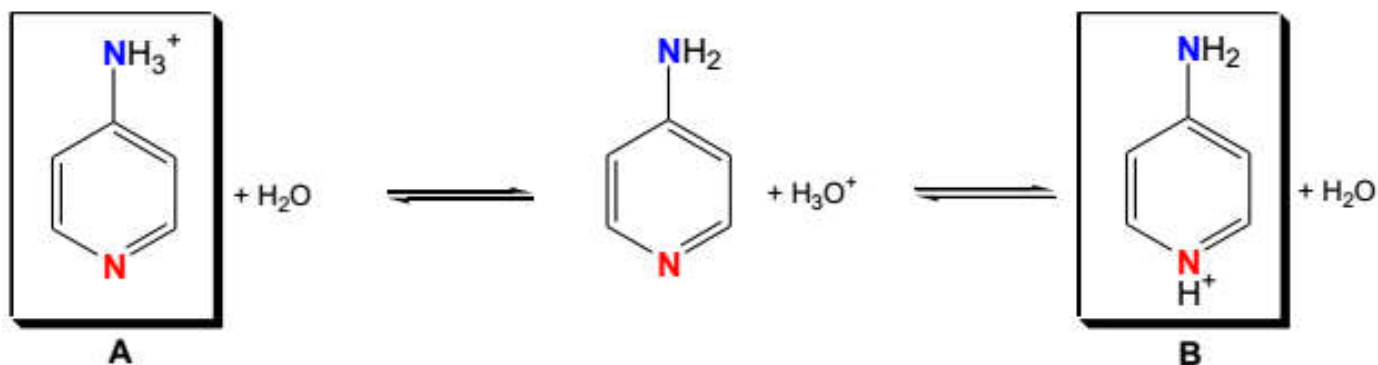
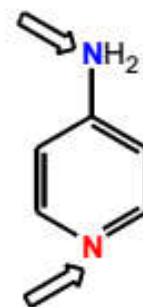


Range of Molecular Mechanics and Quantum Methods:

| Method | Range (heavy atoms) |
|-----------------------------------|---------------------|
| Molecular Mechanics | > 1000 |
| Semi-Empirical | < 200 |
| <i>Ab initio</i> Hartree-Fock(HF) | < 50 |
| <i>Ab initio</i> Correlated | < 20 |
| Density Functional (DFT) | < 100 |

4-Aminopyridine: Where is the Basic Site ?

- Quantitative Investigation



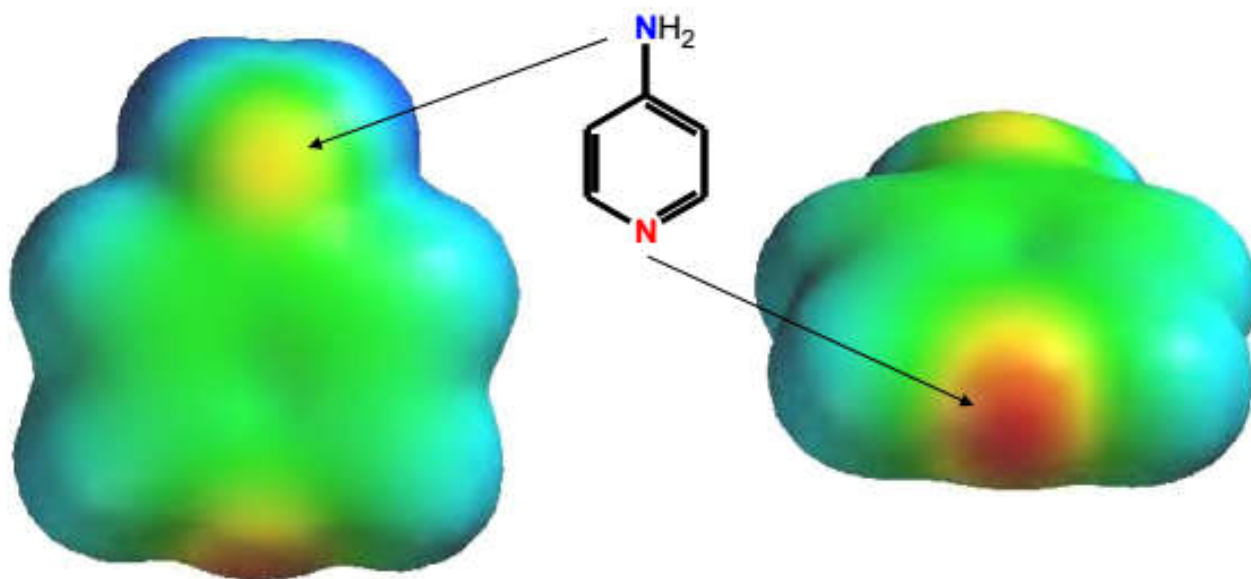
$$\Delta H(\text{A}) = 193.6, \Delta H(\text{B}) = 169.1 \text{ kcal/mol}$$



B is more stable than A, and thus the ring N is more basic.

Qualitative Investigation (Electrostatic Potential Map)

Colors near red represent more negative charge, while colors near blue represent more positive charge.



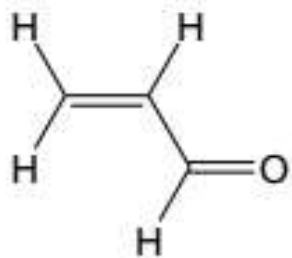
The ring **N** is more negatively charged, and thus is likely to be more basic.

Investigation of Chemical Reactivity:

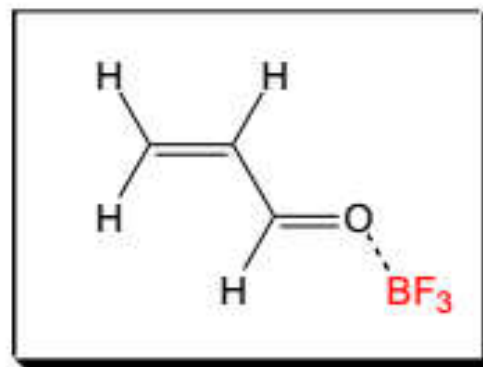
A reagent with the highest HOMO energy will give its electrons most easily and thus be the most reactive donor.

A reagent with the lowest LUMO energy should be able to accept electrons most easily and thus be the most reactive acceptor.

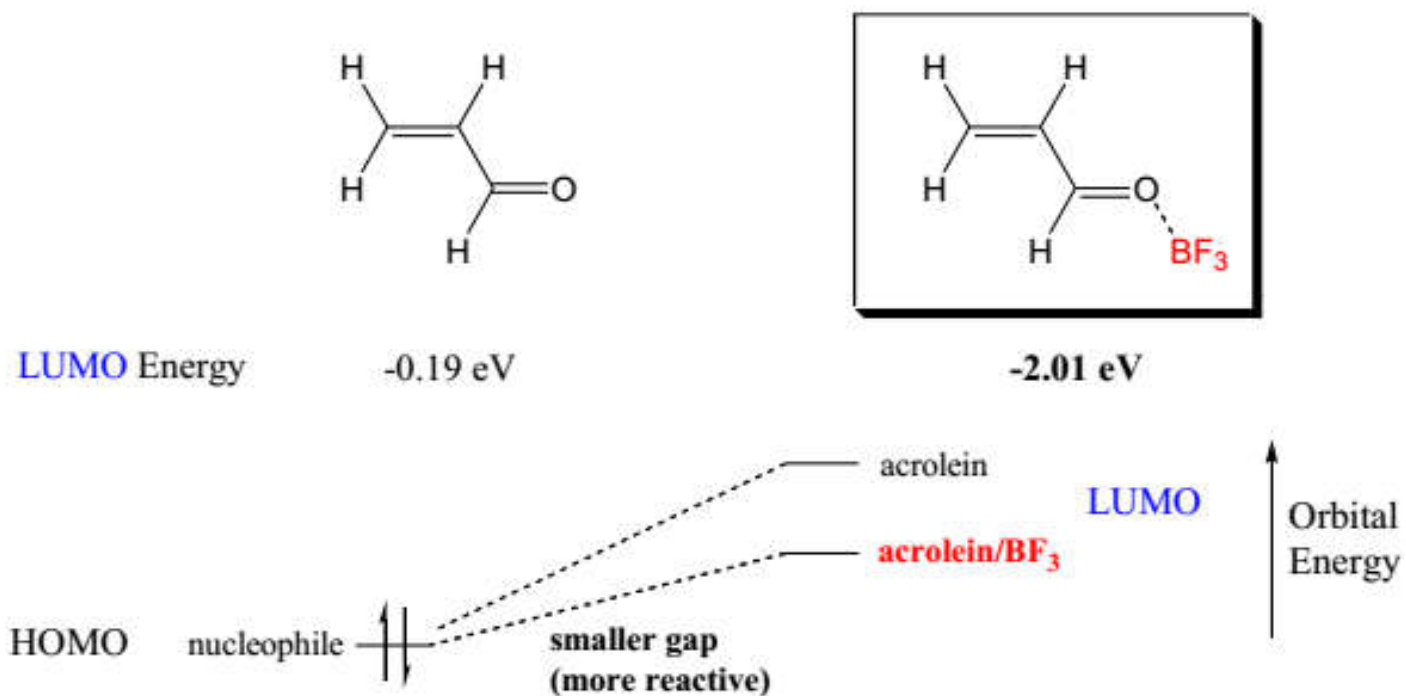
Acrolein/BF₃: What is the role of Lewis Acids?



Acrolein

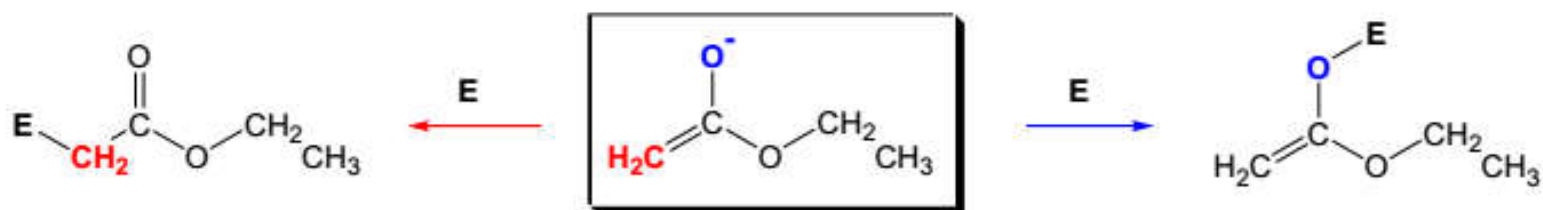


Acrolein/BF₃

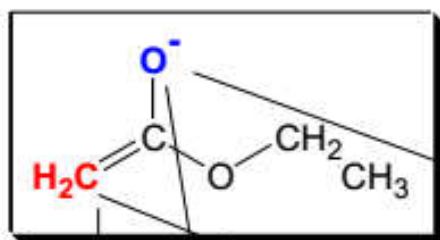


- Lewis acid complexation **reduces the energy of LUMO** on acrolein, making it more accessible to the HOMO on nucleophile.

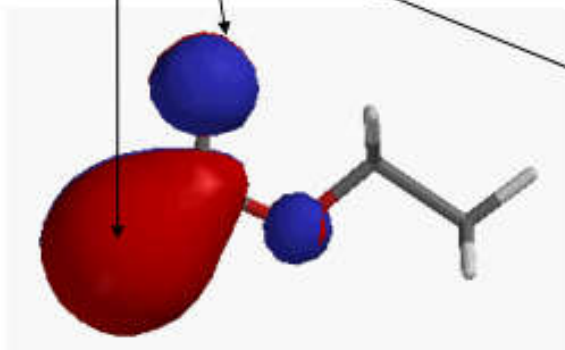
Ester Enolate: Where is the reactive site ?



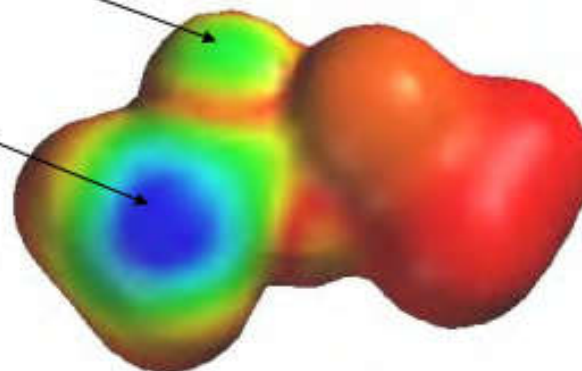
- The site where **HOMO shape (value) is larger** will be more reactive toward attack by an electrophile.



The color near red indicates minimum value, and the color near blue indicates maximum value of HOMO.



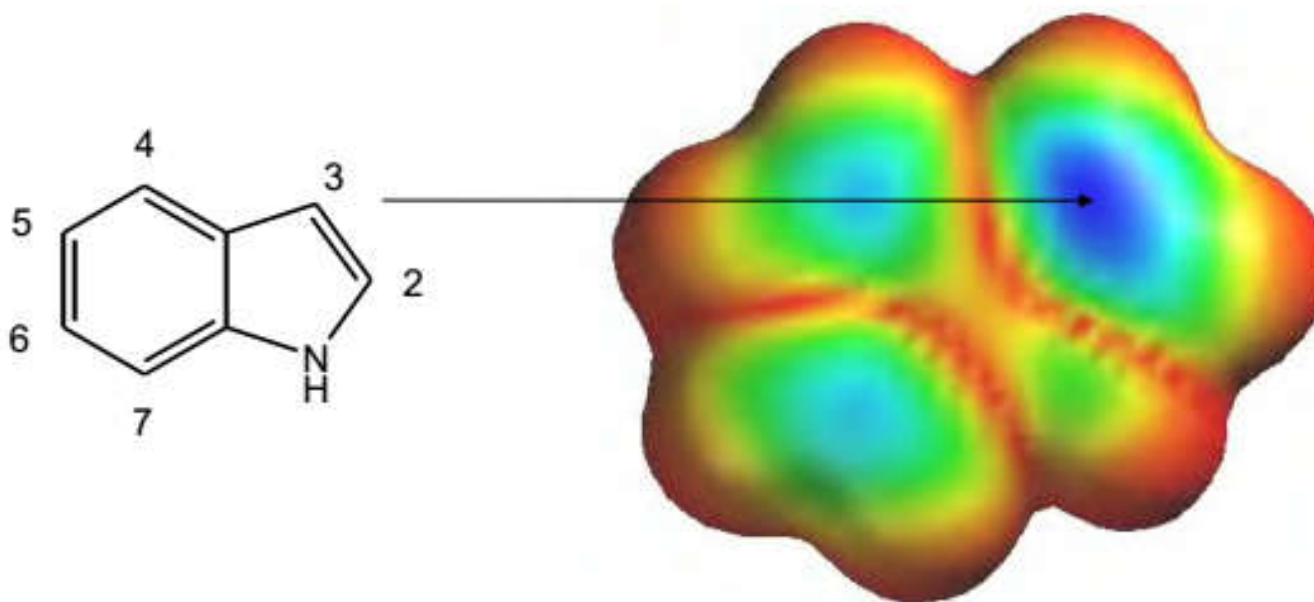
HOMO of the Enolate



HOMO Map of the Enolate

The terminal carbon, where **HOMO shape (value) is larger**, generally reacts with electrophile.

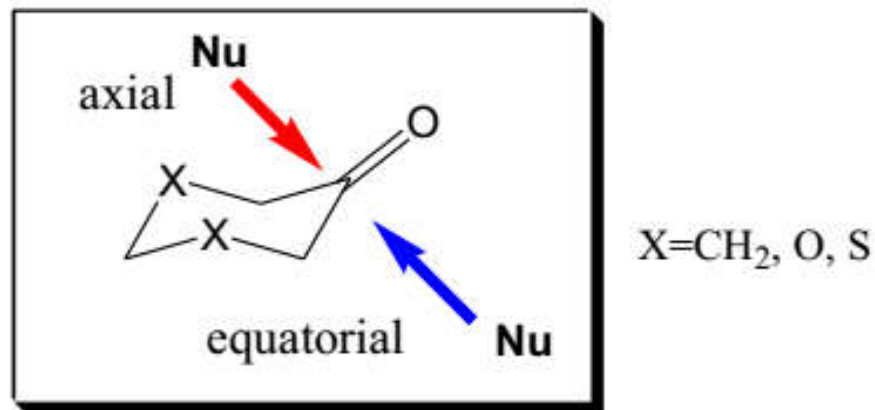
Electrophilic Substitution of Indole; What should be favorite position for electrophilic attack ?



- HOMO map reveals that 3-position is the most likely site of electrophilic attack.

Stereochemistry of Nucleophilic Additions to Carbonyl Compounds:

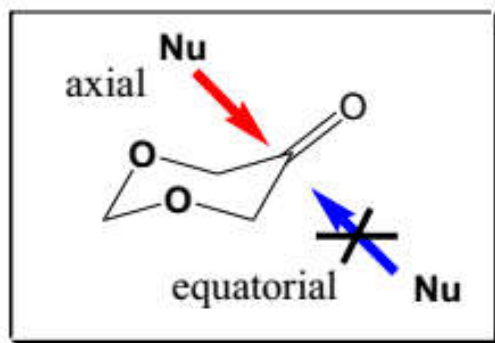
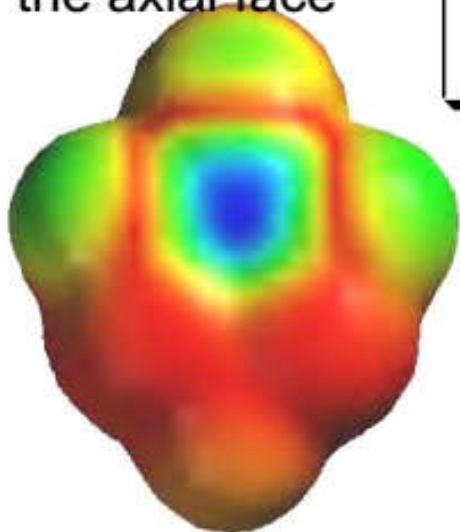
Cyclohexanones has two possible faces, which may undergo nucleophilic attack; **the axial** and **the equatorial** face.



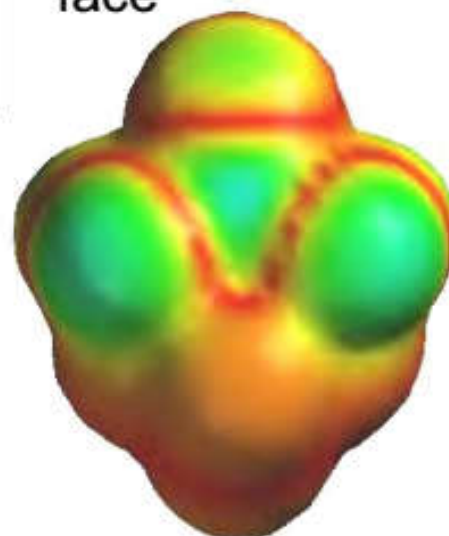
● The face where **LUMO shape (value) is larger** will be more reactive toward attack by a nucleophile.

Nucleophilic Additions to Dioxanone Ring:

LUMO map
for
the axial face



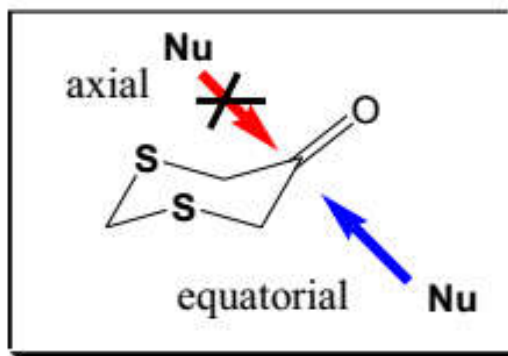
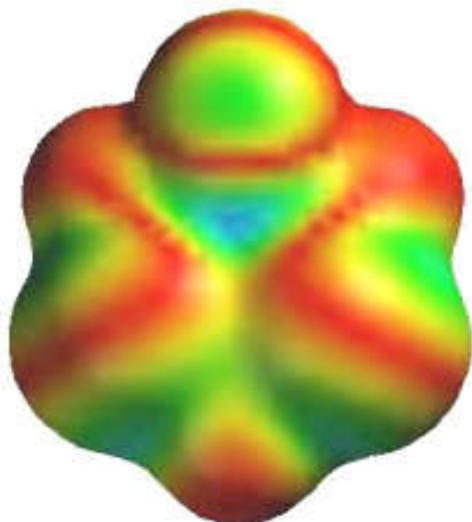
LUMO map for
the equatorial
face



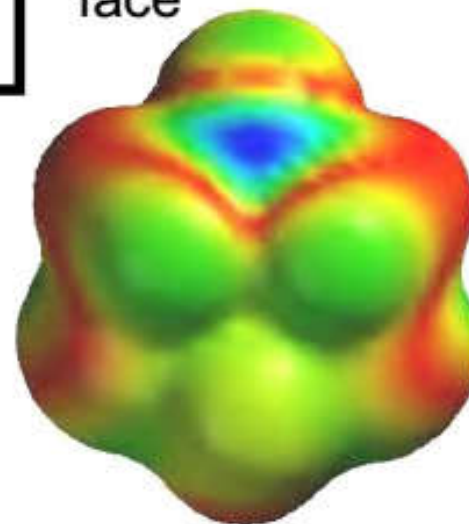
Nucleophililes preferentially attack from the axial face.

Nucleophilic Additions to Dithianone Ring:

LUMO map for
the axial face



LUMO map for
the equatorial face

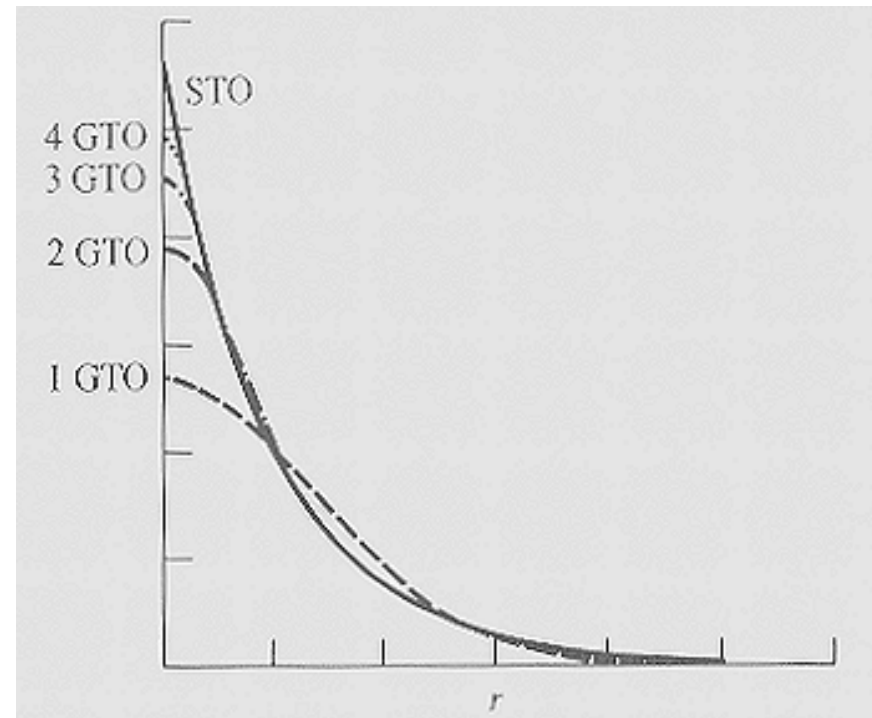


Nucleophililes preferentially attack from the equatorial face.

Basis sets

- A basis set is a set of mathematical equations used to represent the shapes of spaces (orbitals) occupied by the electrons and their energies.
- Basis sets in common use have a simple mathematical form for representing the radial distribution of electron density.
- Most commonly used are Gaussian basis sets, which approximate the better, but more complicated Slater-Type orbitals (STO).

Slater-type orbitals (STO)



BASIS-SETS

- Slaters (STO)

- Angular part * $\exp(-\alpha r)$
- Better basis than Gaussians
- 2-el integrals hard

- Gaussians (GTO)

- $x^l y^m z^n * \exp(-\alpha r^2)$
- 2-el integrals simple
- Wrong behaviour at nucleus
- Decrease to fast with r

- **STOnG**
 - Each atom optimized STO is fit with **n** GTO's
 - Minimum number of AO's needed
- **Split Valence:**
3-21G, 4-31G,
6-31G
 - Contracted GTO's optimized per atom
 - Doubling of the number of valence AO's

The number of gaussian functions summed to describe the inner shell orbital

3-21G

6 - 31 G

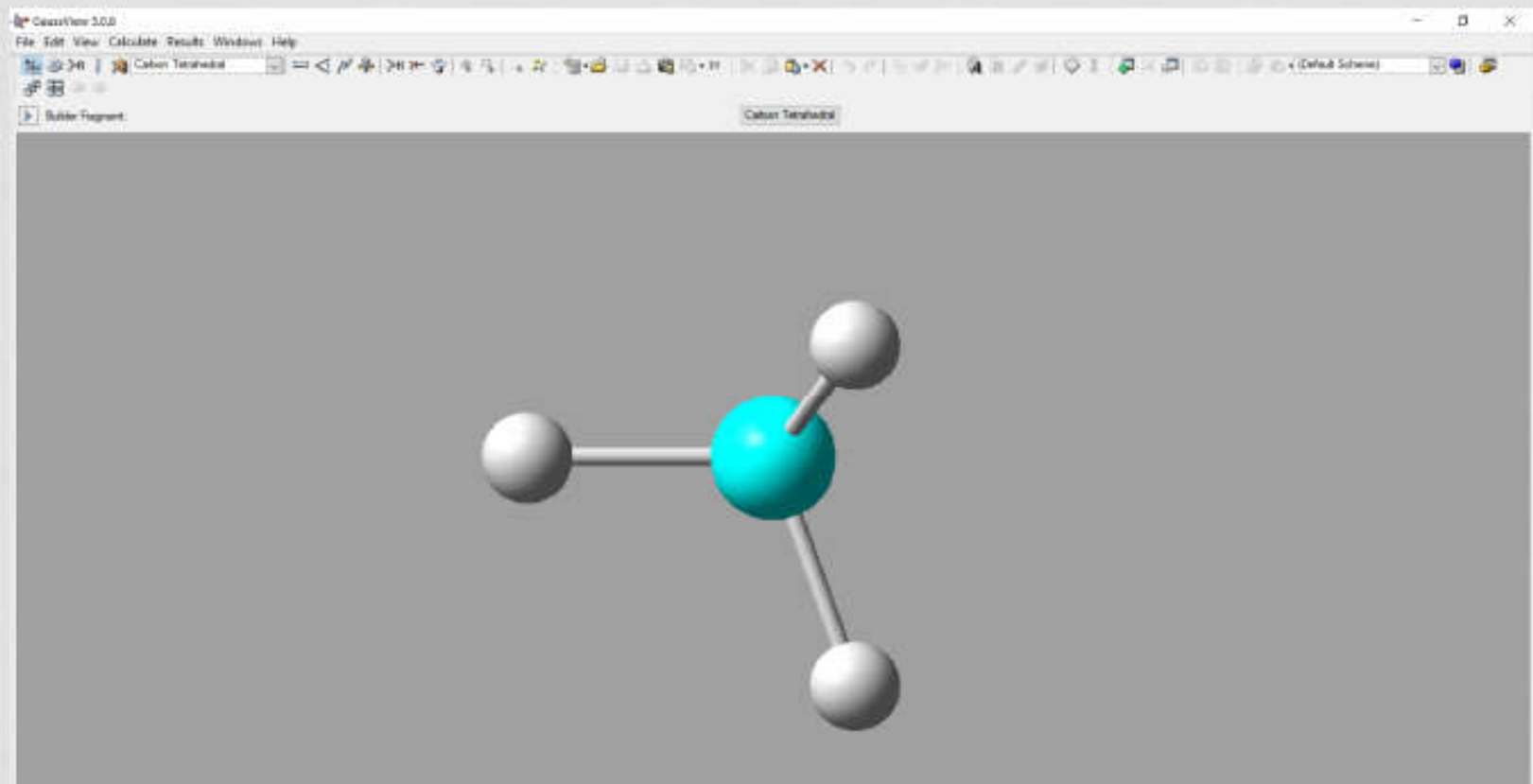
6 - 311 G (d, p) or 6 - 311 G**

6 - 311 + G (d, p)

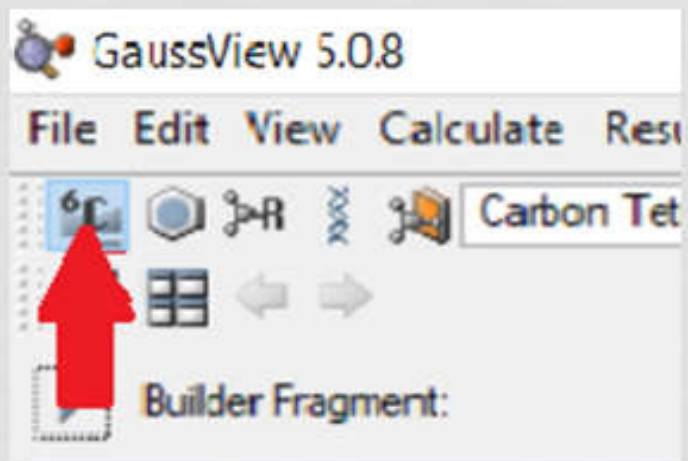
6 - 311 ++ G (d, p)

Gauss View and Gaussian

فضای کلی نرم افزار



معرفی نوار های بالا



- با کلیک بر روی این گزینه عناصر جدول تناوبی به نمایش گذاشته میشود.

Element Fragments

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | X | Bq | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Rhenium | Mt | | | | | | | | | | |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

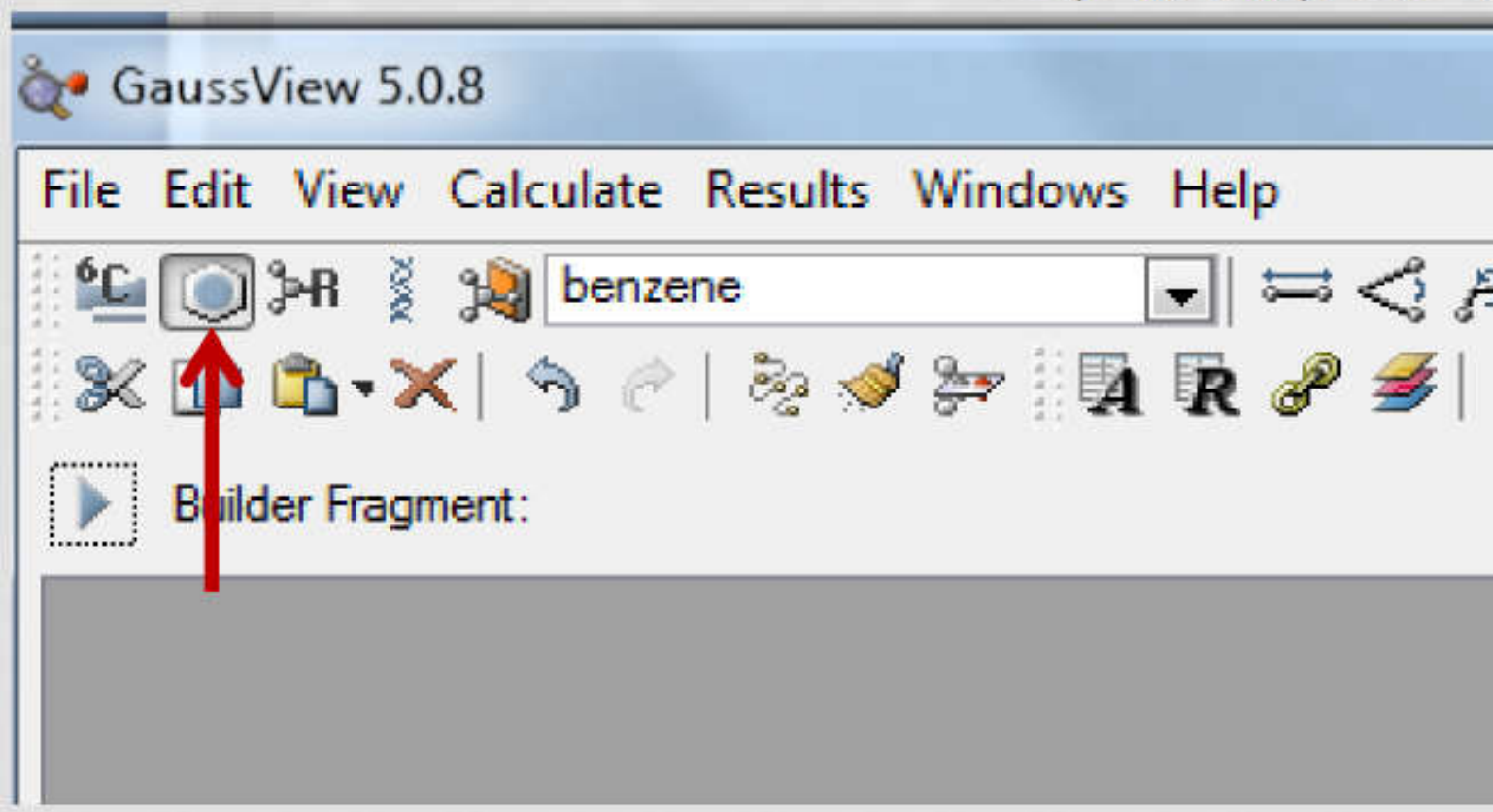
Select Carbon Fragment:

| | | | | | |
|------|--|--|--|--|--|
| | | | | | |
| Atom | | | | | |

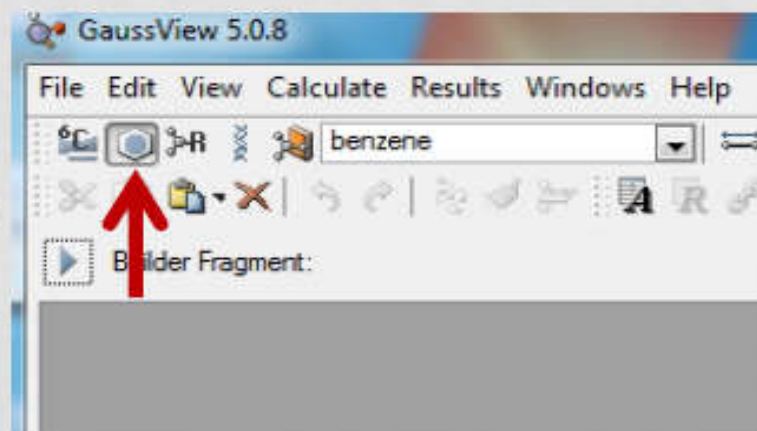
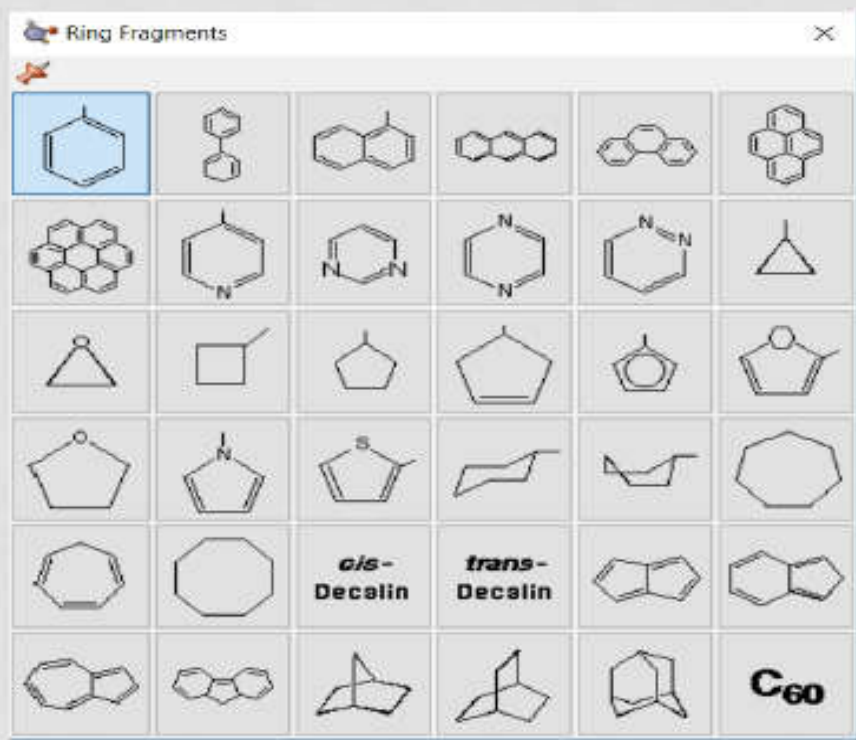
- عناصر جدول تناوبی و همچنین معین کردن نوع پیوند

ساختارهای پیش فرض موجود در نرم افزار

با کلیک بر روی این گزینه :



ساختارهای پیش فرض موجود در نرم افزار

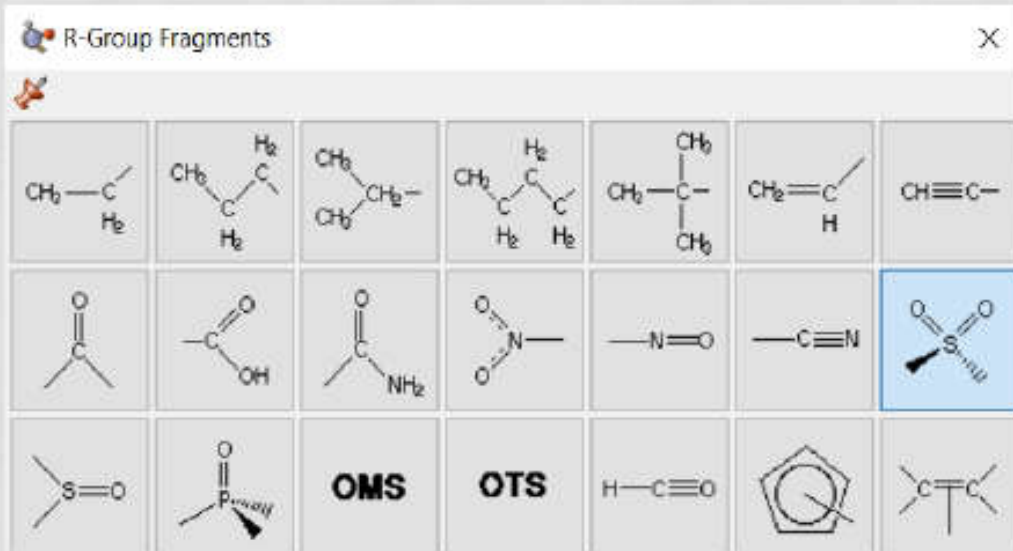
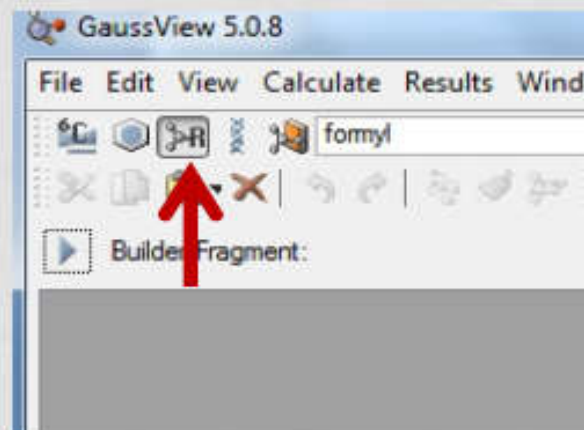


ساختارهای روبه رو

مشخص می شوند:

گروه های پیش فرض در نرم افزار

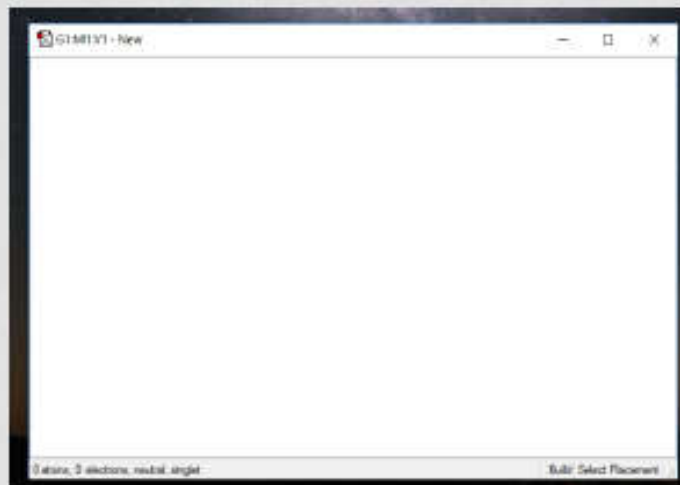
با کلیک بر روی این گزینه:



گروه های زیر
مشخص می شود:

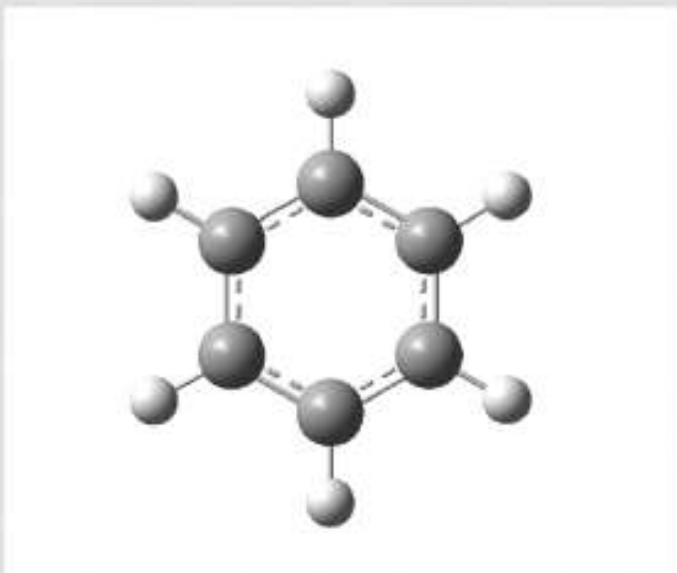
نحوه ساخت مولکول

- مسیر زیر را برای باز کردن صفحه دنبال میکنیم:
- File → new → create moleculegroup
 - یا میانبر زیر را استفاده میکنیم:
- Ctrl + N
- یک صفحه باز میشود :



• با کلیک راست کردن و انتخاب گزینه Builder داریم :

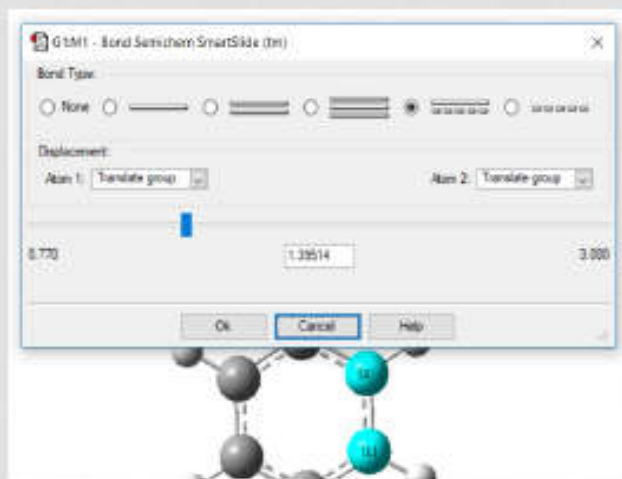
با انتخاب فرضا بنزن و کلیک روی صفحه سفید بنزن رسم میشود.



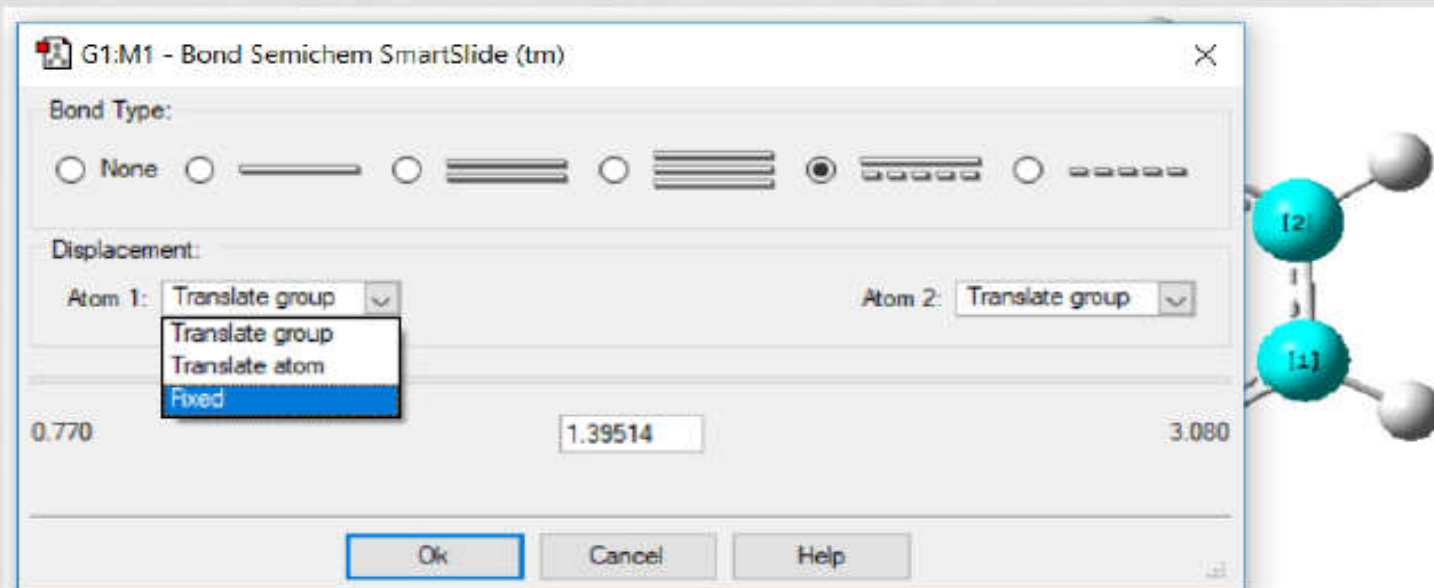
با نگهداشتن کلیک و چرخاندن ماوس مولکول را میتوان از زوایای مختلف دید.

تغییر در پیوند ها

- با کلیک راست و انتخاب گزینه Modify bond را میزنیم
- سپس با انتخاب اتم های پیوند مورد نظر داریم :

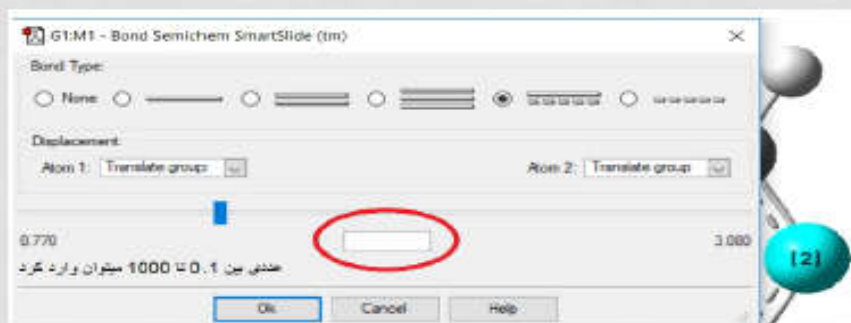


که میتوانیم نوع پیوند و فاصله پیوند
را تغییر دهیم (حتی با ثابت نگه داشتن
یک اتم)

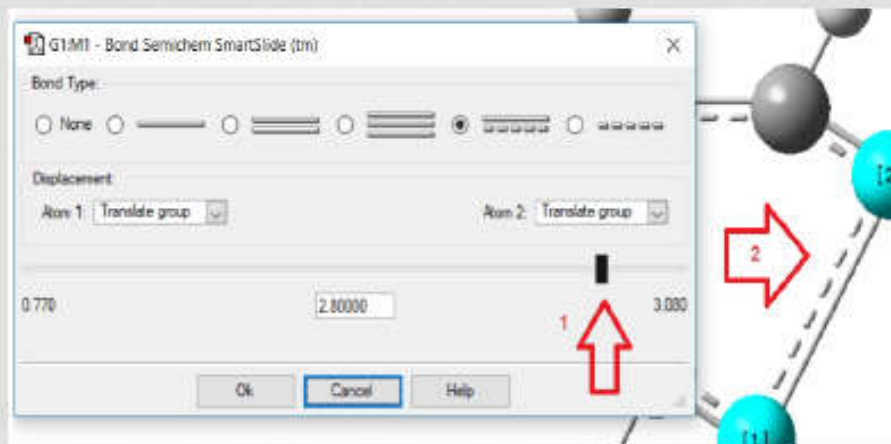


- با انتخاب گزینه Fixed ، اتم یک ثابت می ماند و اتم دو دورتر یا نزدیکتر میشود

- برای تغییر فاصله پیوند هم میتوان به صورت دستی فاصله را وارد کرد و هم میتوان توسط نوار لغزنده که تعبیه شده ، فاصله کم و زیاد کرد.

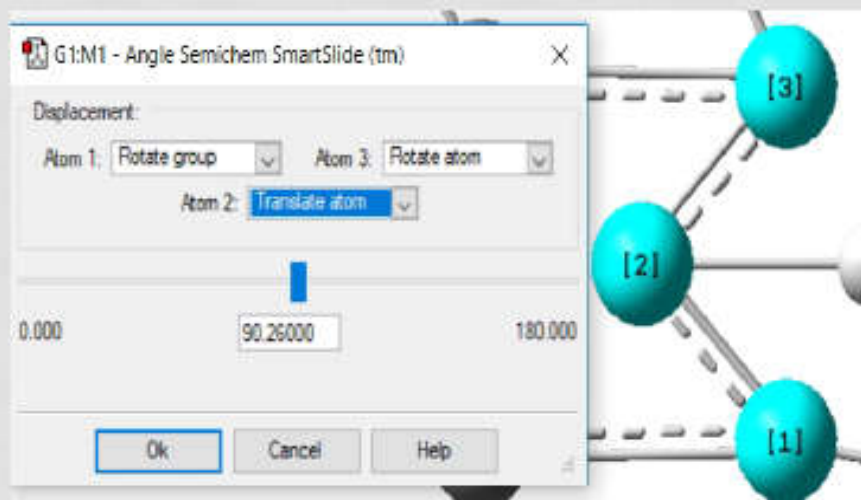


- وارد کردن دستی عدد



- تغییر توسط نوار

تغییر زاویه بین اتم ها



- انتخاب گزینه Modify angle
 - انتخاب ۳ اتم
 - باز شدن پنجره روبرو

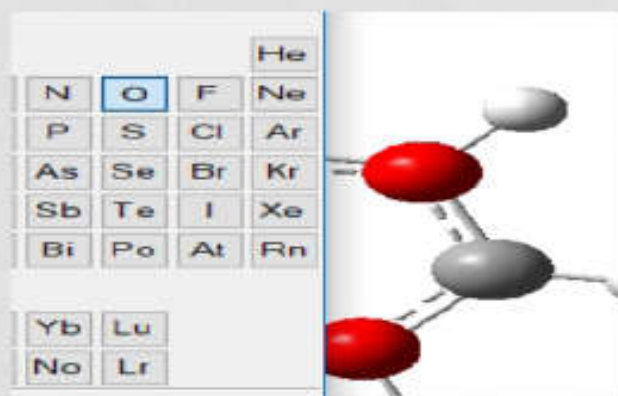
- تغییر زاویه با ثابت نگهداشتن یک اتم،
 - یک گروه و ...

اضافه کردن والانس

گزینه Add valence

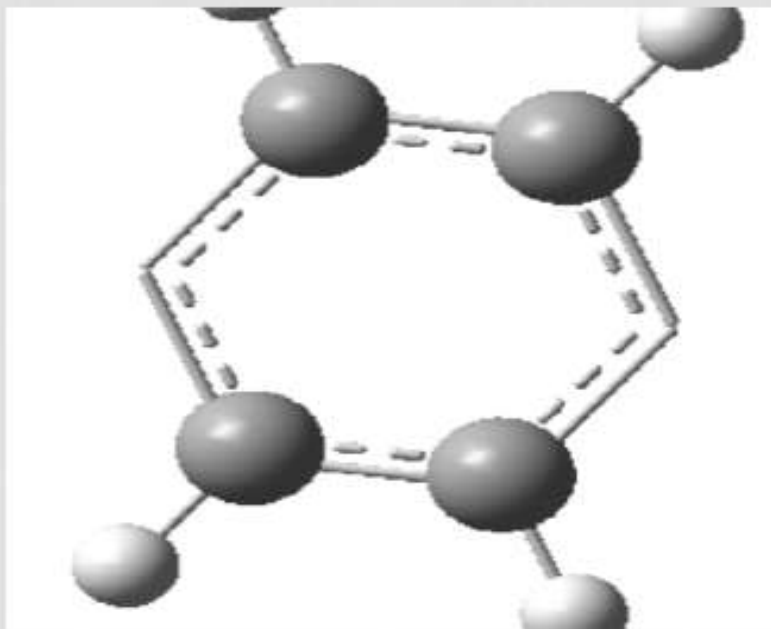
- به طور پیش فرض هیدروژن اضافه میکند
 - فقط کافیست روی هر اتمی که مد نظر است کلیک کنیم
- با انجام روند زیر و انتخاب اتم مثلا اکسیژن ، با کلیک روی اتم های مولکول موردنظر ، اتم اکسیژن جایگزین میشود

Right click → Builder → Element Fragment



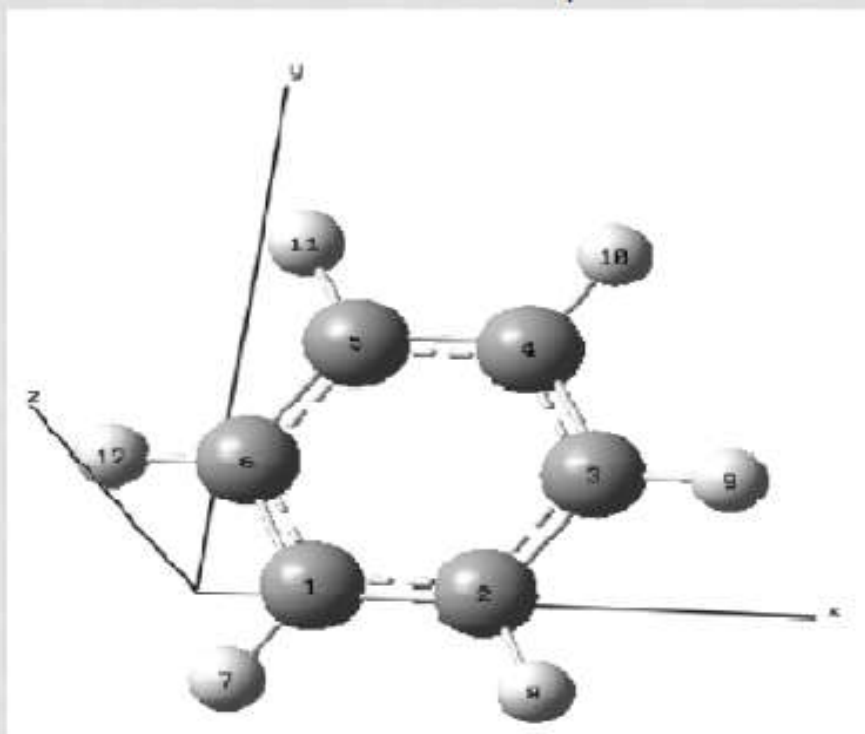
Delete Atom

- با انتخاب این گزینه و کلیک روی هر اتم ، اتم موردنظر حذف میشود.



گزینه های موجود در View

- label که شماره گذاری میکند.
- Cartesian Axes که محور های مختصات را رسم میکند.
- و یکسری امکانات دیگر...



ذخیره کردن فایل و انجام مقدمات محاسبات

- با انجام روند زیر فایل را ذخیره میکنیم.
- Right click → File → save

```

12 - Notepad
File Edit Format View Help
%chk=C:\Users\Asus\Desktop\12.chk
# hf/3-21g.geom=connectivity

Title Card Required

O 1
C          -0.02557545   -1.06138106   0.00000000
C          1.36958455   -1.06138106   0.00000000
C          2.06712255    0.14636094   0.00000000
C          1.36946855    1.35487894   -0.00110900
C          -0.02535645    1.35480094   -0.00167800
C          -0.72295745    0.14659494   -0.00068200
H          -0.57533445   -2.01369806   0.00045000
H          1.91909255   -2.01309406   0.00131500
H          3.16680255    0.14644994   0.00063400
H          1.91966855    2.30702194   -0.00125800
H          -0.57547845    2.30708194   -0.00263100
H          -1.82256145    0.14677794   -0.00086200

1 2 1.5 6 1.5 7 1.0
2 3 1.5 8 1.0
3 4 1.5 9 1.0
4 5 1.5 10 1.0
5 6 1.5 11 1.0
6 12 1.0
7
8
9
10
11
12

```

- فایل با فرمت Gjf ذخیره میشود.
- فایل را با برنامه Notepad باز میکنیم.
- تصویر روبرو نمایش مولکول مورد نظر است.

دو راه برای انجام محاسبات در گوسین وجود دارد:

- ۱- باز کردن فایل ذخیره شده با نوت پد و اعمال دستورات بصورت دستی در آن.
- اگر دقیقاً می دانیم که از گوسین چه می خواهیم و شیوه دستور نویسی آشنایی داریم دیگر نیازی به استفاده از روش گرافیکی نیست و تنها در یک خط، همه آن چیزی که در بخش دستورات گرافیکی گفته شده را می توان خلاصه کرد.
- ۲- باز کردن فایل ذخیره شده با **GuassView** و اعمال دستورات بصورت گرافیکی

- ۱- اعمال دستورات بصورت دستی
- خط اول آدرس
- `%chk=adress\molecule name.chk`
- خط دوم دستورات
- روش کار `(space)` دستورات `(space)`
- بعد روش کار همه چیز را در آن خط پاک میکنیم.
 - خط سوم فاصله `(Enter)`
 - خط چهارم عنوان `Title Card Required`
 - خط پنجم فاصله `(Enter)`
 - خط ششم بار و چندگانگی مولکول
 - خط هفتم مختصات مولکول
 - بعد مختصات هر چیزی که هست را پاک میکنیم.

```

12 - Notepad
File Edit Format View Help
%chk=C:\Users\Asus\Desktop\12.chk
# opt freq b3lyp/6-311+g(d) ← خط دستورات

Title Card Required

0 1
C          -0.02557545   -1.06138106   0.00000000
C          1.36958455   -1.06138106   0.00000000
C          2.06712255    0.14636994   0.00000000
C          1.36946855    1.35487894  -0.00119900
C          -0.02535645    1.35480094  -0.00167800
C          -0.72295745    0.14659494  -0.00068200
H          -0.57533445   -2.01369806   0.00045000
H          1.91909255   -2.01389406   0.00131500
H          3.16680255    0.14644994   0.00063400
H          1.91966855    2.30702194  -0.00125800
H          -0.57547845    2.30708194  -0.00263100
H          -1.82256145    0.14677794  -0.00086200

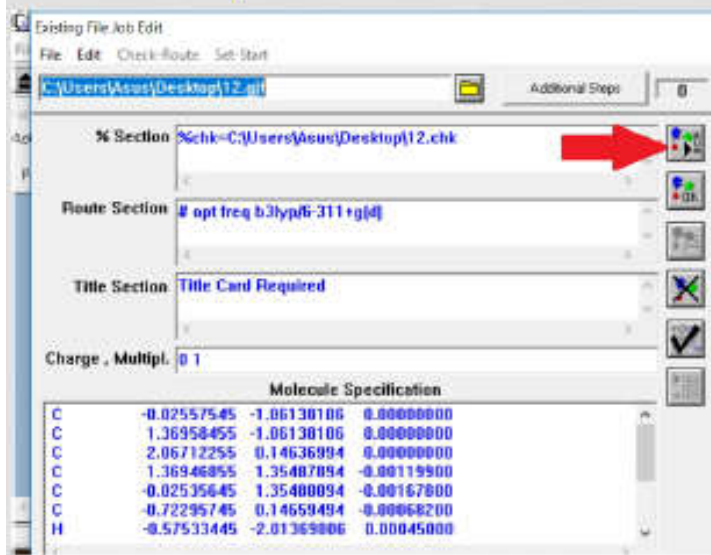
```

استفاده از Gaussian برای محاسبه

• نرم افزار گوسین را باز کرده و از دستور زیر برای انتخاب فایل مورد نظر استفاده میکنیم.

• File → Open → select file

• پس از انتخاب فایل صفحه زیر باز میشود و گزینه مشخص شده را برای انجام محاسبات انتخاب میکنیم.



- پس از زدن گزینه RUN محل ذخیره فایل را انتخاب میکنیم.
- دقت شود که فایل خروجی دارای پسوند OUT می باشد
- سپس نرم افزار شروع به محاسبه میکند

```

Gaussian 09 Revision A.02-SMP
File Process Utilities View Help
Active Job: C:\Users\Aur\Desktop\12.gjf  Output File: 12
Run Program: C:\G09\WJ1118.exe is processing...

(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)
(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)
(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)
(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)
(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)
(0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0)

Requested convergence on SCF density matrix=1,000-00 within 250 cycles.
Requested convergence on Hessian density matrix=1,000-00.
Requested convergence on energy=1,000-06.
No special actions if energy rises.
CPU time: 00:01:59.7 = 212,200,700.00 0.0% after 1 cycle
Damping: 0.24000000 0.0% = 1.0000
Range of H.E.S. used for integration: 1, 150, ..., 0
Hbasis= 150 H21= 21 H01= 21 H02= 0 H03= 0
H04= 150 H05= 21 H06= 21 H07= 129 H08= 129

*** Warning! The largest alpha 00 coefficient is 0.02185723+003
Computing basis basis contribution to polar:
12ave=2 2Hav=2 2112Pa= 0,000+00

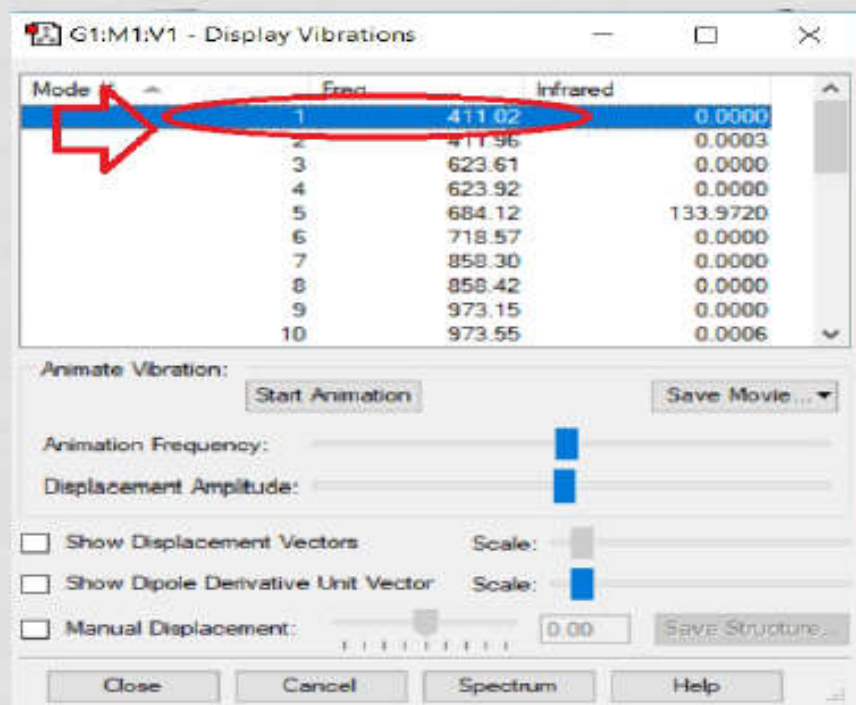
Forming 2-Electron Integral Derivatives
    
```

- محاسبات زمانی به اتمام میرسد
- که در خط آخر جمله زیر را ببینید.

```

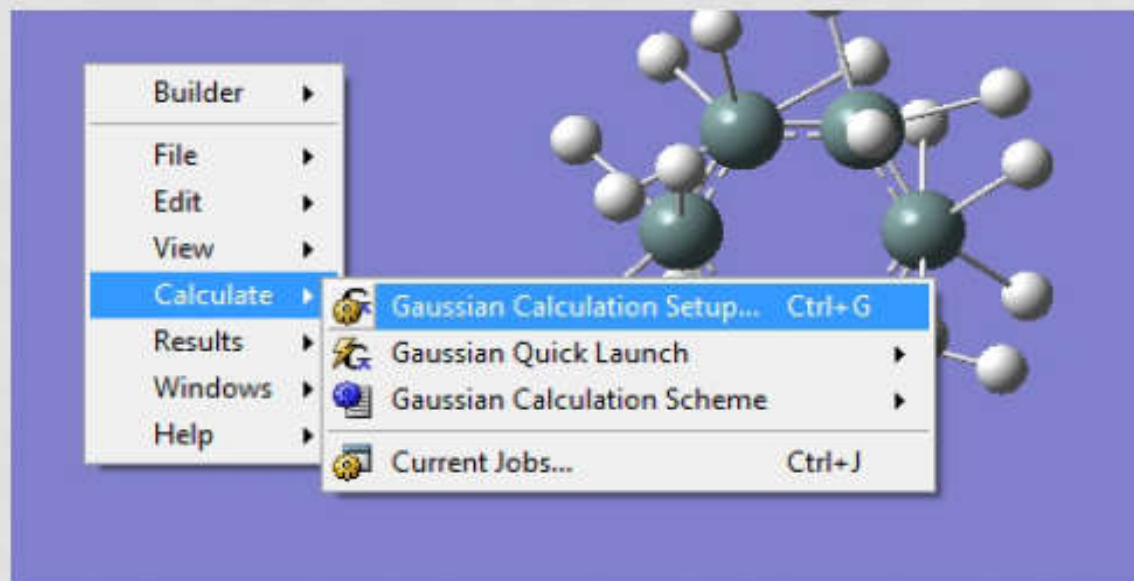
happiness is a conscious choice, not an automatic response.
-- Mildred Barthel
Job cpu time: 0 days 0 hours 8 minutes 12.0 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF= 33 Int= 0 D2E= 0 Chk=
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Nov 15 16:07:45 2017.
    
```

- فایل خروجی را در نرم افزار Gauss view باز می کنیم.
- در قسمت result گزینه vibration فعال می شود.
- روی آن کلیک کرده و در پنجره باز شده فرکانس ها را نگاه می کنیم. اگر اولین فرکانس مثبت بود که بهینه سازی به درستی انجام شده ولی اگر منفی بود، ساختار اول را تغییر می دهیم و دوباره بهینه سازی می کنیم.

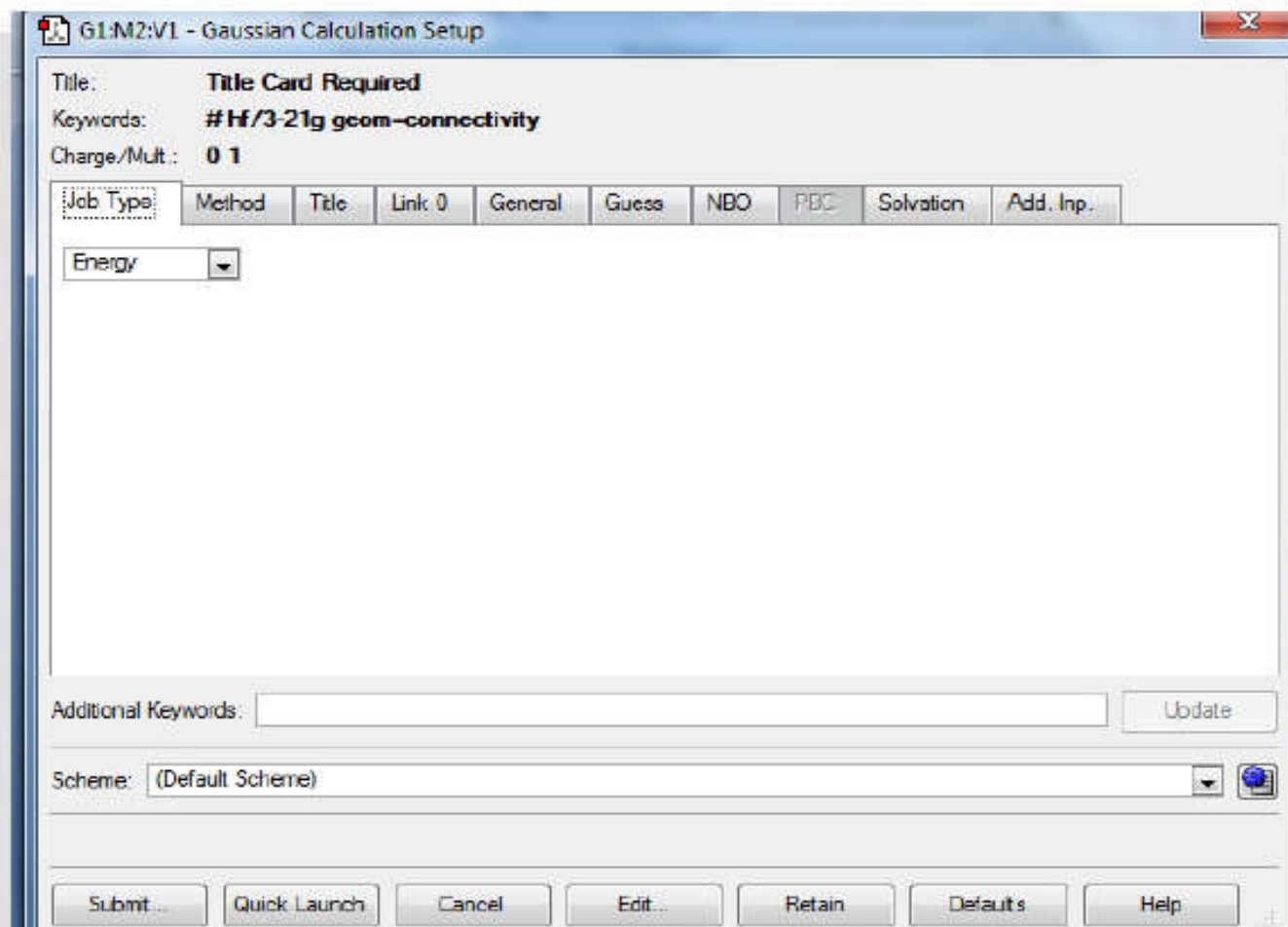


۲- اعمال دستورات بصورت گرافیکی

- در این روش فایل ذخیره شده با پسوند gjf را مجدداً توسط نرم افزار GaussView باز کرده و مراحل زیر را دنبال می‌کنیم:
- Right Click --> Calculate ---> Gaussian Calculation Setup

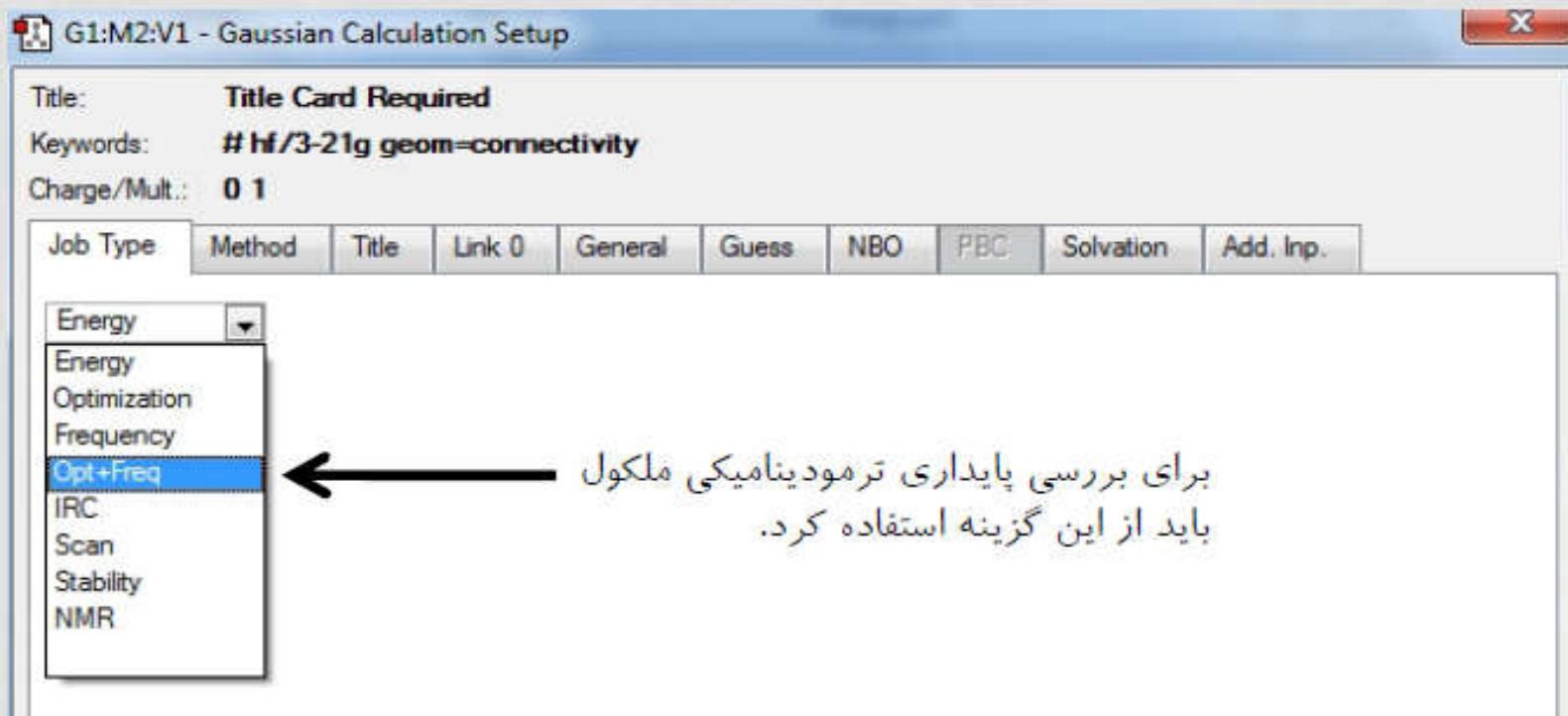


با اجرای دستورات فوق صفحه تنظیمات ظاهر می شود

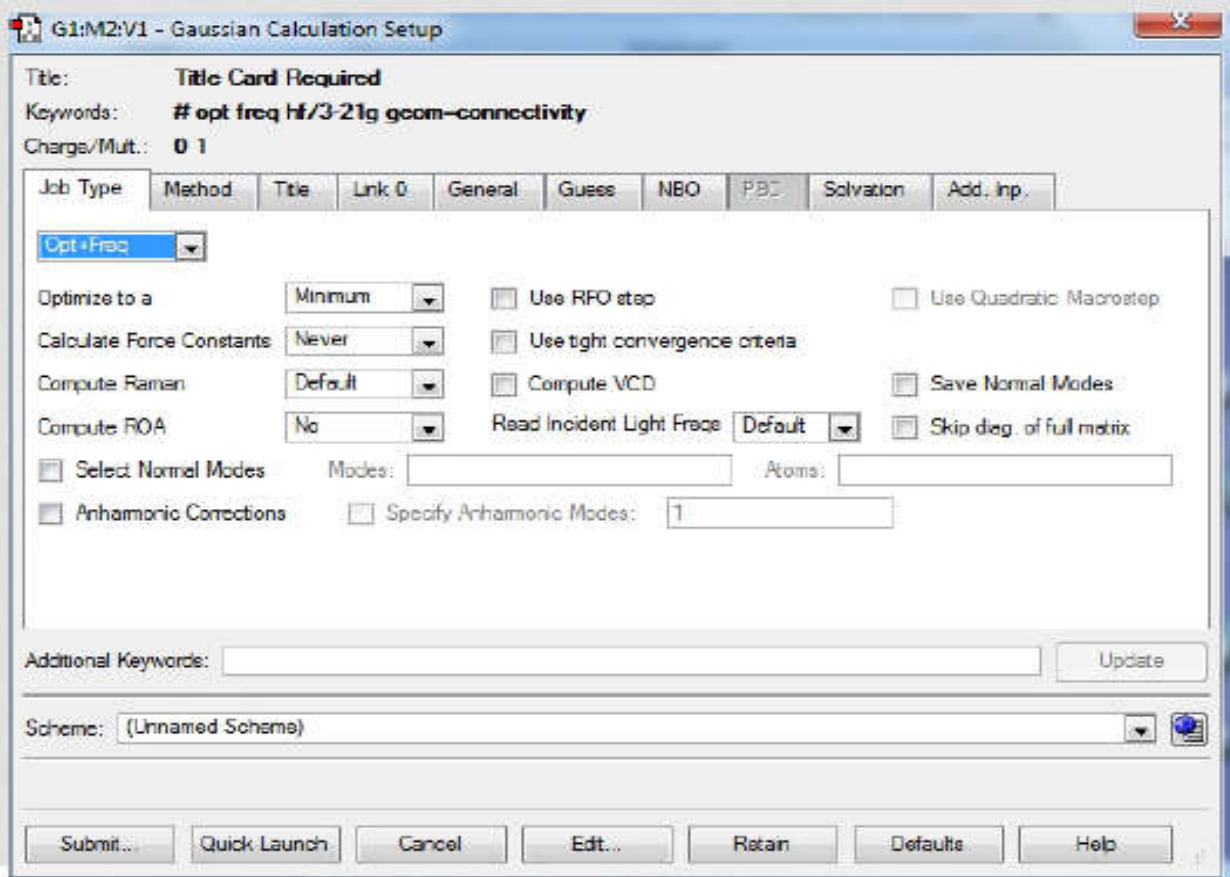


در صفحه فوق JOB TYPE و METHOD حتما باید تنظیم شوند

• تنظیمات Job Type



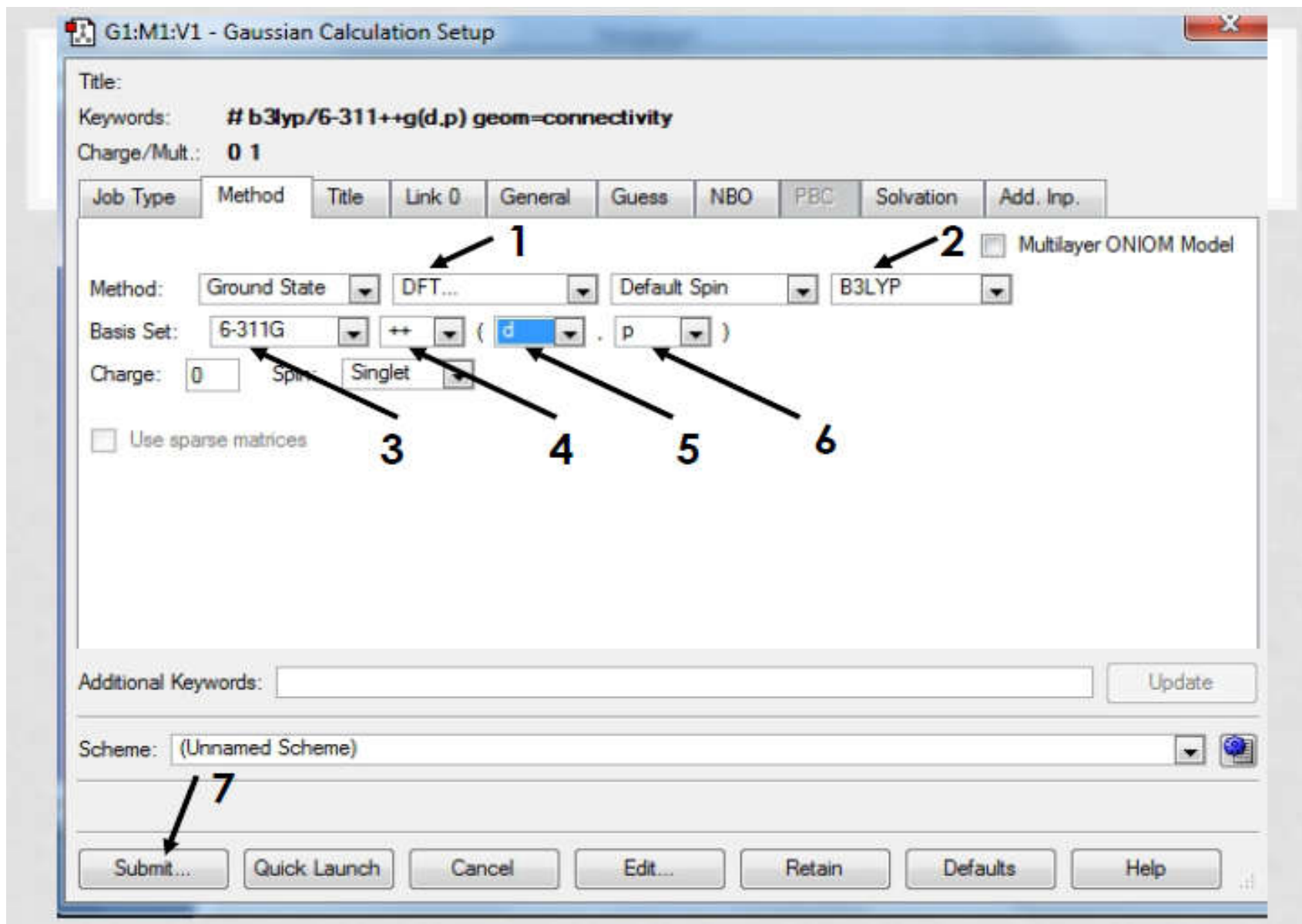
با اعمال تنظیم فوق مجموعه ای از تنظیمات ظاهر می شود که لزوما نیازی به تغییر آن ها نیست



تنظیمات METHOD

روش های متفاوتی برای محاسبات کوانتومی وجود دارد. هر روش مزایا و معایبی دارد و می تواند پارامترهای خاصی را اندازه گیری کند. یکی از مهم ترین تفاوت های روش های کوانتومی، تفاوت در زمان انجام محاسبه است. پایه ای ترین، ساده ترین و سریع ترین روش محاسبات Hartree-Fock (HF) است. هرچند دقت این روش کم می باشد اما برای اطمینان از درستی ساختارهای رسم شده و جلوگیری از ایجاد error بسیار مناسب است. روش های دیگر مانند DFT و MP2 همگی برپایه HF هستند و تصحیحاتی را روی آن انجام می دهند تا نتایج بهتری حاصل شود. در هر روشی علاوه بر نوع روش باید سری پایه (Basis Set) نیز تعیین گردد. سری های پایه تعیین می کنند که در محاسبات، اوربیتال ها تا چه حدی و با چه توابعی وارد محاسبه شوند. آگاهی از سری های پایه کمک می کند تا محاسبات اضافی انجام نشده و در زمان صرفه جویی شود.

- در اسلاید بعد یکی از پر کاربردترین تنظیمات همزمان روش و سری پایه آورده شده است که نتایج بسیار خوبی ایجاد کرده و در بسیاری از کارهای محاسباتی مورد استفاده قرار می گیرد. پس از انجام تنظیمات روی گزینه submit کلیک کرده و محاسبات شروع می شود.

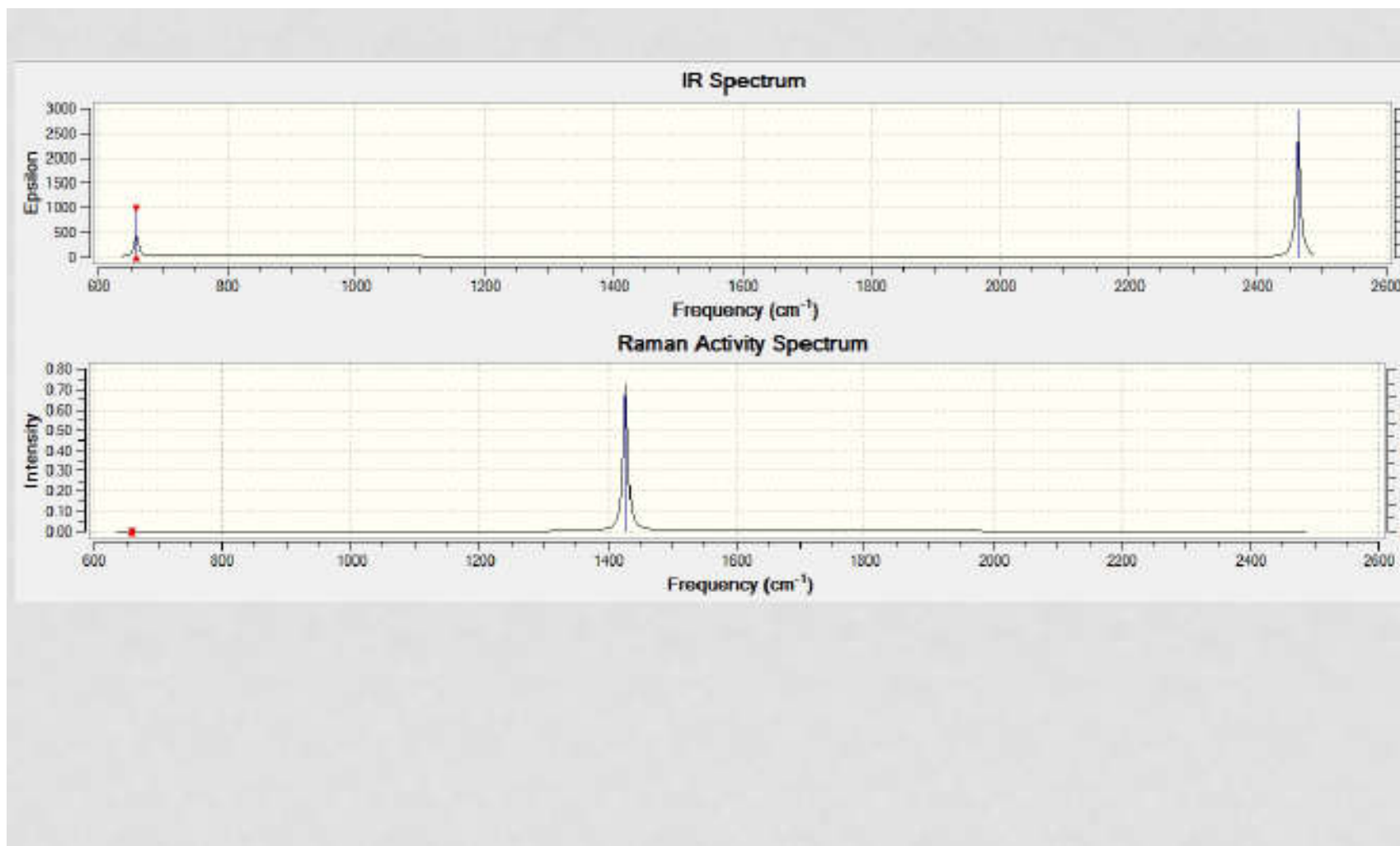


همانطور که در اسلایدهای قبل گفته شد با اتمام محاسبات و مثبت بودن اولین فرکانس در بخش vibration در می یابیم که محاسبات به درستی انجام شده است. همچنین در این بخش می توانیم انواع ارتعاشات را بصورت انیمیشن دیده و حتی طیف های ارتعاشی و رامان ملکول مورد نظر را مشاهده کنیم. در ادامه نتایج ملکول CO₂ آورده شده است.

The screenshot shows two windows from the G3M1/V1 software. The left window, titled "G3M1/V1 - Display Vibrations", contains a table with the following data:

| Mode # | Freq | Infrared | Raman Activity | Dipole-P | Dipole-U |
|--------|---------|----------|----------------|----------|----------|
| 1 | 659.01 | 65.3409 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | 659.01 | 65.3409 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 3 | 1427.62 | 0.0000 | 10.8857 | 0.2141 | |
| 4 | 2463.51 | 729.4729 | 0.0000 | 0.0000 | |

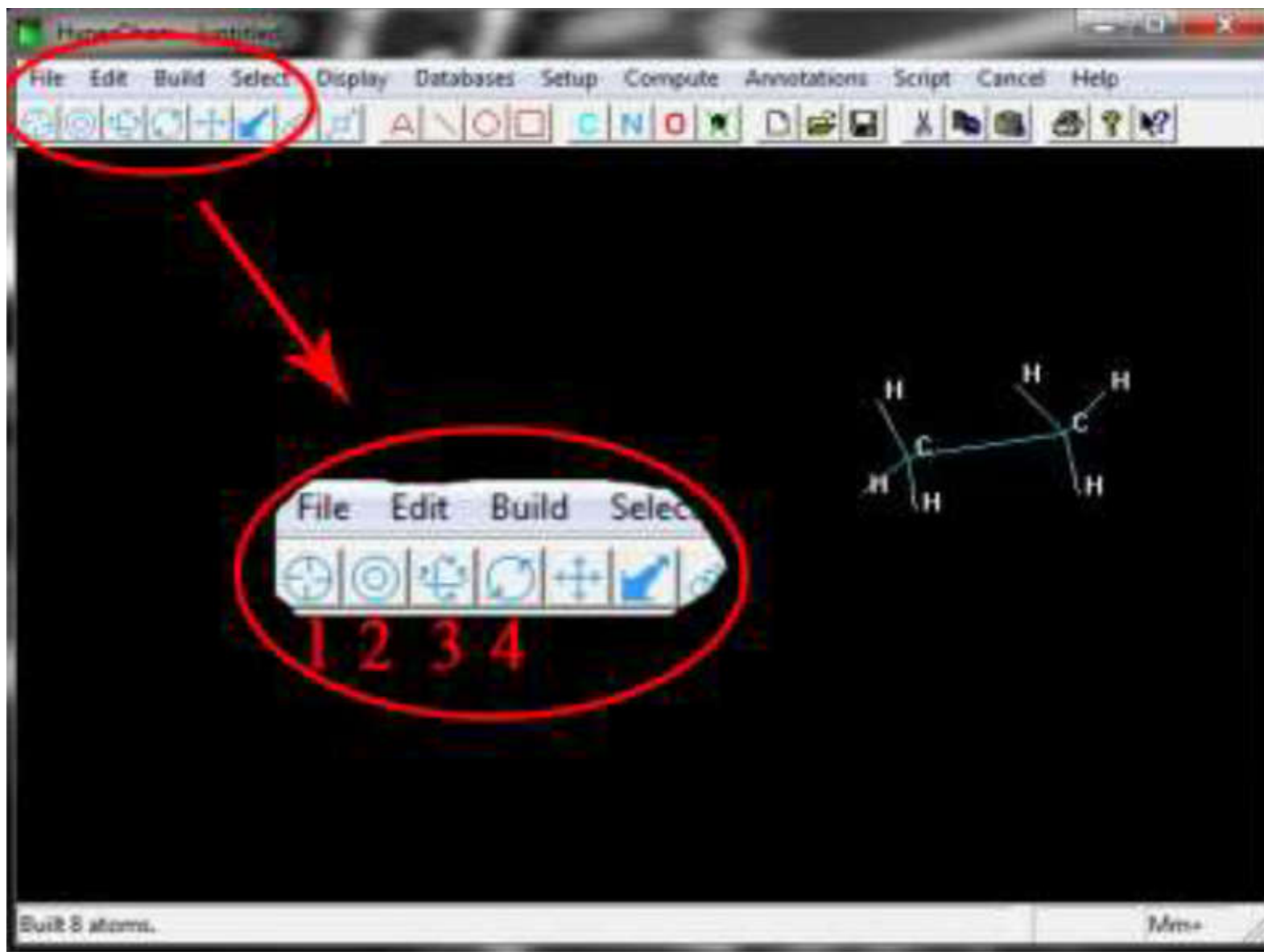
The right window, titled "G3M1/V1 - CO2 VIB.LDG", shows a 3D ball-and-stick model of a CO₂ molecule. A context menu is open over the model, listing options such as Summary..., Charge Distribution..., Surfaces/Contours..., Vibrations..., NMR..., UV-VIS..., Builder, File, Edit, View, Calculate, Results, Windows, and Help. The Results menu is currently expanded, showing options like Scan..., IRC/Path..., Trajectory..., Optimization..., View File, and Stream Output File. At the bottom of the window, it displays "3 atoms, 22 electrons, ne" and "Inquire: Select Atom 1".



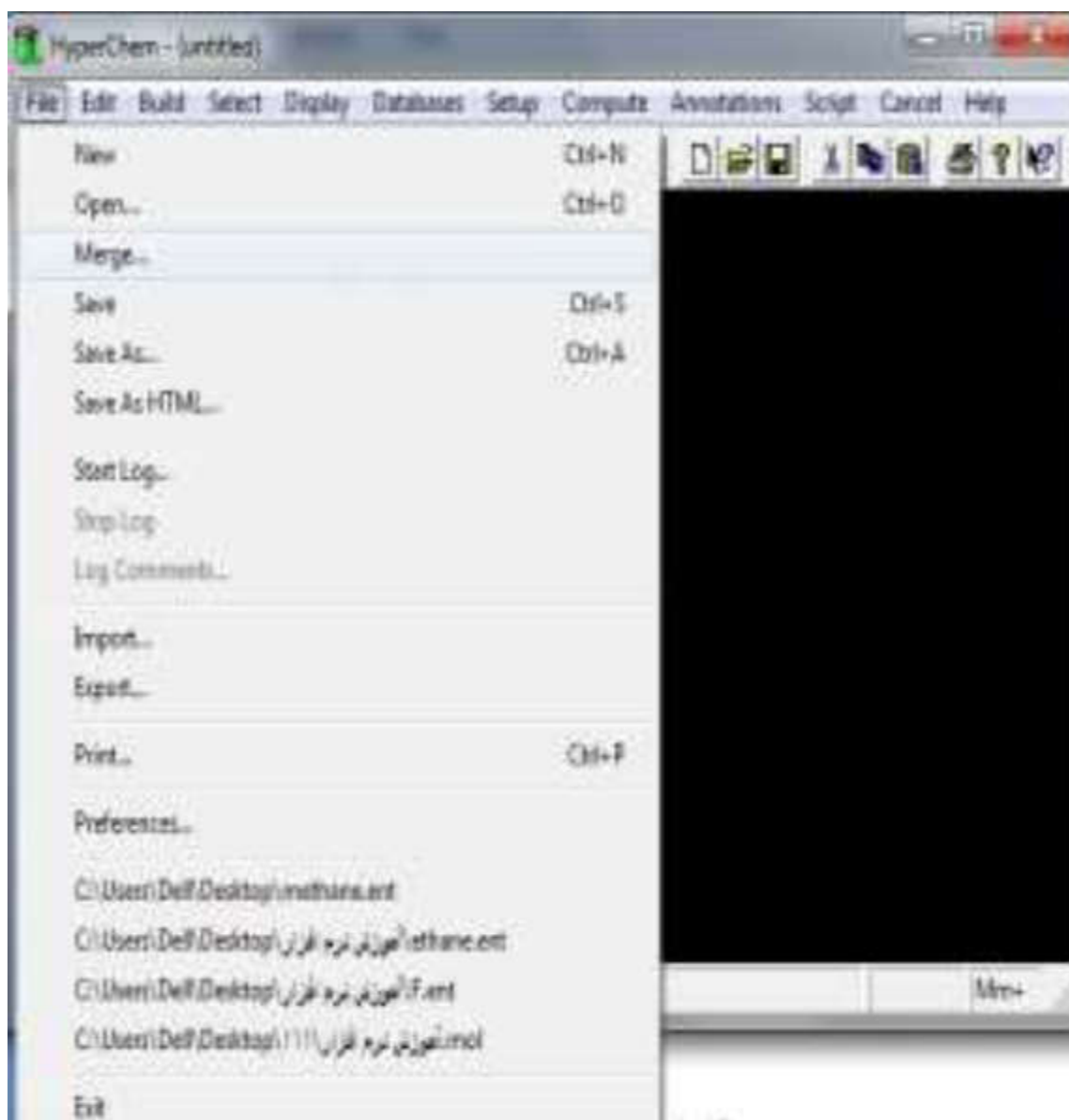
معرفی نرم افزار هایپرکم

این نرم افزار از نرم افزارهای کاربردی و محاسباتی شیمی است که جهت رسم و بهینه سازی اولیه ساختار ترکیبات شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد. در این نرم افزار، ساختار ترکیبات می تواند با چهار روش آغازین، نیمه تجربی، مکانیک مولکولی و تابع دانسیته بهینه سازی شود. به کمک این برنامه می توان شکل سه بعدی به همراه طول پیوند، زاویه پیوندی و زوایای پیچشی را در مولکول تعیین کرد. همچنین به کمک این نرم افزار می توان تعدادی از توصیف کننده ها از جمله حجم مولی و قطبش پذیری را محاسبه کرد.

داده های حاصل از این نرم افزار را معمولا به عنوان ورودی به سایر نرم افزارها از جمله گوسین معرفی می شود. از آنجا که این نرم افزار بطور مستقیم نمی تواند فایل ورودی گوسین را آماده کند به همین علت باید این فایل را به فایل ورودی گوسین (gjf) (Gaussian job file) تغییر فرمت داد.



- 1- برای رسم پیوند (یک بار روی کلید اول کلیک کرده و پس از آن روی صفحه می توان ساختار مولکول را رسم کرد)
- 2- برای انتخاب پیوند یا اتم
- 3- چرخاندن مولکول به طور عمودی در تمام جهات و انتقال ساختار از یک سو به سمت دیگر چرخاندن ساختار به طور افقی و در صفحه



در این نرم افزار نوار ابزارهایی وجود دارند که در رسم شکل و انجام محاسبات دخالت دارند.
الف) منوی File:

Start Log : برای ذخیره نتایج محاسبات در فایل مشخص

Stop Log : برای متوقف کردن ثبت نتایج

Log Comment : نوشتن توضیحات بیشتر توسط کاربر

Import : ذخیره اطلاعات مربوط به اوربیتال مولکولی، داده های ترمودینامیکی، داده های کئوردیناسیونی، ممان دوقطبی، طیف UV و IR از فایل مورد نظر به نرم افزار



Export : ذخیره اطلاعات مربوط به اوربیتال مولکولی، داده های ترمودینامیکی، داده های کئوردیناسیونی، ممان دوقطبی، طیف UV و IR در فایل مورد نظر



منوی Build

Difault Element: فعال کردن منوی جدول تناوبی روی صفحه (همچنین جدول

تناوبی از طریق آیکون اول در رسم مولکول نیز رسم می شود)

Add Hydrogens: افزودن هیدروژن به ساختار

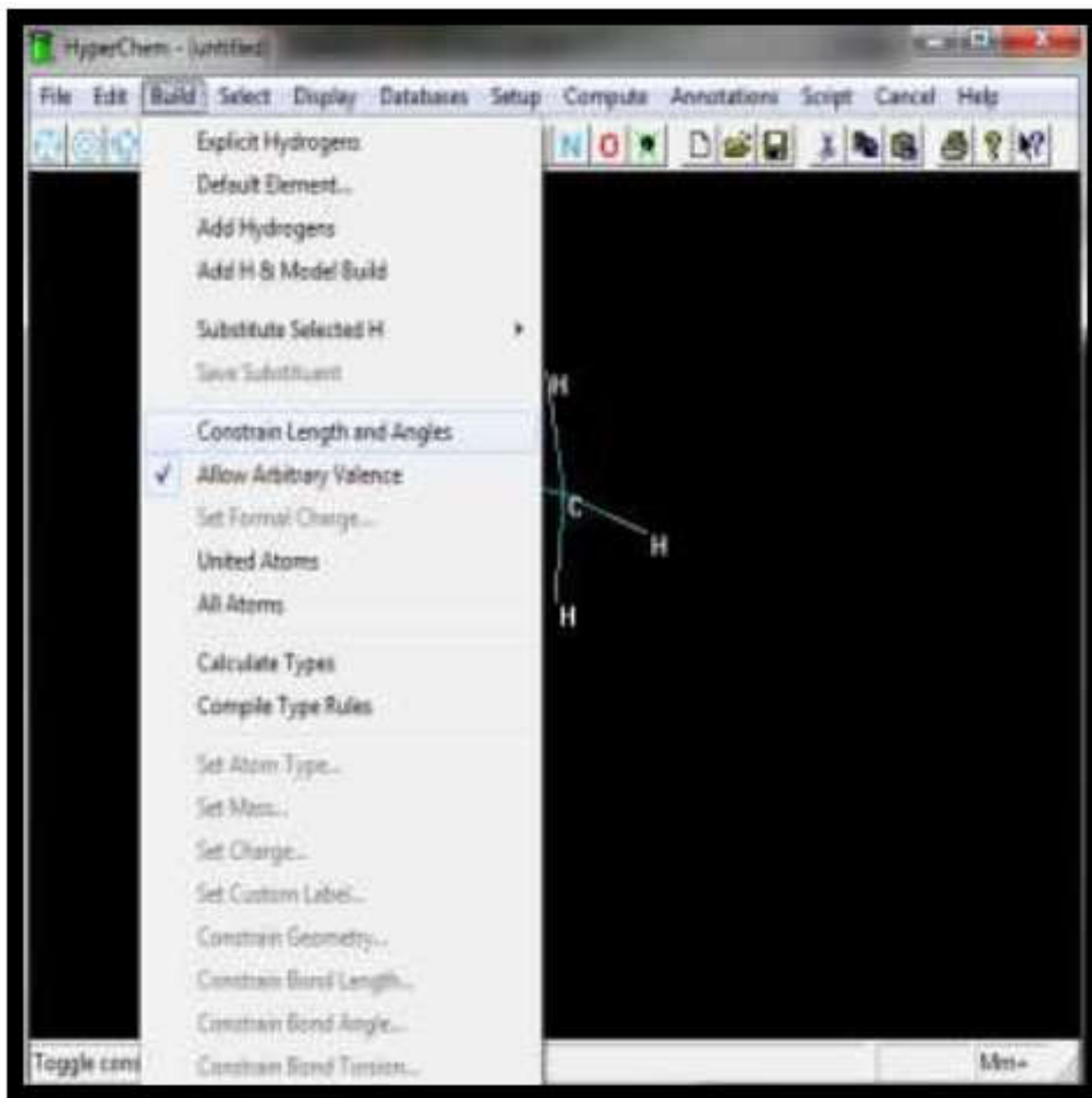
Add & Model build: طراحی بهترین مدل ساختار پیش فرض مولکول و همچنین

افزایش اتم هیدروژن

Constrain Length and Angles: این امکان را فراهم می کند تا برای اتم مورد نظربه

ترتیب با تغییر در طول و زاویه پیوندی شکل هندسی خاصی رسم شود.

Allow Arbitrary Valence: ایجاد اتصال اضافی به اتمها بدون هیچ محدودیتی



ذخیره فایل در HyperChem و ساخت فایل ورودی Gaussian

در HyperChem

هایپرکم نمی تواند مستقیماً فایل ورودی گوسین را آماده کند بنابراین فایل هایپرکم را به صورت زیر تغییر فرمت می دهیم:

1) از منوی File در هایپرکم گزینه Save as را انتخاب کرده تا پنجره Save File

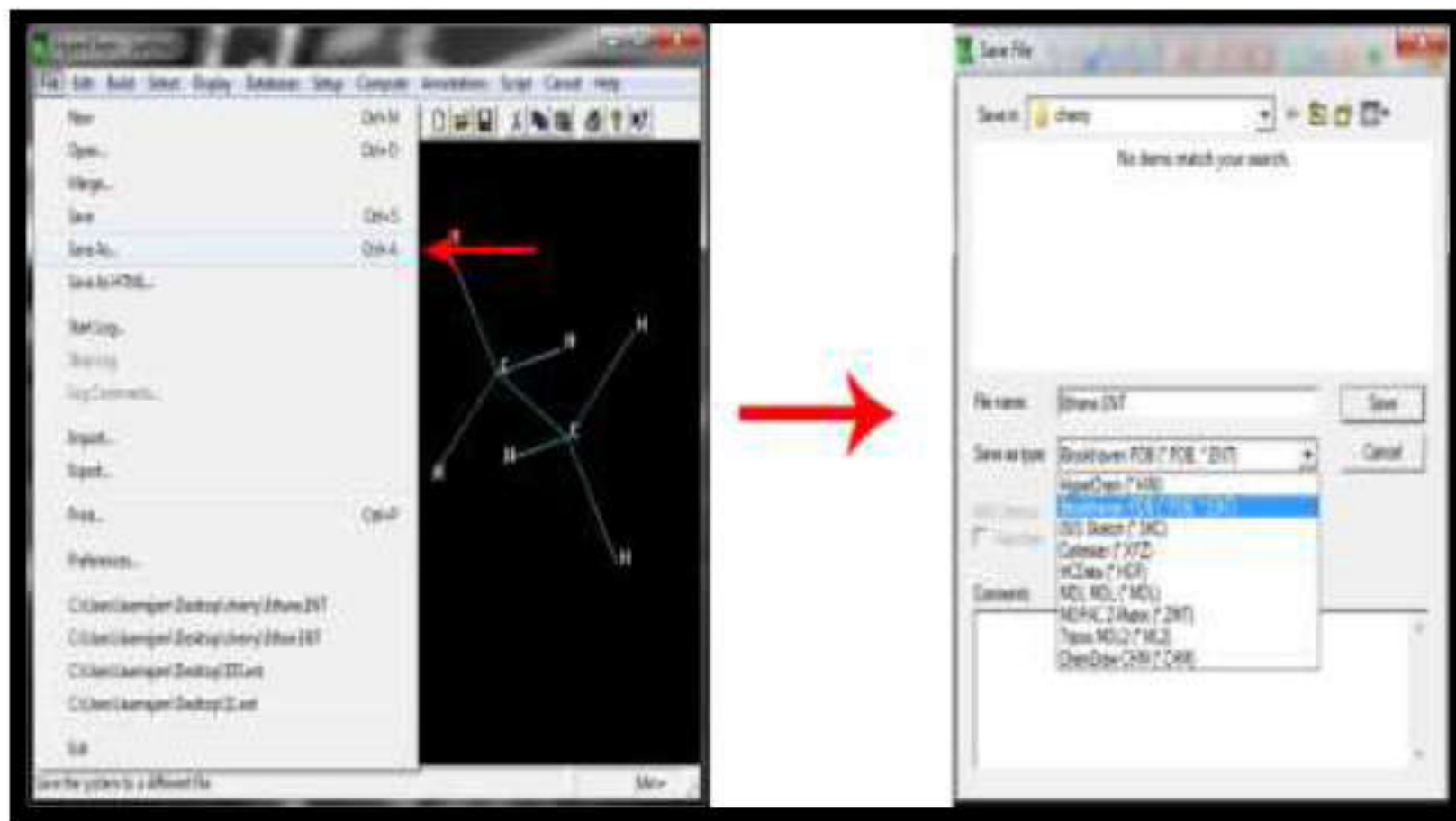
باز گردد

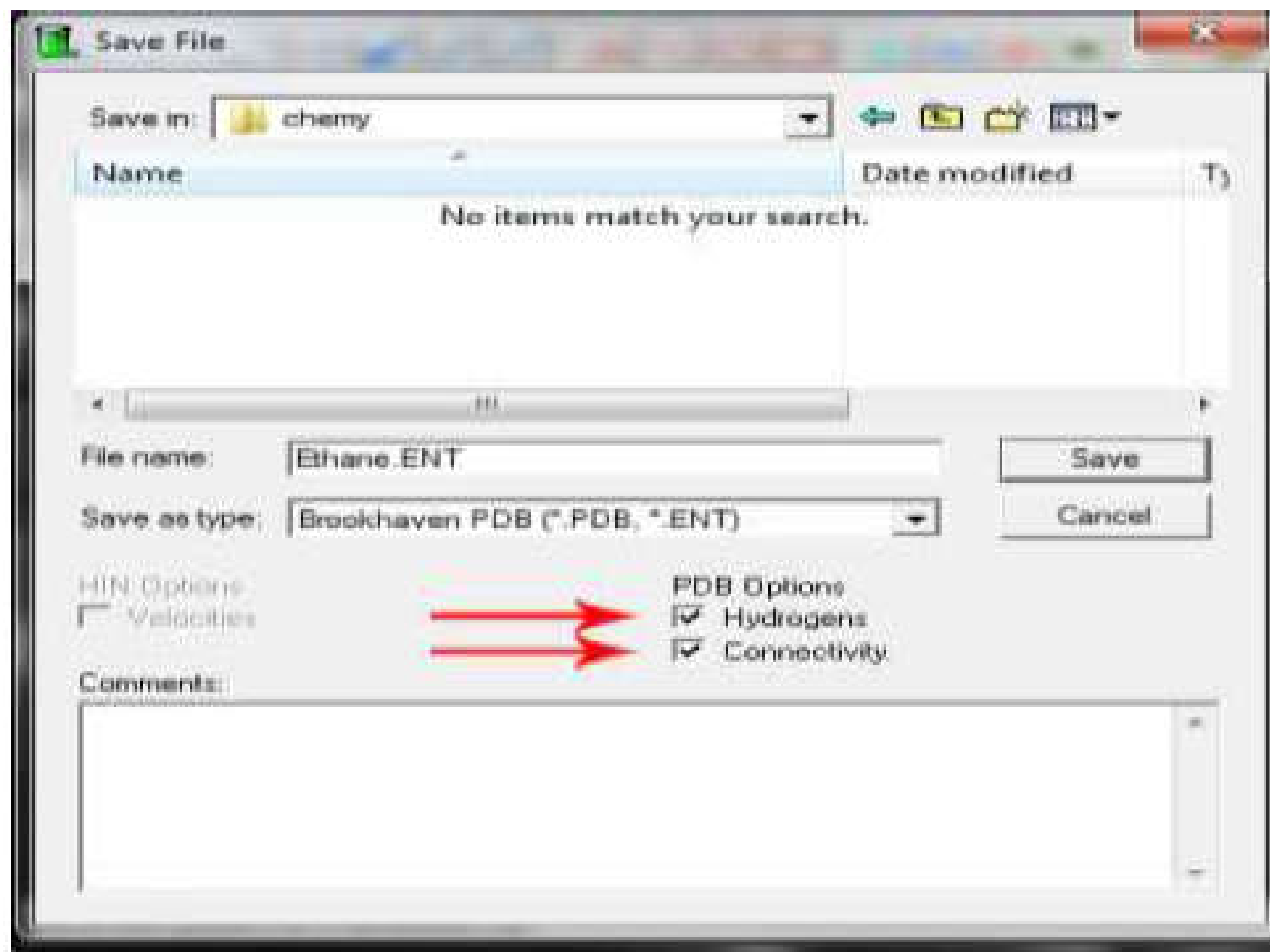
2) پسوند فایل را در قسمت Save As Type به صورت *.ENT قرار داده و نام فایل

مورد نظر را در قسمت FileName نوشته مثلا (Ethane.ENT) و در قسمت PDB

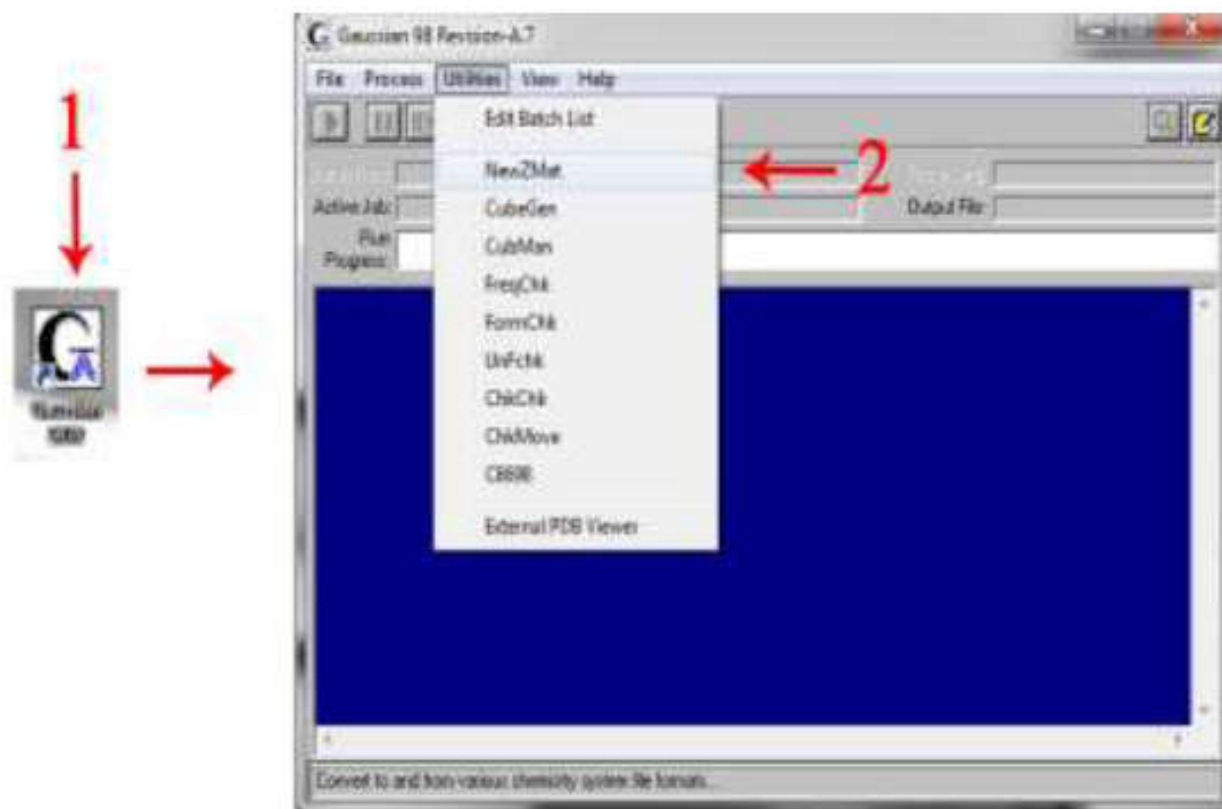
Option گزینه Hydrogens و Connectivity را تیکدار و در پایان روی گزینه

Save کلیک نمایید





3) برای تبدیل فایل ذخیره شده (Ethane.ENT) به فایل ورودی گوسین با پسوند gjf، نرم افزار گوسین را باز کرده و برای تبدیل فرمت، از منوی Utility گوسین گزینه ی New ZMat را انتخاب نمایید



4) بعد از باز شدن پنجرها از قسمت File of type گزینه All Files را انتخاب کرده تا فایل Ethane.ENT ظاهر شود، روی آن کلیک کرده تا فایل باز شود. (انتخاب فایل و کلیک روی Open)

