καθορισμένη αρχική δομή. Οι γεωμετρικές βελτιστοποιήσεις εξαρτώνται από την κλίση της ενέργειας, δηλαδή την πρώτη παράγωγο της ενέργειας ως προς τις θέσεις των ατόμων.

- Υπολογίζουν τις συχνότητες δόνησης των μορίων οι οποίες προκύπτουν από την κίνηση των ατόμων μέσα στο μόριο. Οι δονητικές συχνότητες εξαρτώνται από τη δεύτερη παράγωγο της ενέργειας ως προς την ατομική δομή. Επίσης οι υπολογισμοί της συχνότητας μπορούν να προβλέψουν άλλες ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από δεύτερες παραγώγους. Οι υπολογισμοί της συχνότητας δεν είναι πιθανοί ή πρακτικοί για όλες τις μεθόδους υπολογιστικής χημείας.

2.1.α Μοριακή μηχανική

Οι προσομοιώσεις της μοριακής μηχανικής χρησιμοποιούν τους νόμους της κλασικής φυσικής ώστε να προβλέψουν τις δομές και τις ιδιότητες των μορίων. Οι μέθοδοι της μοριακής μηχανικής είναι διαθέσιμες σε πολλά υπολογιστικά προγράμματα όπως το MM3, το HyperChem, το Quanta, το Sybyl και το Alchemy. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι μοριακής μηχανικής. Κάθε μία χαρακτηρίζεται από το δικό της ιδιαίτερο δυναμικό πεδίο. Ένα δυναμικό πεδίο αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Ένα σύνολο εξισώσεων οι οποίες καθορίζουν πώς η δυναμική ενέργεια ενός μορίου ποικίλει ανάλογα με τις θέσεις των ατόμων που το απαρτίζουν.
- Μία σειρά τύπων για τα άτομα, οι οποίοι καθορίζουν τα χαρακτηριστικά ενός στοιχείου μέσα σε ένα συγκεκριμένο χημικό πλαίσιο. Οι τύποι των ατόμων ορίζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και συμπεριφορά για ένα στοιχείο ανάλογα με το περιβάλλον του. Για παράδειγμα, ένα άτομο άνθρακα μέσα σε ένα καρβονύλιο συμπεριφέρεται διαφορετικά από ένα που είναι δεσμευμένο με τρία υδρογόνα. Ο τύπος ενός ατόμου εξαρτάται από τον υβριδισμό, από το φορτίο και από τους τύπους των άλλων ατόμων με τα οποία είναι δεσμευμένο.

- Ένα ή περισσότερα σύνολα παραμέτρων τα οποία ταιριάζουν τις εξισώσεις και τους τύπους των ατόμων με τα πειραματικά δεδομένα. Τα παραμετρικά σύνολα καθορίζουν τις σταθερές των δυνάμεων, οι οποίες είναι τιμές που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις για να συσχετίσουν τα χαρακτηριστικά των ατόμων με τις συνιστώσες της ενέργειας και τα δεδομένα της δομής, όπως τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες.

Οι υπολογισμοί της μοριακής μηχανικής δεν χρησιμοποιούν τα ηλεκτρόνια μέσα σε ένα μοριακό σύστημα, αντιθέτως εκτελούν υπολογισμούς που βασίζονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων. Οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων συμπεριλαμβάνονται στα δυναμικά πεδία μέσω παραμετροποίησης.

Αυτή η προσέγγιση κάνει τους υπολογισμούς της μοριακής μηχανικής αρκετά φτηνούς υπολογιστικά και τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται για πολύ μεγάλα συστήματα που περιέχουν πολλές χιλιάδες άτομα. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή φέρει επίσης διάφορους περιορισμούς. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς είναι οι εξής:

- Κάθε δυναμικό πεδίο πετυχαίνει καλά αποτελέσματα μόνο για περιορισμένη κατηγορία μορίων, που σχετίζονται με εκείνα για τα οποία είχε παραμετροποιηθεί. Κανένα δυναμικό πεδίο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα μοριακά συστήματα.
- Η παράλειψη των ηλεκτρονίων σημαίνει ότι οι μέθοδοι μοριακής μηχανικής δεν μπορούν να χειριστούν χημικά προβλήματα όπου οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις επικρατούν. Για παράδειγμα, δεν μπορούν να περιγράψουν διαδικασίες οι οποίες συμπεριλαμβάνουν σχηματισμό ή σπάσιμο δεσμών. Οι μοριακές ιδιότητες που βασίζονται σε λεπτές ηλεκτρονιακές λεπτομέρειες δεν μπορούν επίσης να αναπαραχθούν από τις μεθόδους μοριακής μηχανικής.

2.1.β Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής

Οι μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής χρησιμοποιούν ως βάση των υπολογισμών τους νόμους της κβαντομηχανικής παρά εκείνους της κλασικής φυσικής. Η κβαντομηχανική πρεσβεύει ότι η ενέργεια και άλλες συσχετιζόμενες ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν από τη λύση της εξίσωσης Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

Για όλα τα συστήματα, εκτός από τα μικρότερα, ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrodinger δεν είναι υπολογιστικά πρακτικές. Οι μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής χαρακτηρίζονται από ποικίλες μαθηματικές προσεγγίσεις στις λύσεις τους. Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες μεθόδων ηλεκτρονιακής δομής:

- Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι, όπως η AMI, η MINDO/3 και η PM3, που εφαρμόζονται σε προγράμματα όπως το MOPAC, το AMPAC, το HyperChem και η Gaussian, χρησιμοποιούν παραμέτρους που προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα για να απλοποιήσουν τον υπολογισμό. Λύνουν έναν προσεγγιστικό τύπο της εξίσωσης Schrödinger, ο οποίος βασίζεται στην ύπαρξη κατάλληλων παραμέτρων διαθέσιμων για τον τύπο του χημικού συστήματος, το οποίο βρίσκεται υπό έρευνα. Διαφορετικές ημι-εμπειρικές μέθοδοι σε μεγάλο βαθμό χαρακτηρίζονται από τα διαφορετικά παραμετρικά τους σύνολα.
- Οι Ab initio μέθοδοι, σε αντίθεση με τη μοριακή μηχανική και τις ημι-εμπειρικές μεθόδους, δεν χρησιμοποιούν πειραματικές παραμέτρους στους υπολογισμούς τους. Οι υπολογισμοί τους βασίζονται αποκλειστικά στους νόμους της κβαντομηχανικής και στις τιμές ενός μικρού αριθμού φυσικών σταθερών, όπως είναι:

1. Η ταχύτητα του φωτός
2. Οι μάζες και τα φορτία των ηλεκτρονίων και των πυρήνων

3. Η σταθερά του Planck

Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι και οι *ab initio* διαφέρουν στην εξισορρόπηση που γίνεται μεταξύ υπολογιστικού κόστους και της ακρίβειας του αποτελέσματος. Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί είναι σχετικά οικονομικοί και παρέχουν λογικές ποιοτικές περιγραφές των μοριακών συστημάτων και σωστές και ακριβείς ποσοτικές προβλέψεις των ενεργειών και των δομών των συστημάτων, στα οποία υπάρχουν σύνολα σωστών παραμέτρων.

Αντίθετα, οι υπολογισμοί *ab initio* παρέχουν υψηλής ποιότητας ποιοτικές προβλέψεις για ένα ευρύ φάσμα συστημάτων. Δεν είναι περιορισμένοι σε μια συγκεκριμένη κατηγορία συστήματος. Αρχικά τα προγράμματα *ab initio* ήταν περιορισμένα ως προς το μέγεθος των συστημάτων που μπορούσαν να χειριστούν, ωστόσο αυτό δεν συμβαίνει με τα νέα προγράμματα *ab initio*. Σε μία τυπική εργασία, το Gaussian 94 μπορεί να υπολογίσει τις ενέργειες και τις σχετικές ιδιότητες για συστήματα τα οποία περιέχουν μία ντουζίνα βαρέων ατόμων, μέσα σε λίγα λεπτά. Μπορεί να χειριστεί εργασίες που έχουν μερικές εκατοντάδες ατόμων και μπορεί να προβλέψει τις δομές μορίων τα οποία έχουν και εκατό άτομα, στο ίδιο μέγεθος υπολογιστικού συστήματος. Αντίστοιχα μεγαλύτερα συστήματα μπορούν να τα χειριστούν συστήματα υπερυπολογιστών, βασισμένα στα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά αποτελεσματικότητας του CPU.

Οι *ab initio* μέθοδοι στο Gaussian είναι επίσης ικανοί να χειριστούν κάθε είδος ατόμου, συμπεριλαμβανομένων και των μετάλλων. Το Gaussian υπολογίζει, πέρα από τις ενέργειες και τις δομές, ένα πλήθος μοριακών ιδιοτήτων, μπορεί ακόμα να διερευνήσει τα μόρια στις διηγεμένες καταστάσεις τους αλλά και σε διάλυμα.

2.1.γ Μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας

Οι μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας πρόσφατα έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρέως. Είναι σε πολλά σημεία παρόμοιες με τις μεθόδους *ab initio*.

Οι μέθοδοι DFT είναι ελκυστικές διότι συμπεριλαμβάνουν τα αποτελέσματα της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης στο μοντέλο τους, δηλαδή το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μοριακό σύστημα επηρεάζουν το ένα την κίνηση του άλλου, προσπαθώντας να κρατηθεί το ένα μακριά από το δρόμο του άλλου. Οι υπολογισμοί Hartree-Fock εξετάζουν αυτό το αποτέλεσμα με μία λογική μέσου όρου, δηλαδή κάθε ηλεκτρόνιο βλέπει και επηρεάζει μία μέση ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αυτή η προσέγγιση είναι που οφείλεται για το ότι μερικά αποτελέσματα της Hartree-Fock είναι λιγότερο ακριβή για κάποια είδη συστημάτων. Έτσι, οι μέθοδοι DFT μπορούν να παρέχουν τα οφέλη ορισμένων πιο δαπανηρών *ab initio* μεθόδων, στο βασικό κόστος της Hartree-Fock.

2.1.δ Χημεία μοντέλων

Ένα θεωρητικό μοντέλο πρέπει να είναι ομοιόμορφα εφαρμόσιμο σε κάθε μοριακό σύστημα οποιουδήποτε μεγέθους και τύπου, έως ενός μέγιστου μεγέθους το οποίο καθορίζεται μόνο από την πρακτική διαθεσιμότητα των υπολογιστικών πηγών.

Αυτό έρχεται σε αντίθεση με μια εναλλακτική άποψη που επικρατεί και λέει ότι το πιο υψηλής ακρίβειας επίπεδο της θεωρίας, το οποίο είναι πρακτικό, οφείλει να χρησιμοποιείται σε κάθε μοριακό σύστημα. Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να προσεγγιστεί πολύ καλύτερα για τα μικρά συστήματα παρά για τα μεγάλα (και μπορεί να λυθεί επακριβώς για το μικρότερο σύστημα : το άτομο του υδρογόνου). Ωστόσο, η χρησιμοποίηση διαφορετικών επιπέδων της θεωρίας για μόρια διαφορετικού μεγέθους έχει ως συνέπεια η σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στα συστήματα να γίνεται αναξιόπιστη.

Η ανωτέρω αρχή έχει ένα αριθμό συνεπειών :

- Ένα θεωρητικό μοντέλο πρέπει να είναι μοναδικά ορισμένο για κάθε διαμόρφωση πυρήνων και ηλεκτρονίων που δίνεται. Αυτό σημαίνει ότι ο προσδιορισμός της μοριακής δομής είναι ό,τι χρειάζεται για να προκύψει η προσεγγιστική λύση της εξίσωσης Schrödinger. Καμία άλλη παράμετρος δεν χρειάζεται ώστε να προσδιοριστεί η λύση του προβλήματος.

- Ένα θεωρητικό μοντέλο οφείλει να είναι αμερόληπτο. Πρέπει να βασίζεται σε προϋποθέσεις για τις μοριακές δομές και τις χημικές διαδικασίες και έτσι θα είναι ανεφάρμοστο σε κατηγορίες συστημάτων ή φαινομένων όπου οι προϋποθέσεις δεν εφαρμόζονται. Δεν θα πρέπει να επικαλείται ειδικές διαδικασίες για συγκεκριμένα είδη μορίων.

Από τη στιγμή που ένα θεωρητικό μοντέλο έχει οριστεί και εφαρμοστεί, πρέπει συστηματικά να ελεγχθεί σε ποικίλα χημικά συστήματα και τα αποτελέσματα του πρέπει να συγκριθούν με γνωστές πειραματικές τιμές. Αν ένα μοντέλο αποδεικνύει ότι μπορεί να αναπαράγει τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να προβλέπει ιδιότητες συστημάτων για τα οποία δεν υπάρχει κανένα δεδομένο.

Άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός μοντέλου χημείας είναι τα ακόλουθα :

- Σταθερότητα μεγέθους: τα αποτελέσματα που δίνονται για ένα σύστημα μορίων, τα οποία είναι απείρως διαχωρισμένα το ένα από το άλλο, οφείλουν να έχουν το ίδιο άθροισμα αποτελεσμάτων, τα οποία λαμβάνονται με ξεχωριστό υπολογισμό για κάθε μεμονωμένο μόριο. Ένας άλλος τρόπος περιγραφής αυτής της προϋπόθεσης είναι ότι το λάθος στις προβλέψεις κάθε μεθόδου θα πρέπει να αυξάνεται απότομα σε σχέση με το μέγεθος του μορίου. Όταν η σταθερότητα του μεγέθους δεν επιτυγχάνεται, η σύγκριση των ιδιοτήτων μορίων διαφορετικών μεγεθών δεν θα έχει ως αποτέλεσμα ποσοτικά σημαντικές διαφορές.
- Αναπαραγωγή της ακριβής λύσης για το κατάλληλο πρόβλημα των n -ηλεκτρονίων: μία μέθοδος που οφείλει να δώσει τα ίδια αποτελέσματα όπως η ακριβής λύση της εξίσωσης του Schrödinger στη μεγαλύτερη δυνατή έκταση. Το τι ακριβώς σημαίνει αυτό, εξαρτάται από τη θεωρία η οποία βρίσκεται πίσω από τη μέθοδο. Έτσι, η θεωρία Hartree-Fock θα πρέπει να είναι (και είναι) ικανή να αναπαράγει την ακριβή λύση της εξίσωσης στο πρόβλημα του ενός ηλεκτρονίου, δηλαδή θα πρέπει να είναι ικανή να χειρίζεται απαραίτητα περιπτώσεις όπως το H_2^+ και το HeH^+ με ακρίβεια.

Υψηλότερης τάξης μέθοδοι ομοίως οφείλουν να αναπαράγουν την ακριβή λύση στο αντίστοιχο τους πρόβλημα. Μέθοδοι που συμπεριλαμβάνουν διπλές διεγέρσεις οφείλουν να αναπαράγουν την ακριβή λύση στο πρόβλημα 2-ηλεκτρονίων, μέθοδοι που συμπεριλαμβάνουν τριπλές διεγέρσεις, όπως η QCISD(T), οφείλουν να αναπαράγουν την ακριβή λύση στο πρόβλημα 3-ηλεκτρονίων και ομοίως τα ανάλογα.

- Παραλλαγή: οι ενέργειες που προβλέπονται από μία μέθοδο οφείλουν να είναι ένα άνω όριο της αληθινής ενέργειας που προκύπτει από την ακριβή λύση της εξίσωσης Schrödinger.
- Αποτελεσματικό: οι υπολογισμοί με μια μέθοδο οφείλουν να είναι πρακτικοί με την υπάρχουσα υπολογιστική τεχνολογία.
- Ακριβές : ιδεατά, μία μέθοδος οφείλει να παράγει υψηλής ακρίβειας ποσοτικά αποτελέσματα. Τουλάχιστον, μία μέθοδος πρέπει να προβλέπει τις ποιοτικές τάσεις στις μοριακές ιδιότητες για ομάδες μοριακών συστημάτων.

Ας μελετήσουμε τώρα πιο διεξοδικά τις διάφορες μεθόδους.^[131]

2.2 Μέθοδοι Ab Initio

Ένας υπολογισμός ab initio χρησιμοποιεί τον σωστό Χαμιλτώνιο και δεν χρησιμοποιεί άλλα πειραματικά δεδομένα, πέρα από τις τιμές των θεμελιωδών φυσικών σταθερών. Ένας υπολογισμός Hartree-Fock SCF ψάχνει το αντισυμμετρικό γινόμενο Φ των μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων που ελαχιστοποιεί το $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, όπου \hat{H} είναι ο αληθινός Χαμιλτώνιος και συνεπώς είναι ένας ab initio υπολογισμός. (Το Ab initio είναι λατινικό για το «από την αρχή» και υποδεικνύει έναν υπολογισμό που βασίζεται σε θεμελιώδεις αρχές.) Ο όρος ab initio δεν πρέπει να μεθερμηνεύεται ως «100% σωστό». Ένας υπολογισμός ab initio SCF MO χρησιμοποιεί την προσέγγιση της λήψης του ψ ως ένα αντισυμμετρικό γινόμενο μονοηλεκτρονιακών spin-τροχιακών και χρησιμοποιεί ένα πεπερασμένο (και συνεπώς ατελές) σύνολο βάσης.^[132]

2.2.α Η εξίσωση Schrödinger

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η ενέργεια και πολλές ιδιότητες μίας στάσιμης κατάστασης ενός μορίου μπορούν να ληφθούν από τη λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Το E είναι η αριθμητική τιμή της ενέργειας της κατάστασης, δηλαδή η ενέργεια που σχετίζεται με μία κατάσταση στην οποία τα σωματίδια που την αποτελούν (πυρήνες και ηλεκτρόνια) είναι απείρως χωρισμένα και ακίνητα. Ψ είναι η κυματοσυνάρτηση. Εξαρτάται από τις καρτεσιανές συντεταγμένες όλων των σωματιδίων (που μπορούν να λάβουν οποιαδήποτε τιμή από το $-\infty$ έως το $+\infty$) και επίσης από τις συντεταγμένες του spin (που μπορούν να λάβουν μόνο ένα πεπερασμένο αριθμό τιμών που αντιστοιχούν στις συνιστώσες της στροφορμής σε μία συγκεκριμένη κατεύθυνση). Το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης, Ψ^2 (ή $|\Psi|^2$ εάν η Ψ είναι μιγαδικός), είναι μία ποσότητα της πιθανοτικής κατανομής μέσα στο μόριο.

Ο Χαμιλτώνιος \hat{H} , όπως η ενέργεια στην κλασική μηχανική είναι το άθροισμα του κινητικού και του δυναμικού μέρους,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

Ο τελεστής της κινητικής ενέργειας \hat{T} είναι το άθροισμα των διαφορικών τελεστών,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (3)$$

Το άθροισμα περιλαμβάνει όλα τα σωματίδια i (πυρήνες και ηλεκτρόνια) και το m_i είναι η μάζα του σωματιδίου i , h είναι η σταθερά Planck. Ο τελεστής της δυναμικής ενέργειας είναι η αλληλεπίδραση Coulomb,

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (4)$$

όπου το άθροισμα αποτελείται από ξεχωριστά ζευγάρια σωματιδίων (i,j) με ηλεκτρικά φορτία e_i, e_j τα οποία χωρίζονται από μία απόσταση r_{ij} . Για ηλεκτρόνια, $e_i = -e$, ενώ για έναν πυρήνα με ατομικό αριθμό Z , $e_i = +Z_e$.

Ο Χαμιλτώνειος είναι μη σχετικιστικός. Παύει να είναι κατάλληλος καθώς οι ταχύτητες των σωματιδίων, ιδιαίτερος των ηλεκτρονίων, πλησιάζουν την ταχύτητα του φωτός. Συγκεκριμένες μικρές μαγνητικές ενέργειες όπως σύζευξη spin-orbit, αλληλεπιδράσεις spin-spin, παραλείπονται επίσης σε αυτόν τον Χαμιλτώνειο. Αυτές συνήθως έχουν μικρή σημασία στις συζητήσεις των χημικών ενεργειών.

Ένας άλλος περιορισμός πρέπει να επιβληθεί στις κυματοσυναρτήσεις. Οι μόνες λύσεις της εξίσωσης (1) φυσικά αποδεκτές είναι εκείνες με κατάλληλη συμμετρία κάτω από ανταλλαγή ομοίων σωματιδίων. Για τα μποζόνια, η κυματοσυνάρτηση είναι αμετάβλητη, δηλαδή συμμετρική, κάτω από τέτοια ανταλλαγή. Για τα φερμιόνια, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να πολλαπλασιαστεί με -1 , δηλαδή αντισυμμετρική. Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, συνεπώς η Ψ πρέπει να είναι αντισυμμετρική σε σχέση με την ανταλλαγή των συντεταγμένων για οποιοδήποτε ζευγάρι ηλεκτρονίων. Αυτό καλείται *αντισυμμετρική αρχή*.

Η εξίσωση Schrödinger για οποιοδήποτε μόριο θα έχει πολλές λύσεις, που αντιστοιχούν σε διαφορετικές *στάσιμες καταστάσεις*. Η κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι η *βασική κατάσταση*. Η χρονικά εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο που κινείται στη μία διάσταση είναι η εξής :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) \quad (5)$$

Ενώ για τις περιπτώσεις σταθερής ενέργειας η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger είναι η εξής :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (6)$$

2.2.β Διαχωρισμός της πυρηνικής κίνησης : δυναμικές επιφάνειες

Το πρώτο σημαντικό βήμα στην απλοποίηση του γενικού μοριακού προβλήματος στην κβαντομηχανική είναι ο διαχωρισμός των πυρηνικών και των ηλεκτρονιακών κινήσεων. Αυτό είναι δυνατό επειδή οι πυρηνικές μάζες είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των ηλεκτρονίων και για αυτό οι πυρήνες κινούνται πολύ πιο αργά. Κατά συνέπεια, τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο προσαρμόζουν γρήγορα την κατανομή τους στην αλλαγή των πυρηνικών θέσεων. Συνεπώς είναι μία λογική προσέγγιση να θεωρηθεί ότι η ηλεκτρονιακή κατανομή εξαρτάται μόνο στις στιγμιαίες θέσεις των πυρήνων και όχι στις ταχύτητές τους. Με άλλα λόγια, το κβαντομηχανικό πρόβλημα της ηλεκτρονιακής κίνησης στο πεδίο των ακίνητων πυρήνων λύνεται αρχικώς, οδηγώντας σε μία ενεργή ηλεκτρονιακή ενέργεια

$E^{eff}(R)$ η οποία εξαρτάται από τις σχετικές πυρηνικές συντεταγμένες, που δηλώνονται από το R . Αυτή η ενεργή ενέργεια χρησιμοποιείται ως μία δυναμική ενέργεια για μία διαδοχική μελέτη της πυρηνικής κίνησης. Η $E^{eff}(R)$ θα εξαρτάται από όλες τις αναφορικές πυρηνικές συντεταγμένες. Για ένα διατομικό μόριο, απαιτείται μόνο η διαπυρηνική απόσταση, R , και η $E^{eff}(R)$ είναι η καμπύλη δυναμικού για το μόριο. Για ένα πολυατομικό σύστημα, χρειάζονται περισσότερες αναφορικές συντεταγμένες και η $E^{eff}(R)$ καλείται *δυναμική επιφάνεια* για το μόριο.

Αυτός ο διαχωρισμός του γενικού προβλήματος σε δύο μέρη καλείται συχνά *αδιαβατική ή προσέγγιση Born-Oppenheimer*. Πρώτα εξετάστηκε ποσοτικά από τον Born και τον Oppenheimer που έδειξαν ότι ήταν έγκυρη, με την προϋπόθεση ότι ο λόγος της ηλεκτρονιακής προς την πυρηνική μάζα είναι αρκετά μικρός.

Ποσοτικά η προσέγγιση Born-Oppenheimer μπορεί να διατυπωθεί γράφοντας την εξίσωση Schrödinger για τα ηλεκτρόνια στο πεδίο των ακίνητων πυρήνων,

$$\hat{H}^{elec} \psi^{elec}(r, R) = E^{eff}(R) \psi^{elec}(r, R) \quad (7)$$

Εδώ, η ψ^{elec} είναι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση η οποία εξαρτάται από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες, r , καθώς επίσης και από τις πυρηνικές συντεταγμένες, R . Ο ηλεκτρονιακός Χαμιλτώνιος, \hat{H}^{elec} , αντιστοιχεί στην κίνηση των ηλεκτρονίων μόνο στο πεδίο των ακίνητων πυρήνων και είναι :

$$\hat{H}^{elec} = \hat{T}^{elec} + \hat{V} \quad (8)$$

όπου \hat{T}^{elec} είναι η ηλεκτρονιακή κινητική ενέργεια,

$$\hat{T}^{elec} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\right) \sum_i^{electrons} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) \quad (9)$$

και \hat{V} είναι η δυναμική ενέργεια Coulomb,

$$\hat{V} = - \sum_i^{electrons} \sum_s^{nuclei} Z_s \frac{e^2}{r_{is}} + \sum_{i<j}^{electrons} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{s<t}^{nuclei} Z_s Z_t \frac{e^2}{R_{st}} \quad (10)$$

Το πρώτο μέρος της εξίσωσης (10) αντιστοιχεί στην έλξη ηλεκτρονίου-πυρήνα, το δεύτερο μέρος στην άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και το τρίτο στην άπωση πυρήνα-πυρήνα. Το τελευταίο είναι ανεξάρτητο από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες και είναι μία σταθερή συνεισφορά στην ενέργεια για οποιαδήποτε πυρηνική διαμόρφωση.

Το βασικό μέλημα των θεωρητικών μελετών της ηλεκτρονιακής δομής είναι να λύσει, τουλάχιστον προσεγγιστικά, την ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger (7) και κατά συνέπεια να βρουν τη συνάρτηση ενεργού πυρηνικού δυναμικού $E^{eff}(R)$.

2.2.γ Θεωρία Hartree-Fock

Η θεωρία Hartree-Fock βασίζεται στη θεωρία παραλλαγών της κβαντομηχανικής. Εάν η Φ είναι οποιαδήποτε αντισυμμετρική κανονικοποιημένη συνάρτηση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων, τότε μία αναμενόμενη τιμή ενέργειας που να αντιστοιχεί σε αυτή τη συνάρτηση μπορεί να ληφθεί από το ολοκλήρωμα :

$$E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (11)$$

όπου η ολοκλήρωση είναι ως προς τις συντεταγμένες όλων των ηλεκτρονίων. Ο αστερίσκος πάλι δηλώνει συζυγή μιγαδικό. Εάν η Φ τυγχάνει να είναι η ακριβής κυματοσυνάρτηση, Ψ , για την ηλεκτρονιακή βασική κατάσταση, θα ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger (1). Εξαιτίας του ότι η Ψ είναι κανονικοποιημένη, η E' θα είναι η αληθινή ενέργεια E ,

$$E' = \int \Psi^* \Psi d\tau = E \quad (12)$$

Ωστόσο, εάν η Φ είναι οποιαδήποτε άλλη κανονικοποιημένη αντισυμμετρική εξίσωση, μπορεί να αποδειχτεί ότι η E' είναι μεγαλύτερη από την E ,

$$E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau > E \quad (13)$$

Εάν η Φ είναι η αντισυμμετρική μοριακή τροχιακή συνάρτηση, η ενέργεια E' που θα υπολογιστεί από την εξίσωση (11) θα είναι πολύ υψηλή.

Η μέθοδος των παραλλαγών μπορεί να εφαρμοστεί ώστε να καθορίσει τα βέλτιστα τροχιακά σε κυματοσυναρτήσεις απλής ορίζουσας. Εάν επιλεγεί ένα σύνολο βάσης για τροχιακή επέκταση και οι συντελεστές $c_{\mu i}$ προσαρμοστούν ώστε να ελαχιστοποιηθεί η τιμή επέκτασης της ενέργειας E' , τότε η τιμή της E' που θα προκύψει θα είναι τόσο κοντά στην αληθινή τιμή ενέργειας E όσο είναι δυνατόν από τους περιορισμούς που επιβλήθηκαν από : α.) την κυματοσυνάρτηση απλής ορίζουσας και β.) το ειδικό σύνολο βάσης το οποίο χρησιμοποιείται. Κατά συνέπεια, η καλύτερη κυματοσυνάρτηση απλής ορίζουσας, όσον αφορά την ενέργεια, βρίσκεται ελαχιστοποιώντας την E' σε σχέση με τους συντελεστές $c_{\mu i}$. Αυτό συνεπάγεται τις εξισώσεις παραλλαγής :

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (14)$$

2.2.δ Συστήματα κλειστής στιβάδας

Η συνθήκη παραλλαγής (15) οδηγεί σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων για $c_{\mu i}$. Είχαν παραχθεί ανεξάρτητα για την κυματοσυνάρτηση κλειστής στιβάδας από τον Roothaan και τον Hall. Οι εξισώσεις Roothaan-Hall είναι :

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

με τις συνθήκες κανονικοποίησης :

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{v=1}^N c_{\mu i}^* S_{\mu v} c_{v i} = 1 \quad (16)$$

Εδώ, το ϵ_i είναι η ενέργεια ενός-ηλεκτρονίου του μοριακού τροχιακού ψ_i , τα $S_{\mu v}$ είναι τα στοιχεία ενός NxN πίνακα που καλείται *πίνακας επικάλυψης*,

$$S_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (17)$$

και $F_{\mu\nu}$ είναι τα στοιχεία ενός άλλου πίνακα $N \times N$, του πίνακα Fock,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (18)$$

Σε αυτή την εξίσωση, ο $H_{\mu\nu}^{core}$ είναι ένας πίνακας που αντιπροσωπεύει την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο πεδίο ενός «γυμνού» πυρήνα. Τα στοιχεία του είναι :

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) \hat{H}^{core} \phi_{\nu}(\mathbf{1}) dx_1 dy_1 dz_1,$$

$$H^{core}(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

Εδώ το Z_A είναι ο ατομικός αριθμός του ατόμου A και το άθροισμα συμπεριλαμβάνει όλα τα άτομα. Οι ποσότητες $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ που εμφανίζονται στην εξίσωση (18) είναι τα ολοκληρώματα άπωσης δύο ηλεκτρονίων :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\lambda}^*(\mathbf{2}) \phi_{\sigma}(\mathbf{2}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (20)$$

Έχουν πολλαπλασιαστεί με τα στοιχεία του πίνακα πυκνότητας ενός ηλεκτρονίου, $P_{\lambda\sigma}$,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (21)$$

Το άθροισμα περιλαμβάνει τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά μόνο. Ο συντελεστής 2 δείχνει ότι δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν κάθε μοριακό τροχιακό και ο αστερίσκος δηλώνει συζυγή μιγαδικό (απαιτείται εάν τα μοριακά τροχιακά δεν είναι αληθινές συναρτήσεις).

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια, E^{ee} , δίνεται από την εξίσωση (22),

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \quad (22)$$

η οποία, όταν προστίθεται στην εξίσωση (23), που αντιπροσωπεύει τη διαπυρηνική άπωση,

$$E^{nr} = \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (23)$$

(όπου Z_A και Z_B είναι οι ατομικοί αριθμοί των ατόμων A και B και R_{AB} είναι η απόστασή τους) αποφέρει μία έκφραση για τη συνολική ενέργεια.

Οι εξισώσεις Roothaan-Hall (15) δεν είναι γραμμικές από τη στιγμή που ο πίνακας Fock $F_{\mu\nu}$ εξαρτάται από τους συντελεστές μοριακών τροχιακών, $C_{\mu i}$, μέσω της έκφρασης (21) του πίνακα πυκνότητας. Η λύση απαραίτητα περιλαμβάνει μία επαναληπτική διαδικασία. Αφού τα μοριακά τροχιακά που θα προκύψουν παράγονται από το δικό τους ενεργό δυναμικό, η τεχνική συχνά αποκαλείται *θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF)*.

2.2.ε Συστήματα ανοιχτής στιβάδας

Για συστήματα ανοιχτής στιβάδας, στα οποία τα ηλεκτρόνια δεν έχουν εκχωρηθεί ολοκληρωτικά στα τροχιακά σε ζευγάρια, οι εξισώσεις Roothaan-Hall χρειάζονται τροποποίηση. Αυτό ισχύει, για παράδειγμα, σε ζεύγη ελευθέρων ριζών ή τριπλές καταστάσεις, για τα οποία η μία συνιστώσα θα έχει ένα πλεόνασμα α ηλεκτρονίων. Για τις διπλές καταστάσεις θα υπάρχει ένα έξτρα α ηλεκτρόνιο, ενώ για τις τριπλές δύο έξτρα α ηλεκτρόνια.

Η απλή θεωρία μοριακών τροχιακών μπορεί να επεκταθεί στα συστήματα ανοιχτής στιβάδας με δύο δυνατούς τρόπους. Ο πρώτος περιγράφεται ως *θεωρία περιορισμένου spin Hartree-Fock (RHF)*.

Με αυτήν την προσέγγιση ένα απλό σύνολο μοριακών τροχιακών χρησιμοποιείται, μερικά διπλά κατειλημμένα και μερικά απλά κατειλημμένα με ένα ηλεκτρόνιο με spin α . Τα τροχιακά spin που χρησιμοποιήθηκαν στην απλή ορίζουσα είναι τα

$$(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta)(\psi_3\alpha).$$

Ο δεύτερος τύπος της θεωρίας μοριακών τροχιακών για τα συστήματα ανοιχτής στιβάδας είναι η θεωρία μη περιορισμένου spin *Hartree-Fock (UHF)*. Σε αυτήν την προσέγγιση, διαφορετικά χωρικά τροχιακά εκχωρούνται στα α και β ηλεκτρόνια. Συνεπώς, υπάρχουν δύο ξεχωριστά σύνολα μοριακών τροχιακών ψ_i^α

και $\psi_i^\beta (i=1, \dots, N)$. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για πέντε ηλεκτρόνια διπλής

κατάστασης μπορεί να γραφεί ως $(\psi_1^\alpha\alpha)(\psi_1^\beta\beta)(\psi_2^\alpha\alpha)(\psi_2^\beta\beta)(\psi_3^\alpha\alpha)$. Είναι

σημαντικό να σημειωθεί ότι το προηγούμενο διπλά κατειλημμένο τροχιακό ψ_1 τώρα

έχει αντικατασταθεί από δύο ξεχωριστά τροχιακά, ψ_i^α και ψ_i^β . Από τη στιγμή που

η συνάρτηση RHF είναι μία ειδική περίπτωση της συνάρτησης UHF, έπεται από την

αρχή της παραλλαγής ότι η βελτιστοποιημένη ενέργεια UHF πρέπει να είναι πιο κάτω

από τη βελτιστοποιημένη τιμή RHF. Από την άλλη πλευρά, οι συναρτήσεις UHF

έχουν το μειονέκτημα ότι δεν είναι αληθινές ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή ολικού

spin, σε αντίθεση με τις ακριβείς κυματοσυναρτήσεις που απαραίτητως είναι. Κατά

συνέπεια, οι κυματοσυναρτήσεις UHF που έχουν σχεδιαστεί για διπλές καταστάσεις

έχουν ανακατευτεί με συναρτήσεις που αντιστοιχούν σε καταστάσεις με υψηλότερης

πολλαπλότητας spin, όπως τα κουαρτέτα.

Στη θεωρία UHF, τα δύο σύνολα μοριακών τροχιακών ορίζονται από δύο σύνολα συντελεστών,

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu, \quad \psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad (24)$$

Αυτοί οι συντελεστές μεταβάλλονται ανεξάρτητα, οδηγώντας στις UHF γενικεύσεις των εξισώσεων Roothaan-Hall. Αυτές είναι :

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \epsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) c_{\mu i}^{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^{\beta} - \epsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) c_{\mu i}^{\beta} = 0 \quad \mu=1,2,\dots,N \quad (25)$$

Εδώ, οι δύο πίνακες Fock ορίζονται από :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta})(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta})(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (26)$$

Ο πίνακας πυκνότητας επίσης χωρίζεται σε δύο μέρη,

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{aocc} c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^{\alpha}, \quad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{bocc} c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^{\beta} \quad (27)$$

Τα ολοκληρώματα $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$ και $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ που εμφανίζονται στις εξισώσεις UHF είναι τα ίδια με εκείνα που ορίστηκαν στη διαδικασία Roothaan-Hall για τους υπολογισμούς κλειστής στιβάδας.^[133]

2.2.στ Η θεωρία των διαταραχών και η μέθοδος Moller-Plesset (MPPT)

Στα πολύπλοκα κβαντικά συστήματα, όπως είναι τα πολυηλεκτρονικά άτομα και μόρια, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων, η ακριβής λύση της εξίσωσης Schrödinger είναι αδύνατη. Αυτό συμβαίνει όχι γιατί η μορφή του τελεστή Hamilton είναι πολύπλοκη και παρουσιάζει δυσκολίες στη γραφή της, αλλά γιατί οι όροι που περιέχει και εκφράζουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των

σωματιδίων, καθιστούν αδύνατο το διαχωρισμό των μεταβλητών. Στην περίπτωση λοιπόν αυτή, δεν έχουμε άλλη επιλογή από το να χρησιμοποιήσουμε τεχνικές που θα μας επιτρέψουν να πάρουμε έστω και προσεγγιστικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger. Οι προσεγγιστικές μέθοδοι της κβαντομηχανικής είναι δύο, η μέθοδος των διαταραχών και η μέθοδος των μεταβολών.

Πάνω στη δεύτερη μέθοδο στηρίζεται η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (μέθοδος SCF) που είναι ισοδύναμη με την προσέγγιση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, η οποία συνεχίζει να παίζει σημαντικότατο ρόλο στην πρόοδο της επιστήμης της Χημείας. Η πρώτη μέθοδος μπορεί να συμπληρώσει και να αυξήσει την ακρίβεια της μεθόδου SCF.

Η μέθοδος των διαταραχών (perturbation method) αναπτύχθηκε από τους Rayleigh και Schrödinger και για αυτό αναφέρεται πολλές φορές ως **θεωρία διαταραχών RS** ή απλά ως RSPT (Rayleigh – Schrödinger Perturbation Theory). Πέραν όμως από την RSPT υπάρχουν και άλλες μορφές θεωρίας διαταραχών (όπως π.χ. η θεωρία διαταραχών Wigner-Brillouin και η θεωρία διαταραχών Möller – Plesset ή MPPT), οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους μόνον ως προς τον τρόπο θεώρησης των αρχικών προϋποθέσεων της θεωρίας.

Γενικά, η θεωρία διαταραχών αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα και απλή προσεγγιστική μέθοδο, που μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε πρόβλημα ιδιοτιμών. Σαν βάση η μέθοδος των διαταραχών χρησιμοποιεί απλά συστήματα, στα οποία η υλοκυματική εξίσωση μπορεί να λυθεί επακριβώς. Με άλλα λόγια μπορούμε να φανταστούμε τα πολύπλοκα συστήματα ότι προκύπτουν από απλά συστήματα με κάποια παραμόρφωση ή ακριβέστερα διαταραχή τους, που εισάγεται από κάποιον παράγοντα. Τα απλά ή πρότυπα αυτά συστήματα ονομάζονται αδιατάρακτα συστήματα, ενώ αυτά που πρόκειται να μελετήσουμε διαταραγμένα συστήματα. Τα διαταραγμένα συστήματα ως γνωστόν προκύπτουν από τα αδιατάρακτα ύστερα από κάποια διαταραχή, επομένως μπορούμε με την εισαγωγή ανάλογης διαταραχής (μαθηματικής τροποποίησης) στις ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του αδιατάρακτου συστήματος, να πάρουμε ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές που να προσεγγίζουν αυτές των διαταραγμένων συστημάτων.

Η μαθηματική τροποποίηση των ιδιοσυναρτήσεων του αδιατάρακτου συστήματος μπορεί να γίνει με την «ανάμειξη» ιδιοσυναρτήσεων του σε κατάλληλες αναλογίες, ώστε τα «μίγματα» αυτά να προσεγγίζουν τη μορφή των ιδιοσυναρτήσεων του διαταραγμένου συστήματος. Τον τρόπο αυτόν «ανάμειξης» ιδιοσυναρτήσεων,

καθώς και τον τρόπο με τον οποίο μπορούμε να προσθέσουμε στην ενέργεια του αδιατάρακτου συστήματος επιπλέον όρους, ώστε να πάρουμε την ενέργεια του διαταραγμένου συστήματος, μας τον περιγράφει η θεωρία των διαταραχών.

Το 1934 οι Möller και Plesset πρότειναν μία μέθοδο διαταραχών για ατομικά και μοριακά συστήματα όπου η αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση είναι η συνάρτηση Hartree-Fock και η οποία ονομάστηκε θεωρία διαταραχών Möller – Plesset (MP). Οι μοριακές εφαρμογές της MP άρχισαν ουσιαστικά το 1975 με την εργασία του Pople και των συνεργατών του καθώς επίσης και του Bartlett, Hehre και άλλων.

Για τροχιακά spin u_i , οι εξισώσεις Hartree-Fock για το ηλεκτρόνιο m μέσα σε μόριο n -ηλεκτρονίων έχουν τη μορφή,

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m) \quad (28)$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_a \frac{Z_a}{rm_a} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (29)$$

όπου $\hat{j}_j(m)$ και $\hat{k}_j(m)$ οι τελεστές Coulomb και ανταλλαγής αντίστοιχα που ορίζονται από τις εξισώσεις :

$$\hat{j}_j(m) f(m) = f(m) \int \left| \phi_j(2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} du_2 \quad (30)$$

$$\hat{k}_j(m) f(m) = \phi_j(m) \int \phi_j^*(2) \frac{f(2)}{r_{12}} du_2 \quad (31)$$

όπου f είναι μια τυχαία συνάρτηση και τα ολοκληρώματα είναι ορισμένα ολοκληρώματα σε όλο το χώρο. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (29) είναι ο τελεστής για την κινητική ενέργεια του m ηλεκτρονίου, ενώ ο δεύτερος όρος είναι ο τελεστής δυναμικής ενέργειας για τις έλξεις του ηλεκτρονίου m από τους πυρήνες. Ο τελεστής Coulomb $\hat{j}_j(m)$ εκφράζει τη δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του

ηλεκτρονίου m και του ηλεκτρονιακού νέφους με ηλεκτρονιακή πυκνότητα

$$\left| \phi_j(\mathbf{2}) \right|^2.$$

Είναι φανερό ότι ο τελεστής Coulomb, που είναι ένας τελεστής ολοκλήρωμα, παίρνει

το γινόμενο των τροχιακών $[\phi_j^*(\mathbf{2})\phi_j(\mathbf{2})]$, το πολλαπλασιάζει με $\frac{1}{r_{12}}$ και το

ολοκληρώνει ως προς τις συντεταγμένες των δύο ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, η

εφαρμογή του τελεστή Coulomb $\hat{j}_j(m)$, αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση της

κατανομής φορτίου ως προς όλες τις πιθανές συντεταγμένες χώρου και spin του e_2

ζυγισμένη στατιστικά ως προς τον παράγοντα $\frac{1}{r_{12}}$. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι ένα

στατιστικό μέσο δυναμικό στο σημείο r_1 . Αυτό σημαίνει ότι τα τροχιακά HF προσδιορίζονται στο στατιστικό μέσο πεδίο Coulomb των άλλων ηλεκτρονίων.

Ο τελεστής ανταλλαγής $\hat{k}_j(m)$ που ορίζεται από τη σχέση (29) είναι επίσης ένας τελεστής ολοκλήρωμα, του οποίου το αποτέλεσμα αποτελεί συνάρτηση μόνο του m ηλεκτρονίου. Όμως το δυναμικό που προκύπτει εξαρτάται τώρα από την τιμή

του $f(m)$ σε όλα τα σημεία του χώρου και όχι απλά από την τιμή σε ένα μόνο σημείο (όπως συμβαίνει με τον τελεστή Coulomb). Επίσης είναι χαρακτηριστικό ότι ο τελεστής ανταλλαγής ορίζεται με βάση την εφαρμογή του πάνω και στα δύο τροχιακά

$f(m)$ και Φ_j , με αποτέλεσμα να μην έχει το κατάλληλο κλασικό του ανάλογο.

Ο MP Χαμιλτώνειος \hat{H}^o του αδιατάρακτου συστήματος, εκφράζεται σαν

άθροισμα των μονοηλεκτρονιακών τελεστών Fock $\hat{f}(m)$ της εξίσωσης (28),

$$\hat{H}^o = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (32)$$

Η κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης Hartree-Fock ϕ_o είναι η οριζουσιακής μορφής τύπου Slater κυματοσυνάρτηση, $\left| u_1 u_2 \dots u_n \right|$ των τροχιακών spin.

Η ορισμένη με τη μορφή Slater κυματοσυνάρτηση είναι ένα αντισυμμετροποιημένο γινόμενο τροχιακών spin και όταν αναπτύσσεται δίνει ένα άθροισμα $n!$ όρων, όπου κάθε όρος περιλαμβάνει και μια διαφορετική ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στα τροχιακά spin. Κάθε όρος του αναπτύγματος της ϕ_o είναι μία ιδιοσυνάρτηση του MP Χαμιλτώνειου \hat{H}^o . Για σύστημα τεσσάρων e^- η εφαρμογή του \hat{H}^o σε έναν όρο της ϕ_o δίνει,

$$[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4)]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\varepsilon_4 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_3)u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) \quad (33)$$

όπου :

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$$

Παρόμοια κάθε όρος της $\left| u_1 u_2 u_3 u_4 \right|$ είναι μία ιδιοσυνάρτηση του \hat{H}^o με την ίδια ιδιοτιμή $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$. Αφού η ϕ_o εκφράζεται σαν γραμμικός συνδυασμός αυτών των $n!$ όρων, η ϕ_o είναι μία ιδιοσυνάρτηση του \hat{H}^o με αυτήν την ιδιοτιμή.

$$\hat{H}^o \phi_o = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \phi_o \quad (34)$$

Η συνάρτηση βασικής κατάστασης Hartree-Fock ϕ_o είναι μία από τις μηδενικής τάξης (αδιατάρακτες) κυματοσυναρτήσεις. Ο Ερμητιανός τελεστής $\hat{f}(m)$ έχει ένα πλήρες σύνολο ιδιοσυναρτήσεων που είναι όλα τα τροχιακά spin του μορίου. Τα n

τροχιακά spin χαμηλότερης ενέργειας είναι κατειλημμένα και υπάρχει ένας απεριόριστος αριθμός μη κατειλημμένων (virtual) τροχιακών.

Ο τελεστής $\hat{H}^o \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ είναι το άθροισμα των τελεστών $\hat{f}(m)$ και

έτσι οι ιδιοσυναρτήσεις του \hat{H}^o είναι όλα τα δυνατά γινόμενα των τροχιακών spin.

Οι κυματοσυναρτήσεις όμως πρέπει να είναι αντισυμμετρικές άρα εμείς πρέπει να αντισυμμετροποιήσουμε αυτές τις κυματοσυναρτήσεις μηδενικής τάξης με τον σχηματισμό των οριζουσών τύπου Slater. Έτσι οι κυματοσυναρτήσεις μηδενικής τάξης είναι όλες οι δυνατές ορίζουσες Slater σχηματισμένες με τη χρήση των επιλεγμένων από τα απείρου αριθμού δυνατά τροχιακά spin (διαφορετικά μεταξύ τους για να μην μηδενιστεί η ορίζουσα Slater).

Η διαταραχή \hat{H}' είναι η διαφορά μεταξύ του αληθινού μοριακού ηλεκτρονιακού Χαμιλτώνειου \hat{H} και \hat{H}^o ,

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^o = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (35)$$

Η διαταραχή \hat{H}' είναι η διαφορά μεταξύ των πραγματικών ηλεκτρονιακών απόσεων και του ηλεκτρονιακού δυναμικού Hartree-Fock, το οποίο είναι ένα μέσο δυναμικό.

Η MP πρώτης τάξης διόρθωση $E_o^{(1)}$ στην ενέργεια βασικής κατάστασης είναι:

$$E_o^{(1)} = \left\langle \psi_o^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_o^{(0)} \right\rangle = \left\langle \phi_o \left| \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle \quad (36)$$

αφού $\psi_o^{(0)} = \phi_o$ (Ο δείκτης μηδέν, δηλώνει τη βασική κατάσταση).

$$E_o^{(0)} + E_o^{(1)} = \left\langle \psi_o^{(0)} \left| \hat{H}^o \right| \psi_o^{(0)} \right\rangle + \left\langle \phi_o \left| \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle = \left\langle \phi_o \left| \hat{H}^o + \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle = \left\langle \phi_o \left| \hat{H} \right| \phi_o \right\rangle = E_{HF} \quad (37)$$

Για την επίτευξη βελτίωσης πάνω στην ενέργεια Hartree-Fock, πρέπει να βρούμε την ενέργεια δεύτερης τάξης διόρθωση $E_o^{(2)}$.

$$E_o^{(2)} = \frac{\sum \left| \left\langle \psi_s^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle \right|^2}{E_o^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (38)$$

Οι συναρτήσεις $\psi_s^{(0)}$ είναι οριζουσιακής μορφής τύπου Slater σχηματισμένες από n διαφορετικά spin τροχιακά. Έστω i, j, k, l, \dots τα κατειλημμένα (virtual) τροχιακά spin. Κάθε αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση μπορεί να ταξινομηθεί με βάση τον αριθμό των virtual τροχιακών spin που περιέχει. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται **επίπεδο διέγερσης**.

Με αντικατάσταση του u_i με virtual τροχιακό spin u_a , προκύπτει η απλά διηγεμένη συνάρτηση Φ_i^a . Έστω Φ_{ij}^{ab} η απλά διηγεμένη συνάρτηση σχηματισμένη από την Φ_o με αντικατάσταση του u_i με u_a και του u_j με u_b . Εξετάζοντας τον πίνακα των στοιχείων $\left\langle \psi_s^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle$ διαπιστώνουμε ότι τα ολοκληρώματα μηδενίζονται για όλες τις απλά διηγεμένες $\psi_s^{(0)}$ οπότε $\left\langle \phi_i^a \left| \hat{H}' \right| \phi_o \right\rangle = 0$ για όλα τα i και a . Επίσης τα ολοκληρώματα μηδενίζονται για όλες τις $\psi_s^{(0)}$ των οποίων το επίπεδο διέγερσης είναι τρία ή υψηλότερο. Έτσι χρειαζόμαστε να εξετάσουμε μόνο διπλά διηγεμένες $\psi_s^{(0)}$ για να βρούμε την $E_o^{(2)}$.

Η διπλά διηγεμένη συνάρτηση Φ_{ij}^{ab} , είναι μία ιδιοσυνάρτηση του

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$$

με ιδιοτιμή που διαφέρει από την ιδιοτιμή της Φ_o μόνο με

αντικατάσταση της ϵ_i με ϵ_a και της ϵ_j με ϵ_b . Επομένως είναι,

$$E_o^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (39)$$

και :

$$E_o^{(2)} = \frac{\sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \left| \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (40)$$

όπου :

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (41)$$

Έτσι η ενέργεια διαμορφώνεται ως εξής :

$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ που είναι ένας MP2 υπολογισμός. Την ίδια διαδικασία μπορεί να ακολουθήσει κανείς διαδοχικά για την εύρεση των σχέσεων που δίνουν τις διορθώσεις τρίτης και ανώτερης τάξης στην ενέργεια, αφού προηγουμένως καθορίσει τις σχέσεις που δίνουν τις διορθώσεις (κατά μια τάξη μικρότερες) των κυματοσυναρτήσεων.^[134,135]

2.2.ζ Μέθοδος coupled-cluster

Η μέθοδος **coupled-cluster** που χειρίζεται ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων παρουσιάστηκε γύρω στο 1958 από τον Coester και τον Kümmel στα πλαίσια της μελέτης του ατομικού πυρήνα. Οι μέθοδοι CC για μοριακούς ηλεκτρονιακούς υπολογισμούς αναπτύχθηκαν από τον Cizek, τον Paldus, τον Sinanoglu και τον Nesbet το 1960 και από τον Pople και τους συνεργάτες του και τον Bartlett και τους συνεργάτες του το 1970.

Η θεμελιώδης εξίσωση στη θεωρία CC είναι :

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_o \quad (42)$$

όπου ψ είναι η ακριβής μη σχετικιστική μοριακή ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης, Φ_o είναι η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης Hartree-Fock, ο τελεστής $e^{\hat{T}}$ ορίζεται από το ανάπτυγμα της σειράς Taylor :

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (43)$$

και ο τελεστής cluster \hat{T} (καμία σχέση με την κινητική ενέργεια) είναι :

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (44)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο μόριο και οι τελεστές $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$, ορίζονται πιο κάτω. Η κυματοσυνάρτηση της (42) δεν είναι κανονικοποιημένη, αλλά μπορεί να κανονικοποιηθεί στο τέλος του υπολογισμού.

Ο τελεστής διέγερσης ενός σωματιδίου \hat{T}_1 και ο τελεστής διέγερσης δύο σωματιδίων \hat{T}_2 ορίζονται ως εξής :

$$\hat{T}_1 \Phi_o \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Phi_o \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (45)$$

όπου Φ_i^a είναι μία απλά διηγεμένη ορίζουσα Slater, με το κατειλημμένο τροχιακό-spin u_i να έχει αντικατασταθεί από το εικονικό τροχιακό-spin u_a , και t_i^a είναι ένας αριθμητικός συντελεστής του οποίου η τιμή εξαρτάται από το i και το a και θα καθοριστεί από την απαίτηση η εξίσωση (42) να ικανοποιείται. Ο τελεστής \hat{T}_1 μετατρέπει την ορίζουσα Slater $|u_1 \dots u_n| = \Phi_o$ σε ένα γραμμικό συνδυασμό όλων των πιθανών απλά excited ορίζουσών Slater.

Η Φ_{ij}^{ab} είναι μία ορίζουσα Slater με τα κατειλημμένα τροχιακά-spin u_i και u_j να έχουν αντικατασταθεί από τα αληθινά τροχιακά-spin u_a και u_b , αντίστοιχα. Το t_{ij}^{ab} είναι ένας αριθμητικός συντελεστής. Παρόμοιοι ορισμοί ισχύουν για τους $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$. Από τη στιγμή που δεν μπορούν να διεγερθούν πάνω από n ηλεκτρόνια από τη συνάρτηση n -ηλεκτρονίων Φ_o , κανένας τελεστής πέρα του \hat{T}_n δεν εμφανίζεται στην εξίσωση (44). Τα όρια στην (45) επιλέγονται έτσι ώστε να περιλαμβάνουν όλες τις απλές και τις διπλές διεγέρσεις χωρίς την επανάληψη κάποιας διέγερσης. Από τον ορισμό, όταν ο \hat{T}_1 ή ο \hat{T}_2 ή ... εφαρμόζονται πάνω σε μία ορίζουσα που περιέχει και κατειλημμένα και πραγματικά τροχιακά-spin, το άθροισμα που προκύπτει περιέχει μόνο ορίζουσες με διεγέρσεις από εκείνα τα τροχιακά-spin που ήταν κατειλημμένα στη Φ_o και όχι από τα αληθινά τροχιακά-spin. Η $\hat{T}_1^2 \Phi_o \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1 \Phi_o)$ περιέχει μόνο διπλά διεγερμένες ορίζουσες Slater και το $\hat{T}_2^2 \Phi_o$ περιέχει μόνο τετραπλά διεγερμένες ορίζουσες. Όταν ο \hat{T}_1 εφαρμόζεται σε μία ορίζουσα που περιέχει μόνο πραγματικά τροχιακά-spin, το αποτέλεσμα είναι μηδέν, εξ ορισμού.

Ο σκοπός του τελεστή $e^{\hat{T}}$ Στην εξίσωση (45) είναι να εκφράσει την ψ ως γραμμικό συνδυασμό των ορίζουσών Slater που περιλαμβάνουν την Φ_o και όλες τις πιθανές διεγέρσεις των ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα στα εικονικά τροχιακά-spin. Ένας ολοκληρωμένος υπολογισμός CI επίσης εκφράζει την ψ ως ένα γραμμικό συνδυασμό περιλαμβάνοντας όλες τις πιθανές διεγέρσεις και είναι γνωστό ότι ένας ολοκληρωμένος υπολογισμός CI με ένα πλήρες σύνολο βάσης δίνει την ακριβή ψ . Συνεπώς είναι εύλογο ότι η εξίσωση (42) είναι σωστή. Η ανάμειξη μέσα στην κυματοσυνάρτηση των ορίζουσών Slater με ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί από τα κατειλημμένα στα πραγματικά τροχιακά-spin, επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να διατηρούνται μακριά το ένα από το άλλο και με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζει ηλεκτρονιακή συσχέτιση.

Στη μέθοδο CC, ο καθένας δουλεύει με ξεχωριστές ορίζουσες Slater παρά με CSFs, αλλά κάθε CSF είναι ένας γραμμικός συνδυασμός μίας ή λίγων ορίζουσών Slater και οι μέθοδοι CC και CI μπορούν να διατυπωθούν με όρους είτε ξεχωριστών ορίζουσών Slater ή με όρους CFSs.

Ο σκοπός ενός υπολογισμού CC είναι να βρει τους συντελεστές t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ... για κάθε i, j, k, \dots και όλα τα a, b, c, \dots . Από τη στιγμή που αυτοί οι συντελεστές (καλούνται **back**), τότε η κυματοσυνάρτηση ψ στην (42) είναι γνωστή.

Για να εφαρμοστεί η μέθοδος CC, γίνονται δύο προσεγγίσεις. Στην πρώτη, αντί να χρησιμοποιηθεί ένα πλήρες, και κατά συνέπεια άπειρο, σύνολο συναρτήσεων βάσης, χρησιμοποιείται ένα πεπερασμένο σύνολο βάσης για να εκφράσει τα τροχιακά-spin στην κυματοσυνάρτηση SCF. Συνεπώς, είναι διαθέσιμος μόνο ένας πεπερασμένος αριθμός πραγματικών τροχιακών για να χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό των διηγεμένων ορίζουσών. Όπως συνήθως, υπάρχει ένα λάθος περικοπής του συνόλου βάσης. Στη δεύτερη, αντί να συμπεριληφθούν όλοι οι τελεστές $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$, γίνεται προσέγγιση του τελεστή \hat{T} συμπεριλαμβάνοντας μόνο μερικούς από αυτούς τους τελεστές. Η θεωρία δείχνει ότι η πιο σημαντική συνεισφορά στον \hat{T} γίνεται από τον \hat{T}_2 . Η προσέγγιση $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ δίνει :

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_o \quad (46)$$

Ο συνυπολογισμός μόνο της \hat{T}_2 δίνει μία προσέγγιση της CC που καλείται μέθοδος coupled-cluster doubles (CCD). Από τη στιγμή που $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \dots$, η κυματοσυνάρτηση ψ_{CCD} περιέχει ορίζουσες με διπλές αντικαταστάσεις, με τετραπλές αντικαταστάσεις, με εξαπλές αντικαταστάσεις, κλπ. Οι τετραπλές αντικαταστάσεις έπονται σε σημασία τις διπλές αντικαταστάσεις σε μία κυματοσυνάρτηση CI. Ο χειρισμός των τετραπλών αντικαταστάσεων στη μέθοδο CCD είναι μόνο προσεγγιστικός.

Οι CCD τετραπλές διεγέρσεις παράγονται από τον τελεστή $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$ και συνεπώς οι συντελεστές των τετραπλά αντικατεστημένων οριζουσών καθορίζονται ως γινόμενα των συντελεστών των διπλά αντικατεστημένων οριζουσών, παρά ανεξάρτητα, όπως γίνεται στη μέθοδο CI-SDTQ. Η προσέγγιση CCD των συντελεστών των τετραπλά αντικατεστημένων οριζουσών αποδεικνύεται ότι είναι πολύ ακριβής.

Χρειάζονται εξισώσεις για να βρεθούν τα πλάτη CCD. Αντικατάσταση του $\psi = e^{\hat{T}}\Phi_o$ στην εξίσωση Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ δίνει :

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_o = Ee^{\hat{T}}\Phi_o \quad (47)$$

Πολλαπλασιασμός με το Φ_o^* και ολοκλήρωση δίνουν :

$$\langle \Phi_o | \hat{H} | e^{\hat{T}}\Phi_o \rangle = E \langle \Phi_o | e^{\hat{T}}\Phi_o \rangle \quad (48)$$

Ισχύει : $e^{\hat{T}}\Phi_o = (1 + \hat{T} + \dots)\Phi_o = \Phi_o + \hat{T}\Phi_o + \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_o + \dots$ Από τη στιγμή που

$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$, οι συναρτήσεις $\hat{T}\Phi_o$, $\frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_o \dots$ περιέχουν μόνο ορίζουσες Slater με τουλάχιστον ένα κατειλημμένο τροχιακό να έχει αντικατασταθεί από ένα πραγματικό τροχιακό. Εξαιτίας της ορθογωνικότητας των τροχιακών-spin, όλες αυτές οι διεγερμένες ορίζουσες Slater είναι ορθογώνιες στη Φ_o . Για αυτό :

$\langle \Phi_o | e^{\hat{T}}\Phi_o \rangle = \langle \Phi_o | \Phi_o \rangle = 1$ και η εξίσωση (48) γίνεται :

$$\langle \Phi_o | \hat{H} | e^{\hat{T}}\Phi_o \rangle = E \quad (49)$$

Πολλαπλασιασμός της εξίσωσης Schrödinger (31) με Φ_{ij}^{ab} και ολοκλήρωση δίνουν :

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}} \Phi_o \right\rangle = E \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| e^{\hat{T}} \Phi_o \right\rangle \quad (50)$$

Η χρήση της (49) για να απαλειφθεί η E από την (50) δίνει :

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}} \Phi_o \right\rangle = \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}} \Phi_o \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| e^{\hat{T}} \Phi_o \right\rangle \quad (51)$$

Με επίκληση της προσέγγισης CCD $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, οι εξισώσεις (49) και (51) γίνονται :

$$E_{ccd} = \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}_2} \Phi_o \right\rangle \quad (52)$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}_2} \Phi_o \right\rangle = \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}_2} \Phi_o \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| e^{\hat{T}_2} \Phi_o \right\rangle \quad (53)$$

Από τη στιγμή που αυτές οι εξισώσεις είναι κατά προσέγγιση, η ακριβής ενέργεια έχει αντικατασταθεί από την CCD ενέργεια E_{ccd} . Επίσης, οι συντελεστές t_{ij}^{ab} (οι οποίοι παράγονται όταν ο τελεστής $e^{\hat{T}_2}$ εφαρμόζεται πάνω στη Φ_o) σε αυτές τις εξισώσεις είναι κατά προσέγγιση. Το πρώτο ολοκλήρωμα στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης (53) είναι :

$$\left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}_2} \Phi_o \right\rangle = \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \dots \right) \Phi_o \right\rangle = \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| \Phi_o \right\rangle + \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| \hat{T}_2 \Phi_o \right\rangle + 0 = E_{HF} + \left\langle \Phi_o \left| \hat{H} \right| \hat{T}_2 \Phi_o \right\rangle \quad (54)$$

όπου E_{HF} είναι η ενέργεια Hartree-Fock (ή SCF). Το ολοκλήρωμα $\langle \Phi_o | \hat{H} | \hat{T}_2^2 \Phi_o \rangle$ και παρόμοια ολοκληρώματα με υψηλότερες δυνάμεις του \hat{T}_2 μηδενίζονται επειδή το $\hat{T}_2^2 \Phi_o$ περιέχει μόνο τετραπλά διηγεργμένες ορίζουσες. Κατά συνέπεια, το $\hat{T}_2^2 \Phi_o$ διαφέρει από τη Φ_o κατά τέσσερα τροχιακά-spin και οι κανόνες Condon-Slater δείχνουν ότι τα στοιχεία του πίνακα του \hat{H} μεταξύ των ορίζουσών Slater που διαφέρουν κατά τέσσερα τροχιακά-spin είναι μηδέν. Ομοίως, η χρήση των κανόνων Condon-Slater δίνουν για το ολοκλήρωμα στην αριστερή πλευρά της (53) :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_o \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2}) \Phi_o \rangle \quad (55)$$

Επίσης, η χρήση της ορθογωνικότητας των διαφορετικών ορίζουσών Slater δίνει :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_o \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_o \rangle \quad (56)$$

Η χρήση της (54) και της (56) στην (53) δίνει :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2}) \Phi_o \rangle = (E_{HF} + \langle \Phi_o | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_o \rangle) \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_o \rangle \quad (57)$$

$$i=1, \dots, n-1 \quad j=i+1, \dots, n \quad a=n+1, \dots \quad b=a+1, \dots$$

Κατόπιν, χρησιμοποιείται ο ορισμός (45) της \hat{T}_2 ώστε να απαληφθεί η \hat{T}_2 από την (57). Το $\hat{T}_2 \Phi_o$ είναι ένα πολλαπλάσιο άθροισμα που περιλαμβάνει το $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$ και η $\hat{T}_2^2 \Phi_o \equiv \hat{T}_2(\hat{T}_2 \Phi_o)$ είναι ένα πολλαπλάσιο άθροισμα που περιλαμβάνει το $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$. Για κάθε άγνωστο πλάτος t_{ij}^{ab} υπάρχει μία εξίσωση στην (57), συνεπώς ο αριθμός των εξισώσεων είναι ίσος με τον αριθμό των αγνώστων. Μετά την αντικατάσταση του $\hat{T}_2 \Phi_o$ και του $\hat{T}_2^2 \Phi_o$ από αυτά τα δύο πολλαπλάσια αθροίσματα, εκφράζονται τα ολοκληρώματα που προκύπτουν, και περιλαμβάνουν ορίζουσες Slater, σε σχέση με τα ολοκληρώματα των τροχιακών-spin χρησιμοποιώντας τους κανόνες Condon-Slater. Τα ολοκληρώματα των τροχιακών-spin στη συνέχεια εκφράζονται σε σχέση με τα ολοκληρώματα των συναρτήσεων βάσης. Το τελικό συμπέρασμα είναι ένα σύνολο από ταυτόσημες μη γραμμικές εξισώσεις για τα άγνωστα πλάτη t_{ij}^{ab} , του οποίου η μορφή είναι :

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r = 0, \quad r=1,2,\dots,m \quad (58)$$

όπου x_1, x_2, \dots, x_m είναι τα άγνωστα t_{ij}^{ab} , οι ποσότητες a_{rs} , b_{rst} και c_r είναι σταθερές που συμπεριλαμβάνουν τροχιακές ενέργειες και ολοκληρώματα ηλεκτρονιακής άπωσης των συναρτήσεων βάσης και m είναι ο αριθμός των αγνώστων πλατών t_{ij}^{ab} . Το σύνολο των εξισώσεων (58) λύνεται επαναληπτικά, αρχίζοντας με έναν πρώτο υπολογισμό των x_s που βρίσκεται αγνοώντας πολλούς από τους όρους της (58). Από τη στιγμή που τα x_s είναι γνωστά, η κυματοσυνάρτηση είναι γνωστή από την (56) και η ενέργεια υπολογίζεται από την (52).

Το επόμενο βήμα στη βελτίωση της μεθόδου CCD είναι το να συμπεριλάβει τον τελεστή \hat{T}_1 και να χρησιμοποιήσει το $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ στην $e^{\hat{T}}$.

Αυτό δίνει τη μέθοδο **CC singles and doubles** (CCSD). Με $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ προκύπτει η μέθοδος **CC singles, doubles and triples** (CCSDT). Οι υπολογισμοί CCSDT δίνουν πολύ ακριβή αποτελέσματα για ενέργειες συσχέτισης, αλλά είναι πολύ απαιτητικοί υπολογιστικά και είναι εφικτοί μόνο για μικρά μόρια με μικρά σύνολα βάσης. Αρκετές προσεγγιστικές μορφές της CCSDT έχουν αναπτυχθεί και φέρουν ονομασίες όπως CCSD(T), CCSDT-1 και CCSD + T(CCSD). Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη από αυτές τις τρεις είναι η CCSD(T).

Εδώ παρουσιάζονται αποτελέσματα μερικών υπολογισμών CC για το H₂O :

Πίνακας 2.1

Reference ^b	Method/Basis Set	Energy/ <i>E_h</i>	μ/D	θ	<i>R_{OH}</i> /Å
Scheiner et al.	SVWN/6-31G**	-75.852	2.08	103.8°	0.973
Scheiner et al.	SVWN/UCC ^c	-75.907	1.86	104.9°	0.971
Harrison, Handy	CISD/DZ	-76.150			
Harrison, Handy	FCI/DZ	-76.158			
Frisch et al.	MP2/6-31G*	-76.199	2.20	104.0°	0.969
Gauss, Cremer	MP3/6-31G*	-76.205	2.19	104.2°	0.967
Frisch et al.	MP2/6-31G**	-76.219	2.11		0.961
Frisch et al.	MP2/DZP	-76.257	2.16	104.5°	0.962
Scuseria, Schaefer	CISD/DZP	-76.258	2.14	104.9°	0.958
Scuseria, Schaefer	CCSD/DZP	-76.266	2.14	104.6°	0.962
Trucks et al.	MP4/DZP	-76.268	2.13	104.5°	0.962
Scuseria, Schaefer	CISDTQ/DZP	-76.270	2.13	104.5°	0.963
Schaefer et al.	CISD/TZ2P	-76.312	1.94	104.9°	0.952
Schaefer et al.	CCSD/TZ2P	-76.323	1.93	104.7°	0.956
Schaefer et al.	CCSD(T)/TZ2P	-76.329	1.92	104.4°	0.958
Kim et al.	CISD/(13s...2d) ^d	-76.382		104.8°	0.952
Kim et al.	MP2/(13s...2d)	-76.391		104.2°	0.959
Scheiner et al.	B3PW91/6-31G**	-76.394	2.06	104.1°	0.962
Kim et al.	CCSD/(13s...2d)	-76.396		104.4°	0.956
Scheiner et al.	BLYP/6-31G**	-76.397	1.98	103.0°	0.976
Kim et al.	QCISD(T)/(13s...2d)	-76.405		104.2°	0.959
Kim et al.	CCSD(T)/(13s...2d)	-76.406		104.1°	0.959
Kim et al.	MP4/(13s...2d)	-76.407		104.1°	0.960
Lüchow et al.	FN-DQMC	-76.421			
Lüchow et al.	MRCISD/aug-cc-pCV5Z	-76.427			
Scheiner et al.	B3PW91/UCC	-76.440	1.85	104.8°	0.960
Scheiner et al.	BLYP/UCC	-76.451	1.80	104.5°	0.972
<i>Nonrelativistic fixed-nuclei energy</i>		-76.438			
<i>Experimental values</i>		-76.480	1.85	104.5°	0.958

^a See footnote a to Table 15.2 in Section 15.6.

^b A. C. Scheiner, J. Baker, and J. W. Andzelm, *J. Comput. Chem.*, **18**, 775 (1997), Supplementary Material; R. J. Harrison and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 386 (1983); M. J. Frisch et al., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2279 (1986); J. Gauss and D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 131 (1987); Frisch et al., op. cit. and M. J. Frisch et al., *J. Phys. Chem.*, **89**, 3664 (1985); G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 23 (1988); G. W. Trucks et al., *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 490 (1988); H. F. Schaefer, III, et al., in *Yarkony*, chapter 1; J. Kim et al., *J. Chem. Phys.*, **102**, 310 (1995); A. Lüchow, J. B. Anderson, and D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7706 (1997).

^c UCC is an uncontracted version of the aug-cc-pVTZ basis set.

^d (13s...2d) is an uncontracted (13s8p4d2f8s4p2d) set with 131 basis functions.

Οι μέθοδοι CCD, CCSD, CCSD(T) και CCSDT είναι συνεπείς με το μέγεθος και δεν έχουν παραλλαγές. Αναλυτικές κλίσεις είναι διαθέσιμες για αυτές τις μεθόδους. Συχνά, η μέθοδος ακίνητου πυρήνα (FC) χρησιμοποιείται σε αυτούς τους υπολογισμούς. Εδώ, οι διεγέρσεις ηλεκτρονίων εσωτερικών τροχιών παραλείπονται.

Για βασικές καταστάσεις ανοιχτής στιβάδας (για παράδειγμα, OH, O₂), ένας υπολογισμός CC μπορεί να βασιστεί είτε σε μία κυματοσυνάρτηση UHF ή σε μία κυματοσυνάρτηση ROHF. Η νόθευση του spin είναι λιγότερο σοβαρή για τις κυματοσυναρτήσεις CC που είναι βασισμένες σε UHF, παρά για τις UHF-MP2 κυματοσυναρτήσεις.

Μερικές εκδοχές της θεωρίας CC έχουν αναπτυχθεί για τον χειρισμό διηγεμένων καταστάσεων. Μία τέτοια έκδοση, η εξίσωση της κίνησης (EOM) CCSD, έχει δώσει πολύ καλά αποτελέσματα για ενέργειες κάθετης διέγερσης. Είναι διαθέσιμες αναλυτικές κλίσεις για τη μέθοδο EOM-CCSD, επιτρέποντας τον υπολογισμό των γεωμετριών και των δονητικών συχνοτήτων των διηγεμένων καταστάσεων.

Ο Purle και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν τη μέθοδο χωρίς παραλλαγές **δευτεροβάθμιας αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης (QCI)**, η οποία είναι ενδιάμεση των μεθόδων CC και CI. Η μέθοδος QCI υπάρχει σε μορφές που είναι συνεπείς με το μέγεθος QCISD, οι οποίες είναι μία προσέγγιση της CCSD και της QCISD(T), που είναι παρόμοιες με την CCSD + T(CCSD). Η QCISD(T) έχει δώσει εξαιρετικά αποτελέσματα για ενέργειες συσχέτισης σε πολλούς υπολογισμούς και είναι διαθέσιμη ως μία επιλογή στο Gaussian.

Η ακριβής ενέργεια συσχέτισης συνόλου βάσης λαμβάνεται από πλήρη CI, από υπολογισμούς CC χωρίς περικοπές στον \hat{T} και από τη θεωρία διαταραχών MP εφαρμοσμένη σε μία άπειρη σειρά (αρκεί η σειρά να συγκλίνει, κάτι που δεν ισχύει πάντοτε). Πλήρεις υπολογισμοί CI με σύνολα βάσης DZP έγιναν για τα μόρια H₂O, HF και BH στις γεωμετρίες ισορροπίας και σε ισορροπίες όπου τα μήκη των δεσμών είχαν φτάσει στο 1.5 R_e και στο 2 R_e . Συγκρίνοντας τις ενέργειες DZP που λήφθηκαν από μία μέθοδο μερικής συσχέτισης με τις πλήρεις CI ενέργειες αυτών των μορίων, μπορεί να εκτιμηθεί η ακρίβεια της μεθόδου συσχέτισης για τον υπολογισμό μοριακών γεωμετριών.

Τα μέσα απόλυτα ενεργειακά λάθη (αποκλίσεις από την FCI) σε millihartrees (ένα millihartree αντιστοιχεί σε 0.627 kcal/mol) για διάφορες μεθόδους στη γεωμετρία ισορροπίας (σε R_e) και σε όλες τις τρεις γεωμετρίες (όλες R) είναι :

Πίνακας 2.2

G2	G2(MP2)	CBS-Q	CBS-q	CBS-4
1.6	2.0	1.6	2.1	3.1
8.2	10.1	11.2	10.3	14.4
SVWN	BLYP	BPW91	B3LYP	B3PW91
90.9	7.1	7.8	3.1	3.5
228.7	28.4	32.2	-20.1	-21.8

Οι πολύ ακριβείς μέθοδοι CCSDTQ, CCSDT, CISDTQ, CCSDT-1 και MP6 είναι πολύ πιο απαιτητικές υπολογιστικά ώστε να χρησιμοποιούνται ανελλιπώς. Ένα άρθρο ανασκόπησης δηλώνει ότι «οι μέθοδοι CCSD(T) και QCISD(T) φαίνεται ότι είναι οι πιο ακριβείς, ωστόσο υπολογιστικά βολικές. Πρόσφατη εμπειρία σε ενδιαφέροντα συστήματα δείχνει ότι η CCSD(T) είναι εφαρμόσιμη σε ένα μεγάλο εύρος προβλημάτων, από ότι η QCISD(T)». Αυτές οι δύο μέθοδοι απαιτούν παρόμοια ποσά υπολογιστικού χρόνου και δίνουν πολύ ακριβείς μοριακές γεωμετρίες και δονητικές συχνότητες, επιπρόσθετα στις ακριβείς ενέργειες. Ένα άρθρο ανασκόπησης του 1996 έδωσε το μέγιστο εφικτό μοριακό μέγεθος για έναν υπολογισμό CCSD(T) που απαιτούσε 10 υπολογισμούς ενέργειας και κλίσης για 8 έως 12 πρώτης σειράς μη υδρογονικά άτομα για ένα σύνολο βάσης DZP.

2.2.η Σύνθετες μέθοδοι για ενεργειακούς υπολογισμούς

Ένας επιθυμητός στόχος είναι να υπολογιστεί μία θερμοδυναμική ενέργεια όπως η ενέργεια ατομοποίησης ή η ενθαλπία σχηματισμού με χημική ακρίβεια, κάτι που σημαίνει ενός kcal/mol. Πρόσφατες συναρτησιακές στις DFT δεν μπορούν να κάνουν κάτι τέτοιο. Υψηλού επιπέδου μέθοδοι όπως οι CCSD(T), QCISD(T), CISDTQ και MP6 με μεγάλα σύνολα βάσης μπορούν να το πετύχουν, αλλά είναι πολύ δαπανηρές εκτός της περίπτωσης αρκετά μικρών μορίων.

Ο σκοπός των σύνθετων μεθόδων G3 και CBS είναι να επιτευχθεί ακρίβεια ενός kcal/mol με έναν υπολογιστικό χρόνο ο οποίος να επιτρέπει τους υπολογισμούς σε μόρια τα οποία περιέχουν αρκετά μη-υδρογονάτομα.

Αυτές οι σύνθετοι μέθοδοι χρησιμοποιούν μία σειρά ab initio υπολογισμών μαζί με εμπειρικές διορθώσεις. Η **Gaussian-3 (G3) μέθοδος** (έτσι καλείται διότι είναι μία βελτίωση στις μεθόδους G1 και G2) έχει σχεδιαστεί ώστε να δίνει ένα αποτέλεσμα κοντά σε εκείνο που θα μπορούσε να προκύψει από έναν υπολογισμό QCISD(T)/G3large σε πολύ λιγότερο υπολογιστικό χρόνο από τον τελευταίο. Το G3large είναι μία βελτιωμένη έκδοση του συνόλου βάσης 6-311+G(3df,2p). Στη μέθοδο G3, η ενέργεια μηδενικού σημείου υπολογίζεται από διαβάθμιση των συχνοτήτων που έχουν προκύψει από τον υπολογισμό συχνότητας HF/6-31G*, με τον παράγοντα 0.893. Όλοι οι επακόλουθοι υπολογισμοί γίνονται στη βελτιστοποιημένη γεωμετρία που έχει προκύψει από υπολογισμό MP2/6-31G*. Τότε υπολογίζεται η ενέργεια βάσης E^{base} από έναν υπολογισμό MP4/6-31G(d). Κατόπιν υπολογίζονται ποικίλες διορθώσεις στην E^{base} ως διαφορές μεταξύ της ίδιας και ενεργειών που προκύπτουν από υπολογισμούς απλού σημείου με MP4/6-31+G(d), MP4/6-31G(2df,p), QCISD(T)/6-31G(d) και MP2/G3large. Αυτές οι διορθώσεις προστίθενται στην E^{base} και μία εμπειρική (υψηλότερου επιπέδου) διόρθωση hartrees $An_{pairs} - Bn_{unpaired}$ προστίθεται για να διορθώσει την ατέλεια του συνόλου βάσης. Εδώ, το n_{pairs} είναι ο αριθμός των σθενικών ζευγαριών ηλεκτρονίων στο μόριο και $n_{unpaired}$ είναι ο αριθμός των αζευγάρωτων ηλεκτρονίων. A και B είναι εμπειρικές παράμετροι με $A = 0.0006386$, $B = 0.0002977$ για μόρια και $A = 0.0006219$, $B = 0.0001185$ για άτομα. Οι διάφορες διορθώσεις της E^{base} λαμβάνουν υπόψη τις επιδράσεις των συμπεριλαμβανομένων συναρτήσεων βάσης διάχυσης, πόλωσης και των υψηλότερων επιπέδων ηλεκτρονιακής συσχέτισης.

Η G2, η προηγούμενη από τη G3, χρησιμοποιεί μεγαλύτερα σύνολα βάσης στους περισσότερους υπολογισμούς απλού σημείου και κατά συνέπεια είναι πιο αργή από τη G3. Η G3 χρησιμοποιεί έναν πλήρη υπολογισμό MP2/G3large, δεδομένου ότι ο αντίστοιχος υπολογισμός στη G2 είναι ένας υπολογισμός MP2 ενός ακίνητου πυρήνα. Η G3 συμπεριλαμβάνει διορθώσεις για τα spin και τις τροχιές τόσο των ατόμων όσο και των μορίων.

Οι υπολογισμοί της MP4 είναι τα πιο χρονοβόρα βήματα στις μεθόδους G2 και G3 και περιορίζουν την εφαρμοσιμότητα τους περισσότερο σε μικρά μόρια. Οι μέθοδοι G2(MP2) και G3(MP2) είναι τροποποιήσεις των G2 και G3 που έχουν αντικαταστήσει τους υπολογισμούς MP4 με υπολογισμούς MP2, για αυτό επιταχύνουν τους υπολογισμούς και επιτρέπουν τον χειρισμό κάπως μεγαλύτερων μορίων.

Οι μέθοδοι CBS-Q, CBS-q και CBS-4 είναι παραλλαγές των σύνθετων μεθόδων CBS (complete basis set) και έχουν δημιουργηθεί για υπολογισμούς σε μόρια που περιέχουν άτομα από το H έως το Ar. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν ειδικές διαδικασίες που είναι σχεδιασμένες για να συνάγουν υπολογισμένες ενέργειες στο όριο του πλήρους συνόλου βάσης. Όπως η G2, οι μέθοδοι CBS συμπεριλαμβάνουν αρκετούς συσχετιζόμενους υπολογισμούς που έχουν γίνει σε μία βελτιστοποιημένη γεωμετρία σε ένα πιο χαμηλό επίπεδο της θεωρίας. Υψηλότερου επιπέδου υπολογισμοί που χρησιμοποιούνται είναι ο QCISD(T)/6-31+G⁺ (το σύνολο βάσης 6-31+G⁺ είναι μία ελαφρά βελτιωμένη έκδοση του 6-31+G*) στη μέθοδο CBS-Q, ο QCISD(T)/6-31+G στη μέθοδο CBS-q και ο MP4(SDQ)/6-31G στη μέθοδο CBS-4. Όπως η G3, οι μέθοδοι CBS περιέχουν εμπειρικές διορθώσεις.

Για τον έλεγχο της ακρίβειας της μεθόδου G2, οι δημιουργοί της χρησιμοποίησαν ένα σύνολο καθορισμένων με ακρίβεια θερμοδυναμικών δεδομένων (το **σύνολο G2**), που αποτελείται από 55 ενέργειες ατομικοποίησης, 38 δυναμικά ιονισμού, 25 ηλεκτρονιακές συγγένειες και 7 συγγένειες πρωτονίων μικρών μορίων. Ένα **εκτεταμένο σύνολο ελέγχου G2** αποτελείται από 148 θερμότητες σχηματισμού $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ αέριας φάσης. Για το σύνολο της G2 125 ενεργειακών διαφορών, τα μέσα απόλυτα λάθη σε kcal/mol είναι 2.0 για τη CBS-4, 1.7 για τη CBS-q, 1.6 για τη G2(MP2), 1.2 για τη G2, 1.0 για τη CBS-Q και 3.1 για τη B3LYP/6-311+G(2d,p). Για το εκτεταμένο σύνολο της G2 των 148 θερμοτήτων σχηματισμού αέριας φάσης, τα μέσα απόλυτα λάθη σε kcal/mol είναι :

G3	G3(MP2)	G2	CBS-Q	G2(MP2)	CBS-Q	CBS-4
0.9	1.2	1.6	1.6	2.0	2.1	3.1

Οι σχετικοί υπολογιστικοί χρόνοι που απαιτούνται για υπολογισμούς στο βενζένιο είναι 1 για τη G3(MP2), 3 για τη G2(MP2), 8 για τη G3 και 15 για τη G2.^[132]

2.2.0 BSSE

Στην κβαντική χημεία, όλοι οι υπολογισμοί που χρησιμοποιούν πεπερασμένα σύνολα βάσης είναι επιρρεπείς σε **λάθος υπερέκθεσης συνόλου βάσης (BSSE)**. Καθώς τα άτομα αλληλεπιδρώντων μορίων (ή διαφορετικών μερών του ίδιου μορίου)^[136,137] πλησιάζουν μεταξύ τους, προκύπτει αλληλεπικάλυψη των συναρτήσεων βάσης τους. Κάθε μονομερές «δανείζεται» συναρτήσεις από γειτονικά μέρη και με αυτόν τον τρόπο αυξάνει αποτελεσματικά το σύνολο βάσης του και βελτιώνει τον υπολογισμό παραγόμενων ιδιοτήτων, όπως η ενέργεια. Εάν η συνολική ενέργεια ελαχιστοποιηθεί ως συνάρτηση της γεωμετρίας του συστήματος, οι μικρού εύρους ενέργειες από τα μικτά σύνολα βάσης πρέπει να συγκριθούν με τις μεγάλου εύρους ενέργειες των αμιγών συνόλων, με αποτέλεσμα αυτή η αναντιστοιχία να παρουσιάζει ένα λάθος.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την εξάλειψη του BSSE, πέρα από το να χρησιμοποιηθούν άπειρα σύνολα βάσης. Στην προσέγγιση του χημικού Χαμιλτώνειου (CHA)^[138,139] έχει εμποδιστεί η ανάμειξη των συνόλων βάσης εκ των προτέρων, με αντικατάσταση του συμβατικού Χαμιλτώνειου με έναν όπου έχουν αφαιρεθεί όλοι οι όροι προβολής που θα επέτρεπαν αναμειξεις. Στη μέθοδο εξισορρόπησης (CP),^[140,141,142] το BSSE υπολογίζεται με επανεκτέλεση όλων των υπολογισμών που χρησιμοποιούν αναμειγμένα σύνολα βάσης και το λάθος αφαιρείται εκ των υστέρων από τη μη διορθωμένη ενέργεια. Τα αναμειγμένα σύνολα βάσης γίνονται αντιληπτά επειδή παρουσιάζουν «τροχιακά φαντάσματα», συναρτήσεις συνόλων βάσης χωρίς κανένα ηλεκτρόνιο ή πρωτόνιο.^[137] Αν και εννοιολογικά οι δύο μέθοδοι διαφέρουν αρκετά, ωστόσο τείνουν να δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.^[143]

2.3 Μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας

Οι μέθοδοι συναρτησιακής πυκνότητας δεν επιχειρούν να υπολογίσουν τη μοριακή κυματοσυνάρτηση, αλλά υπολογίζουν τη μοριακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα πιθανότητας ρ και υπολογίζουν τη μοριακή ηλεκτρονιακή ενέργεια από τη ρ . Η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση ενός μορίου n ηλεκτρονίων εξαρτάται από $3n$ χωρικές συντεταγμένες και n συντεταγμένες του spin.

Από τη στιγμή που ο Χαμιλτώνειος τελεστής περιέχει μόνο ένα ή δύο ηλεκτρονιακούς χωρικούς όρους, η μοριακή ενέργεια μπορεί να γραφτεί με τη βοήθεια ολοκληρωμάτων τα οποία περιλαμβάνουν μόνο έξι χωρικές συντεταγμένες. Η κυματοσυνάρτηση ενός μορίου πολλών ηλεκτρονίων περιέχει περισσότερες πληροφορίες από ότι χρειάζεται, όμως υπολείπεται σε άμεσο φυσικό νόημα. Αυτό έχει οδηγήσει στην αναζήτηση συναρτήσεων που περιέχουν λιγότερες μεταβλητές από ότι η κυματοσυνάρτηση, που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ενέργειας και άλλων ιδιοτήτων.

2.3.α Η μέθοδος B3LYP

Οι υβριδικές συναρτησιακές είναι μία τάξη προσεγγίσεων της συναρτησιακής της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης στη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT), που ενσωματώνουν ένα τμήμα ανταλλαγής της θεωρίας Hartree-Fock με ανταλλαγή και συσχέτιση από άλλες πηγές (ab initio ή εμπειρικές). Η ακριβής συναρτησιακή της ενέργειας ανταλλαγής εκφράζεται περισσότερο ως τροχιακά Kohn-Sham παρά σε σχέση με την πυκνότητα, για αυτό και ονομάζεται *έμμεση* συναρτησιακή πυκνότητα. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη εκδοχή είναι η B3LYP, η οποία προκύπτει από τον Becke, την παράμετρο 3 και τους Lee-Yang-Parr.^[144]

Η συναρτησιακή ανταλλαγής-συσχέτισης της B3LYP είναι :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}), \quad (59)$$

Όπου $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ και $a_c = 0.81$. Τα E_x^{GGA} και E_c^{GGA} είναι οι γενικευμένες προσεγγίσεις βαθμίδωσης : η συναρτησιακή ανταλλαγής Becke 88^[145] και η συναρτησιακή συσχέτισης των Lee, Yang και Parr^[146] για την B3LYP και το E_c^{LDA} είναι η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας VWN για τη συναρτησιακή συσχέτισης.^[147]

Σε αντίθεση με ότι αναμενόταν η B3LYP δεν ταίριαζε με τα πειραματικά δεδομένα. Οι τρεις παράμετροι που ορίζουν τη B3LYP έχουν ληφθεί χωρίς τροποποίηση από το αρχικό ταίριασμα του Becke της ανάλογης συναρτησιακής B3PW91 με ένα σύνολο ενεργειών διάσπασης, δυναμικών ιονισμού, συγγένειες πρωτονίων και συνολικών ατομικών ενεργειών.^[148]

2.4 Συναρτήσεις βάσης

Οι συναρτήσεις βάσης είναι μία μαθηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών μέσα στο μόριο που μπορεί να ερμηνευτεί σαν ο περιορισμός κάθε ηλεκτρονίου σε μία συγκεκριμένη περιοχή του χώρου. Μεγαλύτερη βάση συναρτήσεων σημαίνει λιγότερους περιορισμούς στη χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων και περισσότερη ακρίβεια προσέγγισης των μοριακών τροχιακών.

Το πρόβλημα της επιλογής του συνόλου βάσης στους υπολογισμούς SCF θα μπορούσε να λυθεί με τη χρησιμοποίηση ενός πλήρους συνόλου συναρτήσεων βάσης, όμως ένα τέτοιο σύνολο βάσης καθιστά τον υπολογισμό αδύνατο. Έτσι, θα πρέπει να καταφύγουμε σε δοκιμασμένα σύνολα βάσης που διαθέτει το οπλοστάσιο της Κβαντικής Χημείας των οποίων ο αριθμός μέχρι σήμερα είναι γύρω στα 100. Οι συναρτήσεις βάσης αυτές καθαυτές αναφέρονται ως πρωταρχικές (primitives) συναρτήσεις, ενώ οι διάφοροι συνδυασμοί τους ως συμπυκνωμένες (contracted) συναρτήσεις. Έτσι ένα MO μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων, μπορεί όμως να εκφραστεί και ως γραμμικός συνδυασμός συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης που η κάθε μία αποτελεί γραμμικό συνδυασμό πρωταρχικών συναρτήσεων με συγκεκριμένους συντελεστές.

Δύο είναι οι τύποι των πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς SCF, τα τροχιακά τύπου Slater (STO) και τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO).

2.4.α Τροχιακά τύπου Slater (STO)

Τα τροχιακά τύπου Slater (STO) αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις της μορφής,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (60)$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης και $Y_{lm}(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές.

Τα STO προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής,

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1)-l(l+1)}{2r^2} \quad (61)$$

και εξαρτώνται εκτός από τη μεταβλητή r και από μια παράμετρο ζ . Η παράμετρος ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l = n-1$, το δυναμικό $V(r)$ είναι ανάλογο του r^{-1} , οπότε τα STO είναι ίδια με τα υδρογονοειδή ΑΟ, που σημαίνει ότι παρέχουν μια σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα που αποτελεί το κέντρο τους, όσο και στις απομακρυσμένες από τον πυρήνα περιοχές. Τα STO αποτελούν τις καλύτερες πρωταρχικές συναρτήσεις βάσης σε ατομικούς κβαντικούς υπολογισμούς SCF. Όμως η χρησιμοποίησή τους στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς παρουσιάζει μεγάλες δυσκολίες, αφού ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων ως προς τις πολυκεντρικές συναρτήσεις των μορίων είναι πολύ δύσκολος, αν όχι αδύνατος.

2.4.β Τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO) αποτελούν συναρτήσεις της μορφής,

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi, \zeta) = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (62)$$

Τα GTO διαφέρουν από τα STO στο εκθετικό μέρος, [$\exp(-\zeta r)$ στα STO έναντι του $\exp(-\zeta r^2)$ στα GTO] και προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής,

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1)-l(l+1)}{2r^2} \quad (63)$$

Τέτοιες συναρτήσεις έχουν το πλεονέκτημα να μας δίνουν πολυκεντρικές συναρτήσεις εύκολα ολοκληρώσιμες, για αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες πρωταρχικές συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικομηχανικούς υπολογισμούς. Όμως τα GTO δεν μας παρέχουν σωστή συμπεριφορά των συναρτήσεων, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα, όσο και στις απομακρυσμένες περιοχές. Το πρόβλημα όμως αυτό μπορεί να λυθεί με τη χρησιμοποίηση περισσότερων GTO από ότι STO για την περιγραφή μιας συνάρτησης.

Τα GTO χρησιμοποιούνται συνήθως στους υπολογισμούς, όχι με τη σφαιρική τους μορφή αλλά με την καρτεσιανή τους μορφή,

$$g(a, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-ar^2} \quad (64)$$

και αναφέρονται ως καρτεσιανά GTO. Τα n, m, l είναι θετικοί ακέραιοι αριθμοί, με βάση τις τιμές των οποίων χαρακτηρίζονται τα GTO. Έτσι, όταν $n + m + l = 0$ (αυτό σημαίνει ότι $n = m = l = 0$), το GTO είναι s τύπου και έχει τη μορφή $\exp(-\zeta r^2)$

όταν $n + m + l = 1$, τα GTO είναι p τύπου και έχουν τη μορφή $x \exp(-\zeta r^2)$

($n=1, m=0, l=0$), $y \exp(-\zeta r^2)$ ($n=0, m=1, l=0$) και $z \exp(-\zeta r^2)$ ($n=0,$

$m=0, l=1$), όταν $n + m + l = 2$, τα GTO είναι d τύπου έξι συνολικά.

Ένα μοριακό τροχιακό ορίζεται ως :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (65)$$

όπου $c_{\mu i}$ είναι οι συντελεστές διεύρυνσης του μοριακού τροχιακού και χ_1, \dots, χ_N οι κανονικοποιημένες συναρτήσεις βάσης.

Οι συναρτήσεις τύπου Gauss που χρησιμοποιούνται για συναρτήσεις βάσης έχουν μορφή,

$$g(a, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-ar^2} \quad (66)$$

όπου c η σταθερά κανονικοποίησης και n, m, l ακέραιοι θετικοί αριθμοί.

Ο γραμμικός συνδυασμός των πρωταρχικών Gaussian τύπου συναρτήσεων χρησιμοποιείται για την κατασκευή της κύριας βάσης.

Οι συμπιεσμένες Gaussian έχουν τη μορφή :

$$x_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (67)$$

Τελικά καταλήγουμε σε μια γενική μορφή των μοριακών τροχιακών όπως,

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} x_{\mu} = \phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (68)$$

2.4.γ Σύνολα ελάχιστης βάσης (απλού-ζήτα)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σε αυτά κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο, εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Οι συναρτήσεις των συνόλων ελάχιστης βάσης μπορεί να είναι STO ή GTO. Όταν είναι STO, κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται και από ένα STO. Όταν όμως είναι GTO, για να πετύχουμε την ίδια ακρίβεια με αυτή των STO, απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης. Στην περίπτωση αυτή η κάθε συνάρτηση βάσης εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού πρωταρχικών GTO, που συνήθως είναι διπλάσιος έως πενταπλάσιος του αριθμού των STO του συνόλου ελάχιστης βάσης. Έτσι δημιουργούνται σύνολα ελάχιστης βάσης του γενικού τύπου STO-NG που αναφέρονται ως σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO.

Ο λόγος για τον οποίο απαιτούνται περισσότερα GTO είναι η μη σωστή συμπεριφορά των GTO στο χώρο του πυρήνα και στις περιοχές που βρίσκονται κοντά σε αυτόν. Ένα STO της μορφής $\exp(-\zeta r)$ έχει παράγωγο για $r=0$, διάφορη του μηδενός. Η ιδιότητα αυτή είναι ουσιώδης για την ακριβή περιγραφή των ατομικών και μοριακών συναρτήσεων στο χώρο του πυρήνα, όπως αυτό συμβαίνει με τα υδρογονοειδή ΑΟ. Όμως το αντίστοιχο GTO έχει παράγωγο μηδέν για $r=0$.

Έτσι για τη σωστή περιγραφή των τροχιακών στις περιοχές αυτές απαιτείται γραμμικό άθροισμα περισσοτέρων του ενός GTO.

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης αναφέρονται μερικές φορές και ως σύνολα απλού ζήτα, επειδή για κάθε μια από τις συναρτήσεις βάσης (1s, 2s, 2p κ.α.) μια μόνο μη γραμμική παράμετρος, ζ, πρόκειται να βελτιστοποιηθεί με τη μέθοδο των μεταβολών. Τέτοια σύνολα βάσης δεν μας δίνουν μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς, μας παρέχουν όμως μια πολύ καλή ποιοτική περιγραφή των μεταβολών και των σχετικών τιμών των ιδιοτήτων για σειρές ανάλογων χημικών συστημάτων.

2.4.δ Σύνολα βάσης διπλού-ζήτα

Στα σύνολα βάσης διπλού-ζήτα, που συμβολίζονται ως σύνολα βάσης DZ, κάθε κατεχόμενο ΑΟ των ατόμων που απαρτίζουν ένα μόριο, εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Είναι φανερό, ότι τα σύνολα βάσης DZ θα περιέχουν το διπλάσιο αριθμό συναρτήσεων βάσης από ότι περιέχουν τα σύνολα ελάχιστης βάσης. Ακριβώς, η ονομασία DZ οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύνολα για κάθε συνάρτηση βάσης χρησιμοποιούνται δύο STO, οπότε έχουμε δύο μη γραμμικές παραμέτρους ζ (ζ₁ και ζ₂) που πρόκειται να βελτιστοποιηθούν. Σαν παράδειγμα ας θεωρήσουμε το μόριο του HF. Για το μόριο αυτό το σύνολο βάσης DZ θα είναι {H : 1s, 1s', F : 1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z'}. Φυσικά στα σύνολα DZ, αντί των STO, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε γραμμικά αθροίσματα GTO, όπως κάνουμε και στα σύνολα ελάχιστης βάσης.

Η χρησιμοποίηση συνόλων βάσης DZ στους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, μας παρέχει ακρίβεια που θεωρείται ικανοποιητική για πολλά προβλήματα της Χημείας. Η ακρίβεια αυτή των αποτελεσμάτων αυξάνεται ακόμη περισσότερο αν στα σύνολα βάσης DZ προσθέσουμε και μερικές ακόμη συναρτήσεις βάσης που ονομάζονται συναρτήσεις πόλωσης (polarization functions). Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι ατομικά τροχιακά με κβαντικό αριθμό 1 μεγαλύτερο από αυτόν των τροχιακών που απαιτούνται για να περιγράψουν τη βασική κατάσταση του ουδέτερου ατόμου. Τέτοια τροχιακά βέβαια στο ουδέτερο άτομο είναι κενά ηλεκτρονίων. Έτσι για το άτομο του άνθρακα η συνάρτηση πόλωσης θα είναι d τύπου, ενώ για τα άτομα του υδρογόνου οι συναρτήσεις πόλωσης θα είναι p τύπου.

Από φυσική άποψη, οι συναρτήσεις πόλωσης, εκφράζουν την πόλωση ενός τροχιακού, πράγμα που συμβαίνει όταν τα άτομα σχηματίζουν μόρια ή όταν αυτά βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Κάτω από το πρίσμα αυτό, η πόλωση του κάθε τροχιακού εκφράζεται με τη συμμετοχή και μιας συνάρτησης πόλωσης με μεγαλύτερο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό. Για παράδειγμα, για s AO χρησιμοποιούνται p, d, ... συναρτήσεις πόλωσης, για p AO, d, f, ... συναρτήσεις πόλωσης. Οι εκθέτες των συναρτήσεων πόλωσης προσδιορίζονται με υπολογισμούς σε πρότυπα μόρια και η χρησιμοποίησή τους στα προγράμματα των *ab initio* μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών αποτελεί πια ρουτίνα.

2.4.ε Εκτεταμένα σύνολα βάσης (extended)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης που βρίσκονται πέραν από τα σύνολα ελάχιστης βάσης. Σε αυτά το κάθε κατεχόμενο AO εκφράζεται από περισσότερες των δύο συναρτήσεων βάσης. Είναι προφανές ότι στα εκτεταμένα σύνολα βάσης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης, η περιγραφή των AO και MO θα γίνεται όλο και καλύτερη, ενώ η ολική ενέργεια SCF θα ελαττώνεται συνεχώς. Στην οριακή περίπτωση ενός εκτεταμένου συνόλου βάσης απείρων διαστάσεων τα AO και MO θα περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF θα έχει την ελάχιστη οριακή της τιμή, που είναι γνωστή και ως όριο Hartree-Fock. Γενικά όμως για τα μεγαλύτερα σύνολα βάσης από ότι είναι τα σύνολα βάσης DZ + συναρτήσεις πόλωσης, η ενέργεια SCF σχεδόν συγκλίνει στο όριο HF.

2.4.στ Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO

Είναι δυνατό να πετύχουμε πολύ υψηλή ακρίβεια στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς αυξάνοντας τον αριθμό των STO, αλλά μια τέτοια αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης οδηγεί σε χρονοβόρους υπολογισμούς και απαιτεί πολύ ισχυρούς Η/Υ. Πέραν όμως από αυτό η χρησιμοποίηση των STO ως συναρτήσεις βάσης καθιστά πολύ δύσκολους, αν όχι αδύνατους, τους υπολογισμούς των απαραίτητων ολοκληρωμάτων. Αυτός είναι και ο λόγος που προτιμάμε να χρησιμοποιήσουμε ως συναρτήσεις βάσης GTO, αντικαθιστώντας το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO δημιουργώντας έτσι τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO, με τον συμβολισμό STO-NG.

Στα σύνολα βάσης STO-NG, εφόσον γνωρίζουμε ότι τα STO παρέχουν την καλύτερη περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής ενός συστήματος στο επίπεδο SCF, ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών των συναρτήσεων βάσης με τη βοήθεια ατομικών υπολογισμών SCF, χρησιμοποιώντας σύνολο ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της θεωρίας των ελαχίστων τετραγώνων προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Τυπικά το κάθε STO εκπροσωπείται από συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO.^[134,135]

2.4.ζ Διαχωρισμένου σθένους σύνολα βάσης (SV)

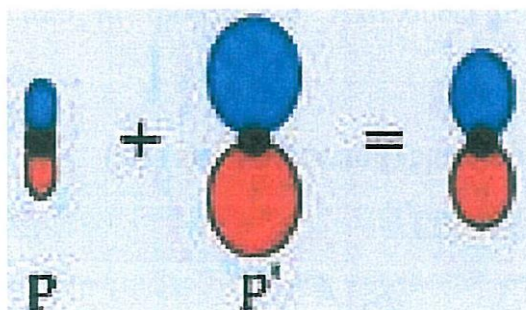
Τα σύνολα αυτά έχουν γενικό τύπο STO 1 -mnG, όπου τα 1, m, n μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά των εσωτερικών στιβάδων, τα "εσωτερικά" τροχιακά της στιβάδας σθένους και τα "εξωτερικά" τροχιακά της ίδιας στιβάδας, αντίστοιχα. Αυξάνοντας τον αριθμό συναρτήσεων βάσης για κάθε άτομο, αυξάνεται και το σύνολο βάσης.

Σύνολα βάσης διαχωρισμένου σθένους όπως τα: 3-21G και 6-31G, έχουν δύο ή περισσότερα μεγέθη συνάρτησης βάσης για κάθε τροχιακό σθένους. Για παράδειγμα το υδρογόνο και ο άνθρακας αναπαριστώνται ως:

H: $1s, 1s'$

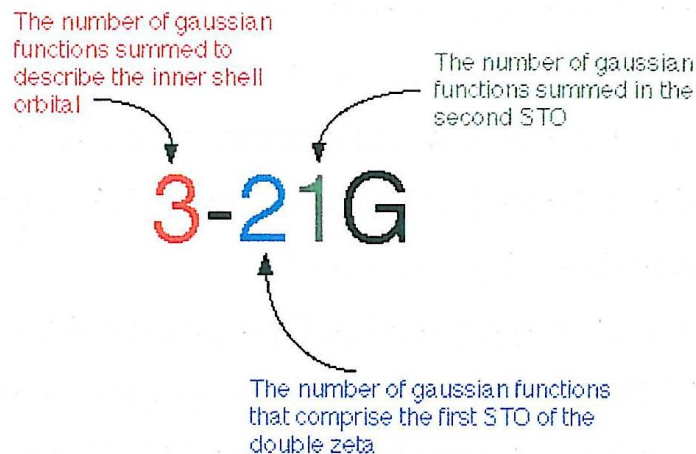
C: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$

όπου τα πρωταρχικά και μη πρωταρχικά τροχιακά διαφέρουν σε μέγεθος.



Σχήμα 2.1

Μερικά παραδείγματα των κοινών συνόλων βάσης διαχωρισμένου-σθένους είναι 3-21G, 4-31G, και 6-31G.



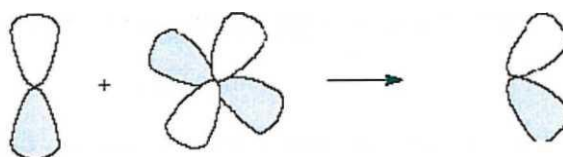
Σχήμα 2.2

Εδώ είναι ένας κατάλογος συνήθως χρησιμοποιημένων συνόλων βάσης διαχωρισμένου-σθένους:

- 3-21g
- 3-2 1g* - Polarized
- 3-21+g - Diffuse functions
- 3-21+g* - With polarization *and* diffuse functions
- 6-31g
- 6-31g*
- 6-31+g*
- 6-31g(3df,3pd)
- 6-31 1g
- 6-311g*
- 6-311+g*
- SV(P)
- SVP

2.4.η Πολωμένα σύνολα βάσης

Τα σύνολα βάσης διαχωρισμένου σθένους, επιτρέπουν στα τροχιακά να αλλάζουν μέγεθος, αλλά όχι να αλλάζουν σχήμα. Τα πολωμένα σύνολα βάσης απαλείφουν αυτόν τον περιορισμό προσθέτοντας τροχιακά με στροφορμή πέραν της απαιτούμενης για την περιγραφή κάθε ατόμου στη βασική κατάσταση. Για παράδειγμα, πολωμένα σύνολα βάσης προσθέτουν d συναρτήσεις στα άτομα άνθρακα και f συναρτήσεις στα μεταβατικά μέταλλα, και μερικά από αυτά



Polarization of a p orbital by mixing with e d function

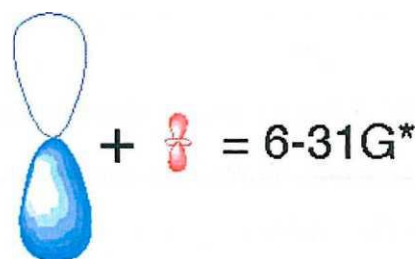
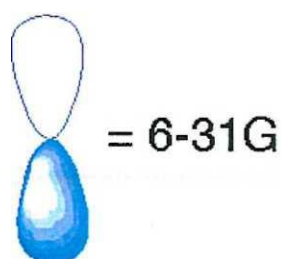
Σχήμα 2.3

προσθέτουν και p συναρτήσεις στα άτομα του υδρογόνου.

Ένα πολωμένο σύνολο βάσης είναι το 6-31G(d), με d συναρτήσεις να έχουν προστεθεί σε βαριά άτομα (πρώτης και δεύτερης τάξης). Αυτό το σύνολο βάσης καθίσταται πολύ συνηθισμένο για υπολογισμούς που εμπλέκουν έως μεσαίου μεγέθους συστήματα. Αυτό το σύνολο βάσης είναι επίσης γνωστό και ως 6-31G*. Ένα άλλο δημοφιλές πολωμένο σύνολο βάσης είναι το 6-31G(d,p), επίσης γνωστό και ως 6-31G**, το οποίο προσθέτει p συναρτήσεις στα άτομα υδρογόνου επιπλέον των d συναρτήσεων σε βαριά άτομα.^[149]

Κανονικό p τροχιακό

Τροποποιημένο p τροχιακό

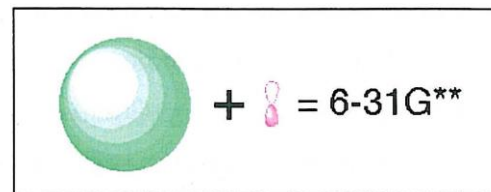
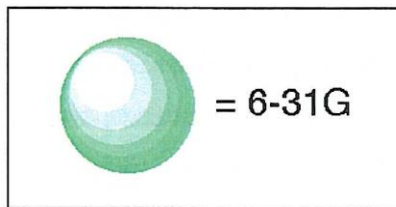


Σχήμα 2.4

Δύο αστερίσκοι (* *) σημαίνουν ότι η πόλωση έχει λάβει υπόψη και τα τροχιακά του s εκτός από τα τροχιακά p. Ακολουθεί μια άλλη απεικόνιση της διαφοράς των δύο μεθόδων.

Κανονικό s τροχιακό

Τροποποιημένο s τροχιακό



Σχήμα 2.5

Ένα πλήθος μεγαλύτερων γκαουσιανών συνόλων βάσης, που είναι σε γενικές γραμμές πιο ευέλικτα από τα απλούστερα σύνολα πολωμένης βάσης 6-31G* και 6-31G**, είναι τα σύνολα βάσης που έχουν σχηματιστεί για την πρώτη σειρά του περιοδικού πίνακα, είναι τα 6-311G**. Αυτή αποτελείται από μια εσωτερική στοιβάδα έξι γκαουσιανών συναρτήσεων τύπου *S* και μια στοιβάδα σθένους που έχει διαχωριστεί σε τρία τμήματα. Τα τελευταία αποτελούνται από 3, 1 και 1 πρωταρχικές γκαουσιανές συναρτήσεις, για κάθε τμήμα αντίστοιχα. Το σύνολο βάσης έχει συμπληρωθεί από ένα σύνολο πέντε γκαουσιανών συναρτήσεων τύπου **d**, για τα άτομα της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, και από ένα σύνολο μη συγχωνευμένων γκαουσιανών συναρτήσεων τύπου **p**, για το υδρογόνο. Ο «τριπλός» διαχωρισμός 311 επιλέχθηκε με σκοπό την αύξηση της ευελιξίας της αναπαράστασης, και για να βελτιωθεί η περιγραφή της εξωτερικής περιοχής του σθένους.^[150]

2.4.θ Διάχυτες συναρτήσεις



Σχήμα 2.6

Οι διάχυτες συναρτήσεις είναι εκδοχές μεγάλου μεγέθους των s- και p- συναρτήσεων. Αυτές επιτρέπουν στα τροχιακά να καταλάβουν μία μεγαλύτερη περιοχή του χώρου.

Σύνολα βάσης με διάχυτες συναρτήσεις, είναι σημαντικά για συστήματα όπου τα ηλεκτρόνια είναι σχετικά μακριά από τον πυρήνα: μόρια με μονήρη ζεύγη, ανιόντα και άλλα συστήματα με σημαντικό αρνητικό φορτίο, συστήματα στις διηγευμένες τους καταστάσεις, συστήματα με χαμηλά δυναμικά ιονισμού, κτλ.

Το σύνολο βάσης 6-31+G(d) είναι το 6-31G(d) στο οποίο προστίθενται διάχυτες συναρτήσεις σε βαριά άτομα. Η εκδοχή 6-31++G(d) (με τα δύο συν), προσθέτει διάχυτες συναρτήσεις και στα άτομα του υδρογόνου επίσης. (Διάχυτες συναρτήσεις στα άτομα του υδρογόνου, σπάνια αποφέρουν σημαντική διαφορά στην ακρίβεια.). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως μεγαλύτερο σύνολο βάσης για τους υπολογισμούς το 6-311++G(d,p), το οποίο χρησιμοποιεί τρία μεγέθη συμπυκνωμένων συναρτήσεων, συναρτήσεις πόλωσης στα d και p τροχιακά, καθώς και διάχυτες συναρτήσεις σε βαριά άτομα αλλά και στα άτομα υδρογόνου.^[149]

2.4.1 Κριτήρια εκλογής των τροχιακών συνόλων βάσης

Για την εκλογή ενός καλού συνόλου τροχιακών βάσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα τρία κριτήρια:

- I. Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να δείχνουν τη σωστή συμπεριφορά του ηλεκτρονίου σε όλες τις περιοχές κίνησης, τόσο κοντά, όσο και μακριά από τους πυρήνες.
- II. Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να οδηγούν σε υπολογίσιμα ολοκληρώματα.
- III. Το μέγεθος του συνόλου βάσης να μην είναι μεγάλο, ώστε να περιορίζεται ο αριθμός των προς υπολογισμό ολοκληρωμάτων και κατά συνέπεια ο χρόνος διάρκειας των υπολογισμών.^[151]

2.5 Υπολογιστική Θεώρηση - Τυπική δομή υπολογιστικού προγράμματος

Η εφαρμογή της κβαντικής μηχανικής για τον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων απαιτεί έναν λεπτομερή αλγόριθμο ή πρόγραμμα που θα μετατρέψει τους μαθηματικούς τύπους σε μια σειρά κατάλληλων εντολών, οι οποίες θα εκτελεστούν από τον υπολογιστή. Αυτοί οι αλγόριθμοι θα πρέπει να είναι όσο πιο αποδοτικοί γίνεται όσον αφορά το χρόνο εκτέλεσης μιας δεδομένης διεργασίας αλλά και με όσο το δυνατόν λιγότερα δεδομένα εισόδου.

Στο παρακάτω σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η γενική λογική δομή του τυπικού υπολογιστικού προγράμματος που είναι ικανό να πραγματοποιεί υπολογισμούς μοριακών τροχιακών. Το κάθε ένα από τα μεμονωμένα στοιχεία του προγράμματος βοηθά στο να πραγματοποιηθεί μια συγκεκριμένη διεργασία, όπως για παράδειγμα ο υπολογισμός του ολοκληρώματος. Αυτά είναι αλληλοσυνδεδεμένα διαμέσου του κύριου προγράμματος (master program) το οποίο ονομάζεται (control program) και ανταλλάσσουν δεδομένα μόνο μέσω άμεσης επικοινωνίας στις διάφορες μονάδες μαζικής αποθήκευσης. Η διάρθρωση του προγράμματος σε μικρότερες υπομονάδες διευκολύνει το χρήστη στην εφαρμογή ολόκληρου του προγράμματος, καθώς οι τυχόν αλλαγές περιορίζονται σε τοπικό επίπεδο, σε μια συγκεκριμένη δηλαδή υπομονάδα, χωρίς να επηρεάζονται τα υπόλοιπα τμήματα.

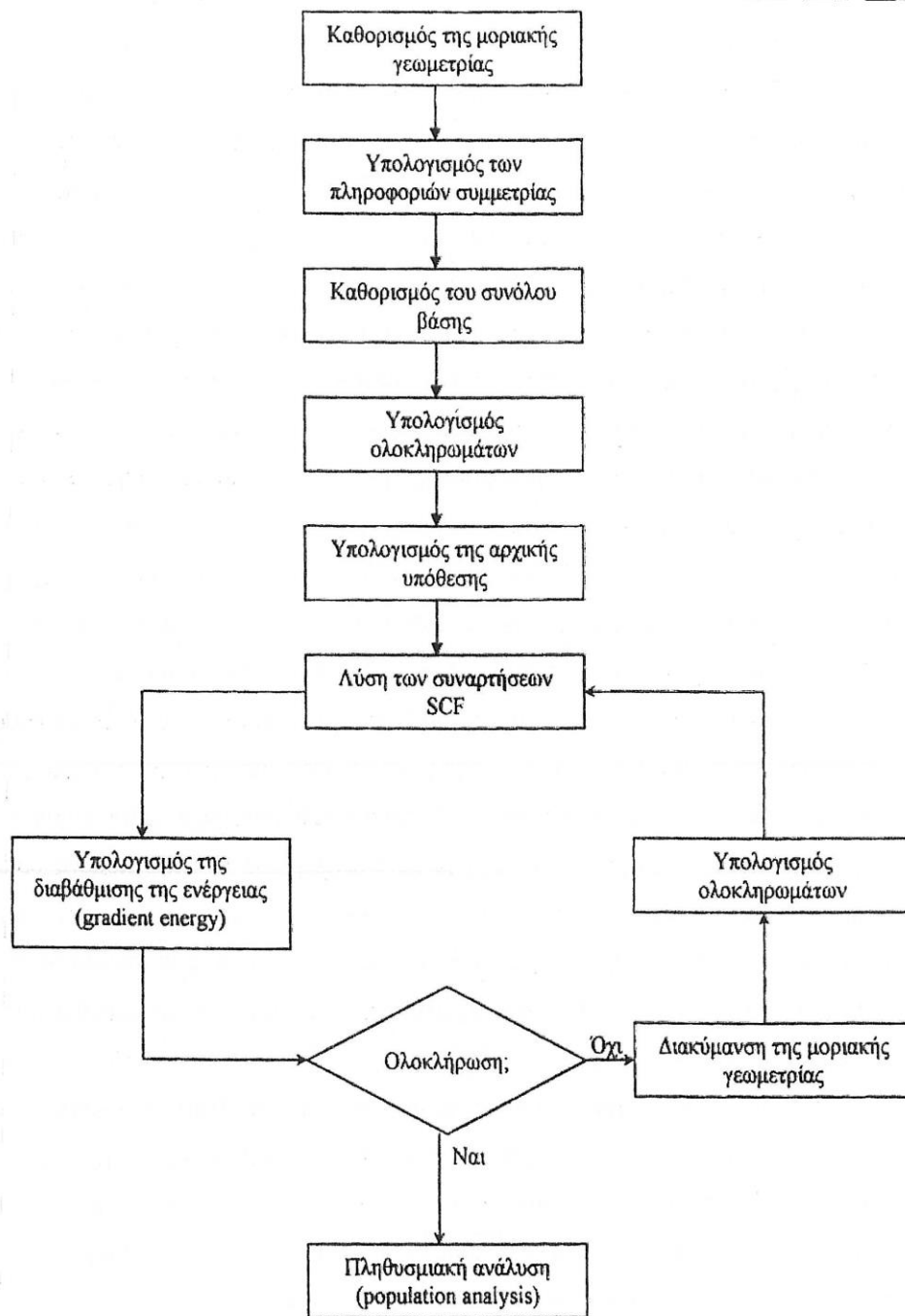
Ένας απλός ab initio υπολογισμός μοριακών τροχιακών σε ένα μόριο με δεδομένη γεωμετρία μπορεί να προχωρήσει παραλείποντας κάποια από τα βήματα που αναφέρονται στο σχήμα 2.7. Όπως για παράδειγμα στον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών για μια σταθερή γεωμετρία, παραλείπεται το στάδιο του υπολογισμού της διαβάθμισης ενέργειας.



Σχήμα 2.7

Μια διαφορετική διασύνδεση των στοιχείων του βασικού προγράμματος κάνει δυνατό τον υπολογισμό της μοριακής γεωμετρίας στη θέση ισορροπίας. Όπως περιγράφεται στο σχήμα 2.8, ο σχεδιασμός του συνολικού προγράμματος σε υπομονάδες καθώς και η ικανότητα πρόσβασης των ανεξάρτητων στοιχείων με οποιαδήποτε σειρά καθιστά ικανή τη δημιουργία επαναληπτικών δομών (loop structures) οι οποίες είναι απαραίτητες σε διεργασίες βελτιστοποίησης της γεωμετρίας. Ο υπολογισμός ξεκινά ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως και με τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών μιας σταθερής γεωμετρίας. Έπειτα από τον καθορισμό της αρχικής γεωμετρίας και του συνόλου βάσης, εκτιμώνται τα απαιτούμενα ολοκληρώματα και παρέχεται μια εικασία για την κυματοσυνάρτηση. Η εκτέλεση του προγράμματος προβαίνει τότε σε μια προγραμματισμένη επανάληψη (loop). Πρώτα λύνονται οι συναρτήσεις SCF της ολικής ενέργειας και της κυματοσυνάρτησης. Χρησιμοποιώντας αυτήν την κυματοσυνάρτηση, υπολογίζεται η διαβάθμιση της ενέργειας – αυτή είναι η πρώτη παράγωγος της ενέργειας ως προς τις μετατοπίσεις σε πυρηνικές συντεταγμένες. Εάν η διαβάθμιση είναι χαμηλότερα από ένα προσυμφωνημένο όριο, τότε η καθορισμένη αρχική γεωμετρία αναπαριστά ένα στάσιμο σημείο στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Τότε η διαδικασία βελτιστοποίησης τερματίζεται και ο έλεγχος μεταφέρεται εκτός της επαναληπτικής διαδικασίας, για τελική εκτύπωση και πληθυσμιακή ανάλυση (population analysis). Αν όμως η διαβάθμιση της ενέργειας είναι μεγαλύτερη από το επιτρεπόμενο όριο ανοχής, αλλάζει η αρχική γεωμετρία και ακολουθεί ένας νέος υπολογισμός ολοκληρωμάτων και διαβάθμισης της ενέργειας. Να σημειωθεί πως το σύνολο βάσης έχει ήδη καθοριστεί και μπορεί απλά να ανακληθεί από τη «μαζική αποθήκευση» εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για περαιτέρω εισαγωγή δεδομένων.

Επιπλέον, δεν είναι πλέον απαραίτητη η εκτέλεση ημιεμπειρικών υπολογισμών για τα μοριακά τροχιακά με σκοπό τον εμπλουτισμό της αρχικής εικασίας. Η κυματοσυνάρτηση που απορρέει από τον προηγούμενο υπολογισμό Hartree – Fock παρέχει εύκολα ένα άριστο σημείο εκκίνησης. Το πλήθος των περασμάτων που απαιτούνται από την επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως ο αριθμός των ανεξάρτητων γεωμετρικών μεταβλητών, την αυστηρότητα της απαίτησης σύγκλισης (convergence requirement), καθώς και την επιλογή της αρχικής δομής.



Σχήμα 2.8 Η αλληλουχία εκτέλεσης των υπομονάδων ενός προγράμματος που έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας για ένα συγκεκριμένο σύνολο βάσης.

[152]

2.5.α Προγράμματα κβαντικής χημείας Ab Initio

Το πρόγραμμα Gaussian (www.gaussian.com), το οποίο υπάρχει σε διάφορες εκδόσεις (Gaussian 92, Gaussian 94, Gaussian 98,...) που το όνομά τους έχει την χρονιά της παρουσιάσής τους, είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πολύπλευρο πρόγραμμα που συμπεριλαμβάνει όλες τις συνηθισμένες μεθόδους ab initio, όπως οι Hartree-Fock, CI, MCSCF, συναρτησιακής πυκνότητας, MP, CC και επίσης συμπεριλαμβάνει πολλές ημειμπειρικές μεθόδους. Το Gaussian 98 περιλαμβάνει τη μέθοδο μοριακής μηχανικής. Το Gaussian μπορεί να βελτιστοποιήσει γεωμετρίες, να υπολογίσει δονητικές συχνότητες, θερμοδυναμικές ιδιότητες, NMR προστατευτικές σταθερές, αναζήτά μεταβατικές καταστάσεις, υπολογίζει MEPs και συμπεριλαμβάνει τις επιδράσεις του διαλύτη. Το Gaussian είναι διαθέσιμο για υπερυπολογιστές, workstation και προσωπικούς υπολογιστές που τρέχουν τα Windows. Μία βιβλιογραφική ανασκόπηση βρήκε ότι το 1993 το Gaussian ήταν το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κβαντοχημικό πακέτο προγράμματος.

Το GAMESS (Σύστημα Γενικής Ατομικής και Μοριακής Ηλεκτρονιακής Δομής) είναι ένα ab initio πρόγραμμα με λιγότερες μεθόδους υπολογισμού από το Gaussian, αλλά με το πλεονέκτημα ότι είναι δωρεάν. Τρέχει σε υπερυπολογιστές, workstation, Power Macintoshes και Windows PCs και το 1993 ήταν το δεύτερο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα στην πιο πάνω μελέτη. Για λεπτομέρειες : www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html.

Το Q-chem (www.q-chem.com), πρώτη φορά παρουσιάστηκε το 1997, είναι ένα ab initio πακέτο που επιτρέπει υπολογισμούς σε μεγάλα μόρια (αρκετών εκατοντάδων ατόμων) και μπορεί να εκτελέσει Hartree-Fock, MP2 και υπολογισμούς συναρτησιακής πυκνότητας. Συγχωνεύει μεθόδους όπως η CFMM και η ONX για να πετύχει γραμμική διαβάθμιση για μεγάλα μόρια.

Το Jaguar (www.schrodinger.psgvb.com) είναι ένα γρήγορο πρόγραμμα το οποίο χρησιμοποιεί την ψευδοφασματική μέθοδο και μπορεί να εκτελέσει HF, MP2, συναρτησιακής πυκνότητας και υπολογισμούς GVB.

Το πρόγραμμα ACES II (www.tchibm8.chemie.uni-karlsruhe.de/pc/TheoChem) είναι ένα πρόγραμμα το οποίο ολοκληρωτικά χρησιμοποιεί μοριακή συμμετρία και τρέχει σε workstations και Intel PCs χρησιμοποιώντας λειτουργικό σύστημα LINUX.

Το Molpro (www.tc.bham.ac.uk/molpro) είναι πρόγραμμα ab initio σχεδιασμένο για πολύ ακριβείς υπολογισμούς σε μικρά μόρια και συμπεριλαμβάνει πολλές μεθόδους ηλεκτρονιακής συσχέτισης, εκ των οποίων και οι MCSCF και MR-CI.

Το CADPAC (Cambridge analytical derivatives package.ket.ch.cam.ac.uk) είναι ένα πρόγραμμα ab initio που περιέχει Hartree-Fock, συναρτησιακής πυκνότητας και τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους συσχέτισης.

Τα ακόλουθα προγράμματα έχουν πολύ καλές διασυνδέσεις.

Το SPARTAN (www.wavefun.com) περιλαμβάνει ab initio (Hartree-Fock και MP2), συναρτησιακής πυκνότητας, ημιεμπειρικές, μεθόδους μοριακής μηχανικής, έχει διάφορες μεθόδους αναζήτησης διαμορφωμέρειας και τρέχει σε workstations. Τα MacSPARTAN, MacSPARTAN Plus, PC SPARTAN, PC SPARTAN Plus και PC SPARTAN Pro είναι μικρότερες εκδόσεις (Hartree-Fock, ημιεμπειρικές, μοριακής μηχανικής και για PC SPARTAN Pro MP2 και μεθόδους συναρτησιακής πυκνότητας) που τρέχουν σε PCs.

Το HyperChem (www.hyper.com) περιλαμβάνει Hartree-Fock, ημιεμπειρικές και μεθόδους μοριακής μηχανικής και τρέχει σε Windows PCs και workstations.

Μία μελέτη, που χρησιμοποίησε ένα δοκιμαστικό σύνολο χαμηλού και υψηλού επιπέδου υπολογισμών ab initio Gaussian 94 σε μικρά μόρια, βρήκε ότι ένα Pentium II 400 MHz PC, που χρησιμοποιεί για λειτουργικό σύστημα Linux, λειτούργησε περίπου το ίδιο γρήγορα με μερικά workstations και ήταν γρηγορότερο από υπερυπολογιστές. Η παράδοξα ανεπαρκής αποτελεσματικότητα των υπερυπολογιστών οφειλόταν εν μέρει στο ότι πολλοί χρήστες μοιράζονταν έναν υπερυπολογιστή.^[132]

2.5.β Πραγματοποιώντας *ab initio* υπολογισμούς

2.5.β.(i) Αρχείο εισόδου (Input file)

Για την πραγματοποίηση *ab initio* υπολογισμών πρέπει να εισάγουμε κάποια δεδομένα. Αυτά χρησιμοποιούνται για να καθορίσουμε την υπολογιστική μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί, το σύνολο βάσης, τον τύπο του υπολογισμού (π.χ. υπολογισμός ενός σημείου, βελτιστοποίηση γεωμετρίας, υπολογισμός συχνοτήτων κτλ.), καθώς και τη μοριακή γεωμετρία που θα χρησιμοποιηθεί αρχικά για να γίνει εκκίνηση του υπολογισμού.

Η μοριακή γεωμετρία στο αρχείο εισόδου εκφράζεται συνήθως με μορφή *Z* - μήτρας (*Z* - matrix). Σύμφωνα με αυτή τη μορφή, κάθε γραμμή καθορίζει τη θέση ενός ατόμου σε σχέση με άλλα άτομα που έχουν καθοριστεί προηγούμενα. Για την κατανόηση της δομής της *Z* - μήτρας παραθέτουμε τον πίνακα 2.3, ο οποίος είναι ένα παράδειγμα ενός αρχείου εισόδου για το Gaussian, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς της συγκεκριμένης διατριβής και συνοδεύεται από το εξωτερικό σύνολο βάσης και τα δυναμικά δραστηκού πυρήνα (ECPs).

```

% nproc=1
% mem=25000000
% chk=mmicl-M
% NoSave
# P MP2(full)/gen pseudo=read
# scf=(maxcycle=1024,nosave) geom=(angle,dihedral)
# fopt=(tight,maxcycle=100) iop(2/16=1) freq
# ginput pop=full test

MMI(full)/ reactants specification

O 1
C
N 1 1.4222
C 2 1.3983 1 00109.3716
N 3 1.3879 2 00105.2602 1 00359.9015
C 1 1.3757 2 00107.7286 3 00000.1041
H 5 1.0822 1 00131.6791 2 00179.9509
C 2 1.4708 1 00123.7737 5 00179.7808
H 4 0.9998 3 00124.5738 2 00180.1034
S 3 1.6129 2 00126.8738 1 00179.8804
H 1 1.0824 2 00121.6267 3 00180.0958
H 7 1.1135 2 00109.5304 3 00237.2524
H 7 1.1101 2 00111.2002 3 00357.4178
H 7 1.1136 2 00109.5688 3 00117.7009
I 9 2.3845 3 00117.7618 4 00.0055
Cl 14 2.3928 9 00178.9779 3 00.4041

C 0
S 6 1.00
3047.52490 0.183470000E-02
457.369510 0.140373000E-01
103.948690 0.688426000E-01
29.2101550 0.232184400
9.28666300 0.467941300
3.16392700 0.362312000
SP 3 1.00
7.86827240 -0.119332400 0.689991000E-01
1.88128850 -0.160854200 0.316424000
0.544249300 1.14345640 0.744308300
SP 1 1.00
0.168714400 1.00000000 1.00000000
D 1 1.00
0.800000000 1.00000000

****
N 0
S 6 1.00
4173.51100 0.183480000E-02
627.457900 0.139950000E-01
142.902100 0.685870000E-01
40.2343300 0.232241000
12.8202100 0.469070000
4.39043700 0.360455000
SP 3 1.00
11.6263580 -0.114961000 0.675800000E-01
2.71628000 -0.169118000 0.323907000
0.772218000 1.14585200 0.740895000
SP 1 1.00
0.212031300 1.00000000 1.00000000
D 1 1.00
0.800000000 1.00000000
****
H 0
S 3 1.00
18.7311370 0.334946000E-01
2.82539370 0.234726950
0.640121700 0.813757330
S 1 1.00
0.161277800 1.00000000
****
S 0
S 6 1.00
21917.1000 0.186900000E-02
3301.49000 0.142300000E-01
754.146000 0.696960000E-01
212.711000 0.238487000

```


	67.9896000	0.483307000	
	23.0515000	0.338074000	
SP 6	1.00		
	423.735000	-0.237670000E-02	0.406100000E-02
	100.710000	-0.316930000E-01	0.306810000E-01
	32.1599000	-0.113317000	0.130452000
	11.8079000	0.560900000E-01	0.327205000
	4.63110000	0.592255000	0.452851000
	1.87025000	0.455006000	0.256042000
SP 3	1.00		
	2.61584000	-0.250374000	-0.145110000E-01
	0.922167000	0.669570000E-01	0.310263000
	0.341287000	1.05451000	0.754483000
SP 1	1.00		
	0.117167000	1.00000000	1.00000000
SP 1	1.00		
	0.405000000E-01	1.00000000	1.00000000
D 1	1.00		
	0.650000000	1.00000000	

I 0			
S 2	1.00		
	0.7242000	-2.9731048	
	0.4653000	3.4827643	
S 1	1.00		
	0.1336000	1.0000000	
P 2	1.00		
	1.2900000	-0.2092377	
	0.3180000	1.1035347	
P 1	1.00		
	0.1053000	1.0000000	
d 1	1.00		
	0.4000000	1.0000000	
d 1	1.00		
	0.2940000	1.0000000	
f 1	1.00		
	0.3000000	1.0000000	

CL 0			
S 2	1.00		
	2.23100000	-0.490058900	
	0.472000000	1.25426840	
S 1	1.00		
	0.163100000	1.00000000	
P 2	1.00		
	6.29600000	-0.635641000E-01	
	0.633300000	1.01413550	
P 1	1.00		
	0.181900000	1.00000000	
D 1	1.00		
	1.0460000	1.0000000	
D 1	1.00		
	0.3440000	1.0000000	
F 1	1.00		
	0.7060000	1.0000000	

Cl 0			
CL-ECP 2 10			
d potential			
5			
1	94.81300000	-10.00000000	
2	165.64400000	66.27291700	
2	30.83170000	-28.96859500	
2	10.58410000	-12.86633700	
2	3.77040000	-1.71021700	
s-d potential			
5			
0	128.83910000	3.00000000	
1	120.37860000	12.85285100	
2	63.56220000	275.67239800	
2	18.06950000	115.67771200	
2	3.81420000	35.06060900	
p-d potential			

6		
0	216.52630000	5.00000000
1	46.57230000	7.47948600
2	147.46850000	613.03200000
2	48.98690000	280.80068500
2	13.20960000	107.87882400
2	3.18310000	15.34395600
I 0		
I-ECP	3 46	
f	potential	
5		
0	1.07157020	-0.07476210
1	44.1936028	-30.0811224
2	12.9367609	-75.37227210
2	3.1956412	-22.05637580
2	0.8589806	-1.69795850
s-f	potential	
5		
0	127.920267	2.9380036
1	78.6211465	41.2471267
2	36.51462370	287.8680095
2	9.90656810	114.37585060
2	1.94200860	37.65477140
p-f	potential	
5		
0	13.00353040	2.222263
1	76.03314040	39.4090831
2	24.19616840	177.4075002
2	6.40534330	77.98894620
2	1.58517860	25.75476410
d-f	potential	
5		
0	40.42781080	7.0524360
1	28.90843750	33.3041635
2	15.62689360	186.9453875
2	4.14428560	71.9688361
2	0.93772350	9.3630657

Πίνακας 2.3

Παρατηρούμε ότι το πρώτο άτομο δε χρειάζεται κανέναν προσδιορισμό. Το δεύτερο προσδιορίζεται με βάση το πρώτο, δηλώνοντας ποια είναι η απόσταση μεταξύ τους. Για το τρίτο άτομο εκτός από την απόσταση από κάποια από τα προηγούμενα άτομα, πρέπει να δηλώσουμε και τη γωνία που σχηματίζει. Τέλος, το τέταρτο άτομο, εκτός από τα παραπάνω στοιχεία πρέπει να συμπεριλάβει και τη διεδρη γωνία που σχηματίζει με τα παραπάνω άτομα. Τα υπόλοιπα άτομα προσδιορίζονται όπως ακριβώς και το τέταρτο.

Πριν τον καθορισμό της Z - μήτρας πρέπει να δηλώσουμε το φορτίο του μορίου και την πολλαπλότητα του. Αυτό επιτυγχάνεται με τους δύο αριθμούς ακριβώς επάνω από τη Z - μήτρα αντίστοιχα. Άλλα στοιχεία ενός αρχείου εισόδου είναι οι εντολές που αφορούν το ποιες διεργασίες θα πραγματοποιηθούν καθώς και στοιχεία για το επίπεδο θεωρίας, το σύνολο βάσης κ.α.

Ακολουθεί μια γραμμή σχολίου για να παρατεθεί έπειτα η Z - μήτρα. Η τελευταία μπορεί να περιέχει είτε άμεσα τις τιμές των αποστάσεων και γωνιών είτε να έχει μια μορφή όπου οι ακριβείς τιμές δίνονται αμέσως μετά τη Z - μήτρα.

Η χρήση τεσσάρων αστεριών “****” είναι υποχρεωτική ώστε να υποδηλώσει που τελειώνει το σύνολο βάσης συγκεκριμένα για κάθε άτομο. Εάν ένα σύνολο βάσης δηλωθεί για ένα δεύτερο άτομο, θα πρέπει να συμπεριληφθεί μετά τη γραμμή με τα αστερία, χωρίς να υπάρξει κάποια κενή γραμμή.

Μερικές φορές μπορούν να υπάρχουν περισσότερα από ένα σύνολα βάσης σε ένα αρχείο εξαιτίας των διαφορετικών αντιπροσωπεύσεων, σφαιρικών ή καρτεσιανών συνόλων βάσης. Το Gaussian από προεπιλογή χρησιμοποιεί καρτεσιανές (5D, 7F) συναρτήσεις. Το αμιγές Gaussian χρησιμοποιεί 6 συναρτήσεις για τροχιακά τύπου d και 10 για τροχιακά τύπου f (6D, 10F). Οι υπολογισμοί πρέπει να έχουν συνέπεια παντού, για αυτό όλες οι συναρτήσεις πρέπει να είναι είτε καρτεσιανές είτε αμιγείς.^[153]

2.5.β.(ii) Αρχείο εξόδου (Output file)

Θα αναφερθούμε μόνο σε κάποια στοιχεία του αρχείου εξόδου ενός υπολογισμού του Gaussian.

Η προεπιλεγμένη διαδικασία για το Gaussian είναι να μην εκτυπώνεται η κυματοσυνάρτηση στο αρχείο εξόδου. Η εντολή κλειδί (keyword) Pop=Reg θα αναπαράγει τους συντελεστές των επεκτάσεων των μοριακών τροχιακών σε όρους συνόλου βάσης για τα πέντε υψηλότερα κατειλημμένα και τα πέντε χαμηλότερα μη κατειλημμένα τροχιακά. Η εντολή Pop=Full αναπαράγει όλα τα μοριακά τροχιακά.

Σε έναν υπολογισμό συχνότητας το Gaussian παραθέτει τις αρμονικές συχνότητες σε σειρά αυξανόμενης τιμής και σε μονάδες cm^{-1} . Οποιαδήποτε μιγαδική συχνότητα προηγείται από τις υπόλοιπες και δηλώνεται με αρνητικό πρόσημο. Με την εντολή geom=(angle,dihedral) βρίσκεται και αναπαράγεται η βελτιστοποιημένη δομή του μορίου.^[154]

Η εντολή Gen επιτρέπει σε ένα σύνολο βάσης που έχει καθοριστεί από το χρήστη, να χρησιμοποιηθεί σε έναν υπολογισμό του Gaussian. Αναγράφεται είτε στη θέση που μπαίνουν οι κωδικοί των συνόλων βάσης είτε εκεί που μπαίνουν οι κωδικοί για τα σύνολα βάσης ταιριάσματος της πυκνότητας.

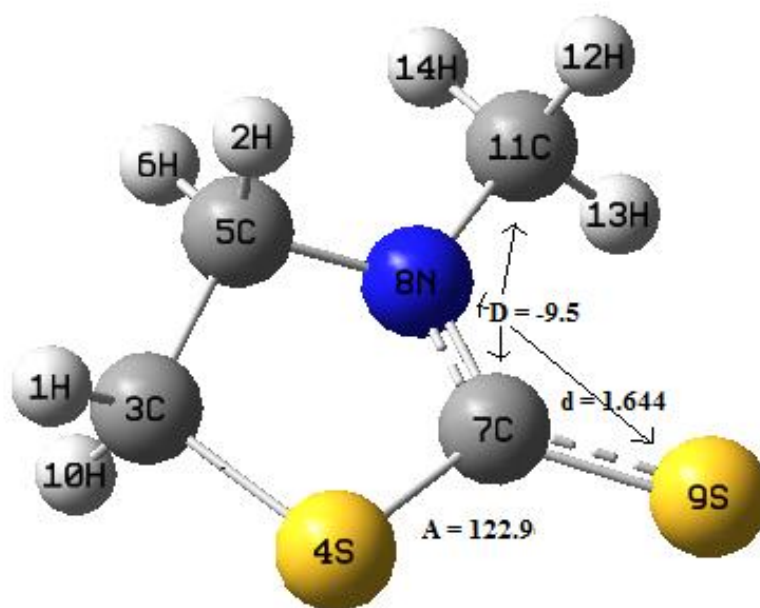
Σε αυτή την περίπτωση, η περιγραφή του συνόλου βάσης πρέπει να δίνεται ως αρχείο εισόδου (input) σε ένα άλλο σημείο.

Η εντολή GenECP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαβάσει τόσο συναρτήσεις βάσης όσο και ECPs (Effective Core Potentials - Δυναμικό Δραστικού Πυρήνα) και είναι ισοδύναμη με τη Gen Pseudo=Read.^[155]

Κεφάλαιο 3. Δομική, φασματοσκοπική και ενεργειακή μελέτη συμπλόκων CT της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης με τα διαλογόνα I₂, Br₂, Cl₂, IBr και ICl

3.1 Μελέτη της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης C₄H₇NS₂

Ακολουθεί η μελέτη της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης C₄H₇NS₂ και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του C₄H₇NS₂.



Σχήμα 3.1 Απεικόνιση της δομής της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης C₄H₇NS₂ με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.1.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του C₄H₇NS₂

		HF/ 6-31G*	MP2/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3843	2.4163	2.4039
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0803	1.0919	1.0917
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8158	1.8158	1.8391
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5236	1.5197	1.5289
	H ₍₆₎ C ₍₅₎	1.0819	1.0940	1.0949
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7627	1.7711	1.7849
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4561	1.4585	1.4636
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3323	1.3619	1.3588
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6568	1.6448	1.6614
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0817	1.0933	1.0939
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4519	1.4525	1.4556
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0853	1.0973	1.0990
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0774	1.0895	1.0903
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0816	1.0915	1.0939
Γωνίες (°)	C ₍₃₎ H ₍₁₎ H ₍₂₎	65.2522	64.0571	65.0278
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.3320	110.3241	110.2375
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0782	111.9930	112.0862
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5422	112.0256	111.6481
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3616	91.8437	92.2274
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	110.7884	110.0137	110.1585
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	121.7805	122.9687	122.3158
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1569	109.5596	109.3737
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.3004	120.6447	122.1245
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	111.0065	111.1687	111.1802
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.6634	108.7500	109.0429
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4745	108.5448	108.9835
Διέδρες γωνίες (°)	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ H ₍₂₎	101.5348	98.2322	100.4830
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ S ₍₄₎	-115.7087	-115.1399	-115.3705
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-89.4757	-83.8529	-87.7846
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.3297	-146.9426	-144.0966
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.6647	8.0098	7.5822
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-173.0378	-172.6557	-172.9483
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ C ₍₅₎	-123.8139	-123.5690	-124.2859
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	173.3559	169.7212	172.4050
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-78.4772	-75.2346	-84.7195
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	41.7877	44.2622	34.8784
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	161.3614	163.9440	154.8428

Παρατηρούμε ότι υπάρχει σχετική συμφωνία μεταξύ των τριών μεθόδων, με κάποιες διαφορές όπως ότι η MP2 δίνει ισχυρότερο δεσμό μεταξύ ατόμων S και C₇ και ασθενέστερο C₇-N₈, ενώ η B3LYP δίνει ισχυρότερο C₇-N και ασθενέστερους τους C₇-S₄, C₇-S₉.

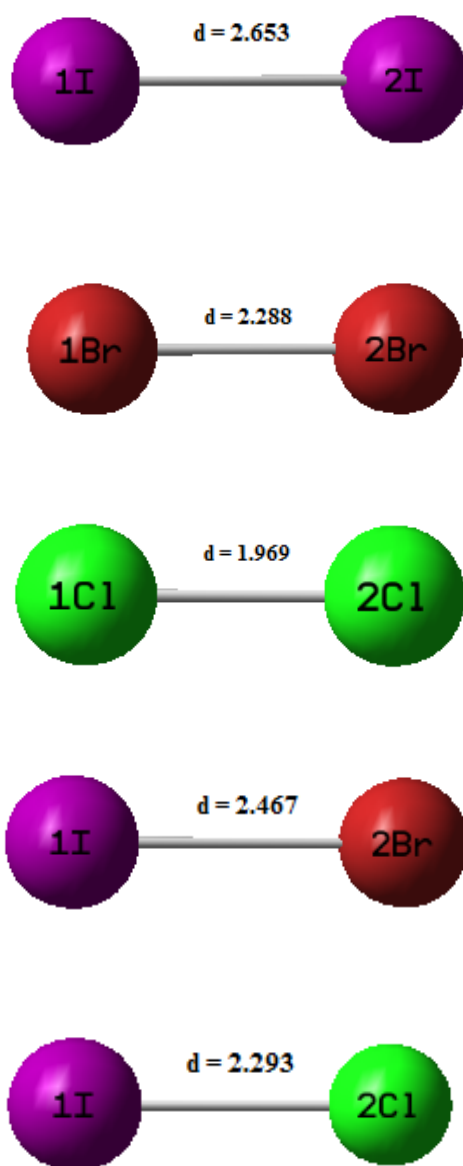
Στον παρακάτω πίνακα 3.1.β αναφέρονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα (συχνότητες) σε cm^{-1} της 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης μετά από υπολογισμούς που έγιναν με χρήση του προγράμματος Gaussian 98 με τις μεθόδους HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G*.

Πίνακας 3.1.β

C₄H₇NS₂		
HF	MP2	B3LYP
103	120	95
131	134	122
174	171	163
241	253	231
295	283	271
386	364	352
495	469	459
581	547	534
626	570	559
652	621	602
783	742	701
926	880	857
1004	952	919
1073	1033	994
1123	1069	1036
1147	1096	1056
1226	1166	1139
1247	1176	1149
1305	1220	1197
1355	1266	1241
1395	1306	1272
1449	1356	1323
1474	1381	1352
1578	1468	1443
1622	1516	1487
1633	1535	1510
1639	1541	1515
1656	1558	1530
1682	1578	1554
3201	3061	3012
3220	3092	3039
3259	3138	3088
3284	3163	3103
3295	3189	3117
3321	3209	3155
3357	3238	3178

3.2 Μελέτη των I₂, Br₂, Cl₂, IBr και ICl

Ακολουθεί η μελέτη των ομοατομικών και ετεροατομικών διαλογόνων I₂, Br₂, Cl₂, IBr, ICl και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία τους. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* (με χρήση ECPs των αλογόνων) μεθόδους σε cm⁻¹ των διαλογόνων καθώς και κάποιες συγκριτικές τιμές από βιβλιογραφικά δεδομένα.



Σχήμα 3.2

Στον παρακάτω πίνακα 3.2 αναφέρονται τα μήκη δεσμών και τα φασματοσκοπικά δεδομένα (συχνότητες) σε cm^{-1} των **I₂**, **Br₂**, **Cl₂**, **IBr**, **ICl** μετά από υπολογισμούς που έγιναν με χρήση του προγράμματος Gaussian 98 με τις μεθόδους HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G*.

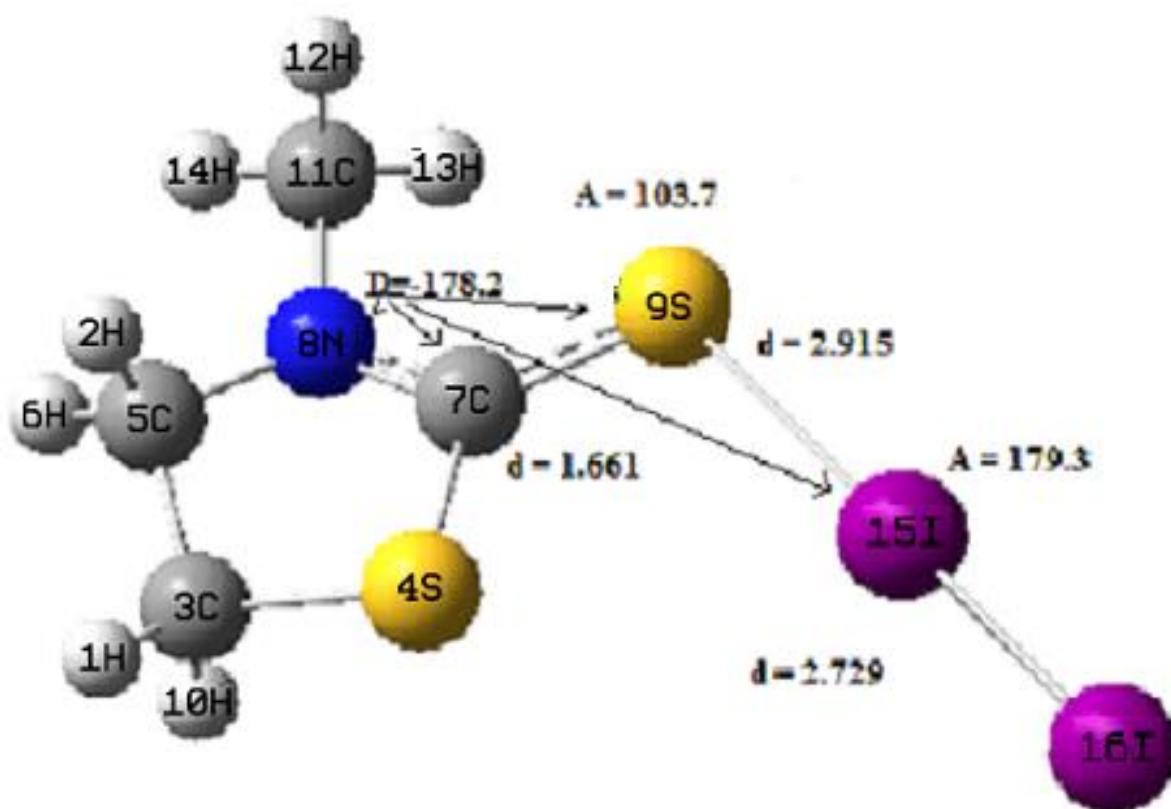
Πίνακας 3.2

		HF/ 6-31G*	MP2/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	Αναφορές
Μήκος Δεσμού (Å)	I₂	2.6595	2.6533	2.6901	2.6600 ^[1]
	Br₂	2.2904	2.2886	2.3302	2.2800 ^[1]
	Cl₂	1.9680	1.9692	2.0088	1.9900 ^[1]
	IBr	2.4710	2.4677	2.5063	2.4848 ^[36]
	ICl	2.3111	2.2931	2.3517	2.3207 ^[156]
Συχνότητα (cm^{-1})	I₂	238	237	215	
	Br₂	352	345	315	
	Cl₂	621	605	547	
	IBr	293	290	264	
	ICl	416	413	373	

Παρατηρούμε ότι υπάρχει καλύτερη συμφωνία μεταξύ των μεθόδων HF/6-31G* και MP2/6-31G*, αλλά δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις και των 3 μεθόδων από τη βιβλιογραφία.

3.3 Μελέτη του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)I₂] (plan.).



Σχήμα 3.3 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.3.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)I₂] (plan.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*	Αναφορές
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	2.6740	2.7295	2.7782	2.8947 ^[157]
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.5638	2.9150	3.0162	2.6580 ^[157]
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.7977	6.0113	6.2248	
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3847	2.4189	2.4068	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0802	1.0918	1.0914	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8162	1.8193	1.8421	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5235	1.5178	1.5273	
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4574	1.4617	1.4672	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7593	1.7593	1.7707	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3280	1.3525	1.3504	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6638	1.6619	1.6796	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0815	1.0932	1.0936	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4534	1.4550	1.4585	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0849	1.0964	1.0979	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0775	1.0902	1.0909	
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0813	1.0909	1.0928		
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	113.6917	103.7971	106.8720	
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	177.3780	179.3860	179.0920	178.1700 ^[157]
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	135.7462	121.7121	125.9381	
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	87.9138	81.8639	84.3134	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	51.7245	51.4462	51.2587	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2222	109.8358	109.7366	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.1055	112.1309	112.2390	
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5497	112.1696	111.7783	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.2238	91.1347	91.5747	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.1376	111.2607	111.4861	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	122.1558	124.1985	123.5134	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1840	109.5807	109.4120	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.5589	121.4053	122.5482	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.9027	110.9801	111.1335	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.6851	108.9719	109.3780	
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4232	108.3575	108.7112		
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	-170.3470	-178.2660	-174.7910	
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	173.2980	-51.7710	-172.9130	-167.0000 ^[157]
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	159.9918	149.7899	155.6368	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	-140.3011	-147.0865	-142.1027	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-6.4671	-1.8527	-2.4567	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-122.2129	-117.4238	-118.1851	
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-89.9719	-84.9750	-88.8780	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.3487	-147.1781	-144.0877	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	8.0707	8.7436	7.7890	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.7924	-172.2327	-173.1973	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	113.8374	118.6306	117.1526	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	173.8247	171.3861	173.5431	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-78.6531	-73.4384	-79.8284	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	41.6493	46.2885	40.0827	
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	161.2163	165.8100	159.7203	

Παρατηρούμε σημαντικές αλλαγές στις γεωμετρικές παραμέτρους του συμπλόκου έναντι των ελεύθερων ενώσεων από τις οποίες αποτελείται και οι οποίες αντικατοπτρίζουν την μετακίνηση των φορτίων. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-I από 2.6533 Å (MP2 μέθοδος) στο ελεύθερο μόριο I₂, εκτείνεται σημαντικά σε 2.7295 Å στην σύμπλοκη ένωση. Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6619 Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ (δηλαδή σφίγγει ο δεσμός), από 1.3619 Å σε 1.3525 Å σαν αποτέλεσμα της μετακίνησης των φορτίων. Δηλαδή μετακινούμενο φορτίο από το S προς το I κάνει το άτομο του θείου θετικότερο ή λιγότερο αρνητικό. Έχοντας ήδη θετικό φορτίο στο C₇ το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει κάποια άπωση μεταξύ τους που αυξάνει την απόσταση του δεσμού και σπρώχνει τον C₇ προς το N₈. Ωστόσο τα φαινόμενα των δυναμικών και γεωμετρικών αλλαγών θα εξηγηθούν σε επόμενο κεφάλαιο για όλες τις σημαντικές διαφοροποιήσεις.

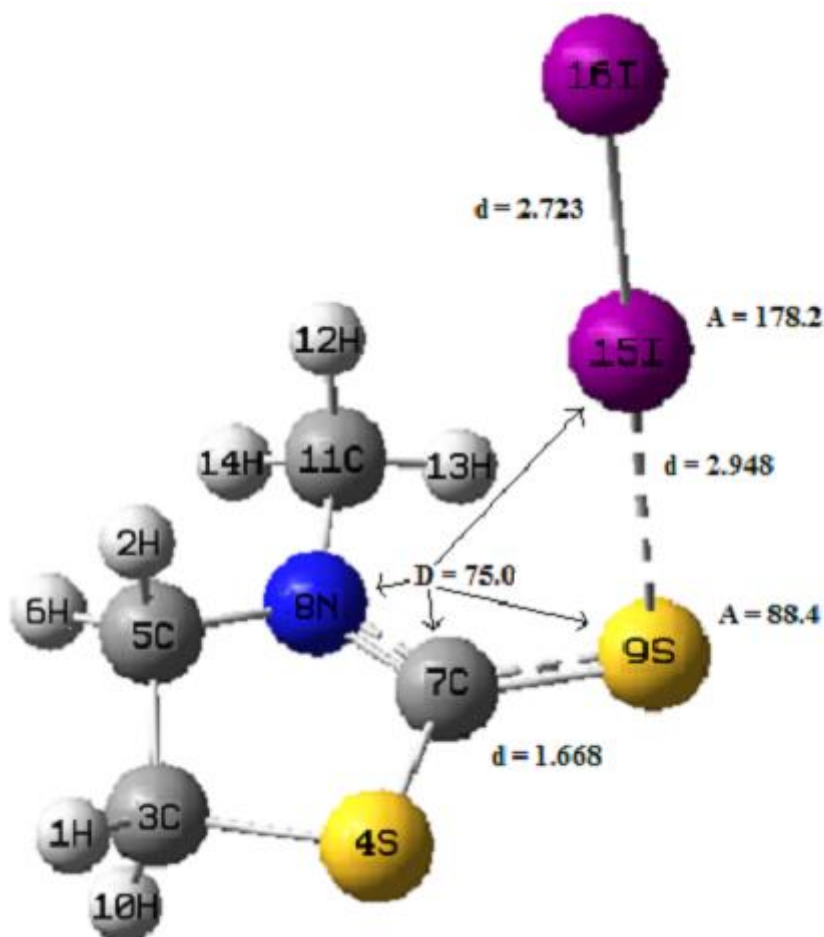
Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Απλώς οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.3.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διωδιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (plan.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)I ₂] (plan.)		
HF	MP2	B3LYP
8	16	14
16	28	24
36	74	65
40	78	68
52	101	84
99	129	109
133	141	125
173	174	166
228	194	173
244	250	231
300	305	291
387	371	359
494	467	456
582	549	538
626	571	559
650	618	598
782	737	699
925	877	855
1006	958	929
1074	1038	1001
1121	1067	1035
1145	1096	1055
1225	1163	1134
1246	1166	1146
1306	1220	1199
1356	1265	1245
1395	1306	1273
1449	1354	1323
1476	1382	1353
1581	1474	1449
1624	1521	1494
1633	1534	1509
1639	1540	1515
1657	1555	1529
1684	1579	1555
3207	3073	3025
3224	3100	3051
3262	3141	3095
3288	3171	3114
3299	3196	3131
3324	3213	3163
3357	3236	3175

3.4 Μελέτη του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)I₂] (perp.).



Σχήμα 3.4 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διωδιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)I₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.4.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)I₂] (perp.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	2.6727	2.7231	2.7718
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.6036	2.9485	3.0644
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.7347	5.8146	6.3991
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3828	2.4158	2.4026
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0802	1.0917	1.0914
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8164	1.8185	1.8412
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5240	1.5204	1.5302
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4579	1.4628	1.4683
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7584	1.7539	1.7691
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3259	1.3459	1.3447
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6678	1.6682	1.6846
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0816	1.0932	1.0936
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4535	1.4552	1.4589
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0847	1.0947	1.0964
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0768	1.0894	1.0903
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0817	1.0924	1.0939	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	100.8765	88.4969	98.7390
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	178.7570	178.2150	175.8990
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	130.9211	117.3805	127.8256
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	41.6908	38.2105	39.9241
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	59.6906	55.9729	54.8988
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2864	110.1921	109.9458
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0398	111.9004	112.0261
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5910	112.1652	111.7331
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3299	91.6478	91.9992
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.1814	111.2874	111.4285
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	121.2563	121.6631	121.1253
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1545	109.5527	109.3948
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	123.1830	123.4859	123.7484
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.8011	110.4301	110.9040
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.5626	108.4495	108.9285
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4927	108.6072	108.7572	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	74.1271	75.0191	67.9440
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	5.6910	45.0810	103.0860
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	68.1271	62.5779	61.8115
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ I ₍₁₆₎	154.2093	153.3862	154.3604
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	55.1350	55.8130	56.4392
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-60.6345	-59.4663	-58.9651
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₂₎ H ₍₁₎	-90.5637	-86.2013	-90.0681
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-142.8334	-146.2499	-143.1421
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.9286	9.2538	8.0876
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.4833	-172.1944	-172.3469
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	175.4746	176.6224	176.3834
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	175.0271	175.6328	177.9504
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-86.1678	-95.3811	-93.1000
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	34.2429	24.2249	26.5717
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	153.8450	144.0377	146.3661

Παρομοίως στην κάθετη διευθέτηση έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως προαναφέρθηκαν. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-I από 2.6533 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σημαντικά σε 2.7231 Å (λιγότερο από ό,τι στην οριζόντια διευθέτηση επειδή έχουμε χαμηλή αλληπικάλυψη του I-I με το S₉). Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6682 Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3459 Å, μία μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με την οριζόντια διευθέτηση κάτι που υποδηλώνει ότι η καθετότητα βοηθάει σε μεγαλύτερη άπωση μεταξύ του C₇ και του S₉.

Σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο διαμορφώσεων παρατηρείται στην απόσταση S₉-I₁₅, η οποία μεταβάλλεται από 2.9150 Å στην MP2 (3,0162 Å στη B3LYP) στην οριζόντια διαμόρφωση σε 2.9485 Å στην MP2 (3.0644 Å στη B3LYP) στην κάθετη διαμόρφωση. Η διαφορά αυτή αντικατοπτρίζει τον ισχυρότερο δεσμό θείου αλογόνου που σχηματίζει η οριζόντια διαμόρφωση συγκριτικά με την κάθετη, όπως θα φανεί και από τα ενεργειακά δεδομένα.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

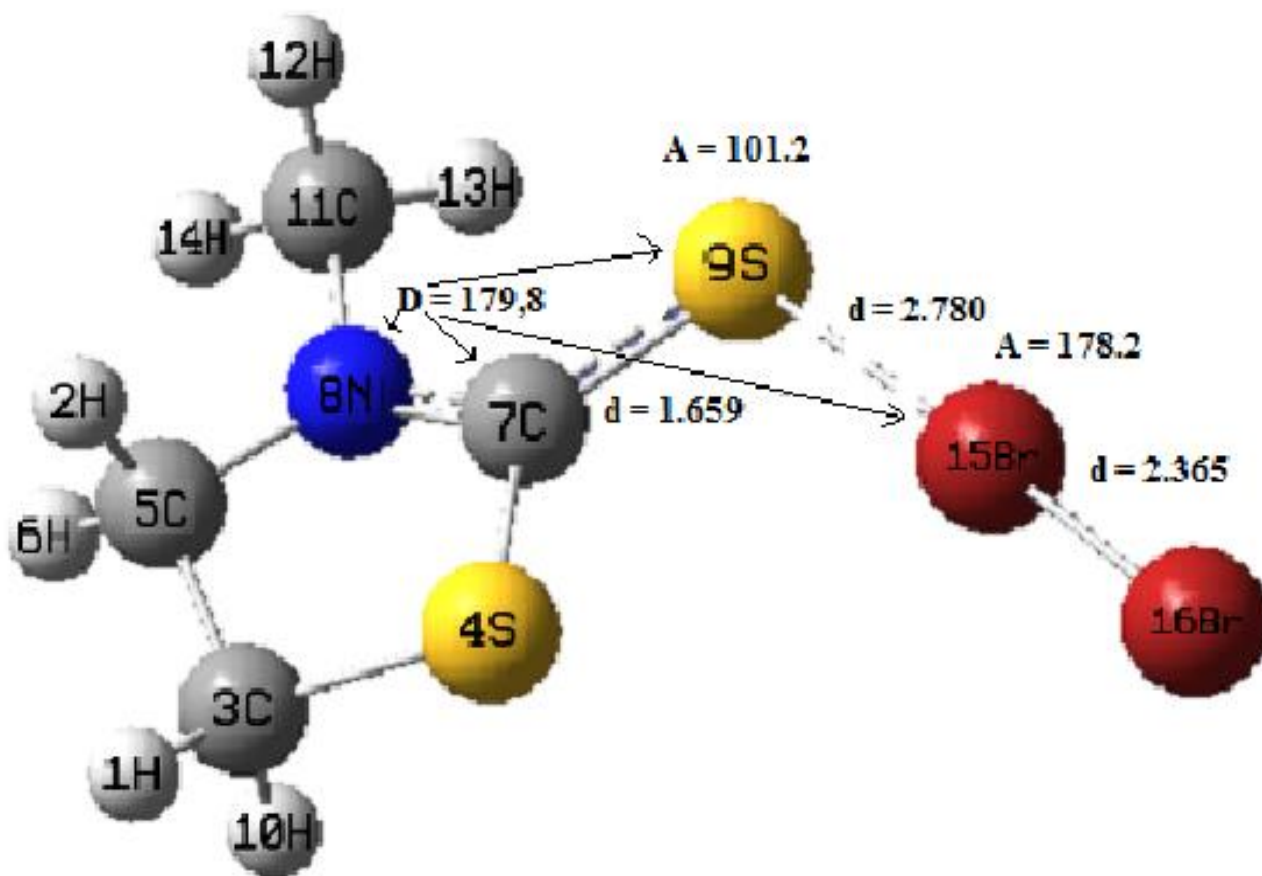
Τέλος η γωνία C-S-X από 103.7971 (MP2) στην οριζόντια διευθέτηση άλλαξε σε 88.4969 στην κάθετη και αυτή η διαφορά 10-15 μοιρών παρατηρείται διαρκώς μεταξύ κάθετης και οριζόντιας διάταξης και εκτός κάποιων εξαιρέσεων και στις 3 μεθόδους. Ενώ η διέδρη C-S-I-I σύμφωνα με την B3LYP, που βιβλιογραφικά φάνηκε ότι ήταν πιο αξιόπιστη συγκεκριμένα στις διέδρες, άλλαξε από -172.9130 σε 103.0860, κάτι που θα εξηγηθεί σε επόμενο κεφάλαιο βασιζόμενο στη σθενοδεσμική θεωρία.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.4.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διωδιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (perp.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)I ₂] (perp.)		
HF	MP2	B3LYP
7	18	17
19	36	31
34	58	53
35	76	63
52	97	86
97	137	117
139	157	145
170	182	166
229	198	175
249	260	242
293	281	269
385	362	354
494	471	459
581	548	537
629	563	561
649	617	598
783	738	700
925	879	855
1005	956	925
1072	1032	994
1118	1064	1030
1142	1088	1046
1222	1155	1130
1248	1166	1147
1307	1219	1198
1355	1261	1240
1393	1303	1271
1449	1354	1322
1478	1383	1354
1582	1476	1451
1624	1521	1493
1634	1535	1510
1640	1544	1516
1657	1552	1527
1687	1588	1560
3211	3082	3038
3225	3107	3060
3261	3140	3095
3288	3172	3115
3296	3197	3129
3324	3213	3162
3365	3239	3181

3.5 Μελέτη του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)Br₂] (plan.).



Σχήμα 3.5 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.5.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)Br₂] (plan.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	2.2984	2.3652	2.4308
	S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	3.5432	2.7809	2.8278
	H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	6.7260	5.8228	5.9821
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3845	2.4187	2.4068
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0802	1.0918	1.0914
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8161	1.8189	1.8422
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5236	1.5178	1.5270
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4570	1.4613	1.4673
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7603	1.7610	1.7705
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3293	1.3536	1.3504
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6617	1.6599	1.6798
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0816	1.0933	1.0937
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4529	1.4547	1.4585
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0850	1.0965	1.0979
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0774	1.0901	1.0911
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0814	1.0909	1.0927	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	112.7759	101.2028	103.8080
	S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	177.6296	178.2946	179.6350
	H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	134.5673	117.3076	121.1413
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	87.7877	81.0260	83.3799
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	52.7038	51.5523	51.3279
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2558	109.8594	109.7156
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0960	112.1115	112.2325
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5472	112.1802	111.8105
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.2639	91.1388	91.4980
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.0370	111.1677	111.5712
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	122.0343	124.0984	123.4484
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1736	109.5571	109.3846
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.4752	121.2743	122.4857
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.9336	111.0116	111.1580
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.6771	108.9610	109.4106
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4405	108.3784	108.7008	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	-172.6852	179.8974	-176.8720
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	179.0585	-23.5629	-86.9410
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	157.8356	148.1929	153.9444
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	-141.9563	-147.9880	-142.9938
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	-5.6242	-0.6272	-1.0060
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	-121.3625	-116.2254	-116.8242
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-89.8248	-84.8138	-88.8507
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.3340	-147.1654	-144.0404
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.9389	8.5882	7.6305
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.8588	-172.3162	-173.3040
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	114.7336	119.9349	118.5736
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	173.6733	171.1144	173.4457
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-78.6006	-73.2900	-78.8813
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	41.6863	46.4151	41.0686
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	161.2568	165.9355	160.6490

Παρομοίως με την περίπτωση του I₂ στο Br₂ έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση Br-Br από 2.2886 Å (MP2 μέθοδος) στο ελεύθερο μόριο Br₂ εκτείνεται σημαντικά σε 2.3652 Å στη σύμπλοκη ένωση. Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6599 Å (λίγο μικρότερη από ό,τι παρατηρήσαμε με το ιώδιο κάτι που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας του ιωδίου με το βρώμιο), ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3536 Å. Το Br ως πιο ηλεκτραρνητικό από το I παρουσιάζει ασθενέστερη μετατόπιση φορτίου προς το αλογόνο από ό,τι τα σύμπλοκα ιωδίου, με αποτέλεσμα το S να είναι λιγότερο ηλεκτροθετικό και η άπωση C₇-S₉ λιγότερη από ό,τι στην περίπτωση των συμπλόκων του I₂.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

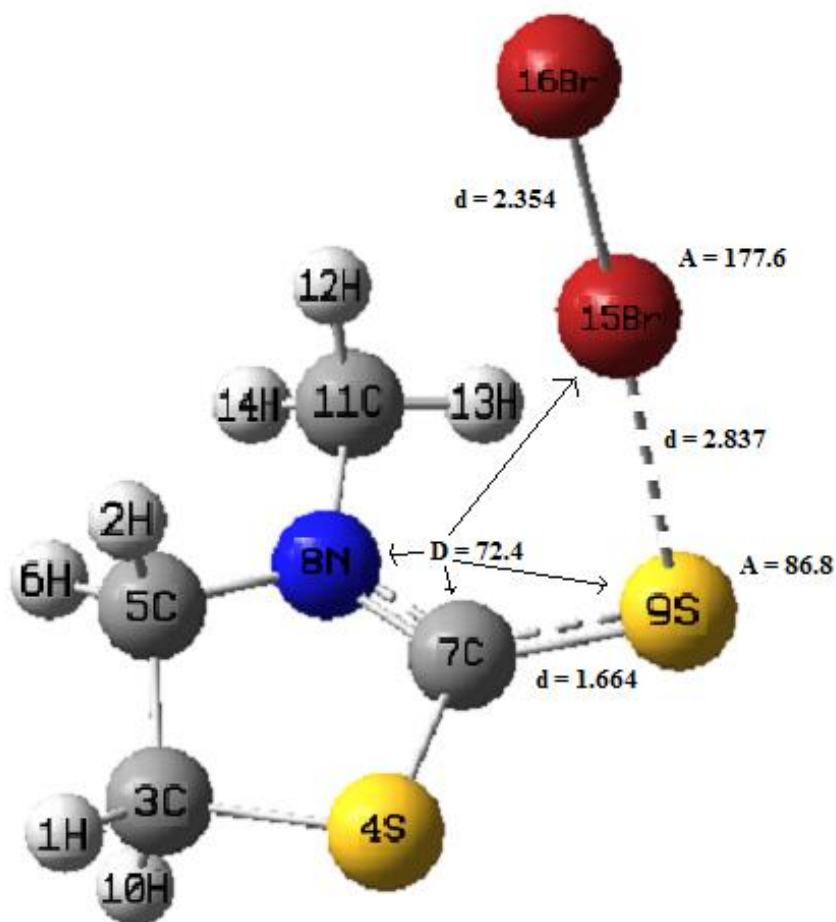
Τέλος η γωνία C-S-X από 103.7971 (MP2), που ήταν στην οριζόντια διεύθυνση του ιωδίου, εμφανίζεται συγκριτικά ελαφρά μειωμένη σε 101.2028 στο βρώμιο.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.5.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διβρωμιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (plan.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)Br ₂] (plan.)		
HF	MP2	B3LYP
8	19	18
15	32	30
36	82	83
43	93	88
52	116	99
100	130	117
132	141	126
173	174	166
243	250	230
299	266	236
342	306	293
387	371	360
494	467	456
581	549	538
626	572	560
651	618	598
783	738	699
925	877	855
1006	958	929
1073	1038	1001
1122	1068	1035
1146	1096	1055
1226	1164	1134
1247	1167	1145
1306	1220	1199
1356	1265	1245
1395	1307	1273
1449	1354	1323
1475	1382	1353
1580	1473	1448
1623	1521	1495
1633	1535	1509
1639	1541	1515
1657	1556	1529
1683	1579	1555
3205	3071	3025
3223	3099	3051
3261	3140	3095
3287	3170	3114
3298	3196	3131
3323	3212	3162
3357	3236	3173

3.6 Μελέτη του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)Br₂] (perp.).



Σχήμα 3.6 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Br₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.6.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)Br₂] (perp.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	2.2975	2.3546	2.4209
	S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	3.5892	2.8379	2.8868
	H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	6.6385	5.7152	6.2893
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3832	2.4161	2.4026
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0802	1.0917	1.0914
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8162	1.8181	1.8411
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5239	1.5204	1.5304
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4574	1.4620	1.4679
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7597	1.7562	1.7695
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3277	1.3471	1.3445
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6645	1.6648	1.6838
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0816	1.0932	1.0935
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4532	1.4548	1.4589
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0848	1.0946	1.0962
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0771	1.0894	1.0902
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0817	1.0925	1.0940	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	98.7810	86.8480	98.3120
	S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	177.4860	177.6530	174.3610
	H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	128.4786	114.8184	126.6121
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	40.3125	37.2105	40.1921
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	59.7096	54.5680	53.4182
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2992	110.2072	109.9241
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0500	111.9159	112.0282
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5723	112.1468	111.6854
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3396	91.6750	91.9683
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.0644	111.1083	111.4396
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	121.4149	121.7762	121.0966
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1557	109.5465	109.3909
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.8973	123.3740	123.7413
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.8863	110.4802	110.8973
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.5760	108.3721	108.9259
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4683	108.6468	108.7280	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎	72.7300	72.4067	66.4380
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	-3.6060	25.0800	104.8180
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	65.8798	57.6843	60.6214
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	152.5713	151.0328	154.8237
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	56.5770	56.9925	56.3262
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	-59.1726	-58.2555	-59.1053
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-90.2377	-86.0023	-90.2159
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-142.9695	-146.4000	-143.1860
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.8231	9.3089	8.2512
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.6935	-172.2511	-172.2290
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Br ₍₁₅₎	176.9608	177.8770	176.2413
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	174.5646	175.4155	177.9234
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-83.4041	-95.8166	-92.9858
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	36.9736	23.7115	26.6367
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	156.5381	143.5278	146.4102

Παρομοίως στην κάθετη διευθέτηση έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση Br-Br από 2.2886 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σημαντικά σε 2.3546 Å (λιγότερο από ό,τι στην οριζόντια διευθέτηση επειδή έχουμε χαμηλή αλληπικάλυψη του Br-Br με το S₉). Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6648 Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3471 Å, μία μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με την οριζόντια διευθέτηση κάτι που υποδηλώνει ότι η καθετότητα βοηθάει σε μεγαλύτερη άπωση μεταξύ του C₇ και του S₉.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

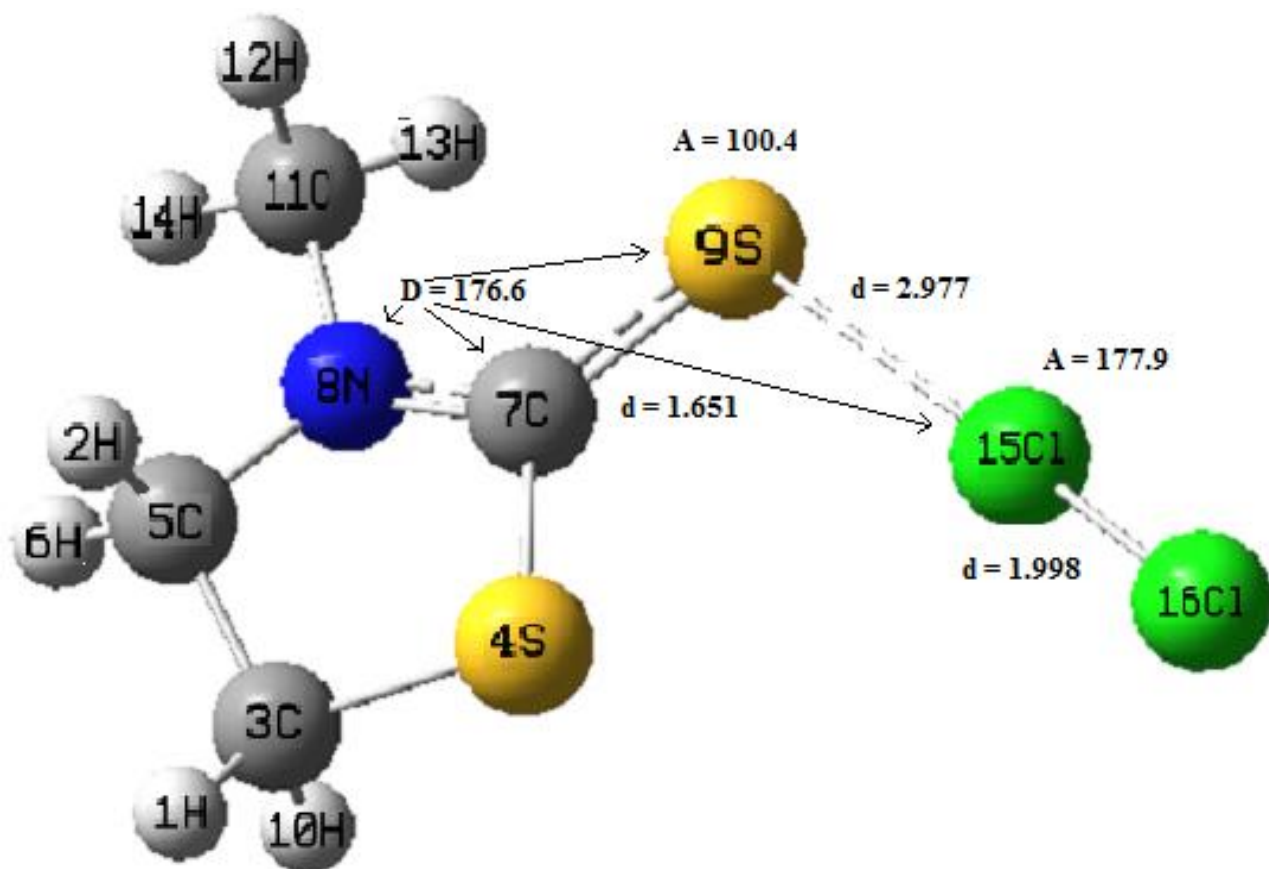
Τέλος η γωνία C-S-X από 101.2028 (MP2) στην οριζόντια διευθέτηση άλλαξε σε 86.8480. Ενώ η διέδρη C-S-I-I, σύμφωνα με την B3LYP, άλλαξε από -86.9410 σε 104.8180.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.6.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διβρωμιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (perp.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)Br ₂] (perp.)		
HF	MP2	B3LYP
5	18	13
20	38	31
37	73	69
38	92	79
51	93	88
100	138	112
137	158	145
172	183	162
247	259	237
294	274	240
343	283	269
386	362	354
494	471	459
581	548	537
628	565	560
650	618	598
783	739	700
925	880	854
1005	956	924
1072	1032	994
1120	1065	1030
1143	1089	1047
1224	1158	1131
1248	1167	1147
1306	1219	1198
1355	1260	1244
1394	1303	1271
1449	1354	1323
1477	1383	1356
1581	1475	1451
1623	1521	1493
1634	1536	1509
1639	1545	1514
1657	1552	1526
1685	1587	1561
3208	3081	3038
3225	3107	3062
3260	3140	3095
3287	3170	3115
3297	3197	3130
3323	3212	3162
3362	3239	3181

3.7 Μελέτη του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)Cl₂] (plan.).



Σχήμα 3.7 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.7.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)Cl₂] (plan.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	1.9722	1.9989	2.0991
	S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	3.6570	2.9772	2.7931
	H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	6.7426	5.8541	5.9289
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3843	2.4174	2.4062
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0803	1.0919	1.0915
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8160	1.8168	1.8412
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5236	1.5187	1.5274
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4566	1.4595	1.4664
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7614	1.7678	1.7734
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3306	1.3581	1.3523
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6594	1.6511	1.6750
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0816	1.0933	1.0938
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4524	1.4534	1.4579
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0852	1.0969	1.0981
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0774	1.0898	1.0909
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0815	1.0912	1.0929	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	111.6936	100.4679	103.2911
	S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	177.9451	177.9573	178.7586
	H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	134.1528	117.7059	121.4619
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	88.7531	81.7782	83.2974
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	53.8270	54.1802	51.2878
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2912	110.1084	109.8319
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0871	112.0449	112.1905
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5438	112.0917	111.7804
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3132	91.5191	91.6398
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	110.9212	110.4638	111.2794
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	121.8927	123.5708	123.1582
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1645	109.5454	109.3665
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.3995	120.9020	122.3391
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.9649	111.0973	111.1803
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.6658	108.8578	109.3421
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4589	108.4493	108.7567	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	-173.2458	176.6862	-176.9680
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	-176.4785	-32.4020	-164.1808
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	157.2306	145.0963	153.7143
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	-142.9380	-151.0973	-143.1395
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	-6.2735	-0.4165	-1.0204
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	-121.9959	-115.7673	-116.7753
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-89.6728	-84.2408	-88.6018
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.3193	-147.1307	-144.0549
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.8059	8.3713	7.5927
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.9422	-172.3810	-173.2843
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	114.1427	120.5659	118.7435
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	173.5302	170.4167	173.1505
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-78.6892	-73.9076	-79.5212
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	41.5836	45.6592	40.3340
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	161.1612	165.2824	159.9886

Παρομοίως με την περίπτωση του I₂ και Br₂ στο Cl₂ έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση Cl-Cl από 1.9692 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σε 1.9989Å. Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6511 Å (λίγο μικρότερη από ό,τι παρατηρήσαμε με το ιώδιο και το βρώμιο, όπως μικρότερη ήταν και η επέκταση της απόστασης του Cl-Cl, κάτι που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας και στο πως επηρεάζει τα φορτία του S₉), ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3581 Å.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP (με εξαίρεση για το χλώριο για το δεσμό S-Cl που αναφέρεται σε επόμενο κεφάλαιο) παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

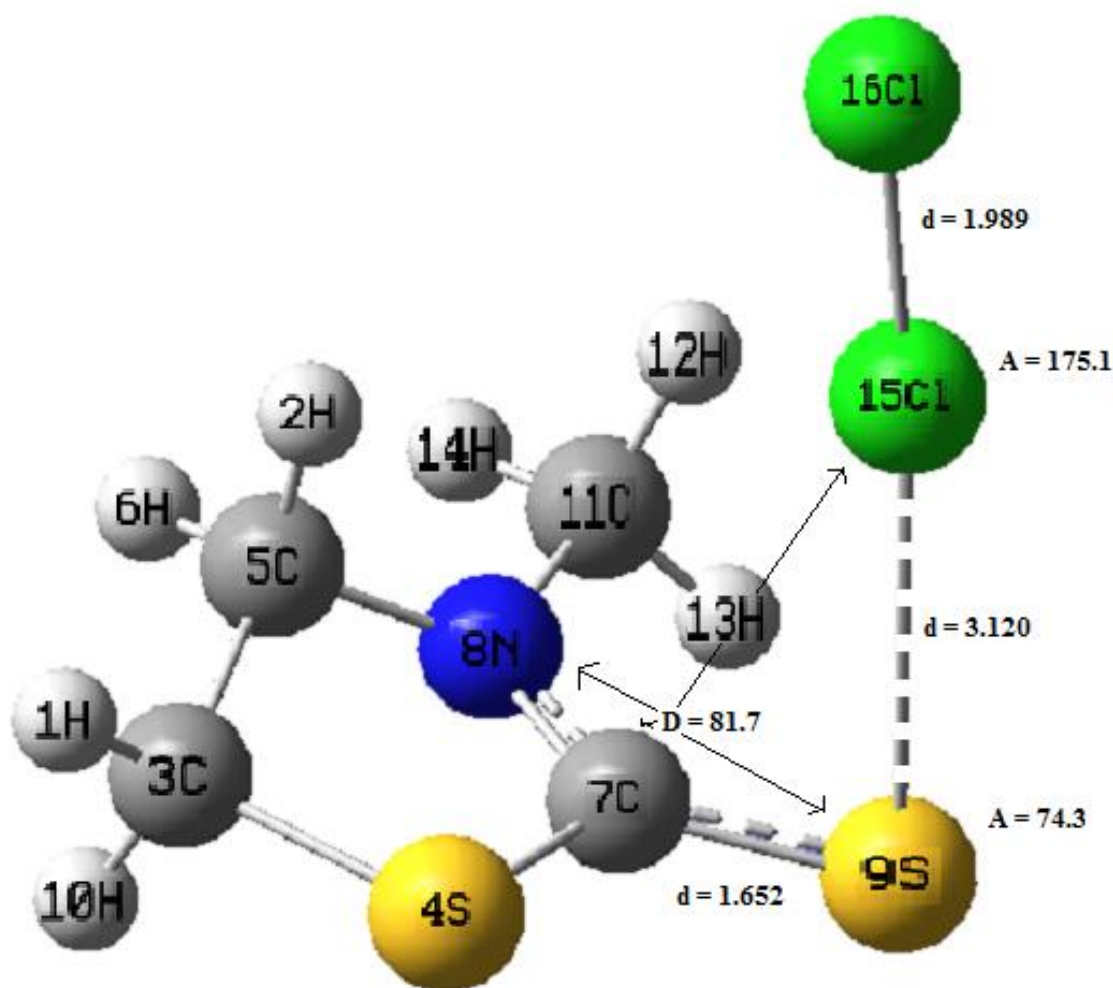
Τέλος η γωνία C-S-X εμφανίζεται συγκριτικά ακόμη πιο μειωμένη σε σχέση με το ιώδιο και το βρώμιο, από 101.2028 στο βρώμιο είναι στις 100.4679 στο χλώριο.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.7.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διγλωρισίου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (plan.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)Cl ₂] (plan.)		
HF	MP2	B3LYP
6	12	19
14	31	28
34	70	87
49	98	109
57	119	118
101	126	129
131	137	140
174	172	167
242	252	230
297	292	290
386	367	359
494	468	389
581	532	458
612	548	538
626	571	560
651	620	600
783	741	701
926	879	856
1005	955	927
1073	1035	1000
1123	1069	1036
1146	1096	1056
1226	1165	1136
1247	1172	1146
1305	1220	1199
1355	1266	1244
1395	1307	1273
1449	1355	1323
1475	1381	1353
1579	1470	1448
1623	1518	1493
1633	1535	1510
1639	1541	1515
1657	1557	1529
1682	1578	1555
3203	3065	3022
3221	3096	3049
3260	3138	3093
3285	3166	3111
3296	3193	3128
3322	3210	3160
3357	3237	3174

3.8 Μελέτη του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)Cl₂] (perp.).



Σχήμα 3.8 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT διχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)Cl₂] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.8.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)Cl₂] (perp.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	1.9717	1.9895	2.0944
	S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	3.7286	3.1208	2.8357
	H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	6.1956	5.1070	6.7552
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3835	2.4161	2.4062
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0803	1.0919	1.0915
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8161	1.8169	1.8401
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5238	1.5201	1.5291
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4568	1.4599	1.4671
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7610	1.7643	1.7761
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3297	1.3559	1.3476
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6608	1.6521	1.6763
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0817	1.0933	1.0937
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4528	1.4535	1.4585
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0848	1.0959	1.0959
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0773	1.0895	1.0899
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0816	1.0917	1.0939	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	89.3432	74.3753	106.7814
	S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	173.7775	175.1165	175.8607
	H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	119.4469	103.2784	137.5742
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	39.8739	36.3937	38.2305
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	64.5197	61.4840	44.6497
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.3098	110.2457	109.9868
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0556	111.9327	112.1286
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5464	112.0401	111.7350
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3500	91.8405	91.8914
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	110.9449	110.4434	111.0219
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	121.6318	122.6176	120.8845
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1595	109.5591	109.4150
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.5373	121.5958	123.6660
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.9435	111.0042	111.1011
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.6144	108.5801	109.0400
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.4508	108.4728	108.7060	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎	77.5345	81.7746	47.1045
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	-13.3606	4.2061	130.3431
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	71.4750	70.2689	31.4344
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	152.7940	154.6454	139.8074
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	57.5014	57.5551	60.3507
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	-58.2347	-57.6114	-54.9239
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-89.9165	-84.7823	-88.8641
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.0932	-146.3191	-144.3564
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	7.7019	7.8575	8.8471
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-173.0270	-173.6638	-171.2305
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ Cl ₍₁₅₎	177.9248	178.7166	179.5323
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	173.9350	172.4340	177.7847
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-79.9993	-80.5075	-91.7354
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	40.3245	39.1360	27.8362
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	159.8714	158.7198	147.6208

Παρομοίως στην κάθετη διευθέτηση έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση Cl-Cl από 1.9692 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σημαντικά σε 1.9895 Å (λιγότερο από ό,τι στην οριζόντια διευθέτηση επειδή έχουμε χαμηλή αλληπικάλυψη του Cl-Cl με το S₉). Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6521 Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3559 Å, μία μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με την οριζόντια διευθέτηση κάτι που υποδηλώνει ότι η καθετότητα βοηθάει σε μεγαλύτερη άπωση μεταξύ του C₇ και του S₉.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

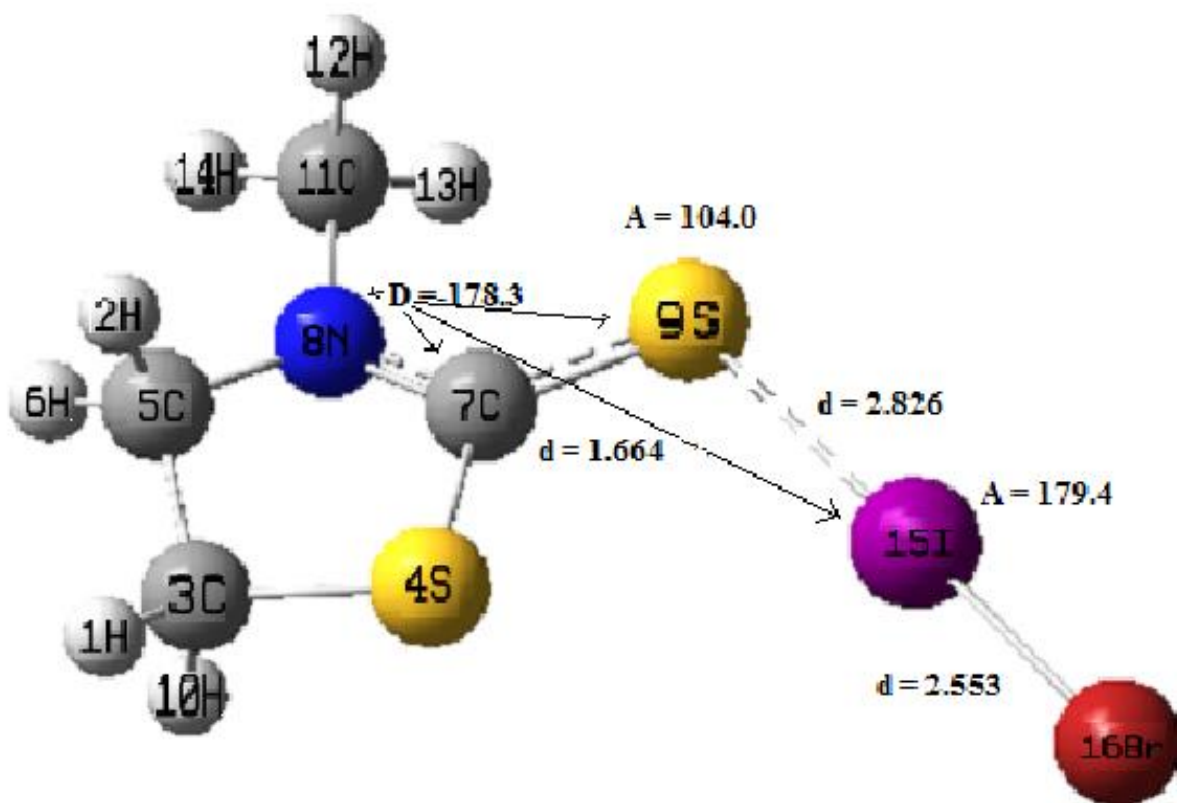
Τέλος η γωνία C-S-X από 100.4679 (MP2) στην οριζόντια διευθέτηση άλλαξε σε 74.3753. Ενώ η δίεδρη C-S-I-I, σύμφωνα με την B3LYP, άλλαξε από -164.1808 σε 130.3401.

Στον παρακάτω **πίνακα 3.8.β** αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της διγλωρισίου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (perp.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)Cl ₂] (perp.)		
HF	MP2	B3LYP
6	24	15
20	39	45
35	68	90
43	80	111
52	89	118
103	119	134
134	140	151
173	182	165
244	258	235
294	282	275
386	364	356
494	470	393
581	548	459
613	554	535
628	568	558
651	621	599
783	741	700
925	880	856
1004	954	923
1073	1033	994
1122	1068	1031
1145	1095	1049
1225	1164	1133
1247	1172	1147
1306	1219	1198
1355	1264	1242
1394	1306	1272
1449	1355	1323
1475	1381	1356
1580	1471	1451
1623	1518	1492
1633	1535	1510
1639	1541	1513
1657	1557	1526
1683	1581	1560
3206	3071	3031
3224	3103	3064
3260	3138	3093
3285	3165	3113
3297	3195	3131
3322	3210	3161
3358	3238	3185

3.9 Μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)IBr] (plan.).



Σχήμα 3.9 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.9.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)IBr] (plan.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*	Αναφορές
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	2.4947	2.5539	2.6013	2.7487 ^[157]
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.3787	2.8266	2.9384	2.5890 ^[157]
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.6519	5.9802	6.1728	
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3848	2.4194	2.4073	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0801	1.0917	1.0914	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8165	1.8200	1.8427	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5234	1.5176	1.5270	
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4580	1.4622	1.4676	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7578	1.7565	1.7688	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3264	1.3511	1.3495	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6668	1.6649	1.6822	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0815	1.0932	1.0936	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4540	1.4554	1.4589	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0847	1.0963	1.0978	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0775	1.0903	1.0911	
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0811	1.0908	1.0926		
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	113.1654	104.0110	106.6328	
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	177.3916	179.4531	179.1481	177.0300 ^[157]
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	134.2294	121.3753	125.1175	
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	86.7203	81.1639	83.5875	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	51.4229	50.7986	51.1645	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.1702	109.7642	109.6703	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.1171	112.1515	112.2670	
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5547	112.1952	111.8005	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.1588	91.0055	91.4740	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.2934	111.5348	111.6730	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	122.3651	124.3344	123.6536	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1934	109.5795	109.4151	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.6398	121.5077	122.5707	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.8677	110.9530	111.1246	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.7051	109.0093	109.4414	
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.3944	108.3354	108.6743		
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	-172.0624	-178.3783	-175.9994	
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	175.6348	-58.2466	-163.6692	-167.2000 ^[157]
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	158.5925	149.7348	154.5610	
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	-140.7511	-146.7240	-142.6153	
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-4.8277	-1.1364	-1.4079	
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-120.6045	-116.7975	-117.1970	
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-90.1819	-85.1517	-88.9761	
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.3260	-147.1458	-144.0968	
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	8.1735	8.7422	7.7860	
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.7436	-172.2621	-173.2283	
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	115.3939	119.2108	118.0931	
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	174.0106	171.5375	173.5530	
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-78.2596	-73.2152	-78.6223	
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	42.0663	46.5621	41.3361	
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	161.6153	166.0470	160.9256	

Παρομοίως με την περίπτωση των ομοατομικών διαλογόνων, στο I-Br έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-Br από 2.4677 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σε 2.5539 Å. Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6649 Å (σημαντικά μεγαλύτερη από ό,τι παρατηρήσαμε στα ομοατομικά διαλογόνα, κάτι που οφείλεται στην πόλωση του I-Br που επιδρά πιο έντονα στα φορτία του S₉), ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3495 Å και γίνεται πιο μικρή από την οριζόντια διευθέτηση με το ιώδιο επειδή το θείο έχει γίνει ακόμα πιο λιγότερο αρνητικό και απωθεί πιο έντονα τον C₇.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

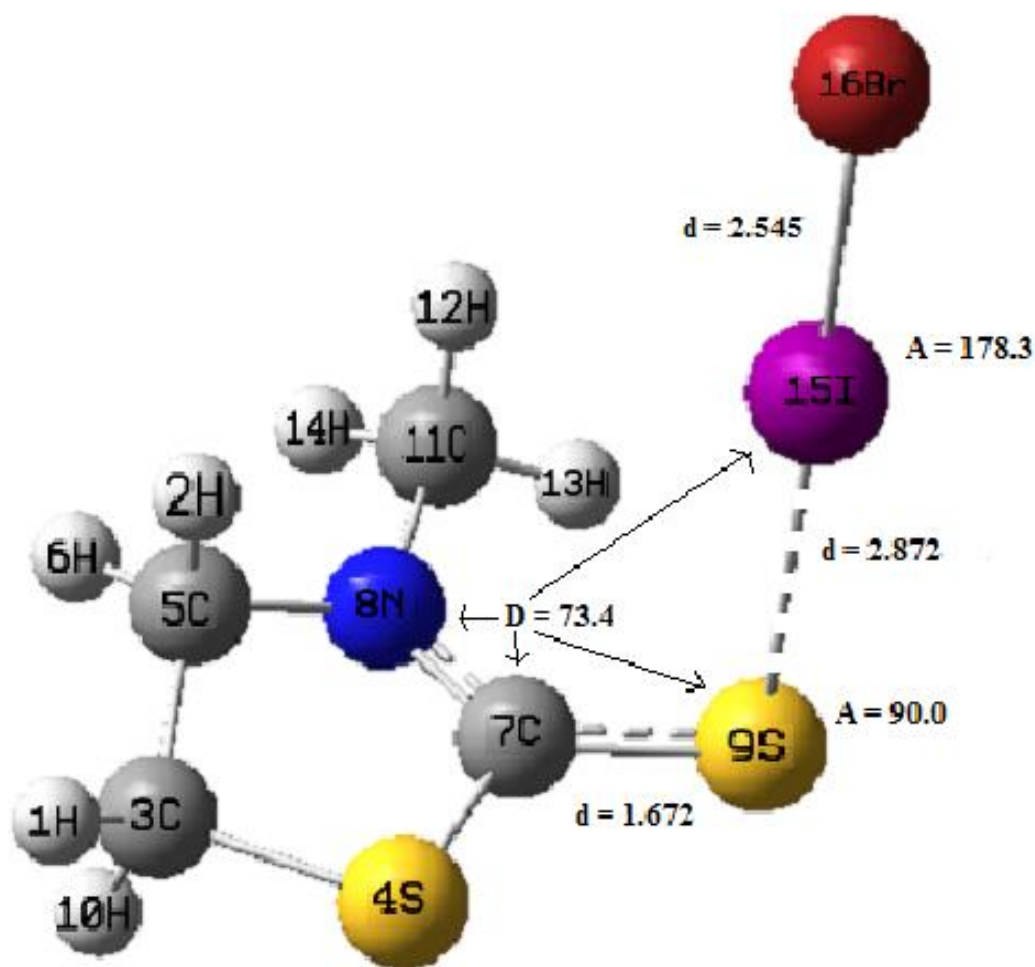
Τέλος η γωνία C-S-X εμφανίζεται συγκριτικά πιο μεγάλη σε σχέση με τα ομοατομικά διαλογόνα, από 103.7971 στο ιώδιο είναι στις 104.0110 στο ιωδοβρώμιο.

Στον παρακάτω πίνακα 3.9.β αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της ισοδωρομιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (plan.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)IBr] (plan.)		
HF	MP2	B3LYP
11	21	20
21	35	29
47	88	77
54	93	81
66	111	91
100	131	117
134	145	126
172	175	167
246	236	210
275	250	232
303	311	296
387	373	361
493	467	456
582	550	538
626	571	559
650	617	597
782	736	698
924	876	855
1007	960	930
1074	1039	1002
1121	1067	1035
1145	1096	1055
1225	1162	1134
1246	1165	1145
1306	1220	1199
1357	1266	1245
1395	1306	1273
1449	1354	1323
1477	1383	1354
1582	1475	1450
1624	1522	1496
1633	1534	1509
1638	1540	1515
1657	1555	1529
1685	1580	1556
3209	3074	3026
3226	3101	3053
3263	3141	3096
3290	3172	3115
3302	3197	3132
3326	3214	3163
3357	3236	3174

3.10 Μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)IBr] (perp.).



Σχήμα 3.10 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT ιωδοβρωμιούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)IBr] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.10.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)IBr] (perp.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	2.4924	2.5456	2.5936
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.4138	2.8721	2.9944
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.6757	5.8643	6.3694
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3822	2.4160	2.4039
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0801	1.0916	1.0914
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8166	1.8189	1.8416
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5241	1.5206	1.5302
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4587	1.4637	1.4687
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7566	1.7512	1.7671
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3230	1.3433	1.3429
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6729	1.6724	1.6880
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0815	1.0932	1.0935
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4541	1.4558	1.4594
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0844	1.0943	1.0961
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0766	1.0894	1.0903
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0818	1.0924	1.0938	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	101.5630	90.0344	98.9190
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	179.2270	178.3561	175.6700
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	131.1732	118.4005	127.4273
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	41.6212	38.4619	40.1766
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	57.6629	54.7292	54.3038
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2649	110.1685	109.9163
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0259	111.8931	112.0537
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.6206	112.1949	111.7330
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.3128	91.5907	91.9213
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.3578	111.5185	111.6097
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	120.9707	121.4966	120.9797
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1525	109.5556	109.4069
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	123.6387	123.7129	123.8480
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.6558	110.3667	110.9175
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.5355	108.4116	108.9173
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.5261	108.5548	108.6923	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	71.4360	73.4883	67.6360
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	33.4320	49.6742	101.6080
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	64.4517	60.1184	61.1474
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Br ₍₁₆₎	152.9036	152.3916	154.1649
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	55.3299	55.6609	56.1561
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-60.4592	-59.6350	-59.2645
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-91.0503	-86.4828	-90.1246
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-142.6394	-146.1534	-143.1643
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	8.0992	9.3598	8.0975
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.1474	-171.9727	-172.2653
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	175.6106	176.3963	176.0327
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	175.9205	176.5309	178.7338
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-90.6387	-96.5903	-92.6018
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	29.8123	23.0098	27.0609
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	149.4456	142.8099	146.8063

Παρομοίως στην κάθετη διευθέτηση έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-Br από 2.4677 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σημαντικά σε 2.5456 Å (λιγότερο από ό,τι στην οριζόντια διευθέτηση επειδή έχουμε χαμηλή αλληπικάλυψη του I-Br με το S₉). Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6724Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3433 Å, μία μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με την οριζόντια διευθέτηση κάτι που υποδηλώνει ότι η καθετότητα βοηθάει σε μεγαλύτερη άπωση μεταξύ του C₇ και του S₉.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

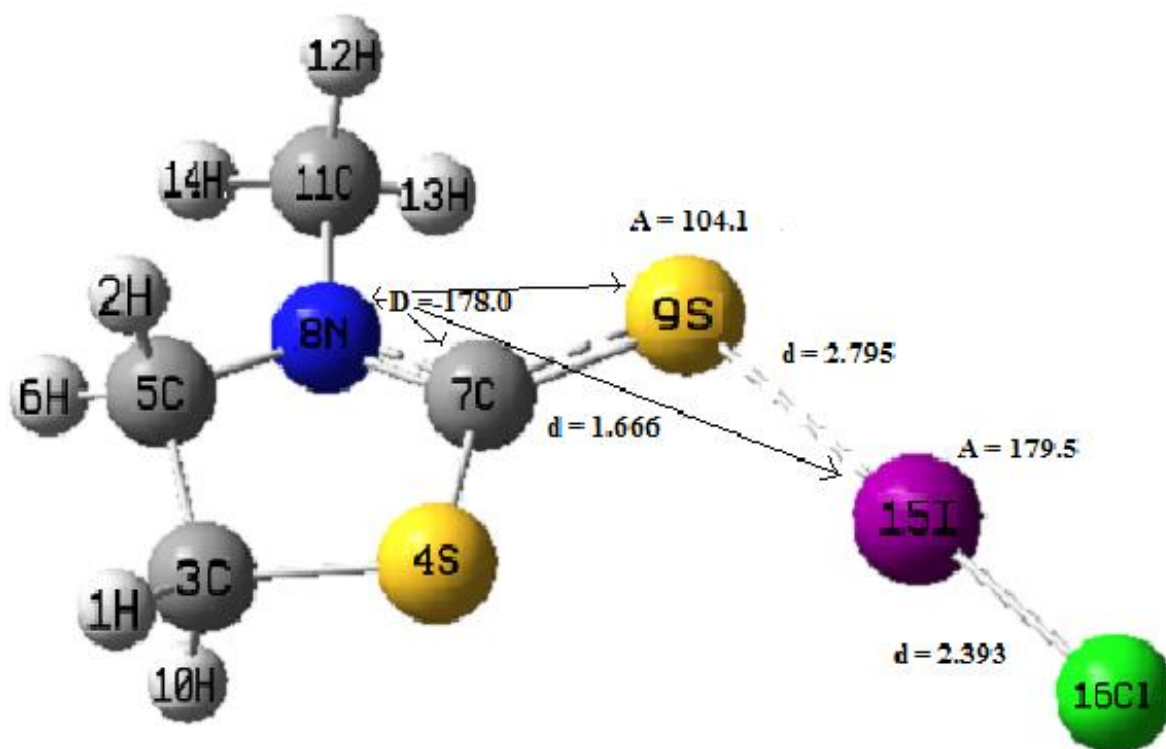
Τέλος η γωνία C-S-X από 104.0110 (MP2) στην οριζόντια διευθέτηση άλλαξε σε 90.0344. Ενώ η δίεδρη C-S-I-I, σύμφωνα με την B3LYP, άλλαξε από -163.6692 σε 101.6080.

Στον παρακάτω πίνακα 3.10.β αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της ιωδοβρωμιούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (perp.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)IBr] (perp.)		
HF	MP2	B3LYP
9	20	14
24	42	34
46	70	61
47	86	71
65	108	92
101	151	113
143	166	150
169	183	163
254	240	213
276	262	242
293	282	268
385	363	353
493	471	459
581	549	537
630	564	560
648	616	597
783	738	700
924	878	854
1005	957	925
1072	1033	994
1116	1063	1030
1140	1086	1046
1221	1154	1130
1249	1166	1146
1308	1219	1198
1354	1261	1243
1392	1302	1270
1449	1353	1323
1480	1384	1356
1584	1477	1452
1625	1523	1493
1635	1535	1509
1640	1545	1515
1657	1551	1525
1691	1590	1560
3214	3086	3040
3227	3109	3063
3262	3141	3096
3289	3174	3118
3297	3200	3131
3325	3214	3163
3369	3240	3180

3.11 Μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)ICI] (plan.).



Σχήμα 3.11 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε επίπεδη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.11.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)ICI] (plan.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	2.3390	2.3939	2.4358
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.2534	2.7958	2.9027
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.5516	5.9730	6.1838
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3850	2.4194	2.4072
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0800	1.0917	1.0914
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8167	1.8202	1.8429
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5233	1.5175	1.5272
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4585	1.4624	1.4677
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7566	1.7554	1.7678
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3251	1.3507	1.3491
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6693	1.6661	1.6828
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0814	1.0932	1.0936
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4545	1.4555	1.4590
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0845	1.0963	1.0977
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0776	1.0903	1.0911
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0810	1.0907	1.0925	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	112.6650	104.1416	107.3732
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	177.4236	179.5153	178.0206
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	133.0754	121.3630	126.5375
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	85.9046	80.9625	83.0935
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	51.1952	50.4782	50.8917
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.1252	109.7415	109.6706
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.1261	112.1585	112.2620
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.5599	112.2020	111.7868
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.1003	90.9640	91.4460
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.4282	111.6291	111.7523
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	122.5537	124.3940	123.6733
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1984	109.5755	109.4233
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	122.6953	121.5474	122.5385
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.8452	110.9542	111.1312
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.7249	109.0347	109.4480
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.3691	108.3183	108.6541	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	-173.3885	-178.0780	-176.3293
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	177.3043	-63.6925	-172.7239
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	157.6646	150.0134	154.1082
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	-141.0358	-146.3521	-142.7129
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-3.6979	-1.0036	-0.8416
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-119.5102	-116.6986	-116.6406
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-90.3571	-85.2075	-89.0053
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-143.2941	-147.1190	-144.0750
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	8.2301	8.7076	7.7887
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-172.7262	-172.3286	-173.2376
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	116.4511	119.2968	118.6484
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	174.1678	171.6379	173.5954
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-77.7296	-72.8406	-77.8391
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	42.6217	46.9735	42.1284
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	162.1479	166.4268	161.6924

Παρομοίως με την περίπτωση των ομοατομικών διαλογόνων και του I-Br, στο I-Cl έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-Cl από 2.2931 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σε 2.3939 Å. Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6661 Å (σημαντικά μεγαλύτερη από ό,τι παρατηρήσαμε στα ομοατομικά διαλογόνα και λίγο μεγαλύτερη από του I-Br, κάτι που οφείλεται στην μεγαλύτερη πόλωση του I-Cl που επιδρά πιο έντονα στα φορτία του S₉), ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3507 Å και γίνεται κι εδώ πιο μικρή από την οριζόντια διευθέτηση με το ιώδιο επειδή το θείο έχει γίνει ακόμα πιο λιγότερο αρνητικό και απωθεί πιο έντονα τον C₇.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

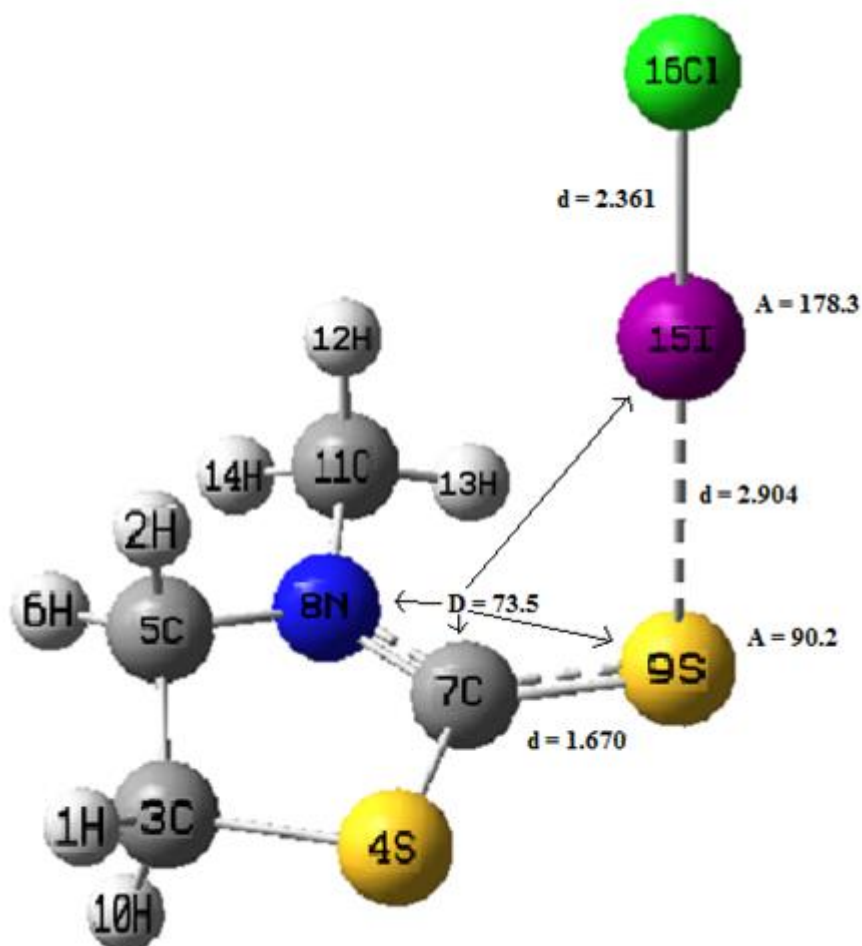
Τέλος η γωνία C-S-X εμφανίζεται συγκριτικά πιο μεγάλη σε σχέση με τα ομοατομικά διαλογόνα και το IBr, από 104.0110 στο ιωδοβρώμιο είναι στις 104.1416 στο ιωδοχλώριο.

Στον παρακάτω πίνακα 3.11.β αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της ισοδωλοριούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (plan.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)ICl] (plan.)		
HF	MP2	B3LYP
15	25	27
28	44	34
58	102	91
74	106	95
82	119	100
102	132	125
134	148	129
172	176	167
247	250	232
306	311	296
387	346	310
392	374	362
493	467	456
582	550	539
626	571	559
649	617	597
782	736	698
924	877	855
1008	961	932
1075	1040	1002
1120	1067	1035
1145	1097	1056
1225	1162	1135
1246	1165	1145
1307	1221	1199
1358	1266	1246
1395	1307	1273
1449	1354	1323
1477	1383	1354
1582	1476	1451
1625	1522	1497
1633	1534	1509
1638	1540	1515
1657	1555	1530
1685	1580	1556
3211	3075	3027
3227	3101	3053
3264	3141	3096
3291	3173	3115
3304	3198	3133
3327	3214	3163
3356	3236	3174

3.12 Μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI]

Ακολουθεί η μελέτη του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI] και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία της. Οι δομές απεικονίζονται με τη χρησιμοποίηση του προγράμματος γραφικών Gaussview 3.0. Στους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι αποστάσεις δεσμών σε Å, οι γωνίες σε deg και οι συχνότητες από τις HF/6-31G*, MP2/6-31G* και B3LYP/6-31G* μεθόδους σε cm⁻¹ του [(C₄H₇NS₂)ICI] (perp.).



Σχήμα 3.12 Απεικόνιση της δομής του συμπλόκου CT ιωδοχλωριούχος 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σε κάθετη διάταξη [(C₄H₇NS₂)ICI] με τη μέθοδο MP2/6-31G*.

Πίνακας 3.12.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά σε Å και deg του [(C₄H₇NS₂)ICI] (perp.)

		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
Μήκη Δεσμών (Å)	I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	2.3457	2.3613	2.4471
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	3.2524	2.9040	2.9348
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	6.6439	5.8950	6.3205
	H ₍₂₎ H ₍₁₎	2.3819	2.4157	2.4025
	C ₍₃₎ H ₍₁₎	1.0800	1.0917	1.0913
	S ₍₄₎ C ₍₃₎	1.8168	1.8186	1.8420
	C ₍₅₎ C ₍₃₎	1.5243	1.5205	1.5306
	C ₍₅₎ N ₍₈₎	1.4597	1.4632	1.4694
	C ₍₇₎ S ₍₄₎	1.7546	1.7527	1.7647
	N ₍₈₎ C ₍₇₎	1.3201	1.3444	1.3415
	S ₍₉₎ C ₍₇₎	1.6785	1.6702	1.6912
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎	1.0815	1.0932	1.0935
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	1.4548	1.4554	1.4596
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎	1.0839	1.0943	1.0959
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎	1.0764	1.0894	1.0903
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎	1.0819	1.0924	1.0937	
Γωνίες (°)	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	102.3860	90.2100	98.6930
	S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	179.3120	178.3190	175.9470
	H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	131.7960	119.2389	126.5465
	H ₍₂₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	41.5109	38.3301	40.3175
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	55.6348	54.7788	54.2136
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	110.2383	110.1921	109.8490
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	112.0146	111.8997	112.0198
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎	111.6502	112.1813	111.7423
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	92.2828	91.6385	91.9483
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	111.5505	111.3701	111.7751
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	120.6620	121.5471	120.8112
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	109.1533	109.5504	109.4183
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	124.0763	123.6129	123.9677
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	110.5166	110.4224	110.8255
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	109.5322	108.4355	108.9092
H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎	108.5355	108.5569	108.6768	
Διεδρες γωνίες (°)	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎	68.3090	73.5606	66.8560
	C ₍₇₎ S ₍₉₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	85.1430	66.7320	97.4390
	H ₍₃₎ H ₍₂₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	60.3296	60.5823	59.9327
	C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎ Cl ₍₁₆₎	151.2255	152.8757	153.1192
	S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	55.6477	55.7884	56.2064
	C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	-60.1521	-59.5036	-59.1949
	H ₍₆₎ C ₍₅₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-91.5045	-86.3745	-90.5888
	C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎	-142.4686	-146.2080	-142.7382
	N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	8.2661	9.3283	7.8450
	S ₍₉₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎ C ₍₃₎	-171.7948	-171.7371	-172.6235
	H ₍₁₀₎ C ₍₃₎ H ₍₁₎ I ₍₁₅₎	175.8726	176.5619	176.0641
	C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎ S ₍₄₎	176.9918	176.4770	179.0329
	H ₍₁₂₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	-94.6778	-95.8263	-93.5086
	H ₍₁₃₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	25.8150	23.7829	26.1577
	H ₍₁₄₎ C ₍₁₁₎ N ₍₈₎ C ₍₇₎	145.4558	143.5643	145.8817

Παρομοίως στην κάθετη διευθέτηση έχουμε εμφάνιση των ίδιων φαινομένων στις αλλαγές της γεωμετρίας όπως εξηγήθηκαν νωρίτερα. Πιο συγκεκριμένα η απόσταση I-Cl από 2.2931 Å (MP2 μέθοδος) εκτείνεται σημαντικά σε 2.3613 Å (λιγότερο από ό,τι στην οριζόντια διευθέτηση επειδή έχουμε χαμηλή αλληπικάλυψη του I-Cl με το S₉). Αντίστοιχα η απόσταση C₇-S₉ εκτείνεται από 1.6448 Å σε 1.6702Å, ενώ αντίθετα μειώνεται η απόσταση N₈-C₇ από 1.3619 Å σε 1.3444 Å, μία μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με την οριζόντια διευθέτηση κάτι που υποδηλώνει ότι η καθετότητα βοηθάει σε μεγαλύτερη άπωση μεταξύ του C₇ και του S₉.

Ομοίως στη HF αλλά και στη B3LYP παρατηρείται το ίδιο μοτίβο αλλαγών, πάντοτε έχουμε έκταση ή σμίκρυνση της απόστασης εντελώς ανάλογα με τη συμπεριφορά της MP2. Ωστόσο οι μεταβολές στη HF είναι μικρότερες από τις μεταβολές της MP2, ενώ η B3LYP έχει παρόμοια διαφοροποίηση.

Τέλος η γωνία C-S-X από 104.1416 (MP2) στην οριζόντια διευθέτηση άλλαξε σε 90.2100. Ενώ η δίεδρη C-S-I-I, σύμφωνα με την B3LYP, άλλαξε από -172.7239 σε 97.4390.

Στον παρακάτω πίνακα 3.12.β αναφέρονται οι συχνότητες σε cm^{-1} της ισοδωλοριούχου 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνης (perp.).

[(C ₄ H ₇ NS ₂)ICl] (perp.)		
HF	MP2	B3LYP
12	20	17
32	48	43
64	84	78
69	94	84
80	105	103
111	143	126
148	163	154
167	183	166
260	261	246
292	282	270
380	351	299
385	363	353
492	471	459
581	549	538
631	565	562
646	617	597
783	738	700
923	879	854
1005	957	926
1071	1033	994
1113	1064	1029
1138	1087	1045
1220	1155	1129
1249	1166	1146
1309	1219	1198
1354	1261	1240
1392	1303	1269
1449	1354	1320
1483	1384	1355
1585	1476	1452
1625	1522	1494
1635	1535	1509
1640	1544	1515
1657	1552	1527
1695	1589	1563
3218	3085	3042
3230	3110	3065
3263	3141	3097
3291	3173	3118
3298	3200	3133
3326	3214	3164
3372	3240	3182

3.13 Μελέτη ενθαλπιών συμπλοκοποίησης και σχετικών ενεργειών

Θερμοχημεία είναι η μελέτη των μεταβολών ενέργειας που παρατηρούνται κατά τις χημικές αντιδράσεις. Εάν η ενέργεια μεταφέρεται υπό μορφή θερμότητας υπό σταθερό όγκο και δεν παράγεται έργο, η προκαλούμενη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ισούται με τη μεταφερόμενη θερμότητα, και μπορούμε να γράφουμε $\Delta U = q_v$. Για μία συγκεκριμένη μεταβολή της κατάστασης, η ΔU είναι ανεξάρτητη από το πώς γίνεται η μεταβολή και έτσι ο δείκτης V μπορεί να παραλειφθεί από την προηγούμενη ισότητα.

Επίσης, αν μεταφέρεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας υπό σταθερή πίεση, τότε η ποσότητα αυτή μπορεί να ταυτιστεί με τη μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή μιας άλλης καταστατικής συνάρτησης. Αν πραγματοποιείται μόνο έργο p, V , με τον προηγούμενο συλλογισμό θα είναι: $\Delta H = q_p$. Αυτό συνεπάγεται ότι αν μία αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση (όπως σε πολλές συνήθεις διεργασίες), η μεταφορά θερμότητας μπορεί να ταυτιστεί με τη μεταβολή ενθαλπίας.

Αντιδράσεις για τις οποίες $\Delta H > 0$ ονομάζονται ενδόθερμες, ενώ εκείνες για τις οποίες $\Delta H < 0$ ονομάζονται εξώθερμες. Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε αδιαβατικό περιβάλλον, μια ενδόθερμη αντίδραση έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας και μια εξώθερμη την αύξηση της θερμοκρασίας. Αν η αντίδραση διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ως αποτέλεσμα θερμικής επαφής με το περιβάλλον, τότε μια ενδόθερμη αντίδραση συνεπάγεται μεταφορά ενέργειας στο σύστημα με τη μορφή θερμότητας, ενώ μια εξώθερμη αντίδραση προκαλεί μεταφορά θερμότητας στο περιβάλλον.

Η μεταβολή ενθαλπίας που συνοδεύει μια αντίδραση λέγεται ενθαλπία αντιδράσεως (ΔH_r). Οι πίνακες τιμών αναφέρονται γενικά σε αντιδράσεις, στις οποίες τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους. Η πρότυπη κατάσταση μιας καθαρής ουσίας είναι η καθαρή μορφή αυτής σε πίεση 1 bar και στην καθορισμένη θερμοκρασία. Η συμβατική θερμοκρασία για αναφορά θερμοδυναμικών δεδομένων είναι $T^\circ = 298,15 \text{ K}$. Η πρότυπη ενθαλπία αντιδράσεως ΔH_r είναι η μεταβολή ενθαλπίας όταν τα αντιδρώντα που βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις μετατρέπονται σε προϊόντα επίσης στις πρότυπες καταστάσεις τους. Δίδεται από την εξής αντίδραση :

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_{\text{prod}} \Delta_f H^\circ_{\text{prod}}(298) - \sum_{\text{react}} \Delta_f H^\circ_{\text{react}}(298)$$

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ΔH_f είναι η πρότυπη ενθαλπία αντιδράσεως όταν η ένωση σχηματίζεται από τα στοιχεία της τα οποία βρίσκονται στις φάσεις αναφοράς τους. Η φάση αναφοράς ενός στοιχείου είναι η πιο ευσταθής θερμοδυναμική φάση υπό πίεση 1 bar.^[158]

Στην παρούσα διατριβή υπολογίστηκαν οι ενθαλπίες συμπλοκοποίησης και οι σχετικές ενθαλπίες των συμπλόκων. Για τη σωστή εξαγωγή συμπερασμάτων υπολογίστηκε και προστέθηκε και το λάθος υπερέκθεσης συνόλου βάσης (BSSE). Οι ενθαλπίες συμπλοκοποίησης υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξής αντίδραση :

$$\Delta H_f = (\text{CCSD(T)}_{\text{συμπλόκου}} + e_{\text{συμπλόκου}}) - (\text{CCSD(T)}_{\text{ετεροκυκλικού}} + e_{\text{ετεροκυκλικού}}) - (\text{CCSD(T)}_{\text{διαλογόνου}} + e_{\text{διαλογόνου}})$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H_f + \text{BSSE}_{\text{συμπλόκου}}$$

Να διευκρινιστεί ότι το e_c είναι το thermal correction to Enthalpy.

Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα 3.13 παρουσιάζονται όλες οι ηλεκτρονιακές ενέργειες E_{ei} σε Hartrees/particle, οι διορθωμένες ηλεκτρονικές ενέργειες ως προς το μηδενικό σημείο E_{zpe} και οι πρότυπες ενθαλπίες, υπολογισμένες με τη μέθοδο CCSD(T).

- Να σημειωθεί ότι όλες οι CCSD(T) ενέργειες υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις ήδη βελτιστοποιημένες γεωμετρίες της MP2 μεθόδου. Αυτό επιλέχθηκε επειδή τα δομικά αποτελέσματα της MP2 ήταν πιο κοντά σε βιβλιογραφικά δεδομένα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους και έτσι οι ενεργειακές μετρήσεις θα είχαν καλύτερη προσέγγιση. Επίσης για τα αλογόνα χρησιμοποιούνται πάλι τα εξωτερικά σύνολα βάσης και τα δυναμικά δραστηκού πυρήνα (ECPs).

Πίνακας 3.13

CCSD(T)		Ηλεκτρονιακή ενέργεια E_{el} (H/p)	EC (thermal correction to enthalpy)	Ενθαλπία H (H/p)
Ετεροκυκλικό	$C_4H_7NS_2$	-1006.040688	0.120868	-1005.919820
Διαλογόνα	I-I	-22.655949	0.004349	-22.651600
	Br-Br	-26.229441	0.004457	-26.224984
	Cl-Cl	-29.818727	0.004840	-29.813887
	I-Br	-24.444349	0.004398	-24.439951
	I-Cl	-26.241058	0.004543	-26.236515
Σύμπλοκα CT	$(C_4H_7NS_2)I_2(\text{plan.})$	-1028.703403	0.126759	-1028.576644
	$(C_4H_7NS_2)I_2(\text{perp.})$	-1028.703211	0.126742	-1028.576469
	$(C_4H_7NS_2)Br_2(\text{plan.})$	-1032.275039	0.126830	-1032.148209
	$(C_4H_7NS_2)Br_2(\text{perp.})$	-1032.275069	0.126828	-1032.148241
	$(C_4H_7NS_2)Cl_2(\text{plan.})$	-1035.858902	0.127111	-1035.731791
	$(C_4H_7NS_2)Cl_2(\text{perp.})$	-1035.859188	0.127147	-1035.732041
	$(C_4H_7NS_2)IBr(\text{plan.})$	-1030.495896	0.126841	-1030.369055
	$(C_4H_7NS_2)IBr(\text{perp.})$	-1030.495253	0.126837	-1030.368416
	$(C_4H_7NS_2)ICl(\text{plan.})$	-1032.294443	0.126984	-1032.167459
	$(C_4H_7NS_2)ICl(\text{perp.})$	-1032.293240	0.126949	-1032.166291

Κεφάλαιο 4. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Εδώ παραθέτουμε τους πίνακες των κρίσιμων γεωμετρικών τιμών, από όλες τις υπολογιστικές μεθόδους, ώστε να μπορούν να εξαχθούν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα.

Πίνακας 4.1

Επιλεγμένες δομικές παράμετροι (Å, deg) για το σύμπλοκο CT M-X-Y στο επίπεδο θεωρίας MP2 (μήκη δεσμού ελεύθερων αλογόνων I ₂ = 2.653 Å, Br ₂ = 2.280 Å, Cl ₂ = 1.990 Å, IBr = 2.468 Å, ICl = 2.307 Å) ^[120]										
Species	C ₇ -S ₉	C ₁₁ -H ₁₂	C ₁₁ -H ₁₃	C ₁₁ -H ₁₄	N-Me	S-X	X-Y	S-X-Y	C-S-X	S-C-S-X
M	1.6448	1.0973	1.0895	1.0915	1.4525					
M-II (planar)	1.6619	1.0964	1.0902	1.0909	1.4550	2.9150	2.7295	179.3860	103.7971	2.8384
M-II (perp.)	1.6682	1.0947	1.0894	1.0924	1.4552	2.9485	2.7231	178.2150	88.4969	-103.2905
M-BrBr (planar)	1.6599	1.0965	1.0901	1.0909	1.4547	2.7809	2.3652	178.2946	101.2028	0.9235
M-BrBr (perp.)	1.6648	1.0946	1.0894	1.0925	1.4548	2.8379	2.3546	177.6530	86.8480	-105.7687
M-ClCl (planar)	1.6511	1.0969	1.0898	1.0912	1.4534	2.9772	1.9989	177.9573	100.4679	-2.4431
M-ClCl (perp.)	1.6521	1.0959	1.0895	1.0917	1.4535	3.1208	1.9895	175.1165	74.3753	-96.4424
M-IBr (planar)	1.6649	1.0963	1.0903	1.0908	1.4554	2.8266	2.5539	179.4531	104.0110	2.7502
M-IBr (perp.)	1.6724	1.0943	1.0894	1.0924	1.4558	2.8721	2.5456	178.3561	90.0344	-104.9601
M-ICl (planar)	1.6661	1.0963	1.0903	1.0907	1.4555	2.7958	2.3939	179.5153	104.1416	3.0835
M-ICl (perp.)	1.6702	1.0943	1.0894	1.0924	1.4554	2.9040	2.3613	178.3190	90.2100	-105.1960

Παρατηρούμε ότι σύμφωνα με την MP2 μέθοδο, η συμπλοκοποίηση δεν έχει επηρεάσει σημαντικά τα μήκη δεσμών των υδρογόνων του μεθυλίου, επιφέροντας μία αύξηση στο μήκος δεσμού C₁₁-H₁₄ κατά 0.001 Å και μία μείωση στον C₁₁-H₁₂ κατά 0.003 Å μόνο στα σύμπλοκα CT που είναι σε κάθετη διάταξη. Πιθανόν λόγο

αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με το αλογόνο που αλλάζει επίπεδο, μέσω ασθενών δεσμού υδρογόνου ($d \approx 4 \text{ \AA}$). Επίσης η μεταβολή του μήκους δεσμού μεταξύ αζώτου και μεθυλίου είναι της τάξης του 0.0025 \AA . Αναφορικά με το δεσμό C₇-S₉ παρατηρείται μία επιμήκυνση, ανάλογα με ποιο διαλογόνο χρησιμοποιείται, από 0.007 \AA έως 0.02 \AA που εξηγείται από την αλληλεπίδραση του δεσμού αλογόνου που αυξάνει την πόλωση του C₇-S₉. Ο δεσμός S-X έχει μια κανονικοποιημένη συμπεριφορά που οφείλεται καθαρά στο πώς επηρεάζει το μήκος του δεσμού η ηλεκτραρνητικότητα των διαφορετικών αλογόνων. Όταν έχουμε σύνδεση με ιώδιο και αλλάζει το δεύτερο αλογόνο σε μία μορφή S-I-Y τότε το μήκος του δεσμού S-X μειώνεται όσο αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα. Επίσης για ομοατομικά διαλογόνα τύπου S-X-Y (όπου X=Y) έχουμε μεγαλύτερο μήκος στο συγκεκριμένο δεσμό όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα. Ενώ τέλος για όμοιους υποκαταστάτες X και Y, η κάθετη διάταξη παρουσιάζει μεγαλύτερο μήκος S-X. Εξαρτημένο στις αλλαγές του προηγούμενου δεσμού είναι και το μήκος του δεσμού των διαλογόνων σε σχέση με την ελεύθερη μορφή τους. Είναι πιο επιμηκυσμένα μέσα στα σύμπλοκα CT, αν και στην κάθετη διάταξη είναι πιο μικρό το μήκος του δεσμού, εξαιτίας της μικρότερης αλληλεπικάλυψης του διαλογόνου με το άτομο του θείου. Στις αποστάσεις C₇-S₉ και Cl-Cl στα σύμπλοκα του χλωρίου βλέπουμε τη μικρότερη διαφοροποίηση από τα ελεύθερα μόρια και προκύπτουν λογικά τα ασταθέστερα CT σύμπλοκα. Αυτό γίνεται διότι το Cl₂ είναι πολύ ηλεκτραρνητικό και δεν υπάρχει σοβαρή δυνατότητα για προσέλκυση φορτίου από το άτομο του S (όπως προκύπτει και από τον Πίνακα 1.3 βλέπουμε ότι η ηλεκτραρνητικότητά τους είναι F>Cl>Br>I,S,C>H).

Οι γωνίες οι οποίες προκύπτουν θα εξηγηθούν μεταγενέστερα με τη χρήση της θεωρίας του υβριδισμού και της σθενοδεσμικής θεωρίας άπωσης ηλεκτρονιακού ζεύγους (VSEPR), η οποία ερμηνεύει πολύ καλά τα σχήματα των μορίων. Η γωνία S-X-Y είναι σχεδόν ευθεία, μειώνεται κατά 2 μοίρες κάθε φορά που το ομοατομικό διαλογόνο γίνεται πιο ηλεκτραρνητικό, είναι λίγο μικρότερη στη κάθετη διάταξη ως προς την επίπεδη και αυξάνεται ελάχιστα όταν σε ετεροατομικά διαλογόνα γίνεται πιο ηλεκτραρνητικό το Y. Η γωνία C-S-X είναι περίπου 15 μοίρες μεγαλύτερη στις επίπεδες ενώσεις από ότι στις κάθετες και καθώς έχουμε σταθερό X, αλλά αυξάνει η ηλεκτραρνητικότητα του Y, έχουμε μικρή αύξηση της γωνίας. Ενώ για ομοατομικά διαλογόνα καθώς αυξάνει η ηλεκτραρνητικότητα του X έχουμε μείωση της γωνίας. Τέλος η διέδρη γωνία S-C-S-X βρίσκεται περίπου στις 0° μοίρες στα επίπεδα

σύμπλοκα CT, κάτι που ενδεχόμενα επιτρέπει μία επιπλέον αλληλεπίδραση σταθεροποίησης μεταξύ του δεύτερου ατόμου θείου και του εσωτερικού ατόμου αλογόνου μιας και είναι στο ίδιο επίπεδο και έχουν απόσταση περίπου 3.6 Å (μικρότερη από το άθροισμα των Van der Waals ακτινών τους 3.78 για θείο και ιώδιο).

Ακολουθούν οι πίνακες των κρίσιμων γεωμετρικών τιμών για τις μεθόδους HF και B3LYP.

Πίνακας 4.2

Επιλεγμένες δομικές παράμετροι (Å, deg) για το σύμπλοκο CT M-X-Y στο επίπεδο θεωρίας HF (μήκη δεσμού ελεύθερων αλογόνων I ₂ = 2.653 Å, Br ₂ = 2.28 Å, Cl ₂ = 1.99 Å, IBr = 2.468 Å, ICl = 2.307 Å) ^[120]										
Species	C-S	C ₁₁ -H ₁₂	C ₁₁ -H ₁₃	C ₁₁ -H ₁₄	N-Me	S-X	X-Y	S-X-Y	C-S-X	S-C-S-X
M	1.6568	1.0853	1.0774	1.0816	1.4519					
M-II (planar)	1.6638	1.0849	1.0775	1.0813	1.4534	3.5638	2.6740	177.3780	113.6917	10.6570
M-II (perp.)	1.6678	1.0847	1.0768	1.0817	1.4535	3.6036	2.6727	178.7570	100.8765	-105.3884
M-BrBr (planar)	1.6617	1.0850	1.0774	1.0814	1.4529	3.5432	2.2984	177.6296	112.7759	8.2461
M-BrBr (perp.)	1.6645	1.0848	1.0771	1.0817	1.4532	3.5892	2.2975	177.4860	98.7810	-106.6618
M-ClCl (planar)	1.6594	1.0852	1.0774	1.0815	1.4524	3.6570	1.9722	177.9451	111.6936	7.6332
M-ClCl (perp.)	1.6608	1.0848	1.0773	1.0816	1.4528	3.7286	1.9717	173.7775	89.3432	-101.6084
M-IBr (planar)	1.6668	1.0847	1.0775	1.0811	1.4540	3.3787	2.4947	177.3916	113.1654	8.8983
M-IBr (perp.)	1.6729	1.0844	1.0766	1.0818	1.4541	3.4138	2.4924	179.2270	101.5630	-108.2740
M-ICl (planar)	1.6693	1.0845	1.0776	1.0810	1.4545	3.2534	2.3390	177.4236	112.6650	3.0835
M-ICl (perp.)	1.6785	1.0839	1.0764	1.0819	1.4548	3.2524	2.3457	179.3120	102.3860	-111.6189

Πίνακας 4.3

Επιλεγμένες δομικές παράμετροι (Å, deg) για σύμπλοκο CT M-X-Y στο επίπεδο θεωρίας B3LYP (μήκη δεσμού ελεύθερων αλογόνων I ₂ = 2.653 Å, Br ₂ = 2.28 Å, Cl ₂ = 1.99 Å, IBr = 2.468 Å, ICl = 2.307 Å) ^[120]										
Species	C-S	C ₁₁ - H ₁₂	C ₁₁ - H ₁₃	C ₁₁ - H ₁₄	N-Me	S-X	X-Y	S-X-Y	C-S-X	S-C-S-X
M	1.6614	1.0990	1.0903	1.0939	1.4556					
M-II (planar)	1.6796	1.0979	1.0909	1.0928	1.4585	3.0162	2.7782	179.0920	106.8720	6.3284
M-II (perp.)	1.6846	1.0964	1.0903	1.0939	1.4589	3.0644	2.7718	175.8990	98.7390	-111.5467
M-BrBr (planar)	1.6798	1.0979	1.0911	1.0927	1.4585	2.8278	2.4308	179.6350	103.8080	4.1881
M-BrBr (perp.)	1.6838	1.0962	1.0902	1.0940	1.4589	2.8868	2.4209	174.3610	98.3120	-112.9994
M-ClCl (planar)	1.6750	1.0981	1.0909	1.0929	1.4579	2.7931	2.0991	178.7586	103.2911	4.0366
M-ClCl (perp.)	1.6763	1.0959	1.0899	1.0939	1.4585	2.8357	2.0944	175.8607	106.7814	-132.8035
M-IBr (planar)	1.6822	1.0978	1.0911	1.0926	1.4589	2.9384	2.6013	179.1481	106.6328	5.1467
M-IBr (perp.)	1.6880	1.0961	1.0903	1.0938	1.4594	2.9944	2.5936	175.6700	98.9190	-111.9395
M-ICl (planar)	1.6828	1.0977	1.0911	1.0925	1.4590	2.9027	2.4358	178.0206	107.3732	4.8283
M-ICl (perp.)	1.6912	1.0959	1.0903	1.0937	1.4596	2.9348	2.4471	175.9470	98.6930	-112.5960

Όπως παρατηρούμε οι ενδιάμεσες συμπεριφορές της γεωμετρίας ανάλογα με ποιο διαλογόνο χρησιμοποιείται είναι ανάλογες και σε αυτές τις μεθόδους, εκτός από τα σύμπλοκα CT με χλώριο όπου ειδικά η B3LYP δίνει άλλη συμπεριφορά της γεωμετρίας, χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το μήκος δεσμού S-X όπου η B3LYP το δείχνει να μειώνεται στο χλώριο (2.7931 Å στο οριζόντιο) σε σχέση με το τι γινόταν με το ιώδιο (3.0162 Å στο οριζόντιο) και το βρώμιο (2.8278 στο οριζόντιο), ενώ στις 2 άλλες μεθόδους είχαμε αύξηση.

Ωστόσο οι μέθοδοι μεταξύ τους παρουσιάζουν ομοιότητες και διαφορές που παρατηρήθηκαν στην αναλυτική παρουσίαση των μορίων. Παρ' όλ' αυτά στις λίγες συγκρίσεις που έχουμε με τη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι σε μήκη δεσμών μπορεί να ανταποκρίνεται καλύτερα η MP2, σε γωνίες η HF και σε διέδρες γωνίες η B3LYP {περίπτωση [(C₄H₇NS₂)IBr](plan) όπου η γωνία S₍₉₎I₍₁₅₎Br₍₁₆₎ με HF είναι 177.3916 και της βιβλιογραφίας^[157] 177.0300, ενώ για το ίδιο μόριο με B3LYP η διέδρη C₍₇₎S₍₉₎I₍₁₅₎Br₍₁₆₎ είναι -163.6692 ενώ της ίδιας βιβλιογραφίας -167.2000}. Η καλή συμπεριφορά ωστόσο της B3LYP οφείλεται στη χρήση του συνόλου βάσης 6-31G* και των ECPs όπου βελτιστοποιούν την απόδοσή της.

Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα λάθη BSSE, οι πρότυπες ενθαλπίες συμπλοκοποίησης και οι σχετικές σταθερότητες (μεταξύ κάθετης και επίπεδης διάταξης) σε kJ/mol (Όπου M το μόριο C₄H₇NS₂).

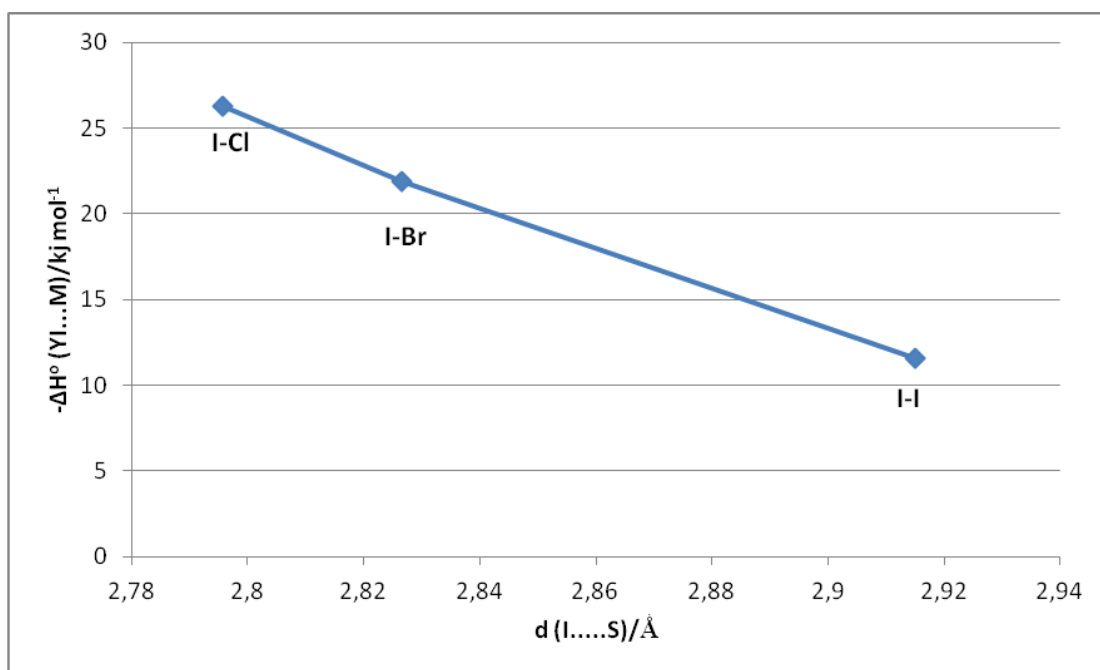
Πίνακας 4.4

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ (kJ mol ⁻¹)						
ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	BSSE	ΔH ⁰ ₂₉₈	ΣΕ ΚΑΘΕΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	BSSE	ΔH ⁰ ₂₉₈	ΔΕ
M-II	2,1	-11,6	M-II	2,1	-11,2	0,4
M-BrBr	3,4	-5,6	M-BrBr	3,4	-5,5	0,1
M-ClCl	4,6	9,6	M-ClCl	4,2	8,6	-1,0
M-IBr	2,5	-21,9	M-IBr	2,5	-20,2	1,7
M-ICl	2,9	-26,3	M-ICl	2,5	-23,6	2,7

Όπου ΔΕ είναι η διαφορά ΔH⁰₂₉₈ μεταξύ κάθετης και οριζόντιας διάταξης.

Στα συγκεκριμένα σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του θείου λειτουργούν ως δότες, ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό σ*(X-Y) ως δέκτης ηλεκτρονίων.^[120] Αυτή η αλληλεπίδραση ανάλογα με την ηλεκτραρνητικότητα του X αλλά και του Y αλογόνου προκαλεί απεντοπισμό των μονήρων ζεύγων του ατόμου του θείου και μείωση στο αρνητικό του φορτίου, αλλά και αλλαγή πόλωσης στο δεσμό X-Y, με άμεσες συνέπειες στην αλλαγή του μήκους των δεσμών S-X και X-Y. Επίσης ενδέχεται να υπάρχει αλληλεπίδραση π-π μεταξύ HOMO και LUMO(+1) μεταξύ της θειοκαρβονυλικής ομάδας και π* μοριακών τροχιακών των διαλογόνων.^[157] Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μαζί με ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου ή δεσμών Van der Waals από άτομα του δακτυλίου με το εσωτερικό αλογόνο, είναι που προκαλούν σταθεροποίηση σε αυτά τα μόρια. Σύμφωνα με τις πειραματικές τιμές των ΔH συμπλοκοποίησης βγαίνουν ποικίλα συμπεράσματα.

Προκύπτει σαφής διαφορά μεταξύ όλων των συμπλόκων όλων των άλλων αλογόνων και αυτών του Cl₂. Τα σύμπλοκα CT με χλώριο είναι ενδεχόμενα προϊόντα ενδόθερμης αντίδρασης και δεν σχηματίζονται αυθόρμητα σε κανονικές συνθήκες, κάτι το οποίο πιθανόν οφείλεται στο ότι η γεωμετρία τους δεν ευνοεί τους δεσμούς Van der Waals με το δακτύλιο σε σχέση με τα υπόλοιπα διαλογόνα και στο γεγονός ότι στο χλώριο είναι λιγότερο διάχυτο το φορτίο (από ότι στο I και Br) και έτσι δέχεται μικρότερες έλξεις λόγω της μειωμένης πολωσιμότητας. Οι πιο σταθερές ενώσεις είναι αυτές με το I-Cl σε επίπεδη διάταξη λόγω της πόλωσης του δεσμού X-Y και του μικρότερου μήκους αλληλεπίδρασης I.....S όπως φαίνεται και στο γράφημα (για τα ετεροατομικά διαλογόνα) που ακολουθεί (ενδεχόμενα και λόγω αλληλεπίδρασης με το δεύτερο άτομο θείου του δακτυλίου) :



Σχήμα 4.1 (επίπεδη διάταξη)

Επιπλέον μεταξύ των συμπλόκων CT με ετεροατομικά αλογόνα πάντα είναι σταθερότερο το μόριο που βρίσκεται σε επίπεδη διάταξη σε σχέση με το κάθετο και μάλιστα η μεγαλύτερη σχετική σταθερότητα ΔΕ είναι για το σύμπλοκο CT με I-Cl. Αυτό αρχικώς εκπλήσσει μιας και οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στην κάθετη διάταξη είναι 3 (2 με το μεθύλιο και 1 με υδρογόνο από άνθρακα του δακτυλίου) και ο δεσμός υδρογόνου είναι ισχυρότερος από ένα δεσμό Van der Waals, ωστόσο οι δεσμοί υδρογόνου της συγκεκριμένης περίπτωσης θεωρούνται εξαιρετικά

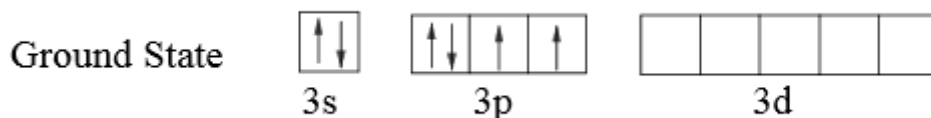
ασθενείς λόγω της μεγάλης απόστασης. Η σχετική σταθερότητα ΔΕ για τις ενώσεις με τα ετεροατομικά διαλογόνα επίσης αυξάνεται με την ηλεκτραρνητικότητα του Y. Τέλος τα σύμπλοκα CT με βρώμιο παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα και παραπλήσια και στις δύο διατάξεις.

Συγκρίνοντας τα γεωμετρικά και ενεργειακά αποτελέσματα με τα αντίστοιχα της μεθιμαζόλης, η οποία έχει ένα άτομο αζώτου στη θέση του ατόμου θείου του δακτυλίου, παρατηρείται μία μικρή αύξηση στο μήκος του δεσμού C₇-S₉. Αρχικά πριν τη συμπλοκοποίηση οι δύο ενώσεις διαφέρουν κατά 0.01 Å στο συγκεκριμένο δεσμό και μετά τη συμπλοκοποίηση αλλάζει η διαφορά σε 0.015 έως και 0.035 Å (μεταβολή 0.005 έως 0.025) καθώς μεταβαίνουμε από το I προς το Cl. Επιπλέον υπάρχει και μία αύξηση από 0.05 έως 0.15 Å στο μήκος δεσμού μεταξύ θείου και αλογόνου, ενώ το μήκος δεσμού X-Y διαφέρει από 0.05 έως 0.40 Å. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στο γεγονός ότι το άζωτο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το θείο του δακτυλίου και έτσι βοηθάει στη πόλωση του δεσμού C₇-S₉, οδηγώντας τη μεθιμαζόλη στη δημιουργία σταθερότερων ενώσεων κατά 35 kJ mol⁻¹.^[120] Στην περίπτωση των συμπλόκων με Br₂ η μεθιμαζόλη όσο και η N-μεθυλ-ιμιδαζολιδιν-2-θειόνη παρουσιάζουν μία επιμήκυνση του δεσμού C₇-S₉ που κυμαίνεται από 0,01 έως 0,025 Å σε σχέση με το αρχικό ετεροκυκλικό στις δύο διατάξεις του κάθε συμπλόκου, ενώ στα σύμπλοκα της συγκεκριμένης μελέτης το ίδιο συμβαίνει κατά 0,015 έως 0,02 Å. Επίσης στα μόρια της βιβλιογραφίας που αναφέρθηκαν με το βρώμιο, ο δεσμός θείου αλογόνου S₉-Br₁₀ κυμαίνεται από 2.63 έως 2.78 Å, ενώ στα σύμπλοκα της μελέτης από 2.78 έως 2.84 Å. Τέλος το μήκος του δεσμού του βρωμίου στη μεθιμαζόλη και στη N-μεθυλ-ιμιδαζολιδιν-2-θειόνη έχει επιμηκυνθεί με τη συμπλοκοποίηση από 0,13 έως 0,14 Å, ενώ στα σύμπλοκα της μελέτης γύρω στο 0.08 Å.^[159] Το γεγονός όμως ότι η χαλκογενόνη 3-μεθυλ-1,3-θειαζολιδιν-2-θειόνη σχηματίζει με το ιώδιο (όπως και με τα υπόλοιπα) λιγότερο σταθερές ενώσεις, δεν αποκλείει καθόλου την πιθανότητα να λειτουργεί πιο αποτελεσματικά στον οργανισμό ή να είναι προτιμότερο φάρμακο για την ιατρική επιστήμη από τη μεθιμαζόλη, είτε έχοντας λιγότερες παρενέργειες, είτε έχοντας καλύτερη βιοδιαθεσιμότητα, είτε επειδή μπορεί να συντίθεται πιο οικονομικά. Άλλωστε τα φαινόμενα φαρμακοκινητικής και φαρμακοδυναμικής είναι πολυπαραμετρικά και δεν εξαρτώνται μόνο από τη ΔΗ του φαρμάκου, ωστόσο το τι ακριβώς συμβαίνει είναι άγνωστο και θα προκύψει μέσω άλλων ερευνών.

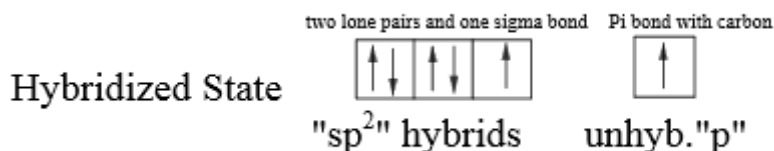
Ενδιαφέρον ακόμη έχει η σύγκριση των γεωμετρικών παραμέτρων με σύμπλοκα CT της θειαζολιδιν-2-θειόνης (tzdtH) με ιώδιο, στην οποία απουσιάζει μόνο το μεθύλιο (σε σχέση με τη χαλκογενόνη της συγκεκριμένης διατριβής) και βλέπουμε ότι στα σύμπλοκα της ο δεσμός S-I είναι κατά 0.3 Å μικρότερος. Σε αυτή τη διαφορά συμβάλλει ο διαφορετικός τρόπος που επιδρούν οι δεσμοί υδρογόνου του N-H και του μεθυλίου, η διαφορετική αλληλεπίδραση στη πολωσιμότητα του C₇-S₉ από το ηλεκτρονιακό νέφος του μεθυλίου και το γεγονός ότι το σύμπλοκο CT της tzdtH ήταν εκτεταμένης μορφής με περισσότερες αλληλεπιδράσεις και από επιπλέον μόρια ιωδίου.^[160]

Τέλος η ιδιάζουσα γεωμετρία αυτών των συμπλόκων μεταφοράς φορτίου, άλλοτε σε T-shaped, άλλοτε spoke (ακτινικά) και άλλοτε σε L-shaped δεν θα μπορούσε παρά να έχει μία λογική εξήγηση.

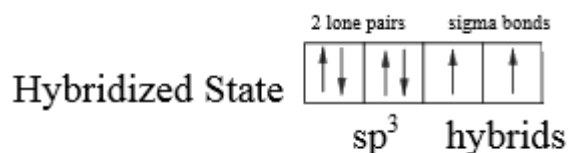
Η επεξήγηση των συγκεκριμένων γεωμετριών αυτής της διατριβής, αλλά και κάθε μορίου μπορεί να αποδοθεί πολύ καλά με τη χρήση της σθενοδεσμικής θεωρίας άπωσης ηλεκτρονιακού ζεύγους (VSEPR). Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία κάθε άτομο μέσα σε ένα μόριο καταλαμβάνει εκείνη τη γεωμετρία που ελαχιστοποιεί την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους του ατόμου. Η ίδια θεωρία επεξηγεί ότι τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο από τα δεσμικά και έχουν ισχυρότερες απώσεις μεταξύ τους, από ότι συμβαίνει μεταξύ δεσμικών-δεσμικών ή δεσμικών-αντιδεσμικών ζευγών. Επίσης τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια έχουν την «ανάγκη» να είναι κοντά μόνο σε έναν πυρήνα, ενώ τα δεσμικά σε δύο. Όλα αυτά τα φαινόμενα στέλνουν πολλές φορές τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων σε ισημερινές θέσεις, ώστε να σχηματίζουν γωνία 90° με τα δεσμικά. Όταν δύο ζεύγη μη δεσμικά του θείου τοποθετηθούν σε ισημερινές θέσεις μιας τριγωνικής διπυραμίδας τότε έχουμε σχηματισμό T-shaped, που δεν μας απασχόλησε στη συγκεκριμένη διατριβή. Η γωνία όμως που παρουσιάστηκε πλησίον των 180° S-X-Y σε όλα τα σύμπλοκα CT αυτής της μελέτης, οφείλεται στην τοποθέτηση τριών ζευγών μη δεσμικών ηλεκτρονίων σε ισημερινές θέσεις.^[161] Σε σχηματισμό πολυατομικών μορίων έχουμε μια μεταβολή του σχήματος των ατόμων, υβριδοποίηση, ώστε να σχηματιστούν όσο το δυνατόν πιο σταθεροί δεσμοί που ικανοποιούν ταυτόχρονα τη VSEPR. Πιο συγκεκριμένα η βασική κατάσταση για το θείο είναι η εξής :



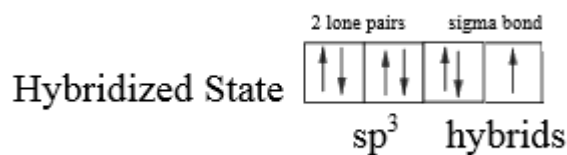
Η οποία στο ετεροκυκλικό έχει μετατραπεί σε :



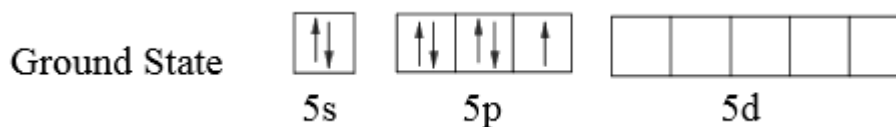
ώστε δύο υβριδοποιημένα τροχιακά να χρησιμοποιούνται για τα μη δεσμικά ζεύγη και ένα για το σ δεσμό με τον άνθρακα, ενώ το μη υβριδοποιημένο p σχηματίζει το διπλό δεσμό π με πλευρική επικάλυψη. Για να δημιουργηθεί όμως το σύμπλοκο CT έχουμε νέο υβριδισμό σε :



και έτσι το άτομο του θείου συμμετέχει σε δύο σ δεσμούς και από τριγωνική επίπεδη διαμόρφωση έχει αλλάξει σε τετραεδρική. Αναλόγως πως οι επιπρόσθετες αλληλεπιδράσεις με δεσμούς υδρογόνου, είτε δεσμούς Van der Waals επηρεάζουν τις απώσεις των ζευγών ηλεκτρονίων των στιβάδων σθένους των ατόμων, το άτομο του θείου μπορεί να χρησιμοποιήσει διαφορετικό υβριδοποιημένο τροχιακό για τα μη δεσμικά του ζεύγη ηλεκτρονίων. Σε αυτήν την περίπτωση ο δεσμός με το αλογόνο θα γίνει σε άλλη θέση και έτσι έχουμε άλλοτε ένωση σε επίπεδη και άλλοτε σε κάθετη διάταξη. Αναφορικά το τερματικό αλογόνο Y της γωνίας S-X-Y έχει και αυτό υβριδοποίηση sp³, της μορφής :

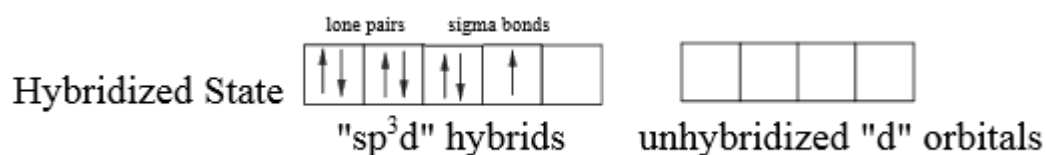


ενώ η βασική κατάσταση για το ιώδιο ήταν για παράδειγμα η :



για το βρώμιο και το χλώριο είναι εντελώς ανάλογες με τη διαφορά ότι έχουμε 4s, 4p και 3s, 3p τροχιακά αντίστοιχα.

Όταν τώρα το αλογόνο είναι στην εσωτερική θέση (X), λαμβάνει διαφορετική υβριδοποίηση (sp^3d) ώστε να εξυπηρετήσει τη VSEPR και μεταπίπτει στην εξής κατάσταση (που οδηγεί και στη γωνία 180 μοιρών S-X-Y όπως προαναφέρθηκε) :



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Halogen>
- [2] Nature's Building Blocks : An A-Z Guide to the Elements, John Emsley, 2011
- [3] Online Etymology Dictionary, halogen
- [4] J. S. C. Schweigger : His Romanticism and His Crystal Electrical Theory of Matter, Snelders H. A. M., *Isis* 62 (3): 328, 1971
- [5] Chemistry of the Elements, Greenwood & Earnshaw, p. 804, 1998
- [6] Assorted reactions of the halogens, Jim Clark, 2011
- [7] The Acidity of the Hydrogen Halides, Jim Clark, 2002
- [8] <http://www.bt.cdc.gov/agent/hydrofluoricacid/basics/facts.asp>
- [9] <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/7647010.html>
- [10] <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/10035106.html>
- [11] <http://www.kumed.com/~media/Imported/kumed/documents/kdhehydrogeniodide.ashx>
- [12] Chemistry of Interhalogen Compounds, P.B Saxena, 2007
- [13] <http://www.scienceinschool.org/print/2537>
- [14] <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group7/halogensasoas.html>
- [15] http://www.resistoflex.com/chlorine_graphs.htm#9Solubility
- [16] http://web.archive.org/web/20071208113138/http://www.bromaid.org/hand_chap1.htm
- [17] MSDS, www.hazard.com, 21-04-1998
- [18] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Info/Constants/definitions.html>, National Institute of Standards and Technology
- [19] Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), M. E. Wieser, T. B. Coplen, 2011
- [20] CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th ed.). Boca Raton, FL : CRC Press, D. R. Lide, 2003
- [21] Atomic Radii in Crystals, J. C. Slater, *The Journal of Chemical Physics* 41 (10) : 3199-3205, 1964
- [22] Predicting the properties of the 113-120 transactinide elements, D. Bonchev, V. Kamenska, *The Journal of Physical Chemistry (ACS Publications)* 85, (9) : 1177-86, 1981

- [23] Medicinal Chemistry an Introduction, G. Thomas, J. & Sons Wiley, West Sussex, UK, 2000
- [24] The Elements, Gray Theodore, 2010
- [25] Fluoride in Drinking-water, Guidelines and standards, World Health Organization, J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara, pp 37-9, 2006
- [26] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Info/Constants/definitions.html>
- [27] <http://en.wikipedia.org/wiki/Interhalogen>
- [28] Supplement to Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Supplement II, Part 1, (F, Cl, Br, I, At), p.742, Sharpe, 1956
- [29] The national standard dispensatory, Lea & Febiger, H. A. Hare, C. Caspari, H. H. Rusby, J. F. Geisler, E. Kremers, D. Base, pp 858-859, 1909
- [30] Toxicological Chemistry and Biochemistry, CRC Press, p.241, S. E. Manahan, 2003
- [31] Handbook of Dangerous Properties of Inorganic And Organic Substances in Industrial Wastes, CRC Press, Grushko, Ya. M, p.54, 1992
- [32] Iodine Monochloride, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, R. G. Brisbois, R. A. Wanke, K. A. Stubbs, R. V. Stick, J. & Sons Wiley, 2004
- [33] The crystal structure of β -iodine monochloride, G. B. Carpenter, S. M. Richards, Acta Crystallographica, 15 (4) p 360-364, 1962
- [34] 5-iodo-anthranilic Acid, V. H. Wallingford, P. A. Kruger, Organic Syntheses, Coll., Vol. 2, p 349, 1943
- [35] 3-phenyl-2h-Azirine-2-carboxaldehyde, A. Padwa, T. Blacklock, A. Tremper. Organic Syntheses, Coll., Vol. 6, p 893, 1977
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_monochloride
- [37] http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_monobromide
- [38] heterocyclic compounds, IUPAC Gold Book
- [39] http://en.wikipedia.org/wiki/Heterocyclic_compounds
- [40] Adrien Albert and the Rationalization of Heterocyclic Chemistry, E. Campaigne, Journal of Chemical Education, Vol. 6, p 860, 1986
- [41] <http://www.ipexl.com/share/f593e64bc3679cb669d02c007efdca17>, Companies with the highest number of patents related to heterocyclic compounds
- [42] <http://en.wikipedia.org/wiki/Thiazolidine>

- [43] Enol and Enethiol Occurrence for Some Ketones and Thioketones. Mass Spectrometry and Theoretical Calculations, P. E. Allegretti, M. Schiavoni, M. S. Cortizo, E. A. Castro. and J. J. P. Furlog, *International Journal of Molecular Science*, 5, 294, 2004
- [44] Triphenyethenethiol. Structure, Equilibria with the Thioketone, Solvation, and Association with DMSO, T. Selzer. and Z. Rappoport, *Journal of Organic Chemistry*, 61, 5462, 1996
- [45] New developments of thiocarbonyl compounds and sulfines in organic synthesis, P. Metzner, *Pure Applied Chemistry*, 68, 863, 1996
- [46] Enolization Enthalpies for Aliphatic Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds, X.-M. Zhang, D. Malick and D. A. Petersson, *Journal of Organic Chemistry*, 63, 5314, 1998
- [47] Equilibria of simple thioenol/thiocarbonyl pairs. Comparison with the oxygen analogs and with the parent selenium and tellurium systems. A theoretical study, *Journal of the Chemical Society*, S. Sklenak, Y. Apeloig. and Z. J. Rappoport, *Perkin Transactions 2*, 2269, 2000
- [48] *An Introduction to Organosulfur Chemistry*, R. J. Cremlyn, J. & Sons Wiley, New York, 1996
- [49] The photophysics, physical photochemistry, and related spectroscopy of thiocarbonyls, A. Maciejewski and R. P. Steer, *Chemical Reviews*, 93, p 67, 1993
- [50] Primary photophysical properties of 4H-1benzopyran-4-thione in cyclodextrin complexes, M. Milewski, M. Sikorski, A. Maciejewski, M. Mir and F. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction.*, 93, 3029, 1997
- [51] *Handbook of Chalcogen Chemistry, New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, editor : Fransesco A Devillanova, RSC Publishing, 2007
- [52] C.T. complexes and related compounds between S and Se containing donors and I₂, Br₂, IBr, ICl, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis. and G. Verani, *Trends in Inorganic Chemistry*, 6, 1–18 (and references therein), 1999
- [53] The reactions of sulfur and selenium donor molecules with dihalogens and interhalogens, P. D. Boyle and S. M. Godfrey, *Coordination Chemistry Reviews*, 223, 265–299 (and references therein), 2001

- [54] Halogen-bond geometry : a crystallographic database investigation of dihalogen complexes, C. Ouvrard, J.-Y. Le Questel, M. Berthelot and C. Laurence, *Acta Crystallographica B*, 59, 512–526 (and references therein), 2003
- [55] Investigations on the Interaction Between sp^2 -Sulfur and Iodine Molecules using the Cambridge Structural Database, C. Nather and M. Bolte, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 453–464 (and references therein), 2003
- [56] (1,3-Diethyl-1,3-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)-diiodotellur(II), N. Khun, T. Kratz and G. Henkel, *Z. B. Naturforsch, Chemical Science*, 51, 295–297, 1996
- [57] 1,2-Bis(3-methyl-imidazolin-2-ylumiodobromoselanide)ethane : oxidative addition of IBr at the Se atom of a $>C=Se$ group, M. C. Aragoni, M. Arca, A. J. Blake, F. A. Devillanova, W.-W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani and C. Wilson, *Angewandte Chemie, International Edition*, 40, 4229–4232, 2001
- [58] Zur oxidation von 2-selenoimidazolinen mit iod, N. Khun, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann and G. Henkel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 112, 225–233, 1996
- [59] Reaction of imidazole-2-selone derivatives with diiodine : synthesis, structural and spectroscopic characterization of the adduct 1,1'-bis(3-methyl-4-imidazolin-2-selone)methane bis(diiodine) and of the first examples of I-Se-I hypervalent selenium compounds : 1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-ylum diiodo selenanide and 1,2-bis(3-methyl-4-imidazolin-2-ylum diiodo selenanide)ethane bis(dichloromethane), F. Bigoli, A. M. Pellinghelli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri and E. F. Trogu, *Gazzeta Chimica Italiana*, 124, 445–454, 1994
- [60] Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of New Dications Bearing the -Se-Se- Bridge, F. Bigoli, F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli and E. F. Trogu, *Inorganic Chemistry*, 35, 3194–3201, 1996
- [61] First example of an infinite polybromide 2D-network, M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, L. Pala, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Chemical Communications*, 2226–2227, 2003
- [62] Conductivity, FT-Raman spectra, and x-ray crystal structures of two novel $[D2I]In$ ($n=3$ and $D = N$ -methylbenzothiazole-2(3H)-selone; $n=7$ and $D = N$ -methylbenzothiazole-2(3H)-thione) iodonium salts. First example of I- $3I_2$ heptaiodide, F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis and G. Verani, *Inorganic Chemistry*, 32, 3694–3699, 1993

- [63] Further structural motifs from the reactions of thioamides with diiodine and the interhalogens iodine monobromide and : an FT-Raman and crystallographic study, P. D. Boyle, J. Christie, T. Dyer, S. M. Godfrey, I. R. Howson, C. McArthur, B. Omar, R. G. Pritchard and G. Rh. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3106–3112, 2000
- [64] Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Novel Diiodine Adducts with the Heterocyclic Thioamides, Thiazolidine-2-thione (tzdtH), Benzothiazole-2-thione (bztzdtH) and Benzimidazole-2-thione (bzimtH), V. Daga, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, J. H. Z. dos Santos, I. S. Butler, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1718-1728, 2002
- [65] The Fate of Neutral Selenium Iodides, W.-W. du Mont, *Main Group Chemistry News*, 2, 18–26, 1994
- [66] Zur Reaktion von Carben-Addukten des Kohlenstoffdisulfids mit Brom und Iod / On the Reaction of Carbene Adducts of Carbon Disulfide with Bromine and Iodine, N. Kuhn, H. Bohnen and G. Henkel, *Z. B. Naturforsch, Chemical Science*, 49, 1473–1480, 1994
- [67] Anti-Thyroid Drug Methimazole : X-ray Characterization of Two Novel Ionic Disulfides Obtained from Its Chemical Oxidation by I₂, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis and G. Verani, *Journal of American Chemical Society*, 124, 4538–4539, 2002
- [68] Reaction of N, N'-dimethylimidazolidine-2-selone (L) with I₂. Crystal structure of the mixed-valence (L-I₂)(L₂) 2+-2I₃- compound, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis and G. Verani, *Inorganica Chimica Acta*, 255, 203–205, 1997
- [69] Three-centre, four-electron bonding and structural characteristics of two-coordinate iodine(I) complexes with halogen and chalcogen ligands, synthesis, spectroscopic characterization and X-Ray structural studies of (triiodo)tris(dimethylamino)phosphaneselenideiodine (I) and bis(triiodo)tri(N-morpholy), M. D. Rudd, S. V. Linderman and S. Husebye, *Acta Chemica Scandinavica*, 51, 689–708, 1997
- [70] Mechanistic Aspects of the Reaction between Br₂ and Chalcogenone Donors (LE; E= S, Se) : Competitive Formation of 10-E-3, T-Shaped 1 : 1 Molecular Adducts, Charge-Transfer Adducts, and [(LE)₂]²⁺ Dications, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis and G. Verani, *Chemistry a European Journal*, 7, 3122–3133, 2001

- [71] DFT calculations, structural and spectroscopic studies on the products formed between IBr and N, N'-dimethylbenzoimidazole-2 (3H)-thione and-2 (3H)-selone, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis and G. Verani, Dalton Transactions, 2252–2258, 2005
- [72] On the use of Raman spectroscopy in the characterization of iodine in charge-transfer complexes, P. Deplano, F. A. Devillanova, J. R. Ferraro, F. Isaia, V. Lippolis and M. L. Mercuri, Applied Spectroscopy, 46, 1625–1629, 1992
- [73] Charge-Transfer Complexes of N-Methylthiazolidine-2 (3H)-selone (1) and N-Methylbenzothiazole-2(3H)-selone (2) with I₂ and IBr : Crystal Structures of 1.cntdot.I₂, 1.cntdot.I1.25Br0.75, 2.cntdot.2I₂ and 2.cntdot.2IBr, F. Cristiani, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis and G. Verani, Inorganic Chemistry, 33, 6315–6324, 1994
- [74] Structural and spectroscopic studies of charge-transfer adducts formed between IBr and thioether crowns, A. J. Blake, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, S. Parsons and M. Schroder, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 525–531, 1999
- [75] Evaluation of thermodynamic parameters for highly correlated chemical systems : a spectrophotometric study of the 1 : 1 and 2 : 1 equilibria between I₂ and 1,1-methylenebis(3-methyl-4-imidazoline-2-thione)(mbit) and 1,1-ethylenebis(3-methyl-4-imidazoline-2-thione)(ebit). Crystal and molecular structures of mbit-2I₂ and ebit-2I₂, F. Bigoli, P. Deplano, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, A. Sabatini, E. F. Trogu and A. Vacca, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 3583–3589, 1996
- [76] Halogen Bonding : A Paradigm in Supramolecular Chemistry, P. Metrangolo, G. Resnati, Chemistry a European Journal 7 (12), 2511-2519, 2001
- [77] Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding : A Molecular Orbital Perspective, L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, ChemistryOpen 2012, 1(2), 96-105, 2012
- [78] An Overview of Halogen Bonding, P. Politzer et al., Journal of Molecular Modeling 13 (2), 305-311, 2007
- [79] Halogen Bonding Based Recognition Processes : A World Parallel to Hydrogen Bonding, P. Metrangolo et al., Accounts of Chemical Research 38 (5), 386-395, 2005
- [80] http://en.wikipedia.org/wiki/Halogen_bond
- [81] Xxviii-On the Iodide of Iodammonium, F. Guthrie, Journal of the Chemical Society 16, 239-244, 1863

- [82] Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents 1, R. S. Mulliken, *Journal of American Chemical Society* 72 (1), 600, 1950
- [83] Molecular Compounds and their Spectra II, R. S. Mulliken, *Journal of American Chemical Society* 74 (3), 811-824, 1952
- [84] Molecular Compounds and their Spectra III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors, R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem. Soc* 56 (7), 801-822, 1952
- [85] The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate, O. Hassel, J. Hvosllef, *Acta Chemica Scandinavica* 8, 873, 1954
- [86] Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding, O. Hassel, *Science* 170 (3957), 497-502, 1970
- [87] Innovation in Crystal Engineering, D. Braga et. Al., R. Desiraju Gautum, S. Miller Joel, A. Orpen Guy, L. Price Sarah (Sally), *Crystal Engineering Communications* 4 (83), 500-509, 2002
- [88] Photodimerization in the solid state, G. M. J. Schmidt, *Pure Applied Chemistry* 27 (4), 647-678, 1971
- [89] Anion coordination and anion-templated assembly under halogen bonding control, P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, *Crystal Engineering Communications* 11 (7), 1187-1196, 2009
- [90] Halogen Bonding : A New Interaction for Liquid Crystal Formation, H. Loc Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *Journal of American Chemical Society* 126 (1), 16-17, 2004
- [91] The Materials Chemistry of Alkoxy stilbazoles and Their Metal Complexes, D. W. Bruce, *Advanced Inorganic Chemistry* 52, 151-204, 2001
- [92] Revealing molecular self-assembly and geometry of non-covalent halogen bonding by solid-state NMR spectroscopy, M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlel, B. Scollhorn, P. Tekley, *Chemical Communications* (45), 5981-5983, 2008
- [93] Preparation of Poly(Diiododiacetylene), an Ordered Conjugated Polymer of Carbon and Iodine, A. Sun, J. W. Lauher, N. S. Goroff, *Science* Vol. 312, No 5776, 1030-1034, 2006
- [94] Hexagonal crystalline inclusion complexes of 4-iodophenoxy trimesoate, F. Pigge, V. Vangala, P. Kapadia, D. Swenson, N. Rath, *Chemical Communications* 38, 4726-4728, 2008

- [95] Halogen Bonds in Biological Molecules, P. Auffinger et al., F. A. Hays, E. Westhof, P. S. Ho, Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A 101 (48), 16789-16794, 2004
- [96] X-ray crystal structure of the Ala-109→Thr variant of human transthyretin which produces euthyroid hyperthyroxinemia, L. K. Steinrauf et al., J. A. Hamilton, B. C. Braden, J. R. Murrell, M. D. Benson, Journal of Biological Chemistry 268 (4), 2425-2430, 1993
- [97] Ultrahigh Resolution Drug Design I : Details of Interactions in Human Aldose Reductase-Inhibitor Complex at 0.66 Å, E. I. Howard et al., Proteins : Structure, Function and Bioinformatics 55 (4), 792-804, 2004
- [98] Aldose reductase in glucose toxicity : a potential target for the prevention of diabetic complications, C. Yabe-nishimura, Pharmacol Review 50 (1) : 21-33, 1998
- [99] Iodine: Deficiency and therapeutic considerations, L. Patrick, Alternative Medicine Review 2008, 13, 116-127
- [100] Endocrine Physiology, In: Textbook of Medical Physiology, G. K. Pal, Ahuja Publishing House, India, 346, 2007
- [101] Endocrinal System, In: Textbook of Medical Physiology, I. Khurana, Reed Elsevier India, 710-715, 2006
- [102] Γενικές Αρχές και Κλινική Πράξη της Ιατρικής Παθολογίας, Nickolas A. Boon, Nicki R. Colledge, Brian R. Walker, Editor : John A. A. Hunter, Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης : Χαράλαμπος Μουτσόπουλος, Εκδόσεις Παρισιάνου, Τρίτη Έκδοση, 2009
- [103] Porterfield SR Thyroid gland, In: Endocrine Physiology 2nd ed, The Mosby physiology monograph series, 2001
- [104] Progress in endocrinology and metabolism, biosynthesis of thyroid hormone: basic and clinical aspects, L. J. DeGroot and H. Niepomnische, Metabolism Clinical and Experimental 26(6), 665-718, 1977
- [105] Endocrine and metabolic disorders, Detels R, Holland WW Mc Ewen HJ, Omenn GS, In: Oxford Textbook of Public Health, 3' ed. Oxford University Press, 1114-1115, 1977
- [106] What's happening to our iodine?, J. T. Dunn, Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism, 8, 3398-3400, 1998
- [107] Is there a role for iodine in breast diseases?, S. Venturi, Breast, 10, 379-382, 2001

- [108] Iodide, antioxidant function and omega-6 and omega-3 fatty acids: a new hypothesis of biochemical cooperation?, M. Cocchi, S. Venturi, *Progress in Nutrition*, 2, 15-19, 2000
- [109] Iodine induced cell damage in mouse hyperplastic thyroid is associated with lipid peroxidation, M. C. Many, C. Papadopolos, I. Martin, *et al.*, In: A. Gordon, J. Gross, G. Hennemann, eds. *Progress in thyroid research*. New York, NY: Routledge, 213-215, 1991
- [110] Role of iodine in antioxidant defense in thyroid and breast disease, P. A. Smyth, *Biofactors*, 19, 121-130, 2003
- [111] Chronic iodine deprivation attenuates stress-induced and diurnal variation in corticosterone secretion in female Wistar rats, L. A. Nolan, R. J. Windle, S. A. Wood, *et al.*, *Journal of Neuroendocrinology*, 12, 1149-1159, 2000
- [112] Differences in the distribution of iodine and iodide in the Sprague-Dawley rat., K. D. Thrall, R. J. Bull, *Fundamental Applied Toxicology*, 15, 75-81, 1990
- [113] Stimulation of iodoproteins and thyroxine formation in human leucocytes by phagocytosis, V. Stolc, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 45, 159-166, 1971
- [114] ΒΑΣΙΚΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΟΛΟΓΙΑ, Charles G. D. Brook, Nickolas J. Marshall, Μετάφραση-Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης : Μαρία Αλεβιζάκη-Χαρχαλάκη, Εκδόσεις Παρισιάνου, Τέταρτη Έκδοση, 2004
- [115] Thyroid peroxidase-catalyzed iodination of thyroglobulin; inhibition by excess iodide, A. Taurog, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 139, 212-220, 1970
- [116] ΣΥΓΧΡΟΝΗ Διαγνωστική και Θεραπευτική, Stephen J. McPhee, Maxine A. Papadakis, Senior Editor : Lawrence M. Tierney Jr., Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης : Τσιάνος Ε., Ηλονίδης Γ., Καλφάκης Ν., Μαλτέζος Ε., Μπούμπας Δ., Μπούρος Δ., Σπηλιοπούλου Χ., Εκδόσεις Παρισιάνου, Τέταρτη Έκδοση, 2007
- [117] <http://rhodosgeneralsurgery.blogspot.gr/2011/11/b-c-d-1.html>
- [118] <http://livinafrica.wordpress.com/page/3/>
- [119] <http://www.opthalmol.com/print.php?article=thyroid&title=Thyroid+Eye+Disease>
- [120] Quantum mechanical investigation of the charge transfer molecular complexes of methimazole with I₂, IBr and ICl, D. K. Papayannis, A. M. Kosmas, *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 851, 175-182, 2008

- [121] Thyroidal iodide transport. VII. Acute stimulation of thyroidal iodide concentrating ability by cystamine and cysteamine, J. Wolff and J. E. Rall, *Endocrinology*, 76, 949-957, 1965
- [122] The mechanism of action of the thiocarbamide-type antithyroid drugs in inhibiting iodination in thyroid tissue, F. Maloof, S. Smith and M. Soodak, *Mechanism of Reaction of Sulfide Compounds*, 4, 61-68, 1969
- [123] The liver microsomal FAD-containing monooxygenase, L. L. Poulsen and D. M. Ziegler, *Journal of Biological Chemistry* 254 (14), 6449-6455, 1979
- [124] in *The Chemistry of the Sulfenic Acids*, Kuhle E., Georg Thieme Publishers, Stuttgart, p. 34,83,85-87,127,128, 1973
- [125] Reactions of purified hog thyroid peroxidase with H₂O₂, tyrosine, and methylmercaptoimidazole (goitrogen) in comparison with bovine lactoperoxidase, S. Ohtaki, H. Nakagawa, M. Nakamura and I. Yamazaki, *Journal of Biological Chemistry* 257(2), 761-766, 1982
- [126] Stimulation of thiouracil binding and the iodination in beef thyroid microsomes, L. Jirousek and L. W. Cunningham, *Biochimica et Biophysica Acta* 170, 160-171, 1968
- [127] <http://www.vetnext.com/search.php?s=aandoening&id=73059460610%20431>
- [128] Bromine and selenium in human aorta, J. D. Cross, R. M. Raie, H. Smith, *Journal of Clinical Pathology* 34 (4), 393-5, 1981
- [129] <http://en.wikipedia.org/wiki/Bromism>
- [130] <http://www.arabtimesonline.com/NewsDetails/tabid/96/smld/414/ArticleID/187643/reftab/67/t/Kuwait-GCC-waters-polluted-by-bromine/Default.aspx>
- [131] *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, James B. Foresman, Eileen Frisch
- [132] *Quantum Chemistry*, Fifth Edition, Ira N. Levine, Chemistry Department Brooklyn College City University of New York, 1999
- [133] *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Warren J. Hehre, Leo Radom, Paul v.R. Schleyer, John A. Pople, 1986
- [134] *Quantum Chemistry*, Seventh Edition, IRA N Levine, Chemistry Department Brooklyn College City University of New York, 2013
- [135] *Εισαγωγή στη κβαντική χημεία*, Κ. Α. Τσίπης, Θεσσαλονίκη, 1993

- [136] Enthalpy difference between conformations of normal alkanes : Intramolecular basis set superposition error (BSSE) in the case of n-butane and n-hexane, R. M. Balabin, Journal of Chemical Physics 129 (16), 164101, 2008
- [137] Non-covalent Interactions : Theory and Experiment, P. Hobza, K. Muller-Dethlefs, Cambridge, England : Royal Society of Chemistry, p. 13, 2010
- [138] Second order Moller-Plesset perturbation theory without basis set superposition error, I. Mayer, P. Valiron, Journal of Chemical Physics 109 (9), 3360,3373, 1998
- [139] The Chemical Hamiltonian Approach, Bende Attila, 2010
- [140] State of the art in counterpoise theory, Van Duijneveldt, F. B. Van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M. Van Lenthe, J. H. Chemical Reviews 94 (7), 1873-1885, 1994
- [141] Counterpoise Correction, N. Rosch, Technical University of Munich, Quantum Chemistry Laboratory, 2003
- [142] Counterpoise Corrected Potential Energy Surfaces, Sedano Pedro Salvador, University of Girona, 2000
- [143] Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory, B. Paizs, S. Suhai, Journal of Computational Chemistry 19 (6), 575-584, 1998
- [144] http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_functional
- [145] Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, A. D. Becke, Physical Review A 38 (6), 1988
- [146] Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Physical Review B 37 (2), 785-789, 1988
- [147] Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis, S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Canadian Journal of Physics 58 (8), 1200-1211, 1980
- [148] Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics 98 (7), 5648-5652, 1993
- [149] Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, J. B. Foresman, Æ Frisch, Second Edition, e-book, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1996
- [150] Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy, R. Krishnan, J. A. Pople, International Journal of Quantum Chemistry 91, 14, 1978
- [151] Εισαγωγή στην κβαντική Χημεία, Μοριακή Δομή, Κ. Α. Τσίπης, Τόμος II, εκδ. Γ., Δεδούση, Θεσσαλονίκη, 1996

- [152] Ab initio Molecular Orbital Theory, W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, John Wiley & Sons, Inc., 1986
- [153] <http://joaquinbarroso.com/2011/11/02/gen-keyword-gaussian/>
- [154] <http://www.gaussian.com>
- [155] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_gen.htm
- [156] <http://nqcc.wcbailey.net/IBr.html>
- [157] Charge-Transfer Adducts of N-Methylthiazolidine-2-thione with IBr and I₂: An Example of Polymorphism Featuring Interpenetrating Three-Dimensional Subcomponent Assemblies and Halogen...π...Halogen Weak Interactions, M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, T. Gelbrich, A. Garau, M. B. Hursthouse, F. Isaia, V. Lippolis, *Crystal Growth & Design*, 7 (7), pp 1284-1290, 2007
- [158] Φυσικοχημεία Ι, Τόμος Ι, P. W. Atkins, Ελληνική Μετάφραση : Αναστασιάδης, Παπαθεοδώρου, Φαράντος, Φυτάς, 3^η έκδοση, 2002
- [159] Computational characterization of the charge-transfer and T-shaped molecular complexes of N-methyl imidazoline-2-thione and N-methyl imidazolidine-2-thione with the dihalogens Br₂ and I₂, A. M. Kosmas, D. K. Papayannis, *Molecular Simulation*, Vol. 36 (3), 212-220, 2010
- [160] Structural motifs of diiodine complexes with amides and thioamides, I. E. Parigoridi, G. J. Corban, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, G. Kostakis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou and M. Kubicki, *Dalton Transactions*, 5159-5165, 2008
- [161] <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch8/vsepr.php>

