

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی

N- سالیسیلیدین آنیلین به عنوان یک ترکیب دارویی

دانشجو:

نجمه داستانی

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم به:

همسر عزیزم

و

پدر و مادر مهربانم

که از آرامش آنها الهام می‌گیرم و از تپش قلبشان زندگی.

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از مزرعه دانش و تجربه بزرگان و نیکاندیشان خوشه‌چینی کرده باشم. شاکرم که به من فرصتی داد تا از محضر اساتید بزرگوار بهره گیرم و گامی هرچند کوچک در گستره بیکران علم و معرفت بردارم.

از خانم دکتر زینب موسوی تکیه ، استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوارم، که اولین روشنی بخش و راهنمای این راه بودند و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود ، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم و از خداوند متعال می‌خواهم عمر با عزتشان را در سایه مولا علی ابن موسی الرضا (ع) مستدام بدارد. از استاد محترم سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر که زحمت مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم. از اساتید بزرگوار جناب آقایان دکتر طیاری و دکتر عرب که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از جناب آقای دکتر وکیلی و تمام اساتیدی که در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد به نحوی افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم. از دوستان عزیزم خانم ها حاجی زاده و الحسینی، آقایان دانشی نژاد و پویان که در مراحل انجام این تحقیق کمک و همراه بنده بودند نهایت سپاسگزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم. از همسر فداکارم و خانواده بزرگوارم که همواره و در همه حال دعای خیرشان بدرقه راهم بوده و علی رغم مشکلات فراوان همیشه همراه و مشوق من بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **نجمه داستانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی N-سالیسیلیدین به عنوان یک ترکیب دارویی تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این تحقیق، ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و جابه‌جایی شیمیایی $^1\text{HNMR}$ N-سالیسیلیدین آنیلین (NSA)، با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، مورد بررسی قرار گرفت و سپس نتایج حاصل با مقادیر محاسبه شده در ۲-ایمینو متیل فنول (2IMP)، مقایسه گردید. اثر گروه فنیل بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی، با استفاده از تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO)، مطالعه شد. طیف‌های IR، Raman و NSA و دوتره شده‌ی آن، به‌طور مشخص تعیین شد و سپس با نتایج محاسباتی مقایسه شد.

$\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ و $\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$ مشاهده شده، به‌ترتیب، در حدود ۲۹۶۷/۲۱۳۳ و ۸۲۲/۵۸۳ ظاهر شدند، که با نتایج ساختاری محاسبه شده و جابه‌جایی شیمیایی پروتون در توافق خوبی هستند. نتایج آنالیز NBO نشان داد که تأثیر الکترون‌کشندگی گروه فنیل قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش و اثرات فضایی قدرت این پیوند را افزایش می‌دهد، بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی NSA اندکی ضعیف‌تر از 2IMP است.

واژه‌های کلیدی: N-سالیسیلیدین آنیلین (NSA)، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی

چگالی (DFT)، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO).

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است :

• هجدهمین سمینار شیمی آلی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، اسفندماه ۱۳۹۰

• پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک، دانشگاه تهران، شهریورماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی	۲
۳-۱	اهمیت و نمود پیوندهای هیدروژنی	۴
۴-۱	انواع پیوندهای هیدروژنی	۶
۱-۴-۱	پیوند هیدروژنی برون مولکولی	۶
۲-۴-۱	پیوند هیدروژنی درون مولکولی	۷
۳-۴-۱	پیوندهای هیدروژنی کیلیتی	۸
۵-۱	پیوند هیدروژنی از دیدگاه مکانیک کوانتومی	۹
۶-۱	چاه پتانسیل	۱۰
۷-۱	ساختار و هندسه ی پیوند هیدروژنی	۱۱
۱-۷-۱	زاویه ی پیوندی (θ)	۱۲
۲-۷-۱	فاصله ی بین اتم های الکترونگاتیو	۱۲
۳-۷-۱	طول پیوند R (A-H)	۱۳
۴-۷-۱	طول پیوند هیدروژنی R (H...B)	۱۳
۸-۱	روش های مطالعه ی پیوند هیدروژنی	۱۴
۱-۸-۱	روش های طیف بینی	۱۴
۱-۱-۸-۱	طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)	۱۵
۲-۱-۸-۱	طیف بینی ارتعاشی	۱۵

- ۱۶-۱-۸-۲- الف افزایش فرکانس کششی $\nu(A \cdots B)$ ۱۶
- ۱۶-۱-۸-۲- ب کاهش فرکانس کششی پیوند $A-H$ ، $\nu(A-H)$ ۱۶
- ۱۷-۱-۸-۲- پ افزایش شدت نوار کششی $\nu(A-H)$ ۱۷
- ۱۷-۱-۸-۲- ت افزایش پهنای نوار کششی $\nu(A-H)$ ۱۷
- ۱۸-۱-۸-۲- ث افزایش فرکانس خمشی داخل صفحه‌ی پیوند $A-H$ ، $\delta(A-H)$ ۱۸
- ۱۸-۱-۸-۲- ج افزایش فرکانس خمشی خارج صفحه‌ی پیوند $A-H$ ، $\gamma(A-H)$ ۱۸
- ۱۹-۱-۸-۳- جایگزینی ایزوتوپی در IR ۱۹
- ۱۹-۸-۲- روش‌های پراش ۱۹
- ۲۰-۱-۹- استفاده از روش‌های نظری و محاسباتی برای پیش‌بینی قدرت پیوند ۲۰
- ۲۲-۱-۱۰-N- سالیسیلیدین‌آنیلین ۲۲
- ۲۳-۱-۱۰-۱- کاربرد NSA ۲۳
- ۲۳-۱-۱۰-۲- مروری بر کارهای گذشته ۲۳

فصل دوم: روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

- ۲۷-۱-۲- مقدمه ۲۷
- ۲۸-۲-۲- مکانیک کوانتومی ۲۸
- ۲۹-۳-۲- نظریه تابعی چگالی (DFT) ۲۹
- ۳۳-۱-۳-۲- تقریب چگالی موضعی (LDA) ۳۳
- ۳۴-۲-۳-۲- تقریب اصلاحی گرادیان (GGA) ۳۴
- ۳۵-۳-۳-۲- توابع هیبریدی ۳۵
- ۳۶-۴-۲- توابع پایه ۳۶
- ۳۶-۴-۲- توابع نوع اسلیری ۳۶

۳۷	۲-۴-۲ توابع نوع گوسی یا گوسین.....
۴۰	۵-۲ مجموعه‌های پایه‌ای.....
۴۰	۵-۲ ۱ مجموعه‌های پایه‌ی کمینه.....
۴۱	۵-۲ ۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته.....
۴۱	۵-۲ ۱-۲ مجموعه‌های پایه‌ی چندتایی - زتا.....
۴۲	۵-۲ ۲-۲ مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت - شکافته.....
۴۳	۵-۲ ۳-۲ مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده.....
۴۴	۵-۲ ۴-۲ مجموعه‌های پایه‌ی نفوذی.....
۴۵	۶-۲ طیف بینی مولکول.....
۴۵	۷-۲ طیف بینی ارتعاشی.....
۴۵	۸-۲ طیف بینی زیرقرمز.....
۴۶	۹-۲ ارتعاشات اصلی، فرعی و ترکیبی.....
۴۸	۱۰-۲ طیف‌بینی رامان.....
۴۹	۱۱-۲ طیف های ارتعاشی رامان.....

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۲	۱-۳ تهیه‌ی N- سالیسیلیدین آنیلین و مشتق دوتره‌ی آن.....
۵۳	۲-۳ دستگاه‌ها.....
۵۳	۳-۳ نرم افزارها.....
۵۴	۴-۳ پیوند هیدروژنی در N- سالیسیلیدین آنیلین.....
۵۷	۵-۳ تغییرات زاویه‌ی بین دو صفحه در ترکیب NSA.....
۵۹	۶-۳ بررسی پایداری ترکیبات.....

۷-۳ پارامترهای ساختاری ترکیبات.....	۵۹
۸-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO.....	۶۴
۱-۸-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی.....	۶۵
۲-۸-۳ مرتبه‌ی پیوند ویرگ.....	۶۶
۳-۸-۳ عدم استقرار الکترون.....	۶۶
۴-۸-۳ اثرات فضایی.....	۶۸
۹-۳ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی.....	۶۹
۱-۹-۳ ارتعاشات مماسی.....	۷۹
۱-۹-۳-۱ ارتعاشات کششی C-C.....	۷۹
۲-۹-۳-۱ ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H.....	۸۰
۲-۹-۳ ارتعاشات اسکلتی شعاعی.....	۸۲
۳-۹-۳ ارتعاشات خارج صفحه.....	۸۴
۱۰-۳ بررسی نواحی ارتعاشی.....	۸۵
۱-۱۰-۳ ناحیه‌ی $1700-3500\text{ cm}^{-1}$	۸۵
۲-۱۰-۳ ناحیه‌ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$	۸۶
۳-۱۰-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}	۸۸
۱۱-۳ نتیجه‌گیری.....	۹۰
۱۲-۳ آینده‌نگری.....	۹۱
پیوست‌ها.....	۹۲
منابع.....	۱۱۱

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): نمایش مفهوم پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس در بتادی‌کتون‌ها.....	۸
شکل (۲-۱): منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (—) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (--) و ترازهای ارتعاشی آن‌ها.....	۹
شکل (۳-۱) منحنی‌های انرژی پتانسیل یک بعدی.....	۱۱
شکل (۴-۱): صورت‌بندی سپس-انول و صورت‌بندی ترانس-انول (حالت مرجع) در بتادی‌کتون‌ها.....	۲۱
شکل (۵-۱): ساختار ترکیبات N-سالیسیلیدین آنیلین و ۲-ایمینومتیل فنول.....	۲۲
شکل (۶-۱): تاتومری شدن پروتون در ترکیب NSA.....	۲۴
شکل (۷-۱): تبدیل NSA به فرم ترانس‌کتو در فرایند فوتوکرومیسم.....	۲۴
شکل (۱-۲): مقایسه‌ی توابع نوع اسلیتری و گوسی.....	۳۸
شکل (۲-۲): نمایش اوربیتال اتمی نوع p در یک مجموعه‌ی دوتایی-زتا.....	۴۱
شکل (۳-۲): اضافه شدن یک اوربیتال اتمی نوع d به یک اوربیتال p برای قطبیده کردن آن.....	۴۳
شکل (۱-۳): واکنش شیمیایی مربوط به سنتز NSA.....	۵۲
شکل (۲-۳): پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب NSA. حلقه‌ی سالیسیلیدین با SA و حلقه‌ی آنیلین با An نشان داده شده است.....	۵۵
شکل (۳-۳): منحنی انرژی پتانسیل N-سالیسیلیدین آنیلین.....	۵۶
شکل (۴-۳): زاویه‌ی بین صفحه‌ای بین حلقه‌های سالیسیلیدین و آنیلین در مقابل فاصله‌ی O-H.....	۵۸
شکل (۵-۳): ساختار هندسی ترکیبات 2IMP و NSA و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۰
شکل (۶-۳): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-31G** گزارش شده است.....	۷۲
شکل (۷-۳): طیف تجربی زیرقرمز NSA و مشتق دوتره‌ی (....) آن در CCl_4	۸۹

- شکل (۳-۸): طیف تجربی زیر قرمز NSA در CH_2Cl_2 ۱۰۱
- شکل (۳-۹): طیف تجربی زیرقرمز NSA در فاز جامد..... ۱۰۲
- شکل (۳-۱۰): طیف تجربی رامان NSA در فاز جامد..... ۱۰۳
- شکل (۳-۱۱): طیف زیر قرمز NSA و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ ۱۰۴
- شکل (۳-۱۲): طیف رامان NSA و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ ۱۰۵
- شکل (۳-۱۳): طیف زیرقرمز 2IMP و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ ۱۰۶
- شکل (۳-۱۴): طیف رامان 2IMP و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ ۱۰۷
- شکل (۳-۱۵): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب NSA در CCl_4 در ناحیه‌ی $2450\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ۱۰۸
- شکل (۳-۱۶): طیف IR تفکیک شده‌ی دوتره‌ی NSA در CCl_4 در ناحیه‌ی $1950\text{--}3170\text{ cm}^{-1}$ ۱۰۹
- شکل (۳-۱۷): طیف تجربی $^1\text{HNMR}$ ترکیب NSA در CDCl_3 ۱۱۰

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۴	جدول (۱-۱): برخی خواص پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف.....
۱۶	جدول (۲-۱): ارتباط جابه‌جایی فرکانس $\nu(A-H)$ با قدرت پیوند هیدروژنی.....
	جدول (۱-۳): انرژی پایداری مربوط به ترکیبات 2IMP و NSA در سطح B3LYP با توابع پایه‌ی 6-31G**.
۵۹	6-311G** و 6-311++G**
۶۱	جدول (۲-۳): مقایسه‌ی برخی از پارامترهای ساختاری تئوری و تجربی NSA
۶۲	جدول (۳-۳): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده در 2IMP
	جدول (۴-۳): مقادیر برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در
۶۴	ترکیبات NSA و 2IMP در سطح B3LYP با تابع پایه‌ی 6-311++G**
	جدول (۵-۳): بار طبیعی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۶	جدول (۶-۳): مرتبه‌های پیوند و برگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
	جدول (۷-۳): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم، $(E^{(2)})$ ، برحسب kcal.mol^{-1}
۶۸	در سطح B3LYP/6-311++G**
	جدول (۸-۳): انرژی‌های تبدیلی فضایی متقابل، $\Delta E(i,j)$ ، برحسب kcal.mol^{-1}
۶۹	در سطح B3LYP/6-311++G**
۷۳	جدول (۹-۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن تئوری و تجربی NSA
۷۷	جدول (۱۰-۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن تئوری و
	فرکانس‌های مادون قرمز تجربی دوتره‌ی NSA
۹۳	جدول (۱۱-۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن تئوری NSA
۹۵	جدول (۱۲-۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن تئوری دوتره‌ی NSA

جدول (۳-۱۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان تئوری 2IMP ۹۷

جدول (۳-۱۴): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان تئوری دوتره‌ی 2IMP ۹۹

فصل اول

مقدمه

پیوندهای شیمیایی بسیار متنوعند. آنها می‌توانند یونی یا کووالانسی (ساده، دوگانه یا سه‌گانه) باشند، که هر کدام طول پیوند متفاوت با دیگری دارد و از $1/2$ تا تقریباً $1/55$ انگستروم گسترده شده‌اند. اما پیوندهای هیدروژنی مفهوم متفاوتی دارند زیرا در این نوع پیوندها حداقل 3 اتم درگیر هستند. بررسی و درک این پیوندها نقش بی‌نهایت مهمی در درک بسیاری از خواص شیمیایی مواد و همچنین ساختار سلولی جانداران خواهد داشت.

1-2 تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی

نام عمومی پیوند هیدروژنی برای اولین بار، توسط لاتیمر^۱ و رودبوش^۲ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. که در سال ۱۹۲۰ اولین مقاله در مورد پیوندهای هیدروژنی را منتشر و ضمن بررسی خواص آب بیان داشتند که جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن در مولکول‌های آب قادرند نیروی کافی برای تشکیل این نوع پیوند را بر هیدروژن مولکول‌های مجاور اعمال کنند. نتیجه‌ی این عمل اتصال مولکول‌های آب به یکدیگر است به‌طوری‌که مایع شامل توده‌ی بزرگی از مولکول‌هاست که در اثر تحریکات گرمایی به‌طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد هستند. هاگینس^۳ نیز که به همراه این دو در آزمایشگاه کار می‌کرد، این ایده را تأیید نمود [۴-۲].

پائولینگ^۴ در سال ۱۹۴۰ با انتشار کتاب معروف خود تحت عنوان ماهیت پیوند شیمیایی^۵ این پیوند را

چنین توصیف کرد [۵]:

¹- Latimer

²- Rodebush

³-Huggins

⁴- Pauling

⁵- The Nature of the Chemical Bond

« تحت شرایط معینی اتم هیدروژن با نیرویی قوی، به جای یک اتم به دو اتم متصل می‌شود به‌طوری‌که به‌نظر می‌رسد پیوندی بین آن‌ها برقرار شده است. چنین پیوندی را پیوند هیدروژنی گویند.» به عبارتی پیوند هیدروژنی نوعی نیروی بین مولکولی است که بین دو قطبی‌های باردار شده‌ی قوی، واقع بر مولکول‌های متفاوت یا قسمت‌های مختلف یک مولکول بزرگ ایجاد می‌گردد. اگرچه پیوند هیدروژنی از اغلب نیروهای بین مولکولی دیگر قوی‌تر است، این پیوند را می‌توان به عنوان یک برهم-کنشواندروالسی قوی در نظر گرفت که قدرت آن بین پیوندهای لاندن و کووالانسی قرار می‌گیرد.

یک پیوند هیدروژنی از یک پیوند معمولی شیمیایی ضعیف‌تر است و معمولاً از نماد $A-H \cdots B$ برای نمایش این پیوند استفاده می‌گردد که A و B عموماً اتم‌هایی هستند که الکترون‌گاتیوتر از هیدروژن باشند (مثل: F, Cl, O, S و N). گروه $A-H$ به عنوان پذیرنده‌ی الکترون یا دهنده‌ی پیوند هیدروژنی و B به عنوان دهنده‌ی الکترون یا پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند. هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی اتم الکترون‌گاتیو A با جذب الکترون از ابرالکترونی اتم هیدروژن باعث القاء بار جزئی مثبت بر روی اتم هیدروژن می‌گردد، در نتیجه اتم هیدروژن جفت الکترون‌های آزاد اتم دیگر که پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی است را جذب می‌کند. به همین دلیل است که معمولاً گفته می‌شود پیوند هیدروژنی در نتیجه نیروهای جاذبه‌ی بین بارهای مخالف الکتریکی جزئی ایجاد می‌گردد. علی‌رغم توصیف بالا، پیوند هیدروژنی یک جاذبه‌ی الکتروستاتیکی ساده نیست، این پیوند دارای درجه‌ای از جهت‌یابی است و می‌توان نشان داد که دارای خصوصیتی از یک پیوند کووالانسی است. این خاصیت کووالانسی با افزایش الکترون‌گاتیویته‌ی اتم دهنده قوی‌تر می‌شود.

در سال ۱۹۹۱ زیگرس- هويسکنس^۱ تعریف زیر را بر مبنای تحقیقات انجام شده برای این پدیده ارائه داد [۶]:

« برهم‌کنش‌های ویژه‌ای وجود دارند که باعث ایجاد پیوستگی‌های جهت‌دار با برد کوتاه می‌شوند. این امر سبب تضعیف یکی از پیوندهای شیمیایی دو جزء پیوندیافته می‌گردد. پیوند هیدروژنی

¹ - Zeegres-Huyskens

نوع خاصی از این برهم‌کنش‌هاست، که پیوند ضعیف شده همان پیوند بین اتم هیدروژن و اتم دهنده است. »

در سال ۱۹۹۷، کمیته‌ی بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، آیوپاک^۱، پیوند هیدروژنی را به این صورت تعریف نمود [۷]:

«این پیوند نوعی جاذبه است که بین یک اتم الکترونگاتیو و یک اتم هیدروژن که به اتم الکترونگاتیو دیگری متصل است، برقرار می‌گردد. این ارتباط در بهترین توصیف یک نوع برهم‌کنش الکترواستاتیک است که کوچک بودن اندازه‌ی اتم هیدروژن آن را تقویت می‌کند، زیرا اجازه می‌دهد دو بار الکتریکی با قطبیت مخالف به هم نزدیک‌تر شوند. هر دو اتم الکترونگاتیو، معمولاً (نه لزوماً) از ردیف دوم جدول تناوبی هستند، یعنی نیتروژن، اکسیژن یا فلوئور. پیوند هیدروژنی ممکن است برون مولکولی یا دورن مولکولی باشد. »

در تمام تعاریف فوق به پیوند هیدروژنی به صورت پیوندی که از نظر ترمودینامیکی ضعیف و اساساً طبیعت الکترواستاتیک دارد، نگاه می‌شود. البته باید یادآور شد که در پیوندهای هیدروژنی قوی علاوه بر سهم الکترواستاتیکی باید سهم کووالانسی را نیز در نظر گرفت.

۱-۳ اهمیت و نمود پیوندهای هیدروژنی

بیش از ۹۰ سال از زمانی که مفهوم پیوند هیدروژنی در سال‌های حدود ۱۹۲۰ شناخته شد می‌گذرد [۴-۱]. در طی این سال‌ها کتاب‌ها و مقالات بسیار زیادی در مورد اهمیت حیاتی این نوع پیوندها در تمام شاخه‌های شیمی و بیوشیمی نوشته شده است. بدون شک انتشار مقالات و کتاب‌های متعدد به دلیل نقش اساسی و تأثیرگذار و درحقیقت تأثیر این نوع پیوندها در واکنش‌های شیمیایی، ساختار مولکول‌های بزرگ و پیچیده، فرایندهای حیاتی، تشکیل مولکول‌ها و ... است [۸-۱۹]. اما همان-

¹- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

طور که هاگینس می‌نویسد: « پیوندهای هیدروژنی همچنین اهمیت فوق‌العادی در فیزیک، بلورشناسی، کان‌شناسی، زمین‌شناسی، ستاره‌شناسی و بسیاری علوم دیگر دارند [۲۰]. »

یکی از شواهد معروف وجود پیوند هیدروژنی، نقطه‌ی جوش آب است که علی‌رغم جرم مولکولی کم در 100°C می‌جوشد. آب یک ماده‌ی مجتمع است که مولکول‌های آن به صورت خوشه^۱ به یکدیگر متصلند و واحدهایی نظیر $(\text{H}_2\text{O})_n$ را به وجود می‌آورند. به عبارت دیگر هر مولکول آب دارای دو اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن است. اکسیژن مولکول آب دو جفت الکترون دارد که هر یک از آن‌ها می‌تواند یک پیوند هیدروژنی با هیدروژن‌های دو مولکول دیگر آب تشکیل دهد و این عمل تکرار می‌شود، بنابراین هر مولکول آب با چهار مولکول دیگر پیوند هیدروژنی دارد.

مثال‌های زیادی از اثرات نمادین پیوندهای هیدروژنی بر خواص مواد وجود دارد. نقطه جوش الکل در مقایسه با دیگر ترکیبات که فرمول شیمیایی و وزن یکسانی با آن دارند به مراتب بالاتر است. پیوند هیدروژنی برون مولکولی قوی‌تر در ترکیبی با گروه OH به عنوان پذیرنده‌ی الکترون در مقایسه با ترکیبی دارای گروه SH به عنوان پذیرنده‌ی الکترون، مسئول نقطه جوش بالاتر آب نسبت به سولفید هیدروژن است. علاوه بر این، نقش پیوندهای هیدروژنی در علم پزشکی و داروسازی را نباید فراموش کرد. این پیوندها مسئول پیوستگی پروتئین‌ها با انواع متعددی از مولکول‌هایی هستند که قدرت بی‌حس‌کنندگی دارند (مانند هالوتان^۲، اتران^۳، فلوران^۴ و ...) [۲۱-۲۳]. همچنین این پیوند یک عامل مهم در تعیین قدرت پیوند مولکول‌های دارو با هدف‌های آن‌ها بوده و توانایی توصیف کمی این پیوندها در شیمی دارویی بسیار با ارزش است [۲۴]. تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پیچش در درشت مولکول‌ها شده و شکل خاصی به مولکول می‌دهد. برای مثال مارپیچ دوتایی DNA مربوط به حضور پیوندهای هیدروژنی بین بازهای اسید نوکلئیک در هر زنجیر مارپیچ است [۲۵]. پیوند هیدروژنی به عنوان یک عنصر کلیدی در کاتالیزورهای آنزیمی شناخته شده است [۲۶].

¹- Cluster

²- Halothane

³- Ethrane

⁴- Fluorine

۱-۴ انواع پیوندهای هیدروژنی

برای ایجاد یک پیوند هیدروژنی، دهنده یا پذیرنده الکترون می‌توانند به یک مولکول متعلق باشند یا این‌که هر کدام متعلق به مولکول‌های مجزایی باشند. در حالت اول یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی^۱ و در حالت دوم یک پیوند هیدروژنی برون مولکولی^۲ خواهیم داشت. تقریباً همه‌ی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی یک پیوند خمیده محسوب می‌شوند، درحالی‌که پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی غالباً پیوندهای خطی یا تقریباً خطی‌اند.

هیلمن^۳ و فریمن^۴ الگویی را برای دسته‌بندی پیوندهای هیدروژنی در ۳ گروه ارائه کردند:

(۱) پیوند هیدروژنی برون مولکولی

(۲) پیوند هیدروژنی درون مولکولی

(۳) پیوند هیدروژنی کیلیتی^۵

۱-۴-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی

این پیوند شامل تجمع دو یا چند مولکول هم‌نوع یا متفاوت می‌باشد، به‌طوری‌که یک مولکول نقش گروه دهنده‌ی پروتون و مولکول دیگر نقش گروه پذیرنده‌ی پروتون را ایفا می‌نماید. پیوند هیدروژنی برون مولکولی به دو دسته جور^۶ و ناجور^۷ تقسیم می‌شود، پیوند هیدروژنی برون مولکولی جور، منسوب به تجمع دو یا چند مولکول یکسان است، درحالی‌که نوع ناجور مربوط به تشکیل پیوند بین گونه‌های متفاوت می‌باشد و در اغلب موارد این پیوند هیدروژنی برون مولکولی، خطی می‌باشد. این نوع پیوند یک

¹- Intra Molecular Hydrogen Bond

²- Inter Molecular Hydrogen Bond

³- Heilmann

⁴- Freyman

⁵- Chelate

⁶- Homo

⁷- Hetero

اثر محیطی است به این معنی که پیوند هیدروژنی برون مولکولی معمولاً در غلظت‌های پایین و یا در حلال‌های غیر قطبی و در فاز گازی ناپدید می‌شود.

۱-۴-۲ پیوند هیدروژنی درون مولکولی

چنانچه ساختار مولکولی به شکلی باشد که گروه دهنده و پذیرنده‌ی پروتون در یک مولکول واحد و قسمتی از یک مولکول باشند، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود خواهد داشت. مشابه با پیوند هیدروژنی برون مولکولی، در این حالت نیز می‌توان سیستم را به صورت $A-H \cdots B$ نشان داد، که در آن A یک اتم الکترون‌گاتیو و B ، اتم یا گروهی با جفت الکترون آزاد یا الکترون‌های π است. برای تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باید گروه‌های $A-H$ و B از نظر فضایی آرایش مناسبی داشته باشند و آن قدر به هم نزدیک شوند تا فاصله‌ی بین آن‌ها کمتر از مجموع شعاع واندروالسی اتم‌های A و B شود. با تشکیل این پیوند پیکربندی مولکول از حالت باز به بسته تبدیل می‌شود. معمولاً تعداد اتم‌های حلقه‌ی تشکیل شده ۵، ۶ و یا ۷ است.

همواره رابطه‌ی نزدیکی بین هندسه‌ی ترجیح داده شده توسط پیوند هیدروژنی و پایدارترین ساختار مولکولی مشاهده شده است. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی غالباً غیرخطی بوده و زاویه‌ی AHB عموماً در گستره‌ی $100^\circ - 170^\circ$ قرار دارد. بنابراین اگر گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده‌ی پیوند هیدروژنی، در دو پیوند هیدروژنی برون مولکولی و درون مولکولی یکسان باشند، پیوند هیدروژنی برون مولکولی به خاطر خطی بودن، همواره قوی‌تر است.

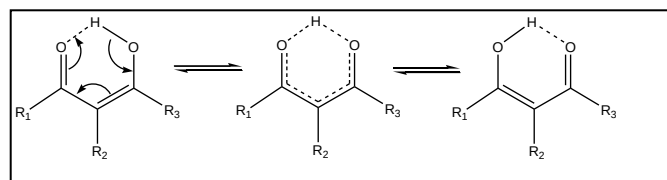
پیوند هیدروژنی درون مولکولی مستقل از تغییر غلظت است زیرا یک اثر داخلی است و با رقیق کردن توسط حلال‌های غیر قطبی جذب فرکانس آن‌ها ناپدید نمی‌گردد.

۳-۴-۱ پیوندهای هیدروژنی کیلیتی

نوع خاصی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، پیوند هیدروژنی کیلیتی است. که در آن‌ها دو گروه AH و B توسط یک سیستم الکترونی مزدوج □ به یکدیگر متصل شده‌اند. پیوند هیدروژنی در این سیستم‌ها، اصطلاحاً پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس^۱ [۲۷] نامیده می‌شود. در این حالت حلقه‌ی کیلیتی به‌وجود آمده حاوی الکترون‌های مزدوج □ و جفت الکترون آزاد گروه B به‌صورت غیرمستقر است. در گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی، چگالی الکترون‌های □ در روی اتم H کاهش یافته و بر روی اتم A افزایش می‌یابد. در این سیستم‌ها، انتقال الکترون از اتم B به A توسط پیوند □ و از اتم A به B توسط سیستم مزدوج □ صورت می‌گیرد.

در این نوع پیوندها اگرچه زاویه‌ی AHB در گستره‌ی 100° – 180° قرار می‌گیرد، ولی به‌دلیل پایداری حاصل از رزونانس، عموماً جزء پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی محسوب می‌شوند و برای این‌گونه مولکول‌ها جابه‌جایی فرکانس بسیار زیادی نسبت به مولکول‌های دارای گروه OH آزاد مشاهده می‌گردد.

پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل شده در بتادی‌کتون‌ها نمونه‌ی خوبی از این نوع پیوند است، شکل (۱-۱). چنانچه در شکل (۱-۱) ملاحظه می‌کنید، در این سیستم‌ها، یک حلقه‌ی شبه آروماتیک وجود دارد و پیوند هیدروژنی تشکیل شده از نوع مشابه برون مولکولی آن‌ها قوی‌تر است.

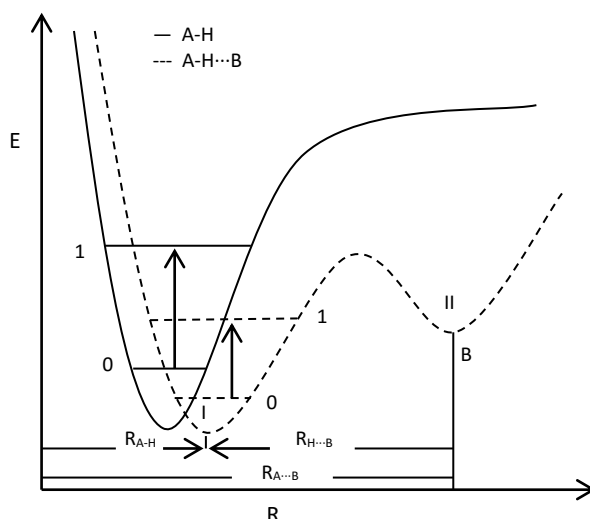


شکل (۱-۱): نمایش مفهوم پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس در بتادی‌کتون‌ها

^۱- Resonance Asisted Hydrogen Bond, (RAHB)

۵-۱ پیوند هیدروژنی از دیدگاه مکانیک کوانتومی

پیوند هیدروژنی، حالت خاصی از برهم‌کنش‌های برون مولکولی یا بین اتمی است. دو تک‌پار^۱ را در نظر بگیرید که هر کدام از آن‌ها اتم یا مولکولی است که با فاصله‌ی R نسبت به یکدیگر قرار دارند و R فاصله‌ی بین مرکز جرم هریک است. زمانی که R به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد تک‌پارها همدیگر را جذب می‌کنند، با کاهش فاصله‌ی R ، تا حد معینی، جاذبه افزایش می‌یابد. با کوتاه‌تر شدن فاصله‌ی بین دو تک-پار دو امکان وجود دارد. در بعضی موارد تک‌پارها در اثر واکنش شیمیایی تشکیل مولکولی جدید داده ولی در بیشتر موارد تک‌پارها همدیگر را دفع می‌کنند و این دافعه با کاهش فاصله‌ی R سریعاً افزایش می‌یابد. نیروهایی که بین دو تک‌پار عمل می‌کنند، نیروهای بین‌مولکولی نامیده می‌شوند. وقتی تک‌پار $A-H$ ، درگیر در برهم‌کنش بین مولکولی، از نوع پیوند هیدروژنی باشد، منحنی انرژی پتانسیل پهن‌تر شده و یک جفت کمینه به وجود می‌آید و ترازهای ارتعاشی کششی پیوند $A-H$ به هم نزدیک‌تر می‌شود [۲۸]. نمودار سطح انرژی پتانسیل چنین حالتی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): منحنی انرژی

پتانسیل برای گروه $A-H$ آزاد (—) و

گروه $A-H$ درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و ترازهای ارتعاشی آن‌ها [۲۸].

^۱- Monomer

۱-۶ چاه پتانسیل

پتانسیل حاکم بر پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی تفاوت زیادی ندارد و شبیه منحنی‌های شکل (۱-۳) است. این نمودارها، هم برای تعیین تقارن و هم برای تقسیم‌بندی پیوندهای هیدروژنی بسیار مهم هستند.

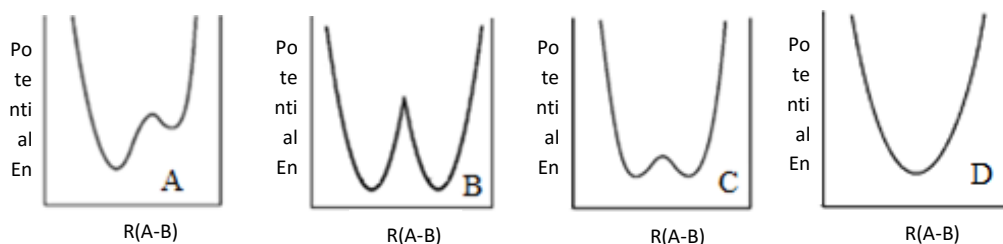
پیوند هیدروژنی نامتقارن و ضعیف $A-H\cdots B$ دارای تابع پتانسیل جفت کمینه‌ی نامتقارن با سد پتانسیل بالا است، شکل A. در این حالت هیدروژن توسط یکی از پذیرنده‌های پروتون به شدت جذب شده است، بنابراین در یکی از محل‌های تعادلی خود پایدارتر از دیگری است. این وضعیت زمانی است که دو پذیرنده یکسان نباشند.

زمانی که هر دو موقعیت پروتون از نظر انرژی هم‌ارز بوده و با یک سد بلند از هم جدا شده باشند و انتقال سریع پروتون از موقعیتی به موقعیت دیگر امکان نداشته باشد، چاه پتانسیل جفت کمینه‌ی متقارن با سد پتانسیل بلند به وجود می‌آید، شکل B.

یک چاه پتانسیل متقارن یا نامتقارن نزدیک به تک کمینه نشان‌دهنده‌ی وجود یک پیوند هیدروژنی قوی است. با کاهش فاصله‌ی $A\cdots B$ ، پیوند هیدروژنی قوی‌تر شده و دو چاه پتانسیل به هم نزدیک‌تر می‌شوند، بنابراین از ارتفاع سد پتانسیل کاسته می‌شود و چاه پتانسیل جفت کمینه‌ی متقارن با سد پتانسیل کوتاه به وجود می‌آید، شکل C. در این حالت هیدروژن در امتداد ناحیه‌ی گسترده‌ای غیرمستقر است و بین دو اتم الکترونگاتیو آزادانه حرکت می‌کند [۲۹ و ۳۰]. چاه پتانسیل جفت کمینه‌ی متقارن نشان‌دهنده‌ی یکسان بودن دو گروه A و B درگیر در پیوند هیدروژنی است که در تعادل دینامیک زیر وجود دارد:



تابع پتانسیل تک کمینه در پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی دیده می‌شود. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، سد پتانسیل به‌طور کلی از بین می‌رود و هیدروژن در یک پیوند هیدروژنی کاملاً متقارن درگیر می‌شود، شکل D.



شکل (۱-۳): منحنی‌های انرژی پتانسیل یک بعدی [۲۹ و ۳۰].

۷-۱ ساختار و هندسه‌ی پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی از نظر ساختاری توسط پارامترهای زیر مشخص می‌گردد:

* زاویه‌ی پیوند AHB (θ)

* فاصله‌ی بین دو اتم الکترونگاتیو، $R(A \cdots B)$

* طول پیوند گروه دهنده، $R(A-H)$

* طول پیوند هیدروژنی، $R(H \cdots B)$

از دیدگاه تجربی، وجود پیوند هیدروژنی را می‌توان از روی تغییرات خاصی که در هندسه‌ی مولکول رخ می‌دهد، به سادگی تشخیص داد.

برای تشکیل یک پیوند هیدروژنی مناسب و با قدرت قابل ملاحظه لازم است که گروه‌های A و B دارای الکترونگاتیوی زیادی باشند. در بهترین حالت A و B ممکن است فلوئور، اکسیژن یا نیتروژن باشند. اگرچه پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری نیز ممکن است با کلر و گوگرد و شاید تعداد کمی از عناصر دیگر تشکیل شوند. بیان مناسبی که قبلاً هم برای پیوند هیدروژنی ذکر شد، این است که A-H یک دهنده‌ی پروتون و B یک پذیرنده است. در نتیجه هر چه A-H خصلت اسیدی بیشتر و B خصلت بازی بیشتری داشته باشند، پیوند هیدروژنی حاصل قوی‌تر خواهد بود. بنابراین می‌توان گفت که در حالت حدی، یک پیوند هیدروژنی خیلی قوی، منجر به یونش می‌گردد:



علاوه بر الکترونگاتیویته و خصلت اسیدی و بازی گروه‌های درگیر، موقعیت قرارگیری آن‌ها نسبت به هم نیز تأثیر غیر قابل انکاری در طبیعت پیوند هیدروژنی حاصل خواهد داشت.

قدرت پیوند هیدروژنی، یک کمیت بسیار مهم در تقسیم‌بندی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی است. برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی می‌توان از پارامترهای گوناگونی استفاده کرد که این پارامترها به روش مورد مطالعه برای پیوند هیدروژنی بستگی دارد. از جمله این پارامترها می‌توان به پارامترهای ساختاری در روش پراش اشعه X، و پارامتر جابه‌جایی شیمیایی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی در طیف‌بینی $^1\text{H-NMR}$ و یا پارامترهای ΔAH ، ΔAH و ΔAH در طیف‌بینی IR اشاره نمود.

۱-۷-۱ زاویه‌ی پیوندی (θ)

زمانی پیوند هیدروژنی قوی بین دو جزء تشکیل می‌گردد، که جفت الکترون‌های B در جهت اوربیتال s اتم هیدروژن قرار گیرد و زاویه‌ی AHB نزدیک به 180° درجه باشد. هر چند که برای پیوندهای ضعیف-تر اغلب زاویه AHB از این مقدار کوچک‌تر است، اما نکته‌ی مهم این است که در پیوندهای هیدروژنی قوی، زاویه AHB نباید کمتر از 165° درجه باشد. به‌طور کلی مقدار این زاویه در گستره‌ی 90° - 176° درجه تغییر می‌کند و قدرت پیوند هیدروژنی در زوایای کوچک‌تر از 140° درجه به حداقل ممکن می‌رسد، به‌طوری‌که وقتی مقدار این زاویه از 100° درجه کمتر می‌شود، به سختی می‌توان برهم‌کنش فوق را پیوند هیدروژنی نامید [۳۱].

۱-۷-۲ فاصله‌ی بین اتم‌های الکترونگاتیو

علاوه بر زاویه‌ی پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی بین مولکول‌ها (در پیوند برون مولکولی) یا اتم‌ها (در پیوند درون مولکولی) نیز در شکل‌گیری و قدرت این پیوند بسیار مهم است. اصولاً پیوندهای هیدروژنی از نظر فاصله‌ی $A \cdots B$ به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [۳۲].

الف) پیوندهای ضعیف با فاصله‌ی $A \cdots B$ حدود $3.0 - 4.0 \text{ \AA}$

ب) پیوندهای قوی با فاصله‌ی $A \cdots B$ حدود $2.5 - 3.0 \text{ \AA}$

ج) پیوندهای خیلی قوی با فاصله‌ی $A \cdots B$ حدود $2.2 - 2.5 \text{ \AA}$

برای تشکیل یک پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی $A \cdots B$ باید از مجموع شعاع واندروالسی دو اتم A و B کمتر باشد.

۱-۷-۳ طول پیوند $R(A-H)$

همانند $R(A \cdots B)$ تغییرات $R(A-H)$ نیز می‌تواند به عنوان پارامتری جهت تعیین قدرت پیوند به‌کار گرفته شود. بدیهی است که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، میزان طول پیوند $A-H$ افزایش می‌یابد [۳۳].

۱-۷-۴ طول پیوند هیدروژنی $R(H \cdots B)$

طول پیوند هیدروژنی $R(H \cdots B)$ می‌تواند معیاری مناسب برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی و ملاک تشکیل پیوند هیدروژنی باشد. هر جا که فاصله‌ی بین این دو اتم کمتر از مجموع شعاع واندروالسی

آن‌ها باشد احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی وجود دارد [۳۴ و ۳۵]. مقدار $R(H\cdots B)$ با افزایش انرژی برهم‌کنش پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد.

جدول (۱-۱) برخی خواص پیوندهای هیدروژنی را که شامل انرژی، خواص هندسی و طبقه‌بندی قدرت این پیوند است، نشان می‌دهد.

جدول (۱-۱): برخی خواص پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف [۳۲].

ضعیف	قوی	خیلی قوی	
$4 >$	$4-15$	$15-40$	انرژی پیوند هیدروژنی (kcal/mol)
$> 5\%$	$25-5\%$	$> 25\%$	جابجایی نسبی $(OH) \square$ در IR
$H\cdots O \gg O-H$	$H\cdots O > O-H$	$H\cdots O \approx O-H$	طول پیوند
> 0.1	$0.1-0.05$	$0.05-0.2$	بلند شدن $(O-H)\ddot{A}$
$3/0-4/0$	$2/5-3/2$	$2/2-2/5$	گستره $(R(O\cdots O)\ddot{A})$
$2/0-3/0$	$1/5-2/2$	$1/2-1/5$	گستره $(R(O\cdots H)\ddot{A})$
$90-180$	$130-180$	$175-180$	گستره $\theta(O-H\cdots O) (^{\circ})$
وجود ندارد	ضعیف	چشمگیر	کووالانسی
متعادل	غالب	مشخص	الکتروستاتیکی

۸-۱ روش‌های مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی

روش‌های تجربی متعددی که برای شناسایی پیوند هیدروژنی وجود دارند به سه دسته تقسیم می‌شوند: روش‌های ترمودینامیکی، روش‌های طیف‌بینی، روش‌های پراش. که به اختصار به توضیح دو روش آخر می‌پردازیم:

۱-۸-۱ روش‌های طیف‌بینی

روش‌های مختلف طیف‌بینی برای مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی به کار گرفته می‌شود. از بین این روش‌ها دو شیوه به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین مطالعه‌ی طیف‌های ترکیباتی که توسط ایزوتوپ‌های دیگر جایگزین شده‌اند، اطلاعات مفیدی را در اختیار می‌گذارند.

۱-۱-۸-۱ طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

این تکنیک در بررسی پیوند هیدروژنی از اهمیت زیادی برخوردار است. پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی مهم‌ترین عضو این سیستم است. بیشتر مطالعات به کمک رزونانس مغناطیسی هسته‌ی پروتون، $^1\text{H-NMR}$ ، انجام می‌شود. مکان شیمیایی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی به سمت میدان‌های پایین جابه‌جا می‌گردد که ممکن است به چند ppm برسد، این امر نشان‌دهنده‌ی کاهش پوشش الکترونی پروتون، در نتیجه‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی است [۳۶]. افزایش قدرت پیوند هیدروژنی که نتیجه‌ی آن کاهش فاصله‌ی $A \cdots B$ است، باعث ظاهر شدن تغییر مکان شیمیایی پروتون در میدان‌های پایین‌تر می‌گردد.

۲-۱-۸-۱ طیف‌بینی ارتعاشی

از نظر تاریخی طیف‌بینی ارتعاشی مهم‌ترین و رایج‌ترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی بوده و با حساسیتی که شیوه‌های ارتعاشی به تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. اولین تحقیقات در مورد این پیوندها نیز توسط همین تکنیک انجام شده است [۳۷].

اگرچه دو روش طیف‌بینی رامان و زیرقرمز نتایج مشابهی می‌دهند، اما مبنای نظری آن‌ها با یکدیگر متفاوت است، به‌طوری‌که این دو روش مکمل یکدیگرند. شیوه‌های ارتعاشی در ناحیه‌ی زیرقرمز و رامان نسبت به تشکیل پیوند هیدروژنی حساسند.

طیف‌بینی زیرقرمز، (IR)، بهترین و مفیدترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی است [۳۸-۴۰]. با تشکیل پیوند هیدروژنی، تغییراتی در توزیع بار و ثابت‌های نیرو ایجاد می‌شود، که شیوه‌های ارتعاشی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در بخش بعدی تغییرات طیفی که در هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی در ناحیه‌ی زیرقرمز ظاهر می‌شوند به اختصار توضیح داده شده است.

۲-۱-۸-۱ افزایش فرکانس کششی $\square(A\cdots B)$

فرکانس کششی $\square(A\cdots B)$ در ترکیبات مختلف در ناحیه‌ی $50-600\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود، بدیهی است که با تشکیل و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی و کاهش فاصله‌ی بین A و B، و ایجاد یک پل پیوندی بین آن‌ها، نوار این حرکت به سمت فرکانس‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود [۴۱].

۲-۱-۸-۱ کاهش فرکانس کششی پیوند A-H، $\square(A-H)$

این حرکت که گاهی از آن به عنوان $\square_{as}(A-H\cdots B)$ نام برده می‌شود در ناحیه $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی $A-H\cdots B$ فرکانس ارتعاش کششی A-H نسبت به فرکانس مربوطه در ترکیب بدون پیوند هیدروژنی به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی،

اغلب بیش از 100 cm^{-1} و گاهی نیز به بیش از 2000 cm^{-1} می‌رسد. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، نوار $(A-H)$ به سمت نواحی پایین‌تر از 3000 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. این کاهش، در اصل در نتیجه‌ی کاهش ثابت نیروی این پیوند است، که در نتیجه‌ی آن طول پیوند $A-H$ افزایش می‌یابد [۳۳].

جابه‌جایی فرکانس $(A-H)$ ، با تشکیل پیوند هیدروژنی به‌صورت بسیار گسترده‌ای، جهت تخمین قدرت پیوند هیدروژنی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر طبق محاسبات نظری و همان‌طور که جدول (۱-۲) نشان می‌دهد، بدیهی است که در سیستم‌های مشابه، کاهش فرکانس $(A-H)$ با انرژی پیوند هیدروژنی متناسب می‌باشد [۴۲ و ۴۳].

جدول (۱-۲): ارتباط جابه‌جایی فرکانس $A-H$ (با قدرت پیوند هیدروژنی)

قدرت پیوند	$\Delta(\square AH)(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{KJ/mol})$
ضعیف	<500	30
قوی	500-1500	30-70
خیلی قوی	>1500	70

تاکاسوکا^۱ برای مولکول‌های استخلافی در موقعیت ارتو معادله‌ی زیر را به دست آورد:

$$\text{mol})(\text{KJ}/\Delta E = 0.057\Delta\square\square + 2.47 \quad (1-1)$$

که در این رابطه $\Delta\square$ جابه‌جایی فرکانس $(A-H)$ و ΔE انرژی پیوند هیدروژنی است.

محدودیت‌هایی در استفاده از پارامتر $\Delta\square$ در سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. با وجودی که ساختار حاوی پیوند هیدروژنی درون مولکولی، صورت‌بندی پایدارتر است، مقدار مرجعی

¹ - Takasuka

برای $\nu(A-H)$ نداریم، که این مشکل به دلیل وجود عدم قطعیت زیاد در تعیین مکان $\nu(A-H)$ است،
(به علت پهن شدن زیاد نوار $\nu(A-H)$) [۴۴].

۲-۱-۸-۱ افزایش شدت نوار کششی $\nu(A-H)$

با افزایش قدرت یک پیوند هیدروژنی، شدت نوار کششی $\nu(A-H)$ افزایش می‌یابد. البته این شدت اضافی در تمام سطح زیر منحنی نوار مربوطه پخش شده است، هرچند به دلیل افزایش بیشتر در پهنای نوار ممکن است چنین تصور شود که شدت آن کاسته شده است، اما در واقع این انتگرال سطح زیر منحنی است که افزایش می‌یابد. این افزایش شدت به دلیل افزایش قطبیت پیوند $O-H$ و در نتیجه بزرگ-تر شدن مشتق اول ممان دو قطبی، μ ، نسبت به طول پیوند $A-H$ ، q ، یعنی $(\partial\mu / \partial q)$ است [۴۵].

۲-۱-۸-۱ افزایش پهنای نوار کششی $\nu(A-H)$:

افزایش پهنای نوار کششی $A-H$ توسط شپارد^۱ توضیح داده شده است [۴۶]. یکی از عواملی که باعث پهن شدن نوار کششی $\nu(A-H)$ می‌گردد، رزونانس فرمی^۲ بین ارتعاش کششی $A-H$ و اورتون‌هایی^۳ است که دارای فرکانس نزدیکی با این ارتعاش هستند. تشدید فرمی می‌تواند در این مورد یک عامل قابل توجه باشد. به خصوص در مورد مولکول‌های بزرگ که شانس زیادی برای برهم‌کنش بین شیوه‌های ارتعاشی متعدد وجود دارد. همچنین در اثر ادغام شدن یک سری نوارهای اصلی، فرعی و ترکیبی که شامل ارتعاش کششی با فرکانس بالای $A-H$ با شیوه‌های ارتعاشی کم فرکانس از قبیل $\nu(A\cdots B)$ هستند، نوار پهنی مشاهده می‌گردد.

^۲- Sheppard

^۳- Fermi Resonance

^۱- Over Tone

۲-۱-۸-۱ افزایش فرکانس خمشی داخل صفحه‌ی پیوند A-H، $\delta(A-H)$

حرکت خمشی داخل صفحه‌ی پیوند A-H، $\delta(A-H)$ ، اکثراً با شیوه‌های ارتعاشی دیگر مخلوط می‌گردد و اختلاط آن به نوع مولکول و میزان قدرت پیوند هیدروژنی بستگی دارد. با قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی، این خمش در اثر جاذبه‌ای که بین اتم H و گروه B به وجود می‌آید، مشکل‌تر شده و به سمت فرکانس‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود.

۲-۱-۸-۱ افزایش فرکانس خمشی خارج از صفحه‌ی پیوند A-H، $\gamma(A-H)$

حرکت خمشی خارج از صفحه‌ی پیوند A-H، $\gamma(A-H)$ ، غالباً خالص است و کم‌تر تحت تأثیر سایر شیوه‌های ارتعاشی مولکول واقع می‌شود و در عین حال نسبت به برهم‌کنش‌های مولکولی فوق‌العاده حساس است. نوار جذبی مربوط به γAH ، به علت خلوص و مشخص بودن بیشتر، به عنوان معیاری برای تشخیص پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۷]. این حرکت خمشی نیز با تشکیل و قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی نیاز به انرژی بیشتری دارد و در فرکانس‌های بالاتر، از خود جذب نشان می‌دهد.

۳-۱-۸-۱ جایگزینی ایزوتوپی در IR

با جایگزینی هیدروژن با دوتریم در یک ترکیب دارای پیوند هیدروژنی، تغییرات خاصی در طیف زیرقرمز مربوطه به وقوع می‌پیوندد. این تغییرات می‌توانند به شناسایی نوارهای مربوط به شیوه‌های ارتعاشی درگیر در پیوند هیدروژنی کمک شایان توجهی بنمایند. در اثر جانشینی دوتریم، D، به جای هیدروژن، H، در یک پیوند هیدروژنی، به دلیل اختلاف جرم این دو اتم، $\square$ ارتعاشات کششی و خمشی داخل صفحه و خارج از صفحه در فرکانس‌های کم‌تری نسبت به $\square(A-H)$ ظاهر می‌شوند [۴۸].

از میان سه روش پراش الکترونی^۱، پراش اشعه‌ی X^۲ و پراش نوترونی^۳، روش پراش الکترونی برای مطالعه‌ی موقعیت نسبی اتم‌ها در فاز گازی استفاده می‌شود و دو روش آخر برای تعیین موقعیت اتم‌ها در ساختارهای بلورین به کار می‌روند. در ابتدا تحلیل ساختار بلورین، تنها توسط اشعه‌ی X انجام می‌گرفت، اما امروزه به وسیله‌ی پراش نوترونی حمایت شده است. با استفاده از این روش‌ها می‌توان موقعیت‌های نسبی اتم‌ها را تعیین نمود.

آنچه اساس کار پراش اشعه X را با نوترونی، متفاوت می‌کند، این است که پراش اشعه X بر اساس برهم‌کنش اشعه X با الکترون‌های لایه‌ی داخلی صورت می‌گیرد، در صورتی‌که پراش نوترونی در اثر برهم‌کنش گشتاور مغناطیسی نوترون با گشتاور مغناطیسی الکترون‌های جفت نشده، رخ می‌دهد.

در روش اشعه X، پراش توسط چگالی الکترونی اطراف اتم‌ها صورت می‌گیرد و چون اتم هیدروژن تنها یک الکترون در اختیار دارد، بنابراین با قرار گرفتن در کنار یک اتم الکترونگاتیو، تعیین محل اتم‌های هیدروژن دچار اختلال می‌گردد. به عبارت دیگر در کارهایی که توسط اشعه X انجام گرفته است، تعیین موقعیت اتم‌های هیدروژن نسبت به اتم‌های سنگین‌تر با دقت کمتری انجام شده است. اخیراً با گسترش واکنش‌های نوترونی، اشعه‌های قوی از نوترون‌های گرمایی به دست می‌آید و ساختار بلورین با آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. اصولاً پراکندگی در پراش نوترونی برخلاف اشعه X که توسط چگالی الکترونی اطراف هسته انجام می‌گیرد، توسط هسته‌های اتمی انجام می‌شود، از این رو می‌توان محل پروتون را در $A-H \cdots B$ تعیین نمود.

^۱- Electron Diffraction

^۲- X ray Diffraction

^۳- Neutron Diffraction

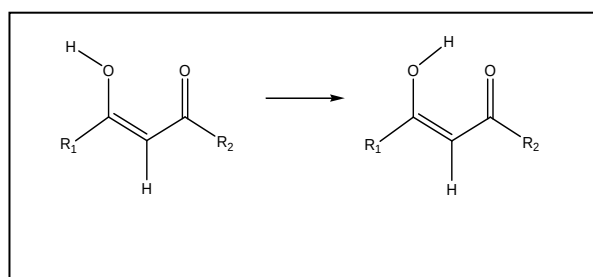
۹-۱ استفاده از روش‌های نظری و محاسباتی برای پیش‌بینی قدرت پیوند هیدروژنی

روش‌های تجربی از اندازه‌گیری قدرت پیوند هیدروژنی و یا به‌دست آوردن انرژی آن گاهی ناتوان بوده و یا حداقل کاربرد گسترده‌ای نداشته‌اند. تنها روش باقیمانده برای انجام این کار، روش‌های نظری موجود است. روش‌های کوانتومی، به‌طور گسترده‌ای برای تعیین ساختار مولکول‌های حاوی پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از این روش‌ها می‌توان تغییرات طول و زوایای پیوندی را که هنگام تبدیل شکل باز به شکل بسته‌ی ساختارهای دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی رخ می‌دهند، به‌دست آورد.

در این روش‌ها می‌توان مولکول را در هر حالت ساختاری از نظر انرژی بهینه نموده و حداقل انرژی آن را به‌دست آورد، درحالی‌که امکان مطالعه‌ی اغلب این حالات توسط سایر روش‌ها وجود ندارد. این مزیت باعث می‌شود بتوانیم کلیه‌ی سیستم‌ها را توسط روش‌های نظری بررسی نماییم. استفاده از این روش‌ها برای اندازه‌گیری انرژی پیوند هیدروژنی گریزناپذیر است.

ملاحظه شده است که در پیوند هیدروژنی درون مولکولی، منشأ مشکلات در تعریف حالت مرجع و انرژی آن است. حالت مرجع، یک کنفورمر با ساختار ویژه است که برای مقایسه مورد استفاده قرار می‌گیرد. انرژی پیوند هیدروژنی یعنی اختلاف انرژی بین کنفورمر دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی و کنفورمری که فاقد پیوند هیدروژنی است، به عنوان حالت مرجع، اولین بار توسط شوستر^[۴۹] پیشنهاد گردید. حالت مرجع باید شرایط ویژه‌ای داشته باشد، یعنی ساختار و حالت هندسی آن با صورت‌بندی دارای پیوند هیدروژنی مشابه بوده و تنها تفاوت بین آن‌ها وجود یا عدم وجود پیوند هیدروژنی باشد. حالت مرجع در شکل انولی بتا دی‌کتون‌ها که عموماً به نام صورت‌بندی ترانس-انول شناخته می‌شود، با یک چرخش حول محور C-O به کنفورمر پایدارتر دارای پیوند هیدروژنی که صورت‌بندی سیس-انول نام دارد، تبدیل می‌شود. شکل (۴-۱) به خوبی این تبدیل را نشان داده است.

¹- Schuster



شکل ترانس-انول

شکل سیس-انول

شکل (۱-۴): صورت‌بندی سیس-انول و صورت‌بندی ترانس-انول (حالت مرجع) در بتادی‌کتون‌ها

اگرچه در این روش انرژی محاسبه شده برای پیوند هیدروژنی کاملاً خالص نبوده و هنوز سهم مربوط به صورت‌بندی‌های مولکولی در آن وجود دارد، اما علی‌رغم این محدودیت، روش شوستر به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مثال بسیار روشن در مورد چنین محدودیتی، وقتی است که گروه R_1 در شکل (۱-۴)، خود دارای اتم‌هایی باشد که بتوانند در حالت مرجع نیز یک پیوند هیدروژنی دیگر با اتم هیدروژن تشکیل دهند. هم‌چنین این حالت مرجع عموماً در صورتی قابل استفاده است که اتم A فقط یک پروتون با قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی داشته باشد. روش‌های دیگری نیز برای حالت مرجع پیشنهاد شده‌اند، اما هیچ کدام از آن‌ها با استقبال محققین مواجه نشده است [۵۰].

از جمله ترکیباتی که در این پروژه مورد تحقیق قرار گرفته است ترکیب N-سالیسیلیدین‌آنیلین^۱ می‌باشد که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

۱-۱۰ N-سالیسیلیدین‌آنیلین

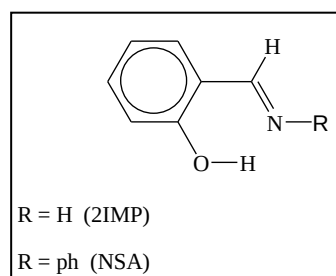
فنول‌ها با استخلاف $RN=C-$ در موقعیت ارتو، مانند ۲-ایمینو متیل فنول^۲، (2IMP)، ($R=H$) و ۲-E-فنیل ایمینو متیل فنول^۳، N-سالیسیلیدین‌آنیلین، (NSA)، ($R=Ph$)، مدل کلی برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی هستند، شکل (۱-۵).

¹- N-Salicylidene Aniline

²- Imino Methyl-Phenol

³-2-[(E)-(Phenyl Imino)Methyl]Phenol

پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیبات بین گروه‌های هیدروکسیل و نیتروژن ایمین تشکیل شده و یک حلقه‌ی کیلیتی^۱ شش اتمی تشکیل می‌دهد. این ترکیبات به دلیل دارا بودن پیوند هیدروژنی درون مولکولی که با سیستم مزدوج الکترون □ همراه است، جزء دسته‌ای از ترکیبات دارای پیوند قوی، به نام پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس، (RAHB)^۲، طبقه‌بندی می‌شوند که توجه خاصی را به خود اختصاص داده‌اند.



شکل (۵-۱): ساختار ترکیبات N-سالیسیلیدین آنیلین و ۲-ایمینومتیل فنول

۱-۱۰-۱ کاربرد NSA

ترکیب N-سالیسیلیدین آنیلین، ترکیب پایداری است و خواص ویژه‌ی این ترکیب ناشی از انتقال پروتون در قسمتی از مولکول است که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است [۵۱].

این ترکیب در سنتز مواد آلی از جمله در سنتز مواد دارویی نظیر داروهای بی‌هوشی و تب‌بر کاربرد دارد [۵۲].

تاثمیری شدن پروتون در این ترکیب نقش مهمی در بسیاری از رشته‌های شیمی و بیوشیمی ایفا می‌کند [۵۳ و ۵۴].

⁴- Chelate

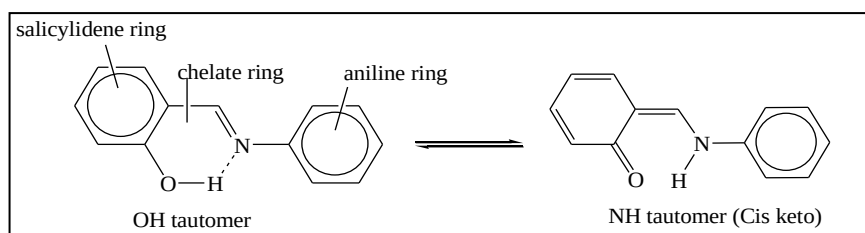
⁵- Resonance Assisted Hydrogen Bond

این ترکیب در حوزه‌های بسیار متفاوتی مانند زیست‌شناسی، کاربردهای نانو تکنولوژی و شیمی فیزیک مورد توجه قرار گرفته است که دلیل این امر تاتومری شدن پروتون در این ترکیب است [۵۵-۵۸].

ترکیب N-سالیسیلیدین آنیلین و مشتقات آن به‌طور گسترده‌ای به عنوان عامل کمپلکس دهنده با برخی از فلزات واسطه نظیر مس، پالادیوم، نیکل، آهن، وانادیوم، کبالت و پلاتین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵۹].

۱-۱۰-۲ مروری بر کارهای گذشته

تاتومری شدن پروتون در ترکیبات NSA، شکل (۱-۶)، از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا ارتباط نزدیکی با فتوکرومیسم^۱ و ترموکرومیسم^۲ دارد، که این دو فرایند به‌صورت گسترده بر روی ترکیب NSA بررسی شده است [۶۰-۶۶]. در ترموکرومیسم با کاهش دما تاتومری شدن پروتون اتفاق می‌افتد و هیدروژن و اکسیژن در ترکیب NSA نسبت به هم به‌صورت فرم سیس قرار می‌گیرند [۶۷].



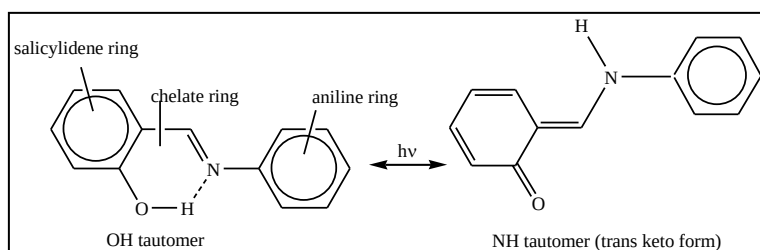
شکل (۱-۶): تاتومری شدن پروتون در ترکیب [۶۷NSA].

در فتوکرومیسم با برخورد فوتون، $h\nu$ ، علاوه بر تاتومری شدن پروتون، ترکیب NSA حول زاویه‌ی OC-C-C-N می‌چرخد و به فرم ترانس کتو تبدیل می‌شود، شکل (۱-۷)، یعنی هیدروژن و اکسیژن نسبت

¹-Photo-Chromism

²-Thermo-Chromism

به هم به صورت فرم ترانس قرار می گیرند [۶۸].



شکل (۷-۱): تبدیل NSA به فرم ترانس کتو در فرایند فوتوکرومیسم [۶۸]

از جمله بررسی های دیگری که بر روی ترکیب NSA انجام شده است رویکرد نظریه ی کوانتومی اتم ها در مولکول (QTAIM)^۱ است، که از نتایج به دست آمده استنباط می شود شکل گیری حلقه ی کیلیتی علاوه بر کاهش جمعیت الکترونی بر روی اتم نیتروژن، خصلت آروماتیکی حلقه ی سالیسیلیدین را نیز کاهش می دهد [۵۱].

تأثیر گروه های پذیرنده و دهنده ی الکترون در انرژی های انتقال الکترونی منطقه ی طیفی جذب اصلی NSA نیز بررسی شده است [۶۹].

اگرچه تحقیقات زیادی بر روی ساختار الکترونی در حالت برانگیخته و خواص فتوشیمی NSA انجام شده است. اما مطالعه ی کامل و تفصیلی پارامترهای تعیین کننده ی قدرت این پیوند، با استفاده از نظریه ی تابع چگالی، (DFT)^۲ و روش های تجربی توسط داده های اسپکتروسکوپی، تاکنون انجام نشده است. بنابراین در این پروژه این مسئله مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور تعدادی از روش های DFT با توابع پایه مختلف نظیر 6-31G**, 6-311G** و 6-311++G** برای محاسبه ی پارامترهای ساختاری، انرژی پیوند هیدروژنی و فرکانس های ارتعاشی مورد استفاده قرار گرفته اند که در فصل های ۲ و ۳ بیشتر به بررسی آن ها خواهیم پرداخت.

¹- Quantum Theory of Atoms in Molecules

²-Density Functional Theory

فصل دوم

روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

بررسی مسائل نظری شیمیایی جهت محاسبه‌ی ساختار و خواص مولکول‌ها، که امروزه با استفاده از برنامه‌های متنوع کامپیوتری انجام می‌پذیرد را شیمی محاسباتی می‌نامند. نقشی که شیمی محاسباتی در یافتن و حل مسائل جدید شیمیایی داشته بر کسی پوشیده نیست و امروزه با گسترش و توسعه‌ی روش‌های محاسباتی با استفاده از نرم‌افزارهای کامپیوتری، انتظار می‌رود که با روش‌های تجربی قابل رقابت شده و حتی از آن‌ها نیز پیشی بگیرند.

محققان گرایش‌های مختلف رشته شیمی با استفاده از روش‌های مختلف محاسباتی، نتایج قابل توجه و ارزنده‌ای از مطالعات خود گرفته و به این ترتیب، کاربردهای متنوعی برای روش‌های محاسباتی ارائه شده‌اند. بعضی از این کاربردها عبارتند از:

- * ایجاد ارتباط بین خواص شیمیایی و ساختار مولکولی و توجیه این ارتباط
- * درک داده‌های مختلف تجربی مثل موقعیت و منشاء نوارها در روش‌های مختلف طیف بینی
- * بررسی مولکول‌های جدید و ناشناخته و بررسی امکان وجود آن‌ها
- * ارائه‌ی مکانیزیم برای واکنش‌هایی که امکان مطالعه‌ی آزمایشگاهی آن‌ها به آسانی میسر نیست.
- * مطالعه پایداری‌های ایزومرهای مختلف یک مولکول، ساختمان، اثرات استخلافی، توزیع بار، انرژی فعال‌سازی، انرژی‌های یونش و الکترون خواهی، مسیرهای سنیتیکی و ...
- روش‌های مختلف شیمی محاسباتی، بر پایه‌ی رفتار و حرکت الکترون‌ها بنا شده‌اند. برای شناخت رفتار و حرکت الکترون‌ها باید با قوانین حاکم بر حرکت الکترون، یعنی قوانین مکانیک کوانتومی آشنایی کافی داشت.

به‌طور کلی روش‌های محاسباتی را می‌توان به دو دسته‌ی محاسبات مکانیک مولکولی و محاسبات مکانیک کوانتومی تقسیم کرد. تفاوت کلی این دو دسته در استفاده از تابع موج و هامیلتونی الکترونی در کوانتوم است که در روش‌های مکانیک مولکولی جایی ندارد.

۲-۲ مکانیک کوانتومی

واقعیتی که ذرات میکروسکوپی علاوه بر رفتار ذره مانند، رفتار موج مانند نیز از خود نشان می‌دهند، مؤید آن است که این ذرات از مکانیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند. مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند، مکانیک کوانتومی نامیده می‌شود.

در مکانیک کوانتومی، حالت سیستم به وسیله‌ی یک تابع ریاضی Ψ به نام تابع موج یا تابع حالت سیستم تعیین می‌شود. تابع Ψ ، تابعی از مختصات زمان و مکان می‌باشد و به‌طور کلی یک کمیت مختلط است.

برای پیدا کردن حالت بعدی یک سیستم مکانیک کوانتومی با استفاده از اطلاعات حالت فعلی آن، از معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر^۱ استفاده می‌شود که به صورت زیر بیان می‌شود [۷۰]:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (۱-۲)$$

که $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ و h ثابت پلانک، $\hat{H}$ و $i = \sqrt{-1}$ عملگر هامیلتونی است. معادله‌ی شرودینگر یک اصل موضوعه‌ی بنیادی در مکانیک کوانتوم است و نمی‌توان آنرا اثبات کرد، دلیلی که ما را وادار به صحت آن می‌کند، پیش‌بینی‌های آن است که با نتایج تجربی توافق عالی دارد.

از حل دقیق معادله‌ی شرودینگر انرژی و توابع موج واقعی مولکول به‌دست می‌آید، اما حل دقیق معادله‌ی شرودینگر منجر به معادلاتی می‌شود که حل آن‌ها بسیار دشوار بوده و تقریباً هر کوششی برای حل دقیق آن، حتی برای مولکول‌های کوچک، با شکست روبه‌رو می‌شود بنابراین باید برای حل آن از روش‌های تقریبی کمک گرفت، که بعضی از این روش‌ها عبارتند از: روش تغییر^۲، روش اختلال^۳، روش میدان خود سازگار (SCF)^۴ و روش نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT). که در ادامه روش DFT توضیح داده می‌شود.

^۱- Schroedinger

^۲- Variation Method

^۳- Perturbation Theory

^۴- Self Consistent Field Method

۲-۳ نظریه تابعی چگالی (DFT)^۱

در نظریه‌ی تابعی چگالی کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج الکترونی نمی‌شود. این نظریه مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ^۲ و کهن^۳ [۷۱]، در سال ۱۹۶۴ اثبات شد و به‌موجب آن انرژی الکترونی حالت پایه، تابع موج و دیگر خواص الکترونی یک سیستم n -الکترونی به وسیله‌ی دانستیه‌ی الکترونی حالت پایه، $\rho_0(x,y,z)$ ، که تابعی از تنها سه متغیر است، تعیین می‌شوند. انرژی الکترونی حالت پایه، E_0 ، تابعی از ρ_0 است که به‌صورت $E_0 = E_0[\rho_0]$ نوشته می‌شود. زیروند v بر وابستگی E_0 به پتانسیل، که برای مولکول‌های مختلف متفاوت است تأکید می‌کند. هوهنبرگ و کهن انرژی حالت پایه را به صورت زیر به‌دست آوردند:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (۲-۲)$$

که در آن:

$$\bar{V}_{Ne} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(r_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (۳-۲)$$

$v(r)$ ، تابع انرژی پتانسیل جاذبه هسته برای یک الکترون در نقطه‌ی r است بنابراین $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ معلوم است. $\bar{T}[\rho_0]$ ، مجموع جملات انرژی جنبشی الکترونی و $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ ، انرژی پتانسیل دافعه‌ی بین الکترون-الکترون است. چون این دو تابع مستقل از پتانسیل خارجی هستند، می‌توان رابطه‌ی (۲-۲) را چنین نوشت:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (۴-۲)$$

$F[\rho_0]$ به‌صورت $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ تعریف می‌شود و مستقل از پتانسیل خارجی است. معادله‌ی

(۴-۲) یک روش عملی برای محاسبه‌ی E_0 از ρ_0 در اختیار قرار نمی‌دهد،

زیرا تابع $F[\rho_0]$ مجهول است.

1-Density Functional Theory

2- Hohenberg

3- Kohn

متأسفانه در قضیه‌ی هوهنبرگ-کهن، چگونگی محاسبه‌ی انرژی حالت پایه از روی $\rho_0(r)$ و چگونگی پیدا کردن $\rho_0(r)$ بدون یافتن تابع موج الکترونی، ارائه نمی‌شود. گامی به سوی این اهداف توسط کهن و شم^۱ (KS) [۷۲]، در سال ۱۹۶۵ برداشته شد، هنگامی که کوهن و شم یک روش عملی برای پیدا کردن ρ_0 و محاسبه‌ی E_0 از ρ_0 به دست آوردند.

کهن و شم یک سیستم مرجع فرضی از n الکترون بدون برهم‌کنش در نظر گرفتند که هر کدام از الکترون‌ها، تابع انرژی پتانسیل خارجی، $v_s(r_i)$ ، یکسانی را تجربه می‌کند. این سیستم مرجع با زیروند s نمایش داده می‌شود و اغلب سیستم بدون برهم‌کنش^۲ نام دارد. دانسیته‌ی احتمال الکترونی حالت پایه، $\rho_s(r)$ ، سیستم مرجع مساوی با دانسیته الکترونی حالت پایه‌ی دقیق، $\rho_0(r)$ ، مولکول مورد نظر است. به دلیل این که الکترون‌ها در سیستم مرجع برهم‌کنش ندارند، هامیلتونی سیستم مرجع به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad \text{که} \quad \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (5-2)$$

که $\hat{h}_i^{KS}$ هامیلتونی تک الکترونی کهن-شم است.

تابع موج حالت پایه‌ی سیستم مرجع، $\Psi_{s,o}$ ، حاصلضرب پاد متقارن شده‌ی اسپین-اوربیتال‌های کهن-شم، u_i^{KS} ، سیستم مرجع است، که قسمت فضایی هراسپین-اوربیتال، $\theta_i^{KS}(r_i)$ ، تابع ویژه‌ی عملگر تک الکترونی $\hat{h}_i^{KS}$ است.

$$\Psi_{s,o} = |u_1^{KS} u_2^{KS} \dots u_n^{KS}| \quad \text{و} \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(r_i) \sigma_i \quad (6-2)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (7-2)$$

که σ ، تابع اسپینی (α یا β) است و ε_i^{KS} ، انرژی‌های اوربیتالی کهن-شم است.

برای یک حالت پایه‌ی لایه بسته، الکترون‌ها در اوربیتال‌های کهن-شم جفت شده هستند، به طوری که دو الکترون با اسپین مخالف، اوربیتال فضایی کهن-شم یکسانی دارند.

¹- Sham

²-Noninteracting System.

کهن و شم معادله‌ی هوهنبرگ و کهن را به صورت زیر بازنویسی کردند:

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (۸-۲)$$

در این معادله و معادلات بعدی برای سهولت زیروند صفر برای ρ حذف شده است.

$\Delta \bar{T}$ اختلاف بین میانگین انرژی جنبشی الکترونی حالت پایه‌ی مولکول واقعی و سیستم مرجع است به‌طوری‌که دانسیته‌ی الکترونی سیستم مرجع برابر با دانسیته‌ی الکترونی مولکول واقعی است. فرض کنید:

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (۹-۲)$$

که r_{12} فاصله‌ی بین نقاط (x_1, y_1, z_1) و (x_2, y_2, z_2) است. کمیت $\frac{1}{2} \iint \rho(r)\rho(r_2)r_{12}^{-1} dr_1 dr_2$ عبارت کلاسیکی انرژی دافعه‌ی بین الکترونی الکترواستاتیکی در واحد اتمی است، اگر الکترون‌ها به صورت توزیع پیوسته‌ای از بار با دانسیته‌ی الکترونی ρ پخش شده باشند.

با قرار دادن (۸-۲) و (۹-۲) در (۴-۲) داریم:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (۱۰-۲)$$

$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho]$ مجهول هستند.

با تعریف تابع انرژی تبادل^۱، همبستگی^۲، $E_{xc}[\rho]$ به صورت زیر:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (۱۱-۲)$$

می‌توان نوشت:

$$E_o = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (۱۲-۲)$$

E_{xc} به طور دقیق و به آسانی محاسبه نمی‌شود و تقریباً سهم کوچکی در انرژی حالت پایه دارد. سه جمله‌ی دیگر به آسانی و با استفاده از ρ به دست می‌آیند و بیشترین سهم در انرژی حالت پایه را شامل

^۱Exchange

^۲-Correlation

می‌شوند، با این وجود صحت محاسبات خواص مولکولی نظریه تابعی چگالی کهن-شم، بستگی به به-دست آوردن یک تقریب مناسب برای محاسبه‌ی انرژی تبادل-همبستگی، E_{xc} ، دارد.

ثابت می‌شود که چگالی احتمال الکترونی برای یک سیستم n ذره‌ای، که تابع موج آن یک دترمینان اسلیتر از اسپین-اوربیتال‌های کهن-شام به صورت $u_i^{KS} = \theta_i^{KS} \sigma_i$ است، به روش زیر به دست می‌آید:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (13-2)$$

جمله‌ی $\bar{T}_s$ در (۱۲-۲)، انرژی جنبشی سیستم دارای الکترون‌های بدون برهم‌کنش است که تابع موج آن، Ψ_s ، در (۶-۲) مساوی با یک دترمینان اسلیتر از اسپین-اوربیتال‌های متعامد-نرمال کوهن-شم است که با استفاده از قواعد کوندون - اسلیتر داریم:

$$\bar{T}_s[p] = -\frac{1}{2} \left\langle \Psi_s \left| \sum_i \nabla_i^2 \right| \Psi_i \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \left\langle \theta_i^{KS}(1) \left| \nabla_1^2 \right| \theta_i^{KS}(1) \right\rangle \quad (14-2)$$

بنابراین، (۱۲-۲) به صورت زیر در می‌آید:

$$E_o = -\sum_{\alpha} z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \left| \nabla_1^2 \right| \theta_i^{KS}(1) \right\rangle \quad (15-2)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

که به جای عبارت $\int \rho(r)v(r)dr$ ، رابطه‌ی $-\sum_{\alpha} z_{\alpha} \int \rho(r_1)r_{1\alpha}^{-1}dr$ جایگزین شده است. بنابراین اگر

اوربیتال‌های کهن-شم، θ_i^{KS} و تابع E_{xc} مشخص باشد، می‌توان E_o را از ρ بدست آورد.

اوربیتال‌های کهن-شم را می‌توان با استفاده از قضیه‌ی تغییر هوهنبرگ-کهن به دست آورد؛ طبق این قضیه می‌توان انرژی حالت پایه را با تغییر دادن ρ ، به طوری که تابع $E_v[\rho]$ را حداقل کند، به دست آورد. به جای تغییر دادن ρ ، می‌توان اوربیتال‌های کهن-شم (θ_i^{KS}) که ρ را به موجب معادله (۲-۱۳) معین می‌کنند، تغییر داد. اوربیتال‌هایی که عبارت (۱۵-۲)، برای انرژی حالت پایه‌ی مولکولی را حداقل می‌کنند، به عنوان اوربیتال‌های کهن و شم در نظر گرفته می‌شود و در رابطه‌ی زیر صدق می‌کند:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (16-2)$$

که v_{xc} انرژی پتانسیل تبادلی-همبستگی است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (17-2)$$

اگر $E_{xc}(\rho)$ مشخص باشد، v_{xc} نیز مشخص می‌شود. مشکل اصلی برای به‌دست آوردن ρ و E_0 با استفاده از روش کهن-شم در این است که تابع دقیق $E_{xc}(\rho)$ مشخص نیست و باید از یک $E_{xc}(\rho)$ تقریبی استفاده شود. تقریب‌های مختلفی برای $E_{xc}(\rho)$ در نظر می‌گیرند که در زیر به‌طور مختصر بررسی می‌شود.

۲-۳-۱ تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)

هوهنبرگ و کهن نشان دادند که اگر ρ ، با موقعیت تغییرات بسیار کمی داشته باشد $E_{xc}(\rho)$ از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (18-2)$$

که انتگرال روی همه‌ی فضا گرفته می‌شود، dr نشانه‌ی $dx dy dz$ و $\varepsilon_{xc}(\rho)$ انرژی تبادلی-همبستگی برای هر الکترون در یک گاز الکترونی یکنواخت با چگالی الکترونی ρ است.

بر اساس این تقریب با گرفتن مشتق از تابعی از $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ روابط زیر به دست می‌آید:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (19-2)$$

کهن و شم پیشنهاد کردند که از (۱۸-۲) و (۱۹-۲)، به عنوان تقریب‌هایی برای E_{xc} و v_{xc} در (۱۵-۲) و (۱۶-۲) استفاده شود. این روش، تقریب دانسیته‌ی موضعی (LDA) نامیده می‌شود.

می‌توان نشان داد که ε_{xc} می‌تواند به صورت مجموع قسمت‌های تبادلی و همبستگی نوشته شود.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (20-2)$$

¹- Local Density Approximation

در نظر گرفتن رفتار چگالی الکترون همانند گاز الکترونی یکنواخت برای ساده‌تر کردن حالت‌های واقعی است که می‌توانند ساختارهای مولکولی و فرکانس‌های قابل قبولی را محاسبه کند و این مدل قادر نیست خواص ترمودینامیکی از قبیل انرژی‌های پیوند را به‌درستی پیش بینی کند.

۲-۳-۲ تقریب اصلاحی گرادیان^۱ (GCA)

تقریب چگالی موضعی، (LDA)، بر اساس مدل گاز الکترونی یکنواخت است که در آن تغییرات چگالی با مکان بسیار اندک است. توابع مرکبی که برای تصحیح این دو تقریب پیشنهاد شده شامل ρ^α, ρ^β و گرادیان آن‌ها در عبارت زیر انتگرال است که برای در نظر گرفتن تغییرات چگالی الکترون با مکان هستند، بنابراین:

$$E_{xc}^{GCA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (2-21)$$

معمولاً E_{xc}^{GCA} به دو قسمت تبادلی و همبستگی، که بطور مجزا مدلسازی می‌شوند، تفکیک می‌شود.

$$E_{xc}^{GCA} = E_x^{GCA} + E_c^{GCA} \quad (2-22)$$

در مراجع علمی چندین تابع مرکب تبادلی و همبستگی اصلاحی گرادیان پیشنهاد شده است. بعضی توابع مرکب تبادلی اصلاحی گرادیان، E_x^{GCA} ، عبارتند از:

۱- توابع مرکب تبادلی بک^۲ ۱۹۸۸ [۷۳]، که به صورت B88، Bx88، Becke 88 یا B نشان داده می‌شود.

۲- توابع مرکب تبادلی پردو و وانگ ۱۹۹۱ [۷۴]، که به صورت PW91 یا PWx91 نشان داده می‌شود.

توابع همبستگی اصلاحی گرادیان، E_c^{GCA} ، که معمولاً در محاسبات استفاده می‌شوند عبارتند از: توابع همبستگی لی^۱ - یانگ^۲ - پار^۲ (LYP) [۷۵] و توابع همبستگی بک (B96 یا Bc95) [۷۶].

^۱- Gradient Corrected Approximation

^۲- Becke

هر تابع مرکب تبدالی می‌تواند با هر تابع مرکب همبستگی ترکیب شود. برای مثال BLYP/6-31G* نشان می‌دهد که یک محاسبه‌ی DFT با تابع مرکب تبدالی بک ۱۹۹۸ (B88) و تابع مرکب همبستگی لی-یانگ - پار (LYP) انجام شده است و اوربیتال‌های کهن-شم برحسب مجموعه‌ی پایه‌ی 6-31G* بسط داده شده‌اند.

۲-۳-۳ توابع هیبریدی^۴

توابع تبدالی-همبستگی هیبریدی به طور وسیعی در محاسبات استفاده می‌شود. یک تابع مرکب هیبریدی، از ترکیب فرمول‌های E_x و E_c اصلاحی گرادیان، با فرمول‌های E_x روش‌های دیگر از قبیل روش هارتری-فاک به دست می‌آید. به عنوان مثال، در تابع مرکب ترکیبی B3LYP (یا Becke3LYP)، عدد ۳، نشان‌دهنده‌ی یک تابع مرکب ۳ پارامتری است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_o - a_x) E_x^{LSDA} + a_o E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2-23)$$

که $a_0 = 0.20$ و $a_x = 0.72$ و $a_c = 0.81$ طوری انتخاب شده‌اند که تطابق خوبی با انرژی‌های اتمی شدن مولکولی تجربی داشته باشند.

در تابع مرکب هیبریدی B3PW91، به جای E_c^{LYP} در رابطه‌ی (۲-۲۳)، از E_c^{PW91} و از همان مقدار a استفاده می‌شود.

در این پروژه بهینه کردن ساختار در سطوح [۷۷ M052X] و [۷۸ LC-WPBE] و محاسبات فرکانس ارتعاشی در سطح B3LYP با توابع پایه‌ی 6-31 G** و 6-311++G** انجام شده است.

¹- Lee

²-Yang

³- Parr

⁴-Hybrid Functionals

۲-۴ توابع پایه

در بیشتر روش‌های کوانتومی، محاسبات با انتخاب نوع مجموعه‌ی پایه آغاز می‌گردد. شرط ضروری برای موفقیت در محاسبات، استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ای مناسب است. مراجع بسیار مفیدی برای درک و شناخت انواع متعدد سری‌های پایه‌ای وجود دارند، که منحصراً به این موضوع پرداخته‌اند [۷۹-۸۴]. مطالعه‌ی این مراجع می‌تواند در انتخاب بهترین سری پایه‌ای در هر محاسبه چاره‌ساز باشد. در این‌جا چند مجموعه‌ی پایه‌ای پرکاربرد را به طور نسبتاً مختصر بررسی خواهیم کرد.

۲-۴-۱ توابع نوع اسلیتری^۱

اوربیتال‌های اتمی اسلیتری، به عنوان یک مجموعه‌ی پایه، در محاسبات کوانتومی کاربرد زیادی دارند.

$$\Phi_i^{STO}(\xi, n, \ell, m, r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (2-24)$$

این توابع به وسیله‌ی اعداد کوانتومی n, ℓ, m مشخص می‌گردند و در آن‌ها N ، ثابت نرمالیزاسیون و $Y_{\ell, m}$ تابع هماهنگ کروی^۲ است، که در اصل مربوط به اندازه حرکت زاویه‌ای بوده و شکل فضائی اوربیتال را مشخص می‌کند. زتا، ξ ، نمای^۳ اوربیتال نامیده می‌شوند و طبق رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\xi = \frac{Z - S}{n} \quad (2-25)$$

^۱- Slater Type Functions

^۲- Spherical Harmonic

^۳- Exponent.

که در آن z ، عدد اتمی و s ، ثابت پوششی است. در مولکول‌های دو اتمی، توابع پایه معمولاً به صورت اوربیتال‌های اتمی^۱، AO ، انتخاب می‌شوند، به طوری که هر اوربیتال اتمی به صورت ترکیب خطی از یک یا چند اوربیتال نوع اسلیتری (STO) بیان می‌شود [۸۵].

اگرچه اوربیتال‌های نوع اسلیتری اغلب به عنوان توابع پایه در محاسبات اتمی به کار می‌روند، اما استفاده از STO ها به عنوان توابع پایه در محاسبات مربوط به مولکول چند اتمی، انتگرال‌هایی را به وجود می‌آورد که ارزیابی آن‌ها حتی توسط کامپیوتر به زمان بسیار زیادی نیاز دارد و سرعت محاسبات را به طور چشمگیری پایین می‌آورد. این مشکل، ما را به انتخاب روش دیگری برای توابع پایه رهنمون می‌سازد که روش اوربیتال گوسی نامیده می‌شود.

۲-۴-۲ توابع نوع گوسی یا گوسین^۲

در قسمت نمایی یک تابع گوسی، به جای عبارت $\exp(-\xi r)$ ، از عبارت $\exp(-\alpha r^2)$ استفاده می‌شود. بنابراین به خاطر وجود توان دو برای r در قسمت نمایی، حتی اگر برای نمایش هر STO ، از چندین GTO هم استفاده کنیم، باز محاسبات خیلی سریع‌تر انجام خواهند شد. یک تابع اسلیتری را می‌توان با ترکیب چند تابع گوسی با ضرایب و نماهای متفاوت تقریب کرد. شکل کلی یک تابع گوسی متمرکز بر روی یک اتم خاص بر حسب مختصات دکارتی به صورت زیر است:

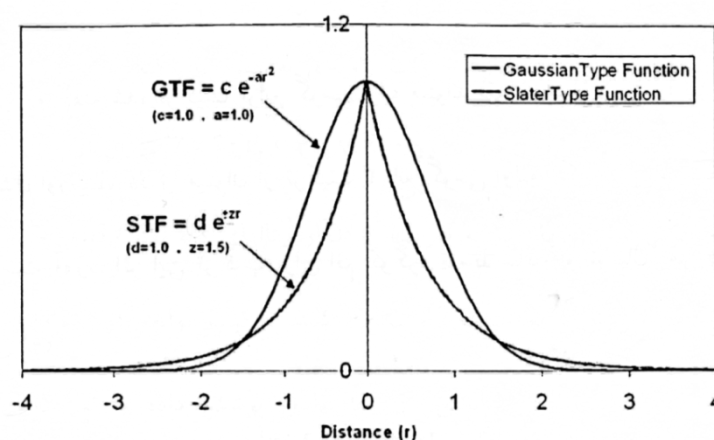
$$\Phi_i^{GTO}(\alpha, \ell, m, n, x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^\ell y^m z^n \quad (26-2)$$

در این جا این اوربیتال‌ها توسط اعداد m, ℓ, n مشخص می‌شوند که نماهای مختصه‌های کارترین هستند، نه اعداد کوانتومی واقعی. این اعداد، شکل زاویه‌ای و راستای اوربیتال را نشان می‌دهند. نمای α اندازه‌ی شعاعی تابع پایه را تعیین می‌کند و x, y, z مختصات دکارتی هستند.

^۲- Atomic Orbital

^۳- Gaussian Type Functions

اوربیتال‌های GTO، اوربیتال‌های واقعی نیستند، بلکه توابع ساده‌تری هستند که برای سریع‌تر شدن محاسبات به کار گرفته می‌شوند. به همین دلیل در مطالعات سال‌های اخیر، از آن‌ها به عنوان توابع گوسی اولیه^۱ نام برده شده است. تفاوت مهم این توابع با توابع STO، علاوه بر تفاوت در قسمت نمایی، بیان اندازه حرکت زاویه‌ای به صورت یک تابع ساده از مختصات کارتزین و حذف جمله‌ی r^{n-1} است. هر چند انتگرال-های مولکولی با توابع پایه‌ی گوسی، بسیار سریع‌تر به وسیله‌ی کامپیوتر ارزیابی می‌شوند، اما عامل $\exp(-\alpha r^2)$ به اندازه‌ی عامل $\exp(-\zeta r)$ نمی‌تواند برای نمایش رفتار واقعی یک اوربیتال اتمی دقیق باشد. علت این است که یک تابع گوسی دارای قله‌ی تیز مطلوب در روی هسته نیست و لذا برای مقادیر کوچک r نمایش ضعیفی از اوربیتال‌های اتمی را نشانمی‌دهد. شکل (۱-۲) تفاوت یک تابع نوع گوسی یا با یک تابع مشابه نوع اسلیتری را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): مقایسه‌ی توابع نوع اسلیتری و گوسی

از این‌رو برای حصول نمایش دقیقی از یک AO، باید از یک ترکیب خطی متشکل از چندین تابع گوسی استفاده شود. طبق رابطه‌ی زیر مجموع چند اوربیتال گوسی چنان بهینه می‌شوند که تقریب خوبی برای اوربیتال مورد نظر بدست آید:

$$\chi_n = \sum_{i=1}^b d_i \Phi_i^{\text{GTO}} \quad (27-2)$$

¹-Primitive Gaussian Type Functions, PGTFs

Φ_i^{GTO} ها توابع گوسین دکارتی می‌باشند. این توابع بر روی یک اتم متمرکز بوده و فقط در مقدار α با یکدیگر اختلاف دارند. ضرایب انقباض din طوری بهینه می‌شوند، که بهترین انطباق به دست آید. مقدار b بسته به میزان دقت لازم برای محاسبات می‌تواند ۱ تا ۷ باشد. توابع χ_n حاصل که به عنوان توابع پایه‌ی جدید به جای STO ها به کار خواهند رفت را GTO های منقبضیا 'CGTF می‌نامند. توابع Φ_i^{GTO} ، همان توابع گوسی اولیه یا PGTF ها هستند. مقادیر بهینه‌ی din و α در نرم افزارهای کامپیوتری به عنوان ثابتی برای اوربیتال‌های هر اتم ذخیره می‌شود و برای انجام محاسباتی که تابع گوسی انقباضی را به کار می‌گیرند، از این ثابت کمک گرفته می‌شود.

برای دستیابی به دقت کافی و بالا، روش GTO مناسب‌تر از دیگر روش‌هاست. هر چند محاسبات مولکولی با توابع نوع گوسی در قیاس با توابع نوع اسلیتری، درگیر ارزیابی تعداد بیشتری از انتگرال‌هاست، اما تعیین مقدار انتگرال‌های گوسی، نسبت به انتگرال‌های اسلیتری، به زمان محاسبه‌ی کم‌تری نیاز دارد.

مجموعه‌های پایه‌ای گوسی متنوعی برای محاسبات مولکولی پیشنهاد شده‌اند، که متداول‌ترین آن‌ها مجموعه‌های پایه‌ای هستند که در برنامه‌ی کامپیوتری گوسین^۱ وجود دارند.

۲-۵ مجموعه‌های پایه‌ای^۲

مجموعه‌های پایه را می‌توان به دو بخش عمده و اساسی تقسیم کرد:

مجموعه‌های پایه‌ی کمینه^۴: این مجموعه‌ها تنها جنبه‌های اصلی اوربیتال‌ها را توصیف می‌کنند.

¹-Contracted Gaussian Type Function.

²- Gaussian Program

¹- Basis Sets

²- Minimal Basis Sets

مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته^۱: این مجموعه‌های پایه‌ای به شرح جزئیات اوربیتال‌ها پرداخته و به چند مجموعه‌ی پایه اساسی تقسیم می‌شود.

۲-۵-۱ مجموعه‌های پایه‌ی کمینه

مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه، شامل کم‌ترین تعداد توابع پایه مورد نیاز برای توصیف حالت‌های پایه‌ی اتم موجود در مولکول است. به این معنا که برای هر اوربیتال اتمی موجود (چه در پوسته‌ی داخلی و چه در لایه‌ی ظرفیت) تنها از یک تابع پایه‌ی STO، (که خود به صورت انقباضی از توابع گوسی اولیه‌است)، استفاده می‌شود. به عبارت دیگر برای هر اوربیتال تنها یک تابع انقباضی به کار می‌رود. این روش را به همین دلیل روش یکتایی - زتا^۲، SZ، می‌نامند.

چند مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه پاپل^۳ [۸۶-۸۹] که به طور متداول استفاده می‌شوند، مجموعه‌های پایه-ی STO-nG هستند که در آن‌ها n یک عدد صحیح است. متداول‌ترین آن‌ها STO-3G است که یک ترکیب خطی یا انقباضی از سه اوربیتال گوسین، (GTO)، تطبیق داده شده با یک نوع اوربیتال اسلیتری، (STO)، است.

۲-۵-۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته

³- Extended Basis Sets

⁴- Single Zeta

⁵- John Pople

در یک مجموعه‌ی پایه‌ی توسعه یافته، از ترکیب دو یا چند تابع پایه‌ی STO، برای هر اوربیتال اتمی موجود استفاده می‌شود. هر کدام از این STOها با چند PGTF تخمین زده شده و به صورت یک تابع انقباضی کار محاسبات را ساده و سریع تر می‌کنند.

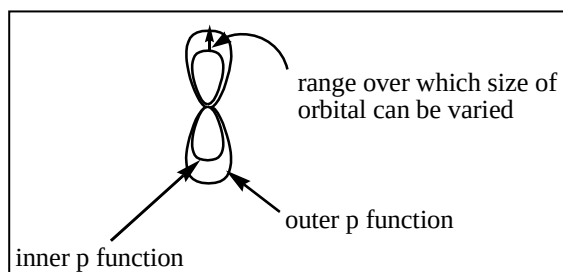
۲-۵-۱-۲ مجموعه‌های پایه‌ی چندتایی - زتا^۱

در این مجموعه‌های پایه، هر اوربیتال اتمی با استفاده از چند تابع پایه، یعنی به صورت مجموع چند اوربیتال اسلیتری (STO) بیان می‌شود. به عنوان مثال در یک مجموعه‌ی پایه‌ی دوتایی - زتا^۲، DZ، هر اوربیتال اتمی توسط دو تابع پایه یا اوربیتال اسلیتری بیان می‌شود که جز در مقدار نمای اوربیتال،^۳ کاملاً مشابه می‌باشند [۹۰].

برای مثال، اوربیتال 2p را با یک مجموعه‌ی پایه‌ی DZ به صورت (۲-۲۵) در نظر می‌گیرند:

$$\Phi_{2p}(r) = d_1 \Phi_{2p}^{STO}(r, \xi_1) + d_2 \Phi_{2p}^{STO}(r, \xi_2) \quad (2-28)$$

ثابت‌های d سهم هر اوربیتال اسلیتری را در اوربیتال نهایی تعیین می‌کنند. همان طور که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است، اندازه‌ی هر اوربیتال اتمی می‌تواند بین مقادیر دو اوربیتال اسلیتری تغییر کند. در این حالت هر اوربیتال اسلیتری به دلیل ξ متفاوت، شکل اوربیتالی ویژه‌ای دارد.



شکل (۲-۲): نمایش اوربیتال اتمی نوع p در یک مجموعه‌ی دو تایی - زتا

^۱- Multiple Zeta Basis Sets

^۲- Double Zeta, or DZ

۲-۵-۲ مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت- شکافته^۱

پاپل و همکارانش با محاسبه‌ی یک مجموعه‌ی پایه‌ی دوتایی-زتا، فقط برای اوربیتال‌های ظرفیتی، محاسبات را ساده‌تر کردند. از آنجایی که الکترون‌های لایه‌ی داخلی برای محاسبات ضروری و لازم نیستند، از الکترون‌های ظرفیتی جدا می‌شوند. چنین مجموعه‌های پایه‌ای، ظرفیت-شکافته، SV، نامیده می‌شوند. بنابراین در یک سری پایه‌ی ظرفیت- شکافته برای هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی داخلی، از یک تابع پایه، و برای هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی ظرفیت، از دو یا تعداد بیشتری تابع پایه‌ی اسلیتری استفاده می‌شود که البته همه‌ی توابع پایه‌ی اسلیتری به صورت توابع گوسی منقبض می‌باشند، بدین معنی که هر کدام با یک یا چند تابع گوسی اولیه تخمین زده شده‌اند. علائم استاندارد پاپل برای یک سری ظرفیت- شکافته به صورت $L-M_1M_2M_3G$ است که L تعداد توابع اولیه‌ای است که برای اوربیتال‌های پوسته‌ی داخلی در نظر گرفته می‌شود. تعداد M_i ها نشان‌دهنده‌ی تعداد توابع پایه‌ی جداگانه‌ای است که برای توصیف پوسته‌ی ظرفیتی به کار می‌روند و عدد M_i نشان‌دهنده‌ی تعداد توابع گوسی اولیه در آن تابع پایه‌ی خاص است. برای مثال در سری پایه‌ی $311G$ -۶، که یک سری پایه‌ی سه تایی زتا، TZ^۲، است، برای اتم اکسیژن، اوربیتال اتمی پوسته داخلی (1s) به وسیله‌ی یک تابع پایه که شامل شش تابع گوسین اولیه است، توصیف می‌شود و برای توصیف اوربیتال‌های اتمی پوسته‌ی ظرفیتی، (2s یا 2p)، برای هر کدام از سه تابع پایه استفاده می‌شود که اولی شامل سه تابع گوسین اولیه و دو تای بعدی، هر کدام شامل یک تابع گوسین اولیه هستند. نتایج به دست آمده از مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت- شکافته، بهبود قابل توجهی روی نتایج حاصل از مجموعه‌های پایه‌ی کمینه داشته‌اند. به علاوه اضافه کردن توابع دیگری که معمول‌ترین آن‌ها توابع قطبیده و توابع نفوذی هستند، می‌تواند باعث تقویت هر چه بیشتر توابع پایه‌ی کمینه، ظرفیت شکافته و چندتایی-زتا شود.

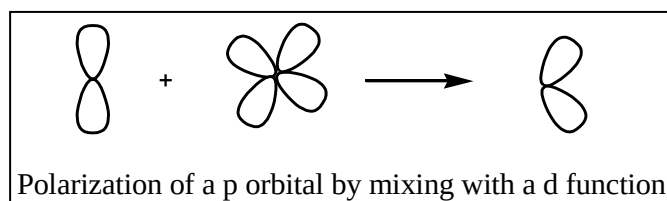
^۱- Split-Valence Basis Sets, or SV

^۲- Triple Zeta

۲-۵-۳ مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده^۱

با وجودی که مجموعه‌های چندتایی-زتا به اوربیتال‌ها اجازه تغییر اندازه می‌دهند (شکل ۲-۲)، اما امکان تغییر شکل برای اوربیتال‌ها در این‌گونه مجموعه‌های پایه وجود ندارد. توابع پایه قطبیده [۹۱] توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی که آن‌ها توصیف می‌کنند، ℓ یک واحد بیش از آن چیزی است که در فضای اوربیتال‌های اشغال شده‌ی اتمی ظاهر می‌شود (یعنی توابع p برای اتم‌های H و He ، و توابع d برای اتم‌های ردیف دوم و سوم جدول تناوبی).

افزودن توابع قطبیده در محاسبات مولکولی تأثیر زیادی در بهبود نتایج دارد، زیرا به محض این که اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، توزیع بار در اطراف هسته‌ها بهم خورد و باعث به وجود آمدن اثر قطبش می‌شود (بار مثبت به یک طرف کشیده می‌شود در حالی که بار منفی به طرف دیگر می‌رود). در این حالت شکل طبیعی اوربیتال‌ها به هم می‌خورد و اوربیتال‌های s مقداری خاصیت p و اوربیتال‌های p مقداری خاصیت d خواهند داشت. شکل (۲-۳) قطبیده شدن یک تابع p در اثر اضافه شدن یک تابع قطبیده d به آن را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۳): اضافه شدن یک اوربیتال اتمی d به یک اوربیتال p برای قطبیده کردن آن

در روش پاپل، افزودن یک علامت ستاره (*) در انتهای هر مجموعه پایه، دلالت بر انجام قطبش روی اوربیتال‌های p دارد و نشانگر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های موجود در ردیف دوم و سوم جدول تناوبی است. اضافه شدن دو ستاره (**) نشانگر این است که علاوه بر اضافه شدن یک

¹- Polarized Basis Sets

مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های ردیف دوم و سوم جدول تناوبی، یک مجموعه تابع p به اتم‌های هیدروژن و هلیوم (در صورت وجود) نیز اضافه گردد تا به قطبیده شدن اوربیتال 1s آنها منجر شود. مجموعه‌های $6-311G^{**}$ و $6-31G^{**}$ نمونه‌هایی از مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده هستند.

۲-۵-۴ مجموعه‌های پایه‌ی نفوذی^۱

در مواردی که احتمال حضور الکترون‌ها در فاصله‌ی نسبتاً دورتری از هسته زیاد می‌شود، توابع پایه‌ای که تاکنون گفته شدند، نتایج رضایت‌بخشی در محاسبات ندارند. استفاده از توابع نفوذی به‌ویژه در محاسبات حالت برانگیخته، در آنیون‌ها که چگالی الکترونی بیشتری در فواصل دور از هسته متمرکز شده است، در سیستم‌های خنثی که دارای زوج الکترون‌های آزاد هستند، در سیستم‌هایی که پیوندهای وضعیفی مثل پیوند هیدروژنی وجود دارد و... ضروری است. در چنین مواردی، مجموعه‌های پایه باید از طریق افزودن اوربیتال‌های پایه‌ی نفوذی تقویت شوند [۹۲].

حالت انقباضی برای توابع پایه‌ی نفوذی وجود ندارد و بنابراین هر تابع نفوذی فقط توسط یک تابع گوسین اولیه بیان می‌شود.

معمول‌ترین توابع پایه نفوذی توسط گروه پاپل گزارش شده‌اند. این توابع که با استفاده از علامت + نشان داده شده است، از نوع s و p هستند و قبل از حرف G، با نماهای + و ++ نشان داده می‌شوند. یک علامت + به معنای اضافه شدن یک تابع نفوذی از نوع s و یک تابع نفوذی از نوع p به اتم‌های ردیف دوم و سوم است. علامت + دوم نشان‌دهنده‌ی افزوده شدن یک تابع نفوذی از نوع s روی اتم‌های ردیف اول یعنی هیدروژن و هلیوم می‌باشد.

همچنین توابع نفوذی می‌توانند با توابع قطبیده جمع شوند، به عنوان مثال می‌توان مجموعه‌های پایه-ی قطبیده نفوذی $6-31+G^*$ ، $6-31++G^{**}$ و $6-311++G^{**}$ را نام برد [۸۸، ۹۲ و ۹۳].

¹-Diffuse Basis Sets

۲-۶ طیف بینی مولکولی

طیف‌بینی مطالعه‌ی ماده توسط نور، صوت یا ذراتی است که توسط ماده جذب، نشر یا پخش می‌شوند و همچنین می‌تواند به عنوان مطالعه‌ی برهم‌کنش بین نور و ماده تعریف شود. با روش‌های طیف‌بینی می‌توان ساختارهای مولکولی (صورت‌بندی‌ها، طول‌ها و زوایای پیوندی) و فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی را بررسی کرد. بیشتر اطلاعات تجربی درباره‌ی ترازهای انرژی اتم‌ها و مولکول‌ها از طیف‌بینی حاصل می‌شود. در این پایان نامه از طیف‌بینی ارتعاشی^۱ برای بررسی پیوند هیدروژنی استفاده شده است.

۲-۷ طیف بینی ارتعاشی

طیف ارتعاشی مولکول‌ها عمدتاً با دو روش متداول

(۱) زیرقرمز (IR) (۲) رامان (Raman)

مورد بررسی قرار می‌گیرند، این دو روش با دو مکانیسم متفاوت، بسته به تقارن مولکولی، اغلب نتایج کم و بیش مشابهی دارند. برای تفسیر دقیق‌تر طیف‌های ارتعاشی، این دو روش به صورت مکمل با هم به کار برده می‌شوند.

۲-۸ طیف بینی زیرقرمز

برای این‌که تابش مادون قرمز توسط یک مولکول جذب شود، گشتاور دوقطبی مولکول باید در نتیجه‌ی حرکت ارتعاشی آن، متحمل یک تغییر کلی گردد. تغییر در ممان دوقطبی مولکول منجر به برهم‌کنش میدان الکتریکی تابش با مولکول شده و انرژی جذب یا نشر می‌شود. اساس طیف‌سنجی IR بر حرکت ارتعاشی یا نوسانی مولکول‌ها استوار است.

¹- Vibrational Spectroscopy

با بزرگ‌تر شدن مولکول ارتعاشات مولکولی پیچیده‌تر می‌شود. یک مولکول N اتمی غیرخطی دارای $3N-6$ ارتعاش اصلی و مولکول خطی دارای $3N-5$ ارتعاش اصلی است. در هر دو حالت، تعداد $N-1$ ارتعاش از نوع حرکات کششی پیوند و بقیه، یعنی $2N-5$ (برای مولکول غیرخطی) و $2N-4$ (برای مولکول خطی)، حرکات خمشی هستند. همیشه ارتعاشات کششی نسبت به ارتعاشات خمشی در عدد موج بالاتر ظاهر می‌شوند.

به ارتعاشات اصلی مولکول شیوه‌های عادی (نرمال) ارتعاش^۱ یا ارتعاشات عادی می‌گویند. به عبارت دیگر یک ارتعاش عادی، حرکتی از مولکول تعریف می‌شود که در آن تمام اتم‌ها با یک فرکانس حرکت می‌کنند.

گستره‌ی طیفی ناحیه‌ی زیرقرمز شامل سه ناحیه‌ی دور، میانی و نزدیک است که گستره‌ی فرکانس ناحیه‌ی زیرقرمز دور $10-400\text{ cm}^{-1}$ ، زیر قرمز میانی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ و زیرقرمز نزدیک $4000-10000\text{ cm}^{-1}$ است. بخشی از طیف IR که بیشترین مطالعه را به خود اختصاص داده است، بین $400-4000\text{ cm}^{-1}$ است.

۲-۹ ارتعاشات اصلی^۲، فرعی^۳ و ترکیبی

در مکانیک کوانتومی، ترازهای انرژی ارتعاشی، E_v ، بر حسب cm^{-1} ، برای یک مولکول دو اتمی با تقریب نوسانگر هماهنگ از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\bar{\epsilon}_v = \frac{E_v}{hc} = (V + \frac{1}{2})h\nu_{osc} \quad V = 0, 1, 2, \dots \quad (2-29)$$

در این معادله، E_v ، انرژی تراز V ام، V ، عدد کوانتومی ارتعاشی، h ، ثابت پلانک و ν_{osc} ، فرکانس ارتعاشی است، که در این مدل از پتانسیل هماهنگ، به‌طور یکسان کشیده و فشرده می‌شود، یک فنر در

¹- Normal Modes Of Vibration

²-Fundamental Frequency

³- Over Tone

معادله‌ی شرودینگر استفاده شده است و طیف ارتعاشی مدل نوسانگر هماهنگ مطابق با قاعده‌ی انتخاب، $\Delta V = \pm 1$ ، فقط دارای یک خط طیفی است که همان ارتعاش اصلی است.

با توجه به این که مولکول‌های واقعی کاملاً از قوانین حرکت هماهنگ ساده پیروی نمی‌کنند و پیوند بین اتم‌ها بر اثر کشش زیاد سرانجام شکسته می‌شوند و مولکول به اتم‌های تشکیل‌دهنده‌اش تفکیک می‌شود. بنابراین، اگرچه برای نوسانات کم‌دامنه، پیوند را می‌توان کاملاً الاستیک فرض نمود، ولی برای نوسانات پر دامنه، رفتار خیلی پیچیده‌تری وجود دارد.

با حل معادله‌ی شرودینگر، برای حرکت نوسانی ناهماهنگ^۱، انرژی ترازها بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{\varepsilon} = (V + \frac{1}{2})\bar{v}_e - (V + \frac{1}{2})^2 x_e \bar{v}_e \quad V = 0, 1, 2, \dots \quad (2-3)$$

که در آن $\bar{v}_e$ ، فرکانس نوسان (برحسب عدد موجی) بوده، x_e ، ثابت ناهماهنگی می‌باشد و V ، عدد کوانتومی ارتعاشی است. ثابت ناهماهنگی برای ارتعاشات مقداری کوچک و مثبت است، در این حالت ترازهای ارتعاشی با افزایش V متراکم‌تر می‌شود.

محاسبات نشان می‌دهد که قواعد انتخاب برای نوسانگر ناهماهنگ بصورت $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \dots$ می‌باشد که برخلاف نوسانگر هماهنگ، جهش‌های پرانرژی نیز مجازند، البته هر چه جهش پرانرژی‌تر باشد احتمال آن کم‌تر است.

قانون توزیع بولتزمن نشان می‌دهد که در دمای اتاق، جمعیت تراز $V=1$ تقریباً ۰/۰۱ جمعیت تراز پایه است. بنابراین با یک تقریب خوب، می‌توان از جهش‌هایی که در درجه حرارت اتاق از $V=1$ یا ترازهای بالاتر شروع می‌شوند، صرف‌نظر نمود. و تنها سه نوع جهش را در نظر گرفت:

۱- جهش $V=0 \rightarrow V=1$ که در آن $\Delta V = +1$ است. این جهش‌ها شدید و قابل ملاحظه‌اند، چون هم اختلاف بین دو تراز انرژی کم است و هم توزیع جمعیت مناسب است، یعنی جهش از تراز $V=0$ صورت گرفته که پر جمعیت است.

¹- Anharmonic Vibration

۲- جهش $V = 0 \rightarrow V = 2$ که در آن $\Delta V = +2$ است. چون اختلاف دو تراز انرژی زیاد است، شدت این جهش کم است.

۳- جهش $V = 0 \rightarrow V = 3$ که در آن $\Delta V = +3$ است. شدت این جهش معمولاً قابل اغماض است. سه نوع جهش فوق به ترتیب جذب اصلی^۱، اولین جذب فرعی^۲ یا اورتون و دومین جذب فرعی نامیده می‌شوند، شدت جذب با بالا رفتن مرتبه ی فرعی کاهش می‌یابد.

قواعد انتخاب وجود نوارهای ترکیبی^۳ و نوارهای تفاضلی^۴ را مجاز می‌سازد. نوارهای ترکیبی از ترکیب شدن دو یا چند فرکانس اصلی یا فرعی نظیر $\nu_1 + \nu_2$ ، $\nu_1 - \nu_2$ و غیره حاصل می‌شود. این نوارها گرچه مجاز هستند ولی دارای شدت خیلی کم می‌باشند. همین‌طور نوارهای تفاضلی نظیر $\nu_1 - \nu_2$ ، $\nu_1 + \nu_2$ دارای شدت کم بوده و اغلب در طیف زیر قرمز یک مولکول چند اتمی یافت می‌شوند. این پدیده زمانی اتفاق می‌افتد که دو ارتعاش دارای فرکانس نزدیک به هم باشند.

گاهی اوقات نوارهای کم شدت فرعی و ترکیبی توسط پدیده‌ی رزونانس به‌طور قابل ملاحظه‌ای تشدید می‌شوند. معمولاً شیوه‌های اصلی کاملاً با هم متفاوتند و هم انرژی بودن اتفاقی، اغلب بین یک شیوه‌ی اصلی و یک شیوه‌ی فرعی یا ترکیبی حادث می‌شود که باعث می‌شود جذب یکی در فرکانس پایین‌تر و جذب دیگری در فرکانس بالاتر از فرکانس اصلی ظاهر شود. رزونانس دو فرکانس ارتعاشی نزدیک به هم را از نظر مولکولی رزونانس فرمی^۵ می‌گویند.

۲-۱۰ طیف‌بینی رامان

شیوه‌های ارتعاشی که توأم با تغییر ممان دو قطبی مولکول نباشند توسط طیف‌بینی زیر قرمز آشکار نمی‌شوند. در بسیاری موارد شیوه‌های ارتعاشی که در زیرقرمز مشاهده نمی‌شود، توسط طیف رامان مورد

¹- Fundamental Adsorbition

²- First Over Tone

³-Combination Bands

⁴-Difference Bands

⁵-Fermi Resonance

بررسی قرار می‌گیرند. طیف‌بینی رامان در گستره‌ی فرکانس $4000-50\text{ cm}^{-1}$ قرار دارد و غالباً با دستگاه-هایی که در آن‌ها از منبع نورلیزر استفاده می‌شود انجام می‌گیرد. خطوط رامان فوق‌العاده ضعیف‌اند، چون بخش بسیار کوچکی از تابش اولیه پراکنده می‌شود و تنها یک درصد از تابش پراکنده شده رامان است. بنابراین وجود یک منبع نوری شدید (لیزر) لازم است.

اگر تابشی با فرکانس ν که متشکل از فوتون‌های $h\nu$ است، به جسمی برخورد کند، متناسب با نوع برخورد (الاستیک یا غیرالاستیک)، قسمتی از تابش اولیه با فرکانس ν و قسمتی با فرکانس کمتر یا بیشتر از ν پراکنده می‌شود. در برخورد الاستیک، تابش پراکنده شده از مولکول‌ها دارای فرکانسی برابر با فرکانس تابش ورودی است که به آن پراکندگی ریلی می‌گویند و در برخورد غیرالاستیک مقداری از انرژی تابش اولیه جذب مولکول‌ها شده و فرکانس تابش پراکنده شده با فرکانس تابش اولیه برابر نیست، که به آن پراکندگی رامان می‌گویند.

اگر در برخورد غیرالاستیک تابش اولیه با مولکول‌ها، مطابق قوانین مکانیک کوانتومی مقداری انرژی متناسب با ΔE ، صرف جهش بین ترازهای مجاز انرژی مولکول (ارتعاشی یا چرخشی) گردد، آنگاه انرژی فوتون پراکنده شده برابر با $h\nu - \Delta E$ می‌باشد و به آن تابش استوکس^۱ گویند و اگر مولکول در تراز برانگیخته‌ی خود باشد، انرژی تابش پراکنده شده برابر با $h\nu + \Delta E$ است و به آن تابش آنتی-استوکس^۲ گویند.

۲-۱۱ طیف‌های ارتعاشی رامان

وقتی مولکولی در یک میدان الکتریکی ساکن قرار می‌گیرد، قدری تغییر شکل پیدا می‌کند، به‌طوری‌که هسته‌ها با بار مثبت به طرف قطب منفی و الکترون‌ها با بار منفی به سمت قطب مثبت کشیده می‌شوند، نتیجه‌ی این پدیده، جدایی مراکز بار در مولکول یا به عبارتی القاء یک مکان دو قطبی

^۱-Stoks Radiation

^۲- Anti-stoks Radiation

الکتریکی^۱ در مولکول است، که اصطلاحاً مولکول را قطبی شده یا قطبیده^۲ می‌گویند. اندازه‌ی دو قطبی القایی، μ ، بستگی به بزرگی میدان بکار رفته، E ، و میزان تغییر شکل‌پذیری مولکول دارد. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\mu = \alpha E \quad (۳۱-۲)$$

که ضریب α را قطبش

پذیری^۳ مولکول می‌نامند.

برای این‌که ارتعاشات در طیف‌بینی رامان فعال باشند، بایستی قطبش‌پذیری مولکول در حین ارتعاش تغییر کند. برای این منظور، تغییر قطبش‌پذیری را معمولاً بر حسب مختصات جابه‌جایی^۴، ξ ، تعریف می‌کنند. بدین ترتیب که در مورد حرکت‌های کششی، ξ میزان کشیدگی^۵ (ξ مثبت) یا فشردگی^۶ (ξ منفی) پیوند مورد نظر می‌باشد. در حالی‌که در مورد ارتعاشات خمشی، ξ نمایانگر میزان تغییر زاویه‌ی پیوند از مقدار تعادلی است و مقدار مثبت و منفی ξ به جابه‌جایی در جهات مختلف مربوط می‌شود. بنابراین با بررسی تغییرات α نسبت به ξ ، حول مقدار تعادلی آن یعنی حول $\xi=0$ می‌توان به تغییر قطبش‌پذیری و فعالیت رامان آن مولکول در حرکت ارتعاشی مورد نظر پی برد. طیف رامان به ازای $\xi=0$ $d\alpha/d\xi$ غیرمجاز بوده ولی برای زمانی‌که $\xi/d\alpha$ مخالف صفر باشد، مجاز است. اگر شیب منحنی قطبش‌پذیری در $\xi=0$ زیاد باشد، خطوط رامان قوی و در صورتی‌که این شیب کم باشد، خط طیفی رامان ضعیف خواهد بود و چنانچه برابر صفر باشد، اصلاً مجاز نیست. از این بحث یک قاعده‌ی کلی به صورت زیر بیان می‌شود [۹۴].

ارتعاشات متقارن در رامان خطوط قوی ایجاد می‌کنند و ارتعاشات نامتقارن معمولاً ضعیف هستند و گاهی اوقات مشاهده نمی‌شوند. خطوط مربوط به حرکات خمشی نیز در طیف رامان معمولاً بسیار ضعیف هستند.

1- Induced Electric Dipole Moment

2- Polarized

3- Polarizability

4- Displacement Coordinate

5- Extension

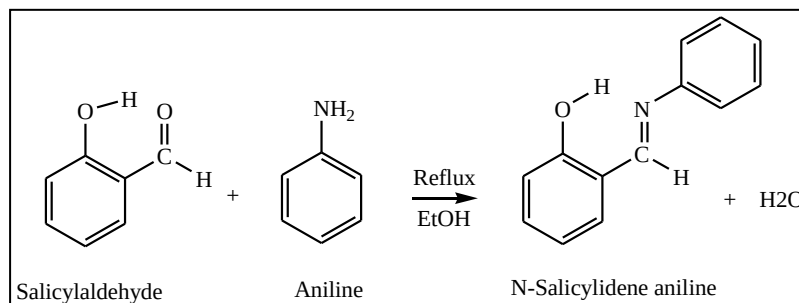
6- Compression

فصل سوم

بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تهیه N-سالیسیلیدین آنیلین و مشتق دوتری آن

۳ میلی لیتر از سالیسیل آلدهید و ۲/۵۷ میلی لیتر از آنیلین، در ۶ میلی لیتر اتانول در بالن مخلوط شده و به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد، شکل (۳-۱). پس از سرد شدن، بلورهای زرد رنگ NSA ته نشین و جمع آوری شد. ترکیب به دست آمده با استفاده از حلال اتانول، دوباره بلورگیری شد. برای حصول اطمینان بیشتر، خلوص ترکیب با گرفتن نقطه ذوب بررسی شد. نقطه ذوب ترکیب 51°C است [۹۵].



شکل (۳-۱): واکنش شیمیایی مربوط به سنتز NSA [۹۵].

بعد از اضافه کردن D_2O ، (آب سنگین)، به محلول NSA در تتراکلریدکربن، محلول ایجاد شده در یک ظرف سربسته به مدت دو شبانه روز در دمای اتاق، در محیط تاریک نگهداشته شد و پس از جداسازی D_2O ، طیف زیرقرمز محلول NSA دوتره شده گرفته شد [۹۶]، شکل (۳-۷). در ترکیبات دوتره، اتم دوتریم، (D)، به جای اتم هیدروژن، (H)، درگیر در پیوند هیدروژنی جایگزین شده است.

۲-۳ دستگاه‌ها

طیف IR، NSA جامد سنتز شده با طیف‌سنج تبدیل فوری MB-154 ساخت شرکت Bomem تهیه شد. این دستگاه گستره‌ی طیفی $4000-500\text{ cm}^{-1}$ را تحت پوشش قرار می‌دهد و دارای منبع گلوبار و تنگستن است که تعداد اسکن آن ۱۵ و قدرت جداسازی آن 2 cm^{-1} است.

طیف Far-IR در ناحیه‌ی $600-500\text{ cm}^{-1}$ با طیف‌سنج تبدیل فوری NEXUS 870، ساخت شرکت Thermo Nicolet تهیه شد. طیف IR ترکیبات جامد بصورت قرص پتاسیم برمید و برای ترکیبات مایع در حلال‌های تتراکلریدکربن و دی‌کلرومتان ثبت شده است. تعداد اسکن این دستگاه ۱۲۸ و قدرت جداسازی آن 4 cm^{-1} است، شکل (۷-۳) و شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) پیوست.

طیف $^1\text{H-NMR}$ با طیف‌سنج FT-NMR، Brucker مدل DRX-500 در فرکانس 500 MHz در CDCl_3 و در دمای 25°C با استاندارد داخلی تترامتیل‌سیلان (TMS) تهیه شد، شکل (۱۷-۳) پیوست.

۳-۳ نرم افزارها

بهینه‌سازی ساختار مولکولی و محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی توسط نرم افزار [97Gaussian03] و محاسبات مربوط به تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی با نرم افزار $^1\text{NBO5.0}$ [۹۸] انجام شد. ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال^۲ ارتعاشی با نرم افزار [99GaussView 3.0] مشاهده شد.

نرم افزار گوسین 03 می‌تواند بسیاری از خواص مولکول‌ها و واکنش‌ها را پیش‌گویی کند که این خواص شامل انرژی‌های مولکولی و ساختارها، انرژی حالت گذار، فرکانس‌های ارتعاشی و شدت آن‌ها در طیف IR و Raman، خواص ترمودینامیکی، اوربیتال‌های مولکولی، بارهای اتمی و هستند. برای توصیف سیستم مورد مطالعه و محاسبات گوسین، به یک فایل ورودی شامل تعریف حدسی از ساختار مولکولی، سطح نظری و سری پایه آن و بار مولکول نیاز است که برنامه پس از انجام محاسبات نتایج را در فایل خروجی

¹-Natural Bond Orbital

²-Normal Modes

دخیره می‌نماید.

مرتبه‌ی پیوند، بار روی هر اتم، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E^2) و دافعه‌ی فضایی در سطح مرتبه‌ی $B3LYP/6-311++G^{**}$ با استفاده از نرم‌افزار NBO محاسبه شدند. مقدار ثابت پوششی در NMR با روش الگوریتم GIAO¹ [۱۰۰] در سطح $B3LYP$ با توابع پایه‌ی $6-31G^{**}$ و $6-311++G^{**}$ محاسبه شدند. محاسبات، مقدار مطلق ثابت پوششی را می‌دهد که برای تبدیل این مقدار مطلق ثابت پوششی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، $\sigma_H(\text{ppm})$ ، به جابه‌جایی شیمیایی، $\delta_H(\text{ppm})$ ، باید با استفاده از مقدار مطلق ثابت پوششی تترامتیل‌سیلان محاسبه شده در این سطح نظری، $\sigma_{TMS}(\text{ppm})$ ، و رابطه‌ی $\delta_H(\text{ppm}) = \sigma_{TMS} - \sigma_H(\text{ppm})$ این تبدیل را انجام داد.

تفکیک نوارهای ارتعاشی در نواحی مورد نظر طیف IR با استفاده از نرم‌افزار [Orign5.0] و تابع لورنتسی^۲ معادله‌ی (۱-۳)، انجام شد.

$$f = \frac{A}{1 + \frac{4 \times (x - x_c)^2}{w^2}} \quad (1-3)$$

که x, w, A به ترتیب شدت نوارهای ارتعاشی، نیم‌پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع، فرکانس حدسی و x_c فرکانس تجربی می‌باشد.

۳-۴ پیوند هیدروژنی در N-سالیسیلیدین آنیلین

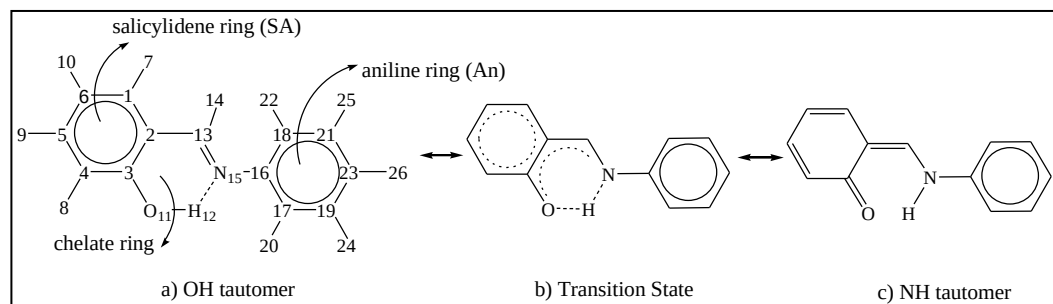
پیوند هیدروژنی نامتقارن^۳ درون مولکولی در ترکیب NSA و شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل (۳-۲) نمایش داده شده است. بسته به موقعیت پروتون تاتومری دو نوع پیوند هیدروژنی درون مولکولی امکان‌پذیر است، در تاتومر OH، (شکل a)، هیدروژن با پیوند کووالانسی به اکسیژن فنولی متصل است و

¹-Gauge Including Atomic Orbital

²-Lorentzian Function

³-Asymmetric Hydrogen Bonds

پایدارترین حالت شناخته شده است، و در تاتومر NH، (شکل c)، هیدروژن به نیتروژن ایمینی منتقل شده است. حالت گذار زمانی است که هیدروژن تقریباً با فاصله‌ی یکسان از اکسیژن و نیتروژن قرار گرفته است، (شکل b) [۵۱].



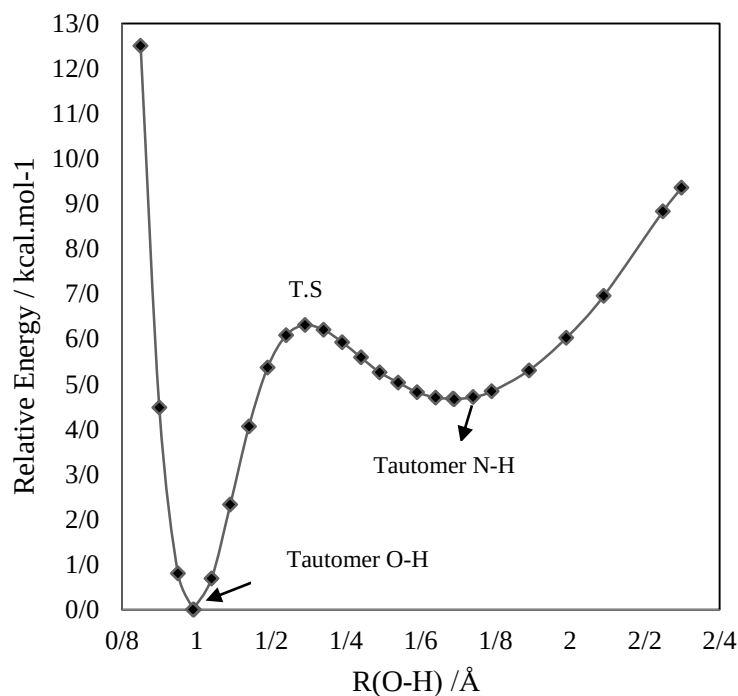
شکل (۳-۲): پیوندهیدروژنیدروژنمولکولیدرت ترکیب NSA.
حلقه‌ی سالیسیلیدین با SA و حلقه‌ی آنیلین با An نشان داده شده است. [۵۱].

برای بررسی دقیق‌تر این دو تاتومر منحنی تابع پتانسیل NSA در سطح B3LYP/6-311++G** مورد مطالعه قرار گرفت.

برای مشخص کردن این منحنی ابتدا انرژی‌ها تغییر فاصله‌ی اکسیژن-هیدروژن، $R(O-H)$ ، برای تبدیل تاتومر OH به تاتومر NH، در حالی که سایر پارامترهای مولکولی به طور کامل بهینه شده‌اند، اسکن گردید. سپس انرژی نسبی نسبت به پایدارترین تاتومر، یعنی تاتومر OH به دست آمد و انرژی‌های نسبی نسبت به فاصله OH رسم شد. نتیجه‌ی این بررسی در شکل (۳-۳) رسم شده است. با توجه به این شکل، منحنی انرژی پتانسیل بر حسب طول پیوند O-H در NSA یک منحنی دو کمینه‌ای نامتقارن با سد پتانسیل بالا است. تفاوت انرژی بین تاتومر OH پایدار و NH پایدار مقدار $4/68 \text{ kcal.mol}^{-1}$ در فازگازی به دست آمد، به عبارت دیگر، تاتومر OH به اندازه‌ی $4/68 \text{ kcal.mol}^{-1}$ از تاتومر NH پایدارتر است.

همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود انرژی پتانسیل در هنگام شکل‌گیری پیوند O-H کمترین مقدار

خود را دارد که این نشان‌دهنده‌ی تاتومر پایدارتر OH است. با افزایش طول پیوند O-H، فاصله‌ی $H\cdots N$ کاهش می‌یابد و انرژی پتانسیل با شیب تندی شروع به افزایش می‌کند، سپس این انرژی کاهش می‌یابد که مربوط به تمایل نیتروژن به تشکیل پیوند با هیدروژن است و تاتومر ناپایدارتر NH به وجود می‌آید. پایداری کم‌ترین تاتومر به دلیل تشکیل حلقه‌ی شبه آروماتیک کیلیتی است که سبب کاهش خصلت آروماتیکی (عدم استقرار الکترون π) در حلقه‌ی سالیسیلیدین می‌شود.



شکل (۳-۳): منحنی انرژی پتانسیل N-سالیسیلیدین آنیلین

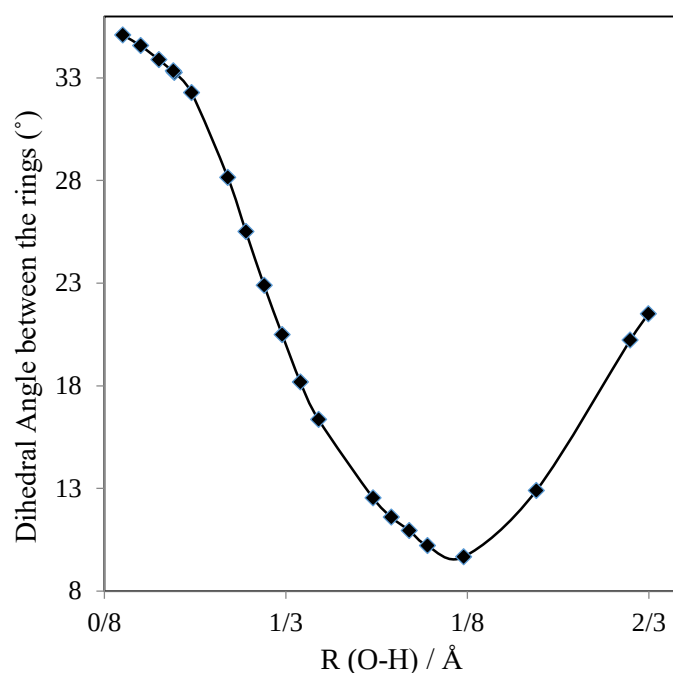
۳-۵ تغییرات زاویه‌ی بین صفحه‌ای^۱ در ترکیب NSA

ساختار هندسی بهینه‌شده‌ی OH در ترکیب NSA، شکل هندسی غیرمسطح، با زاویه‌ی بین صفحه‌ای ۳۸/۵۴ درجه، بین حلقه‌های آنیلین و سالیسیلیدین را نشان می‌دهد. با پیشرفت فرایند انتقال پروتوناز گروه هیدروکسی به نیتروژن ایمینی، حلقه‌ی آنیلین حول محور N-C16 می‌چرخد و با افزایش فاصله‌ی O-H، زاویه‌ی بین صفحه‌ای C2C3C17C16 کاهش می‌یابد و ساختار هندسی مولکولی NSA به تدریج مسطح می‌شود، بنابراین تاتومر NH دارای زاویه‌ی ۱۲/۰۷° بین حلقه‌های آنیلین و سالیسیلیدیناست که در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.

مسطح بودن تاتومر NH به این دلیل است که تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در NSA، از چرخش حلقه‌ی سالیسیلیدین حول محور C2-C13 جلوگیری می‌کند. به علاوه پیوند C2-C13 به میزان زیادی خلصت دوگانه پیدا می‌کند که امکان چرخش حلقه‌ی سالیسیلیدین را از بین می‌برد. بنابراین می‌توان گفت که تشکیل حلقه‌ی کیلیت، انعطاف‌پذیری ساختاری جزء سالیسیلیدین را در NSA کاهش می‌دهد.

مسطح شدن ترکیب NSA در طی فرایند انتقال پروتون، باعث پایداری کمتر آن می‌شود. این امر ناشی از این است که فاصله‌ی بین اتم‌های H14 و H22 در تاتومرهای پایدار OH و NH به ترتیب، ۲/۳۵ Å و ۲/۱۵ Å می‌باشد، به عبارتی ممانعت فضایی بین اتم‌های هیدروژن متصل به C13 و C18 با مسطح شدن ترکیب NSA افزایش می‌یابد که باعث ناپایداری این ترکیب می‌شود.

¹-Dihedral Angle



شکل (۳-۴): زاویه بین صفحه‌ای بین حلقه‌های سالیسیلیدینوآنیلین در مقابل فاصله O-H

ترکیب فنول با پیوند هیدروژنی برون مولکولی و OH آزاد دارای فرکانس ارتعاش کششی ν_{OH} در 3160 cm^{-1} و ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ی γ_{OH} در 1300 cm^{-1} است. با استخلاف RN=C- در موقعیت ارتو و ایجاد ترکیبات ۲-ایمنومتیل فنول، 2IMP، (R=H) و N-سالیسیلیدینوآنیلین، (R=Ph)، این ترکیبات پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل می‌دهند. بنابراین فرکانس ν_{OH} و γ_{OH} به دلیل درگیر شدن هیدروژن در یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی تغییر می‌کند و این موضوع سبب خواص ویژه‌ای برای این ترکیبات می‌شود.

در این پروژه، هدف بررسی اثر استخلاف فنیل در موقعیت نیتروژن ایمینی بر روی قدرت پیوند هیدروژنی است. برای این کار با استفاده از روش‌های نظری کوانتومی و استفاده از روش‌های تجربی طیف‌سنجی مانند طیف IR و $^1\text{H NMR}$ ، جابه‌جایی شیمیایی پروتون، δ_{OH} ، ساختار هندسی و فرکانس‌های NSA به دست آمده و سپس با نتایج جمع‌آوری شده از ترکیب 2IMP مقایسه و بررسی گردید.

۳-۶ بررسی پایداری ترکیبات

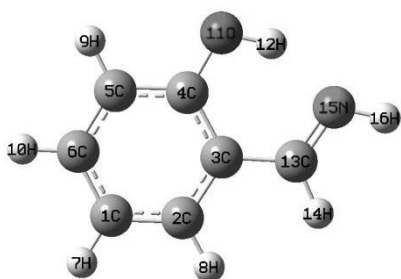
پس از بهینه‌سازی ترکیبات 2IMP و NSA در سطح B3LYP با پایه 6-311G**, 6-31G** و 6-311++G** انرژی پایداری مربوط به هر کدام محاسبه و نتایج آن در جدول (۳-۱) ارائه شده است. نتایج موجود در جدول (۳-۱) نشان می‌دهد که تاتومرهای OH این ترکیبات از تاتومرهای NH آنها پایدارترند که این ناشی از عدم استقرار الکترون π و در نتیجه کاهش خصلت آروماتیکی حلقه‌ی فنیل، در تاتومر NH این ترکیبات است.

جدول (۳-۱): انرژی پایداری مربوط به ترکیبات 2IMP و NSA در سطح B3LYP با توابع پایه‌ی 6-311++G**, 6-311G**, 6-31G**

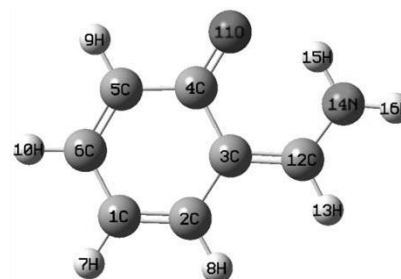
	B3LYP/6-31G**		B3LYP/6-311G**		B3LYP/6-311++G**	
Name	E/HF	ΔE	E/HF	ΔE	E/HF	ΔE
2IMP	-400.94	-0.01	-401.04	-0.01	-401.05	-0.01
2IMP(N-H)	-400.94	0.00	-401.03	0.00	-401.04	0.00
NSA	-632.00	-0.01	-632.14	-0.01	-632.15	-0.01
NSA(N-H)	-632.00	0.00	-632.14	0.00	-632.15	0.00

۳-۷ پارامترهای ساختاری ترکیبات

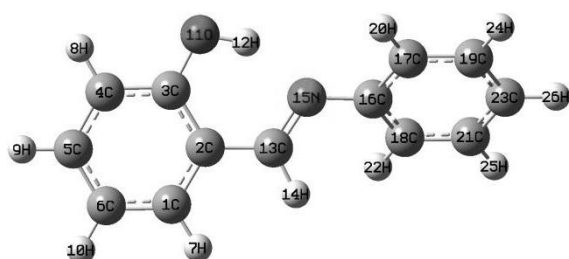
ساختار هندسی ترکیبات 2IMP و NSA، شماره‌گذاری اتم‌ها و انرژی‌های نسبی آنها در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. پارامترهای ساختاری محاسباتی و داده‌های X-Ray [۱۰۲]، برای ترکیب بهینه شده‌ی NSA در جدول (۳-۲) خلاصه شده است. همچنین پارامترهای ساختاری بهینه شده، برای ترکیب 2IMP در سطوح B3LYP، LC-wPBE و M052X با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G** و 6-311++G** در جدول (۳-۳) گردآوری شده است.



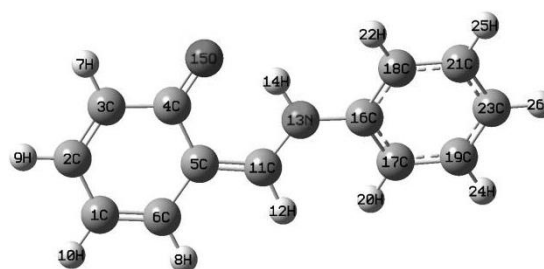
2IMP (-3.77 kcal.mol⁻¹)



tautomer N-H (0.00 kcal.mol⁻¹)



NSA (-3.71 kcal.mol⁻¹)



tautomer N-H (0.00 kcal.mol⁻¹)

شکل (۳-۵): ساختار هندسی ترکیبات 2IMP و NSA و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol⁻¹

در سطح B3LYP/6-311++G**

جدول (۳-۲): مقایسه‌ی برخی از پارامترهای ساختارینظری و تجربی در ترکیب NSA

NSA	B3LYP			LC-wPBE			M052X			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	X-Ray ^b
Bond lengths(Å)										
O11-H12	0.998	0.992	0.993	0.992	0.989	0.989	0.991	0.985	0.985	1.020
N15...H12	1.721	1.743	1.746	1.718	1.731	1.734	1.730	1.761	1.763	1.715
O11...N15	2.622	2.634	2.636	2.611	2.618	2.621	2.620	2.639	2.640	2.615
C3-O11	1.339	1.339	1.341	1.332	1.331	1.333	1.336	1.335	1.337	1.352
C13=N15	1.293	1.288	1.288	1.279	1.274	1.274	1.283	1.278	1.279	1.280
C1-C2	1.409	1.407	1.408	1.400	1.397	1.397	1.403	1.401	1.401	1.402
C1-C6	1.386	1.383	1.384	1.377	1.375	1.375	1.382	1.380	1.380	1.376
C2-C3	1.424	1.421	1.421	1.409	1.406	1.405	1.413	1.410	1.410	1.419
C3-C4	1.404	1.401	1.400	1.398	1.395	1.394	1.399	1.396	1.396	1.390
C4-C5	1.388	1.386	1.387	1.379	1.376	1.377	1.384	1.382	1.382	1.379
C5-C6	1.404	1.401	1.401	1.397	1.394	1.394	1.400	1.397	1.397	1.388
C2-C13	1.449	1.449	1.450	1.453	1.453	1.453	1.451	1.452	1.452	1.455
N15-C16	1.408	1.408	1.409	1.411	1.410	1.410	1.410	1.410	1.410	1.428
C16-C18	1.405	1.403	1.403	1.393	1.390	1.390	1.398	1.395	1.395	1.391
C18-C21	1.394	1.392	1.392	1.387	1.385	1.385	1.391	1.389	1.389	1.391
C23-C19	1.397	1.395	1.395	1.390	1.387	1.387	1.393	1.391	1.391	1.385
Bond angles(°)										
C3O11H12	107.1	107.4	107.6	107.3	107.4	107.6	107.5	107.7	108.0	109.14
N15C13C2	122.2	122.5	122.5	122.2	122.4	122.4	122.3	122.6	122.6	121.65
N15H12O11	148.1	147.4	147.2	147.6	147.3	147.1	147.4	146.6	146.4	144.71
C4C3O11	118.8	118.7	118.6	118.6	118.6	118.6	118.7	118.5	118.5	119.45
C1C2C13	119.9	119.8	119.7	119.8	119.7	119.6	119.5	119.2	119.2	119.72
C2C13N15	122.2	122.5	122.5	122.2	122.4	122.4	122.3	122.6	122.6	121.65
C13N15C16	121.3	121.2	121.2	119.9	119.8	119.7	119.5	119.3	119.2	118.97
C1C2C3	118.9	118.9	118.8	119.3	119.3	119.2	119.4	119.4	119.3	118.55
C3C4C5	120.2	120.3	120.2	120.2	120.3	120.2	120.1	120.3	120.2	120.03
C5C6C1	119.1	119.0	119.1	118.8	118.8	118.9	118.9	118.9	118.9	119.12
N15C16C17	117.9	117.9	118.0	118.3	118.4	118.5	118.0	118.2	118.3	118.65
N15C16C18	123.2	122.9	122.8	122.1	122.0	121.9	122.4	122.2	122.0	121.55
C16C17C19	120.4	120.4	120.3	120.1	120.1	120.0	120.1	120.1	120.0	120.05
C16C18C21	120.2	120.2	120.2	120.0	120.0	120.0	119.9	119.9	119.9	119.95
C21C23C19	119.6	119.6	119.5	119.6	119.6	119.6	119.7	119.7	119.6	119.53
Dihedral angles(°)										
N15H12O11C3	0.7	0.2	0.5	0.6	0.3	0.4	0.9	0.3	0.3	2.30
C1C2C3O11	179.7	179.7	179.7	179.8	179.8	179.9	179.5	179.7	179.6	179.21
C4C3O11H12	179.6	179.6	179.5	179.7	179.7	179.8	179.3	179.4	179.4	178.42
C13N15C16C18	35.3	38.7	38.5	43.7	45.4	46.0	40.9	43.4	43.8	47.72

(a) A, B و C در سطح B3LYP, D, E و F در سطح LC-wPBE و G, H و I در سطح M052X، به ترتیب با توابع پایه 6-31G**, 6-311++G** و 6-311G** به‌دست آمده‌اند.

جدول (۳-۳): برخی از پارمترهای ساختاری بهینه شده در ترکیب 2IMP

	2IMP								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bond lengths(Å)									
O11-H12	1.000	0.994	0.994	0.994	0.991	0.991	0.994	0.987	0.994
N15-H16(C16)	1.019	1.017	1.017	1.015	1.014	1.014	1.014	1.013	1.014
N15...H12	1.700	1.721	0.994	1.698	1.712	1.719	1.703	1.735	1.703
O11...N15	2.601	2.612	2.618	2.592	2.600	2.606	2.597	2.617	2.597
C4-O11	1.339	1.338	1.340	1.331	1.330	1.332	1.335	1.334	1.335
C13=N15	1.288	1.284	1.285	1.277	1.272	1.273	1.279	1.275	1.279
C1-C2	1.386	1.384	1.384	1.378	1.375	1.375	1.382	1.380	1.382
C2-C3	1.408	1.406	1.407	1.399	1.396	1.397	1.402	1.399	1.402
C3-C4	1.423	1.420	1.420	1.408	1.406	1.405	1.413	1.410	1.413
C4-C5	1.405	1.402	1.401	1.399	1.396	1.395	1.400	1.397	1.400
C5-C6	1.388	1.386	1.386	1.378	1.376	1.376	1.384	1.382	1.384
C6-C1	1.404	1.401	1.402	1.397	1.394	1.394	1.400	1.397	1.400
C3-C13	1.454	1.454	1.454	1.457	1.456	1.456	1.456	1.456	1.456
Bond angles(°)									
C4-O11-H12	107.3	107.5	107.9	107.4	107.6	107.8	107.4	107.8	107.4
N15-C13-C3	121.8	122.0	122.1	121.8	122.0	122.1	121.8	122.1	121.8
N15H12O11	147.7	147.2	146.7	147.6	147.1	146.9	147.5	146.7	147.5
C1-C2-C3	121.3	121.3	122.3	121.3	121.3	121.3	121.2	121.3	121.2
C3-C4-C5	119.2	119.2	119.4	119.1	119.0	119.2	119.1	119.1	119.1
C5-C6-C1	121.1	121.1	121.1	121.2	121.2	121.1	121.2	121.2	121.2
C5-C4-O11	118.8	118.7	118.6	118.7	118.7	118.6	118.7	118.6	118.7
C2-C3-C13	120.2	120.1	120.0	120.1	119.9	119.8	119.9	119.6	119.9
C3-C13-N15	121.8	122.0	122.1	121.8	122.0	122.1	121.8	122.1	121.8
C13N15H16(C16)	113.0	113.1	113.3	113.1	113.1	113.4	112.8	112.8	112.8
Dihedral angles(°)									
N15-H12-O11-C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C2-C3-C4-O11	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C5-C4-O11-H12	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C3-C4-O11-H12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C1-C2-C3-C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C4C5C6C1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C3C13N15H16(C16)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H14C13N15H16(C16)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C2-C3-C13-N15	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

(a) A, B و C در سطح B3LYP, D, E و F در سطح LC-wPBE و G, H و I در سطح M052X، به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-311G**, 6-311++G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند.

مقایسه داده‌های جداول (۲-۳) و (۳-۳) نشان می‌دهد که طول پیوند O-H و فاصله‌ی $\text{O}^{\cdots}\text{H}$ و $\text{O}^{\cdots}\text{N}$ در سطح B3LYP با پایه‌ی 6-311++G** برای ترکیب NSA به ترتیب $0.993\text{\AA}$ و $2.636\text{\AA}$ و برای ترکیب 2IMP $0.994\text{\AA}$ و $2.618\text{\AA}$ را دارا است. فاصله‌ی $\text{O}^{\cdots}\text{N}$ در ترکیب 2IMP نسبت به ترکیب NSA کمتر است. هر چه فاصله‌ی $\text{O}^{\cdots}\text{N}$ بزرگ‌تر باشد پروتون نزدیک‌تر به اتم اکسیژن قرار گرفته و برعکس هر چه فاصله‌ی $\text{O}^{\cdots}\text{N}$ کوتاه‌تر باشد پروتون به سمت اتم نیتروژن جابه‌جا می‌شود. بنابراین از آن‌جا که فاصله‌ی $\text{O}^{\cdots}\text{N}$ در ترکیب 2IMP کوتاه‌تر شده است، تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر می‌شود، به عبارتی با کوتاه‌تر شدن فاصله‌ی $\text{N}^{\cdots}\text{H}$ پیوند هیدروژنی قوی‌تری حاصل می‌شود، که در اعداد داده شده نیز این موضوع به خوبی مشهود است. این اعداد نشان می‌دهد که پیوند هیدروژنی در ترکیب 2IMP نسبت به NSA به مقدار جزئی قوی‌تر است. این نتایج با نتایج حاصل از جابه‌جایی شیمیایی پروتون و فرکانس کششی و خمشی خارج صفحه $\nu\text{OH(D)}$ و $\gamma\text{OH(D)}$ سازگاری خوبی نشان می‌دهد.

برخی داده‌های طیف‌مربوط به 2IMP و NSA همراه با پارامترهای دیگر مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی، مثل انرژی پیوند هیدروژنی E_{HB} (اختلاف بین کنفورمرهای با پیوند هیدروژنی و بدون پیوند هیدروژنی)، که در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شده‌اند، در جدول (۳-۴) آمده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد E_{HB} NSA برابر 12.26 kcal/mol است که حدود 2 kcal/mol از 2IMP کمتر است. مقدار جابه‌جایی شیمیایی پروتون، (δH) ، نیز در ترکیب 2IMP بیشتر است. همان‌طور که در فصل اول توضیح داده شد با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی جابه‌جایی شیمیایی پروتون به سمت میدان‌های پایین‌تر افزایش می‌یابد. فرکانس کششی OH در ترکیب NSA نیز بیشتر از ترکیب 2IMP است که نشان می‌دهد تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی با نیتروژن در این ترکیب کمتر شده است. بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی در NSA به مقدار جزئی از 2IMP کمتر است. علت کاهش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب NSA را باید با تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی، با استفاده از روش

NBO جستجو کرد.

جدول (۳-۴): مقادیر محاسبه شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات NSA و 2IMP در سطح B3LYP، با تابع پایه‌ی 6-311++G**

	NSA		2IMP
	Cal.	EXP.	Cal.
$E_{HB}(\text{kcal mol}^{-1})$	12.26	-	14.12
$R(\text{O-H})(\text{\AA})$	0.993	1.020	0.994
$R(\text{O}\cdots\text{N})$	2.636	2.615	2.618
$R(\text{H}\cdots\text{N})$	1.746	1.715	0.994
$\nu_{OH}(\text{cm}^{-1})$	3220	3030	3200
$\nu_{OD}(\text{cm}^{-1})$	2349	-	2336
$\gamma_{OH}(\text{cm}^{-1})$	848	845	843
$\gamma_{OD}(\text{cm}^{-1})$	622	-	616
$\delta H(\text{ppm})$	12.86	13.26	12.99

E_{HB} ، انرژی پیوند هیدروژنی محاسباتی، ν ، فرکانس کششی، γ ، فرکانس خمشی خارج از صفحه و δ ، جابه‌جایی شیمیایی پروتون است.

۳-۸ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

در این بخش برای بررسی عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی از مرتبه‌ی پیوند، توزیع بار، عدم استقرار الکترون و دافعه‌ی فضایی در روش NBO، برای ساختار بهینه شده در سطح B3LYP/6-311++G** استفاده می‌شود.

۳-۸-۱ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

توزیع بار به کمک روش NBO برای ساختار بهینه شده NSA و 2IMP در جدول (۳-۵) آمده است. در این جدول مشاهده می‌شود که اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب 2IMP نسبت به ترکیب NSA به میزان کمی مثبت‌تر و اتم اکسیژن به میزان کمی منفی‌تر است. اتم نیتروژن در ترکیب 2IMP، به اندازه 0.170 واحد بار منفی‌تر است. هم‌چنین اتم هیدروژن، H16، در ترکیب 2IMP نسبت به حلقه‌ی آنیلین، An، در ترکیب NSA، به اندازه 0.194 واحد بار مثبت‌تر است. تراکم بار بر روی حلقه‌ی سالیسیلیدین در ترکیب NSA نسبت به ترکیب 2IMP کاهش یافته است که این تغییرات به دلیل وجود استخلاف فنیل به جای هیدروژن بر روی نیتروژن است. همه‌ی این شواهد نشان می‌دهد که حلقه‌ی آنیلین به عنوان یک گروه الکترون کشنده در ترکیب NSA وجود دارد. بنابراین پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، در ترکیب 2IMP به مقدار جزئی، از پروتون NSA اسیدی‌تر است و در نتیجه پیوند هیدروژنی در ترکیب 2IMP به مقدار جزئی قوی‌تر است.

جدول (۳-۵): بار طبیعی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Atom	NSA	2IMP
O 11	-0.681	-0.683
H 12	0.507	0.509
N 15	-0.530	-0.700
C 13	0.163	0.159
C 1	-0.135	-0.135
C 2	-0.200	-0.213
C 3	0.380	0.381
C 4	-0.256	-0.255
C 5	-0.159	-0.158
C 6	-0.251	-0.253
C 16(H16)	0.134	0.355
(C16-H26)H16	0.161	0.355

۳-۸-۲ مرتبه‌ی پیوند ویبرگ^۱

در جدول (۳-۶) نتایج مربوط به مرتبه‌های پیوند ویبرگ برای NSA و 2IMP مقایسه شده‌اند که بیانگر

¹- Wiberg Bond order

افزایش مرتبه‌ی پیوند O-H در NSA نسبت به 2IMP است. مرتبه‌ی پیوند N-H و O-N نیز در ترکیب 2IMP بیشتر از ترکیب NSA است. همان‌طور که در جداول (۳-۲) و (۳-۳) نشان داده شد فاصله-ی O-N و N-H در ترکیب 2IMP، کوتاه‌تر از ترکیب NSA است که این واقعیت در مرتبه‌ی پیوند نیز مشهود است. در ترکیب NSA مرتبه‌ی پیوند C=N کاهش یافته است که این به علت وجود رزونانس ناشی از قرار گرفتن حلقه‌ی فنیل، به جای هیدروژن متصل به N است. بنابراین با قرار گرفتن گروه فنیل، مرتبه‌ی پیوند N-H کاهش یافته و پیوند هیدروژنی ضعیف‌تری حاصل می‌شود.

جدول (۳-۶): مرتبه‌ی پیوند و برگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Bond order	NSA	2IMP
O11-H12	0.6412	0.6336
C3-O11	1.1055	1.1098
C2=C3	1.2645	1.2701
O11...N15	0.0436	0.0474
N15...H12	0.0843	0.0948
C2-C13	1.146	1.1291
C13=N15	1.6906	1.8039

۳-۸-۳ عدم استقرار الکترون

عدم استقرار چگالی الکترون‌ها بین اوربیتال‌های NBO اشغال شده (پیوندی و یا غیر پیوندی) و اشغال نشده (ضد پیوندی یا ریدبرگ) به یک برهم‌کنش پایدارکننده‌ی دهنده-گیرنده‌ی الکترون وابسته است. انرژی‌های این برهم‌کنش‌ها توسط نظریه اختلال مرتبه دوم، $E^{(2)}$ ، تخمین زده می‌شوند. در جدول (۳-۷) انرژی‌های برهم‌کنش‌های مرتبه دوم، $E^{(2)}$ ، محاسبه شده بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون، در ترکیبات NSA و 2IMP نشان داده شده است. مطابق این جدول بیشترین انرژی برهم‌کنش به دهندگی الکترون از اوربیتال پیوندی σ مربوط به

(H16) N15-C16 به اوربیتال‌های ضدپیوندی σ^* ، C2-C13 مربوط است، که این انرژی در ترکیب 2IMP بیشتر از ترکیب NSA است زیرا N15-C16 در NSA در رزونانس حلقه‌ی دوم، An، نیز شرکت می‌کند. قبلاً در جدول (۳-۵) نیز ملاحظه گردید که بار منفی بر روی نیتروژن در ترکیب 2IMP نسبت به NSA بیشتر است.

انرژی برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ی دیگر به دهنده‌ی الکترون از اوربیتال پیوندی σ مربوط به C2-C13 به اوربیتال ضد پیوندی σ^* ، (H16) N15-C16 مربوط می‌شود، که این انرژی در ترکیب NSA بیشتر از ترکیب 2IMP است. این موضوع ناشی از قرار گرفتن حلقه‌ی آنیلین در ترکیب NSA، به جای هیدروژن ایمینی در ترکیب 2IMP است، که به مستقر نشدن الکترون‌ها در حلقه‌ی کیلیتی منجر می‌شود.

انرژی برهم‌کنش دیگر به دهنده‌ی الکترون از اوربیتال پیوندی σ مربوط به (H16) N15-C16 به اوربیتال $H_{12}, RY^*(1)$ مربوط است، که در ترکیب 2IMP بیشتر است. چون N15-C16 در ترکیب NSA، در رزونانس حلقه‌ی دوم نیز شرکت می‌کند.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $(H_{16}) RY^*(4) \rightarrow C_{16} \leftarrow C_{13}-N_{15} \pi$ در ترکیب NSA بیشتر از ترکیب 2IMP است، که قبلاً در جدول (۳-۵) نیز ملاحظه گردید که اتم H16 در ترکیب 2IMP، مثبت‌تر از اتم C16، در ترکیب NSA است.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $\pi^* C_{16}-C_{18} \leftarrow \pi C_{13}-N_{15}$ و انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ زیادی از حلقه‌ی کیلیت به حلقه‌ی آنیلین، در ترکیب NSA وجود دارد، که در ترکیب 2IMP مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که چون در NSA، حلقه‌ی آنیلین به عنوان یک گروه الکترون‌کشنده، در مجاورت پیوند $C=N$ قرار دارد، سهم رزونانس پیوند دوگانه $C=N$ در حلقه‌ی رزونانسی کیلیتی کمتر می‌شود. در حالی که در 2IMP به جای حلقه‌ی آنیلین، هیدروژن قرار گرفته، بنابراین حلقه‌ی رزونانسی کیلیتی سهم بیشتری می‌برد و در نتیجه پیوند هیدروژنی در این ترکیب قویتر می‌شود.

جدول (۷-۳): انرژی های اختلال مرتبه دوم، $E^{(2)}$ ، بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**

type	Donor	type	Acceptor	NSA	2IMP
σ	N15- C16(H16)	σ^*	C 2- C13	2.96	6.28
σ	C 2- C13	σ^*	N15- C16(H16)	4.52	3
σ	N15- C16	$\text{RY}^*(1)$	H12	0.27	0.78
π	C13- N15	$\text{RY}^*(4)$	C16(H16)	1.12	0.58
σ	C13- N15	σ^*	N15- C16(H16)	1.81	0.53
π	C13- N15	π^*	C16- C18	9.84	-
π	C16- C18	π^*	C21- C23	21.16	-
π	C21- C23	π^*	C17- C19	20.48	-

۳-۸-۴ اثرات فضایی

انرژی های دافعه بر حسب کیلوکالری بر مول، $\Delta E(i,j)(\text{kcal.mol}^{-1})$ ، بین اوربیتال های مولکولی مستقر

طبیعی نوز، $\text{NLMO}(i,j)$ ، در جدول (۸-۳) آمده است.

دافعه ی بین اوربیتال های مولکولی σ پیوندهای C2-C13 و N15-C16(H16) در ترکیب

2IMP بیشتر از NSA است. چون همانطور که در بخش ۳-۸-۳ اشاره شد، رزونانس بین

$\sigma^*\text{N15-C16(H16)} \rightarrow \sigma\text{C2-C13}$ در ترکیب NSA بیشتر است، پس انرژی دافعه کمتر است.

همچنین انرژی دافعه ی $\pi \rightarrow \pi$ در حلقه ی سالیسیلیدین، در 2IMP، بیشتر است که نشان می دهد

تراکم الکترون در حلقه ی سالیسیلیدین، در ترکیب NSA کمتر است، که این ناشی از وجود حلقه ی

آنیلین به جای هیدروژن ایمینی در ترکیب NSA است.

انرژی دافعه ی (1)CR، C13 با LP(1)N15 در ترکیب 2IMP بیشتر است، زیرا N15 در ترکیب NSA، در

رزونانس حلقه ی دوم نیز شرکت می کند. قبلاً در جدول (۳-۵) نیز نشان داده شد که بار منفی بر روی اتم

نیتروژن در ترکیب NSA نسبت به ترکیب 2IMP کمتر است.

مقادیر موجود در جدول (۳-۸) نشان می دهد که دافعه ی بین LP(3) اکسیژن با LP(1) نیتروژن در

ترکیب NSA بیشتر از ترکیب 2IMP است و حلقه‌ی آنیلین دافعه‌ای در حدود ۱۳۲ کیلوکالری بر مول به حلقه‌ی سالیسیلیدین و بقیه‌ی اتم‌ها وارد می‌کند. بنابراین اثرات دافعه‌ی فضایی استخلاف فنیل تا حدی باعث جبران اثر رزونانس و کشندگی حلقه‌ی فنیلی می‌شود، در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب NSA نسبت به ترکیب 2IMP به میزان زیادی تغییر نمی‌کند.

جدول (۸-۳): انرژی‌های تبادلی فضایی متقابل، $\Delta E(i,j)$ ، بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**

$\Delta E(i,j)$					
NLMO(i)		NLMO(j)		NSA	2IMP
π	C 1- C 6	π	C 2- C 3	10.61	10.66
π	C 1- C 6	π	C 4- C 5	9.00	9.04
π	C 2- C 3	π	C13- N15	9.36	10.32
σ	C 2- C13	σ	N15- C16(H16)	3.46	6.57
σ	C13- H14	σ	N15- C16(H16)	3.17	3.81
CR (1)	C13	LP (1)	N15	1.98	2.20
LP (3)	O11	LP (1)	N15	18.60	18.49
Ph(An)	-	-	-	131.27	-

۳-۹ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی

پس از محاسبه‌ی فرکانس‌های نظری در سطوح مورد نظر، فرکانس‌های ارتعاشی به شیوه‌های نرمال آن‌ها منتسب شد. برای این انتساب از روش نام‌گذاری ویلسون^۱ [۱۰۳]، شکل (۳-۶)، استفاده شد. ویلسون شیوه‌های نرمال بنزن را مطابق شکل (۳-۶) شماره‌گذاری و نام‌گذاری کرده است. این شیوه‌های ارتعاشی شامل شیوه‌های ارتعاش کششی^۲ (۷) و ارتعاش خمشی^۳ داخل صفحه (۵) و خارج صفحه (۷) است. تقارن شیوه‌های ارتعاشی ذکرشده مربوط به ارتعاشات بنزن، شامل تقارن a و b است که اولی معرف تقارن

^۱- Wilson

^۲-Stretching Vibration

^۳-Bending Vibration

ارتعاش نسبت به عنصر تقارنی محور C_2 و دومی ضدتقارن^۱ نسبت به همین عنصر را نمایش می‌دهد. فرکانس‌های مادون قرمز و رامان تجربی NSA و فرکانس مادون قرمز تجربی مشتق دوتره‌ی آن همراه با فرکانس‌ها و شدت‌های محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ و انتساب شیوه‌های ارتعاشی^۲ به آن‌ها در جدول‌های (۹-۳) و (۱۰-۳) آورده شده‌اند. فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان محاسبه شده در سطح $B3LYP$ با توابع پایه‌ی مختلف برای ترکیبات NSA و 2IMP و مشتق دوتره‌ی آن‌ها نیز در جدول‌های (۱۱-۳) تا (۱۴-۳) پیوست آورده شده‌اند.

نتایج موجود در جدول (۹-۳) و (۱۰-۳) توافق خوبی را در بیشتر فرکانس‌های نظری در همه‌ی توابع پایه نشان می‌دهند. اختلاف‌های مشاهده شده از این مقایسه ناشی از این حقیقت است که طیف‌های تجربی در فاز مایع یا جامد به دست آمده، در صورتی که محاسبات نظری، سیستم را در حالت گازی بررسی می‌نماید. علت دیگر این اختلاف، ناشی از در نظر نگرفتن ناهماهنگی در توابع پتانسیل ارتعاشی مولکول است. برخی از برهم‌کنش‌ها مانند تشدید فرمی که در طیف تجربی وجود دارد، در نتایج نظری و طیف‌های حاصل از آن‌لحاظ نمی‌شود.

علی‌رغم نزدیکی فرکانس‌های محاسباتی ترکیبات به مشتق دوتره‌ی آن‌ها، در برخی از فرکانس‌ها، تفاوت زیادی به چشم می‌خورد. این فرکانس‌ها شامل حرکات ارتعاشی کششی و خمشی OH هستند. عدم تطبیق فرکانس‌های ارتعاشی حرکات ذکر شده در صورتی قابل توجیه هستند که وابستگی این حرکات به قدرت پیوند هیدروژنی پذیرفته شوند.

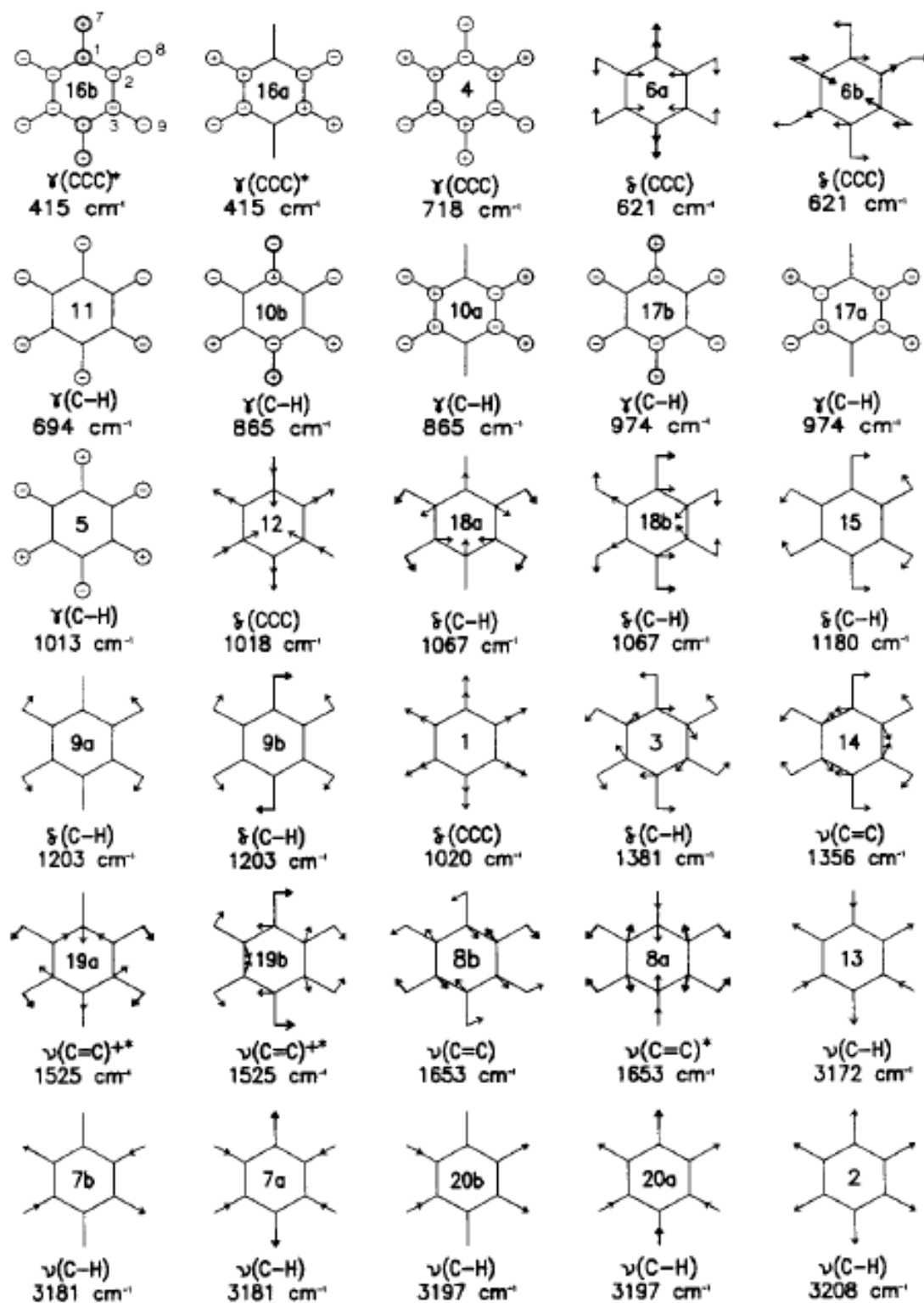
طیف IR تجربی NSA و مشتق دوتره‌ی آن در تتراکلرید کربن در شکل (۷-۳) و طیف‌های IR تجربی NSA در CH_2Cl_2 و در فاز جامد، طیف رامان تجربی NSA در فاز جامد و طیف‌های IR و رامان نظری NSA و 2IMP و مشتق دوتره‌ی آن‌ها در شکل‌های (۸-۳) تا (۱۴-۳) پیوستشان داده شده است. هم‌چنین تفکیک نوارهای ارتعاشی ترکیب NSA در ناحیه‌ی $3500-2450\text{ cm}^{-1}$ و مشتق دوتره‌ی آن، D-NSA، در

¹-Antisymmetry

²-Assignment

ناحیه‌ی $1950-3170\text{ cm}^{-1}$ در شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) پیوست آورده شده است. طیف NMR ترکیب NSA نیز در شکل (۳-۱۷) پیوست نشان داده شده است. خطوط نقطه‌ای در این شکل‌ها طیف دوتره‌ی مربوط به این ترکیبات را نشان می‌دهد. دوتره کردن یک ترکیب، به جایابی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در طیف‌های تجربی کمک می‌کند.

در بخش بعدی ابتدا ارتعاشات حلقه‌ی بنزن توضیح داده خواهد شد و سپس به تجزیه و تحلیل نواحی ارتعاشی مربوط به استخلافات خواهیم پرداخت.



شکل (۳-۶): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون [۱۰۳]، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح

B3LYP/6-31G** گزارش شده است [۱۰۴].

جدول (۳-۹): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی NSA

Theoretical					Experimental				
NO.	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A	IR1	IR2	IR3	R-s	Assignment
1	3220	3093	100	1	2970	2974	2967 vs-br		vOH
2	3198	3071	2	0	3079	3076	3080 sh	3074 sh	2(SA)
3	3194	3068	3	0	3079	3076	3080 sh		2(An)
4	3192	3065	3	1	3079	3076	3080		20a(SA)
5	3187	3061	4	0	3065	3054	3066	3063	20a(An)
6	3181	3055	2	1	3065	3054	3066	3058	20a(An)
7	3171	3046	1	2					7a(An)
8	3171	3045	2	1					7a(SA),vOH
9	3164	3039	1	0	3035	3025	3035		13(An)
10	3158	3033	1	1	3035	3025	3035		13(SA),vOH
11	3037	2916	8	0	2890	2884	2889		vCH(im.)
12	1665	1633	44	0	1619	1616	1620 vs	1615 vs	vC=N,δCH(im.),8a(An,SA),vPh-O
13	1663	1630	6	0					δOH,8a(SA),vC=N
14	1631	1599	21	0	1593	1590	1594 s	1590	8a(An),8b(SA),δOH,δCH(im.),vC=N
15	1615	1584	1	0				1579	8b(An)
16	1608	1577	29	1	1573	1571	1574 s	1571	δOH,8b(SA),vC=N,8a(An)
17	1532	1503	7	0	1498	1496	1497 m	1496	19a(SA),δOH,vPh-N, δCH(im.),19a(An)
18	1516	1487	10	1	1486	1483	1485 s	1484	19a(An),vPh-N,δOH,19a(SA)
19	1490	1461	14	0	1458	1454	1458 m	1456	19b(SA),vPh-O,vC=N,δOH, 19b(An)
20	1480	1452	1	0	1415	1420	1412 m-sh		19b(An),δOH,19b(SA)
21	1451	1423	8	0	1400	1399	1397 m	1401	δOH,19b(SA),vPh-C,δCH(im.)
22	1396	1369	3	2	1364	1357	1364 w	1358	δCH(im.),3(SA),3(An)
23	1356	1330	0	1					14-3(SA),3(An),δOH

ادامه جدول (۹-۳)

24	1351	1324	1	1	1319	1320	1320 vw	1319	3(An),vPh-C,14(SA)
25	1319	1294	1	1			1302		14(An), δ CH(im.),vPh-O
26	1316	1291	13	0	1282	1275	1284 s		vPh-O,3(SA), δ CH(im.),14-3(An)
27	1265	1241	1	1	1232	1237	1234 w	1238	vPh-N,vPh-O,14(SA),vPh-C, δ OH, δ CH(im.), δ CH(An)
28	1250	1226	2	0	1227	1224	1226 w	1228 sh	vPh-N,vPh-C,9b(SA,vC=C), δ OH, δ CH(An)
29	1212	1188	17	1	1187	1185	1188 s	1186	vPh-N,vPh-C,9a(An),9b(SA), δ OH
30	1192	1169	3		1172	1170	1171 m	1169	9a(An), δ CH(SA)
31	1181	1158	0	0					15(An)
32	1178	1155	7	8	1152	1149	1151 s	1149	15(SA),vPh-C
33	1138	1116	2	5	1117	1118	1117 w		9b(SA), δ OH
34	1103	1082	1	3	1076	1073	1075 w		18b(An)
35	1051	1031	1	3	1032	1030	1032 w	1032	18a(SA),18a(An)
36	1045	1025	1	0	1026	1023	1026 w-sh	1023 sh	18a(An)
37	1015	996	0	5	1001	1000	1001 vw	1001	12(An), γ CH(im.)
38	1002	983	2	1	981	979	979 w	982	γ CH(im.),5(SA),5(An)
39	999	980	0	19	963-sh				5(An), γ CH(im.)
40	988	969	0	34			962		5(SA), γ CH(im.)
41	981	962	0	9					17a(An), γ CH(im.)
42	954	935	0	3	934	943	935 vw	945	17b(SA), γ CH(im.)
43	932	914	2	1	919	918	918 m	916	17b(An), δ Ph-CHN,12(SA),vPh-O
44	910	893	4	0	898	896	895 m	895	17b(An),dPh-CHN,12(SA),vPh-O
45	872	855	0	1	854	865	856 vw-sh		10b, γ OH, γ CH(im)
46	860	843	3	16	844	845	845 m	845	12(SA,An),vPh-CHN
47	848	832	13	7	819	822	822		γ OH,10b(SA), γ CH(im.)

ادامه جدول (۹-۳)

48	844	828	0	6					10a(An)
49	796	780	4	3	782	780	s.o	781	1(SA),11(An)
50	772	757	8	44	763		s.o	764 sh	11(An),1,11(SA)
51	765	750	12	14	s.o	755	s.o	756	11(SA)
52	745	731	0	6	s.o	736	732 w	736	4(SA),11(An), γ CH(im), γ OH
53	706	692	7	100	695	691	692 s	691	11(An)
54	672	659	1	5	657	656	657 w	659	6a(An,SA), δ Ph-C=N
55	632	620	0	93		616	-	616	6b(An)
56	584	572	1	87	573	570	574 w	571	6b(SA),6a(An)
57	564	553	0	3	552	551-sh	552 sh-w	550	16b(SA),16b(An), γ Ph-CHN
58	555	544	2	3	547	547	546 m		δ Ph-OH, δ Ph-CN ,16b(An)
59	534	524	3	2	523	522	523 m	523	16b(An),16b(SA),6a(SA)
60	499	490	0	8	493	493	493 w	494	16a(SA), γ Ph-CHN, γ Ph-OH, δ Ph-NC
61	458	449	1	10	448	448	448 w-sh		δ Ph-OH,16b(SA),16b(An), γ Ph-CH(im.)
62	446	437	1	7	441	433	438 w	433	δ ph-OH,16a(SA), γ Ph-CHN(im.)
63	421	413	0	3	409	413	409 vw	415	16a(An)
64	346	339	0	9					γ Ph-CHN,16a,vN...O

ادامه جدول (۹-۳)

65	317	311	1	25	312	308	311 w	313	τ CHN(im.)
66	264	259	0	25	n.a	n.a	246	262	γ Ring(An), τ CHN
67	218	214	0	8	n.a	n.a	n.a	219	τ CHN, γ Ring(SA)
68	197	193	0	8	n.a	n.a	n.a	n.a	ν Ring(SA)...Ring(An)
69	147	144	0	8	n.a	n.a	n.a	n.a	γ Rings
70	77	75	0	8	n.a	n.a	n.a	n.a	ρ Rings
71	57	56	0	8	n.a	n.a	n.a	n.a	γ Rings
72	40	39	0	9	n.a	n.a	n.a	n.a	τ Rings

a F3 فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311++G** است؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A؛ فعالیت نسبی رامان؛ SA حلقه‌ی سالیسیلیدین و An حلقه‌ی آنیلین است. IR1b، طیف تجربی IR در IR2؛ CH2Cl2، طیف تجربی IR در فاز جامد؛ IR3، طیف تجربی IR در R-s؛ CCL4، طیف تجربی رامان در فاز جامد است. w نوار طیفی ضعیف، vw خیلی ضعیف، m متوسط، vs خیلی قوی، sh شانه، br پهن و s-o همپوشانی حلال و n.a نوار غیر قابل دسترس را نشان می‌دهند.

جدول (۳-۱۰): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و فرکانس‌های مادون قرمز تجربی دوتره‌ی NSA

NO.	Theoretical					Assignment
	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A	IR3	
1	3198	3071	4	21	3082 sh	2(SA)
2	3194	3068	5	21	3082	2(An)
3	3192	3065	5	7	3082	20a(SA)
4	3187	3061	6	2	3066	20a(An)
5	3181	3055	4	6	3066	20a(An)
6	3171	3046	1	8		7a(An)
7	3171	3045	2	7		7a(SA)
8	3164	3039	1	2	3035	13(An)
9	3159	3033	2	3	3035	13(SA)
10	3036	2917	10	3	2889	vCH(im.)
11	2353	2256	100	2	2133	vOD
12	1665	1632	76	73	1621 vs	vC=N, δCH(im.), 8a(An, SA), vPh-O
13	1651	1619	7	1		8b(SA), vC=N, δOD
14	1629	1598	41	100	1593 s	8a(An), vC=N, 8b(SA), δCH(im.)
15	1615	1584	1	4	1574	8b(An)
16	1589	1558	44	69	1561 s	8b(SA), vC=N, 8a(An), δOD
17	1520	1491	11	6	1487 m	19a(An), vPh-N, δCH, 19a(SA), δOD
18	1504	1475	25	26	1479 s	19a(SA), vPh-C, δOD, 19a(SA), vPh-N
19	1487	1458	16	16	1457 m	19b(SA), vPh-O, vC=N, 19b(An)
20	1480	1451	1	3		19b(An), 19b(SA)
21	1396	1369	5	6	1364 w	δCH(im.), 3(SA), 3(An)
22	1361	1334	1	9		14-3(SA), 3(An), δOD
23	1351	1325	1	1	1320 vw	3(An)
24	1324	1294	10	3	1300	3(SA), vPh-O, 14(An), δCH(im.)
25	1319	1298	4	0	1294 s	14(An), δCH(im.), vPh-O,
26	1289	1264	6	0	1264	vPh-O, δOD, δCH(SA), 3(An)
27	1260	1236	2	0	1234 w	vPh-N, vPh-C, δCH(im.), 14(SA), vPh-O, δCH(An)
28	1220	1197	32	45	1198 s	vPh-N, vPh-C, 9a(An), 9b(SA), δOD
29	1193	1170	3	13	1171 m	9a(An), δCH(SA)
30	1181	1158	0	1		15(An)
31	1178	1155	8	3	1151	15(SA), vPh-C
32	1154	1132	11	1	1130 w	9b(SA), δOD
33	1103	1082	3	0	1075 w	18b(An)
34	1065	1045	4	1	1042 w	δOD, 18b(SA)
35	1046	1026	3	0	1026 w-sh	18a(An), δOD, 18b(SA)
36	1041	1021	8	3	1019	δOD, 18b(SA), 18a(An)
37	1015	996	0	4	1000 vw	12(An), γCH(im.)
38	1002	983	3	6	979 w	γCH(im.), 5(SA), 5(An)
39	999	980	0	0		5(An), γCH(im.)

ادامه جدول (۳-۱۰)

40	988	969	0	0		5(SA), γ CH(im.)
41	981	962	0	1		17a(An), γ CH(im.)
42	954	935	0	0	935 vw	17b(SA), γ CH(im.)
43	931	913	4	0	914 m	17b(An), δ Ph-CHN,12(SA),vPh-OD
44	905	888	7	1	892 m	17b(An), δ Ph-CHN,12(SA),vPh-OD
45	869	852	1	0	856 vw	10b, γ CH(im)
46	859	842	4	1	845 m	12(SA,An), δ Ph-CHN
47	844	828	0	1		10a(An)
48	795	780	8	1		12(SA),11(An)
49	772	757	14	2		11(An),11(SA)
50	765	750	19	0		11(SA)
51	746	732	2	0	734 w	4(SA),11(An), γ CH(im)
52	706	692	12	0	692 s	11(An)
53	672	659	2	0	657 w	6a(An,SA), δ Ph-CN
54	633	621	0	0		6b(An), γ OD
55	621	610	11	0	583	γ OD, γ Ph-NCH
56	582	571	2	0	572 w	6b(SA),6a(An)
57	562	551	1	0	550 vw-sh	16b(SA),16b(An), γ Ph-CHN
58	552	541	4	0	543 m	δ Ph-OD, δ Ph-CN,16b(An)
59	532	522	6	0	520 m	16b(An),16b(SA)
60	497	488	2	0	491 w	16a(SA), γ Ph-CHN, γ Ph-OD, δ Ph-NC
61	455	446	1	0	445 w-sh	δ Ph-OD,16b(SA)16b(An), γ Ph-CH
62	434	426	1	0	426 w	δ ph-OD,16a(SA)
63	421	412	0	1	409 vw	16a(An)
64	344	338	0	0		γ Ph-CHN,16a,nN...O
65	316	310	1	1	310 w	τ CHN(im.)
66	264	259	0	1	n.a	γ Ring(An), τ CHN
67	216	212	0	1	n.a	τ CHN, γ Ring(SA)
68	196	192	1	0	n.a	vRing(SA)...Ring(An)
69	147	144	0	0	n.a	γ Rings
70	76	75	0	0	n.a	ρ Rings
71	57	56	0	0	n.a	γ Rings
72	40	39	0	1	n.a	τ Rings

۳-۹-۱ ارتعاشات مماسی^۱

۳-۹-۱-۱ ارتعاشات کششی C-C

ارتعاشات کششی C-C شامل یک شیوه یار تعاشی ۱۴ و دو جفت هم تراز ۱۹ و ۸ است که ارتعاش ۱۴ در طیف زیر قرمز و رامن بنزن دیده نمی شود. به طور کلی شکافتگی نوارهای ارتعاشی هم تراز به دلیل پدیده ی رزونانس فرمی^۲ و یا به دلیل اثر اختلال مولکول های مجاور در فاز مایع از بین می رود. در بنزن مایع، زوج هم تراز ۸a و ۸b در 1586 cm^{-1} تا 1606 cm^{-1} ظاهر می شوند [۱۰۵]. گستره ی فرکانسی ۸a و ۸b برای گونه های دو-استخلافی در موقعیت ارتو به ترتیب در گستره ی 1565 cm^{-1} تا 1616 cm^{-1} و 1577 cm^{-1} تا 1625 cm^{-1} تعیین شده است [۱۰۶]. طیف مولکول سالیسیل آلدهید (SA) در حلال تتراکلرید کربن این نوارهای ارتعاشی را به ترتیب در فرکانس 1582 cm^{-1} و 1622 cm^{-1} نشان می دهد [۱۰۷]. هم چنین نوار ۸a برای مولکول آنیلین در 1607 cm^{-1} مشاهده شده است [۱۰۸]. در NSA، ۸a و ۸b به ترتیب در فرکانس های 1631 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} و در 2IMP، در فرکانس های 1659 cm^{-1} و 1670 cm^{-1} ظاهر می شوند. تمام فرکانس های نظری در سطح B3LYP/6-311++G** گزارش شده اند. نوار ارتعاشی قوی و تیز در فرکانس 1594 cm^{-1} در طیف IR تجربی NSA در محلول تتراکلرید کربن، CCl_4 ، که در طیف رامن NSA در فرکانس 1590 cm^{-1} به صورت نوار قوی مشاهده می شود، تحت تأثیر دوتره شدن قرار نمی گیرد. این نوار به شیوه ی ارتعاشی ۸a حلقه ی فنیلی نسبت داده شده است. نوار ارتعاشی ۸b در طیف IR ترکیب NSA در CCl_4 مشاهده نشده است اما در طیف رامن ترکیب NSA به صورت یک شانه (sh) در 1579 cm^{-1} ظاهر می شود.

طیف تجربی بنزن در فاز گازی، نوار ارتعاشی ۱۹ را در 1484 cm^{-1} نشان می دهد [۱۰۹]. طیف تجربی SA نوار ارتعاشی ۱۹a و ۱۹b را به ترتیب در 1487 cm^{-1} و 1461 cm^{-1} نشان می -

¹-Tangential vibrations

²-Fermi resonance

دهد [۱۰۷]. گستره فرکانسی ۱۹b برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو بین 1410 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} از ۱۹a و 1473 cm^{-1} تا 1520 cm^{-1} تعیین شده است [۱۱۰]. برای NSA، در محاسبات نظری، شیوه یار تعاشی ۱۹a در 1450 cm^{-1} ، 1532 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} و در 2IMP در 1532 cm^{-1} ظاهر می شود، شیوه ی ارتعاشی ۱۹b نیز در NSA در 1490 cm^{-1} ، 1480 cm^{-1} و در 2IMP در 1468 cm^{-1} پدیدار می شود. در طیف تجربی NSA در تراکلرید کربن، ۱۹a و ۱۹b به ترتیب در فرکانس های 1497 cm^{-1} ، 1485 cm^{-1} و 1458 cm^{-1} ، 1412 cm^{-1} ظاهر می شوند.

هرزفلد^۱ و همکاران ارتعاش ۱۴ را در 1311 cm^{-1} محاسبه کردند [۱۰۵]. وارسانی^۲ [۱۰۸] پیشنهاد کرد که این نوار، برای مشتقات دو استخلافی بنزن در موقعیت ارتو در ترکیبات غیر هالوژنه بالا تراز 1300 cm^{-1} واقع می شود. محاسبات تئوریشان داد که در NSA نوار 1356 cm^{-1} و 1319 cm^{-1} و در 2IMP نوار 1360 cm^{-1} عمدتاً دارای خصوصیات ۱۴ است. در طیف تجربی NSA در CCl_4 ، ارتعاش ۱۴ در فرکانس 1302 cm^{-1} ظاهر می شود.

۳-۹-۱-۲ ارتعاشات خمشی داخل صفحه ای C-H

با توجه به تجزیه و تحلیل در جاتا زاید داخل صفحه ای در بنزن، شش شیوه ی ارتعاش خمشی داخل صفحه ای C-H در بین شیوه های ارتعاشی بنزن وجود دارد. در این شش ارتعاش، دو شیوه ی ارتعاشی ناهم تراز ۳ و ۱۵ و دو جفت هم تراز ۹ و ۱۸ پیش بینی می شوند، که ارتعاش ۳ و ۱۵ در طیف IR و رامن بنزن دیده نمی شوند. هرزفلد شیوه ی ارتعاشی ۳ مربوط به خمش داخل صفحه ای C-H در بنزن را در 1331 cm^{-1} محاسبه کرد [۱۰۵] و برودرسن^۳ نوار ضعیف 1346 cm^{-1} در طیف IR بنزن مایع را، به این شیوه ی ارتعاشی نسبت داد [۱۰۸]. گستره ی فرکانسی ۳ برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو بین 1300 cm^{-1}

¹-Herzfeld

²-Varsanyi

³-Brodersen

1272 cm^{-1} تا 1292 cm^{-1} و 15 بین 1158 cm^{-1} تا 1181 cm^{-1} تعیین شده است [۱۰۸].

فرکانس نوار ارتعاشی ۳ همراه با ارتعاش ۱۴ در طیف تجربی SA در 1322 cm^{-1} و 1283 cm^{-1} و 1229 cm^{-1} گزارش شده اند [۱۰۷]. شیوهی ارتعاشی ۳ در NSA در 1351 cm^{-1} و 1316 cm^{-1} و در 2IMP در 1277 cm^{-1} مشاهده شده اند و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، این شیوهی ارتعاشی در 1320 cm^{-1} و 1284 cm^{-1} ظاهر شده است.

نوار 1147 cm^{-1} در طیف IR بنزن مایعه شیوهی ارتعاشی ۱۵ نسبت داده شد [۱۰۸]. این نوار ارتعاشی برای SA در 1150 cm^{-1} گزارش شده اند [۱۰۷]. نوارهای 1178 cm^{-1} در NSA و 1175 cm^{-1} در 2IMP به شیوهی ارتعاشی ۱۵ نسبت داده شده است و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 این شیوهی ارتعاشی به صورت نوار قوی در 1151 cm^{-1} ظاهر می شود که به نوار مشاهده شده در فاز بنزن مایع، 1147 cm^{-1} ، نزدیک است.

نوار مربوط به ارتعاش ۹ به صورت تجذب ضعیف در طیف IR بنزن مایع در 1179 cm^{-1} مشاهده شده است [۱۰۸]. شیوهی ارتعاشی ۱۸ در بنزن در 1037 cm^{-1} مشاهده می شود [۱۱۱]. گستره ی فرکانسی ۹b برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو بین 1103 cm^{-1} تا 1148 cm^{-1} و ۹a بین 1149 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} و گستره ی فرکانسی ۱۸a بین 1020 cm^{-1} تا 1051 cm^{-1} و ۱۸b بین 1011 cm^{-1} تا 1056 cm^{-1} تعیین شده است [۱۰۸].

در SA ارتعاش ۹a در 1201 cm^{-1} و 1114 cm^{-1} و ۱۸b در 1029 cm^{-1} گزارش شده است [۱۰۷]. در ترکیب NSA ارتعاش ۹a و ۹b به ترتیب در 1192 cm^{-1} و 1138 cm^{-1} ظاهر می شود و ارتعاش ۹b در 2IMP در فرکانس 1123 cm^{-1} مشاهده شد. ارتعاش ۹a و ۹b، در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 .

به ترتیب در فرکانس 1171 cm^{-1} و 1117 cm^{-1} ظاهر می شوند.

در ترکیب NSA، شیوه های ارتعاشی ۱۸a و ۱۸b در 1051 cm^{-1} ، 1045 cm^{-1} و 1103 cm^{-1} .

مشاهده شدند و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، در 1032 cm^{-1} ، 1026 cm^{-1} و 1075 cm^{-1} ظاهر شدند. در ترکیب 2IMP شیوه ارتعاشی 18b در 1050 cm^{-1} ظاهر شد.

۳-۹-۲ ارتعاشات اسکلتی شعاعی^۱

ارتعاشات اسکلتی شعاعی مشتقات بنزن به دو گروه تنفسی^۲ یا خمشی C-C-C و ارتعاشات کششی C-X تقسیم می شوند و ارتعاشات 1، 12، 13، 20، 27 و 6 را در بر می گیرند. البته تشخیص این ارتعاشات به تنهایی به دلیل جفت شدگی آنها با ارتعاشات دیگر به راحتی امکان پذیر نیست.

فرکانس کششی C-X به شدت به جرم ماسه خلافاً وابسته است. فرکانس ارتعاش کششی گروه های C-X زمانی که جرم اتم X کم تر از 25 amu باشد، بالاتر از 1000 cm^{-1} و برای اتم های سنگین تر پایین تر از 1000 cm^{-1} قرار می گیرد. در ترکیب SA ارتعاش کششی C-OH و C-COH همراه با سایر ارتعاشات، به ترتیب در 1668 cm^{-1} و 1229 cm^{-1} قرار می گیرد. در طیف تجربی NSA در CCl_4 ، ارتعاش کششی C-OH همراه با سایر ارتعاشات به صورت نوار قوی در 1284 cm^{-1} قرار می گیرد.

ارتعاش تنفسی یا خمشی داخل صفحه ای C-C-C بنزن شامل ارتعاشات 12، 13 و 16 است. شیوه ارتعاشی 12 و 1 فرکانسی در حدود 1000 cm^{-1} و شیوه ارتعاشی 6 فرکانسی در حدود 600 cm^{-1} دارد. برای ترکیبات دو-استخلافی در موقعیت ارتو، گستره فرکانسی 1 بین $1130-1100\text{ cm}^{-1}$ و $1070-1020\text{ cm}^{-1}$ و بین $780-630\text{ cm}^{-1}$ و گستره فرکانسی 12 بین $1050-1000\text{ cm}^{-1}$ و $860-750\text{ cm}^{-1}$ و گستره فرکانسی 6a بین $600-560\text{ cm}^{-1}$ و $720-640\text{ cm}^{-1}$ و 6b بین $750-560\text{ cm}^{-1}$ و زیر 560 cm^{-1} تعیین شده است. وجود این گستره های فرکانسی به دلیل حساس بودن شیوه ارتعاشی به جرم استخلاف ها است (حساس به استخلاف^۳) [108].

¹-Radial skeletal vibration

²-breathing

³-X-Sensitive

در ترکیب SA ارتعاشکشی ۱ و ۲ همراه با هم در 884 cm^{-1} و 767 cm^{-1} و ارتعاشکشی ۶a و ۶b، به- ترتیب در 666 cm^{-1} و 563 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. در NSA شیوه یار تعاشی ۱ در 772 cm^{-1} ظاهر می- شود، و لیدر طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، این شیوه ی ارتعاشی به دلیل همپوشانی حلال مشاهده نمی- شود. در ترکیب 2IMP، ارتعاش ۱ همراه با ۱۲ در فرکانس 762 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

شیوه یار تعاشی ۱۲ در محاسبات نظری، در NSA در فرکانس های 1015 cm^{-1} و 860 cm^{-1} ظاهر می- شود و در طیف IR تجربی در CCl_4 ، به ترتیب در فرکانس های 1001 cm^{-1} و 845 cm^{-1} مشاهده می‌شود، که مقدار یر نظری و تجربی توافق خوبی با هم دارند. در 2IMP، این شیوه یار تعاشی در فرکانس 822 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

شیوه های ارتعاشی ۶a و ۶b، در محاسبات نظری، در ترکیب NSA و 2IMP به ترتیب، در فرکانس های cm^{-1} 672^1 ، 584 cm^{-1} و 652 cm^{-1} ، 575 cm^{-1} ظاهر می‌شوند و در طیف IR تجربی NSA در CCL_4 ، در فرکانس های 657 cm^{-1} و 574 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

شیوه های یار تعاشی ۲، ۷، ۱۳ و ۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H بنزن هستند و در ناحیه بالای cm^{-1} 3000 قرار می‌گیرند و به ترتیب در 3073 cm^{-1} ، 3056 cm^{-1} و 3057 cm^{-1} و 3064 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۱۰۸]. در ترکیب SA ارتعاشکشی ۲، ۲۰a و ۷a و ۱۳ به ترتیب در فرکانس های 3090 cm^{-1} ، 3070 cm^{-1} و 3052 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۱۰۷]. شیوه یار تعاشی ۲ در محاسبات نظری، برای ترکیب NSA و 2IMP در فرکانس های 3198 cm^{-1} ، 3194 cm^{-1} و cm^{-1} 3198^1 ظاهر می‌شوند و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، در فرکانس 3080 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

شیوه ی ارتعاشی ۷a در محاسبات نظری برای ترکیب NSA در فرکانس 3171 cm^{-1} و برای ترکیب 2IMP در فرکانس 3170 cm^{-1} ظاهر می‌شود. شیوه یار تعاشی ۲۰a در NSA در فرکانس های 3192 cm^{-1} تا 3181 cm^{-1} مشاهده می‌شود و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 در فرکانس های 3080 cm^{-1} و 3066 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این شیوه ی ارتعاشی در ترکیب 2IMP در فرکانس

3191 cm^{-1} ظاهر می‌شود. شیوه یار تعاشی ۱۳ در محاسبات نظری، برای ترکیب NSA و 2IMP در فرکانس‌های 3158 cm^{-1} ، 3164 cm^{-1} و 3157 cm^{-1} ظاهر می‌شود و در طیف تجربی ترکیب NSA در CCl_4 در فرکانس cm^{-1} 3035^1 مشاهده می‌شود، که توافق خوبی با مقدار نظری دارد.

۳-۹-۳ ارتعاشات خارج صفحه^۱

ارتعاشات خارج صفحه خمشی شامل ۴، ۵، ۱۰، ۱۱، ۱۶ و ۱۷ است که گستره‌ی فرکانسی بین 400 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} را برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو شامل می‌شود. ارتعاش ۴ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H است [۱۰۸]. این ارتعاش برای بنزن در 707 cm^{-1} [۱۰۵] و برای SA در 709 cm^{-1} مشاهده شده است [۱۰۷]. برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، گستره‌ی فرکانسی ۴ بین 685 cm^{-1} – 735 cm^{-1} تعیین شده است [۱۰۸]. این شیوه یار تعاشی در ترکیب NSA و 2IMP، در محاسبات نظری، در فرکانس 745 cm^{-1} و 683 cm^{-1} ظاهر شد و در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 در فرکانس cm^{-1} 732^1 مشاهده شد.

شیوه‌ی ارتعاشی دیگر ۱۶ است که مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-C است. این شیوه- یار تعاشی در بنزن در فرکانس 406 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۱۰۵]. برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، گستره‌ی فرکانسی ۱۶a و ۱۶b، به ترتیب در گستره‌های 410 cm^{-1} – 470 cm^{-1} و 480 cm^{-1} – 530 cm^{-1} تعیین شده‌اند [۱۰۸]. در ترکیب SA شیوه یار تعاشی ۱۶a و ۱۶b به ترتیب در 430 cm^{-1} و 538 cm^{-1} مشاهده شده- اند [۱۰۷]. در محاسبات نظری، شیوه یار تعاشی ۱۶a و ۱۶b در ترکیب NSA در فرکانس‌های 499 cm^{-1} تا cm^{-1} 346^1 و 564 cm^{-1} تا 458 cm^{-1} و در ترکیب 2IMP در فرکانس‌های 437 cm^{-1} و 540 cm^{-1} مشاهده شدند. شیوه یار تعاشی ۱۶a و ۱۶b در طیف IR تجربی NSA، در CCl_4 در فرکانس‌های 493 cm^{-1} تا 409 cm^{-1} و 552 cm^{-1} تا 448 cm^{-1} ظاهر می‌شوند که توافق خوبی با مقدار نظری دارند.

¹- Out of Plane

شیوه یار تعاشی ۱۱ در بنزن و SA به ترتیب در فرکانس های 694 cm^{-1} و 757 cm^{-1} گزارش شده است. در محاسبات نظری، این شیوه یار تعاشی در ترکیب های NSA و 2IMP در فرکانس های 796 cm^{-1} تا 706 cm^{-1} و 760^1 مشاهده شد و در طیف IR تجربی NSA، در CCl_4 ، در فرکانس های 732 cm^{-1} و 692 cm^{-1} ظاهر شدند.

ارتعاش ۱۰ بنزن، در فرکانس 849 cm^{-1} ظاهر می شود [۱۰۵]. شیوه های ارتعاشی ۱۰a و ۱۰b در ترکیب NSA در فرکانس های 872 cm^{-1} و 848 cm^{-1} و 844 cm^{-1} مشاهده شدند. شیوه یار تعاشی ۱۰b در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، در فرکانس های 856 cm^{-1} و 822 cm^{-1} ظاهر می شود. در ترکیب 2IMP شیوه های ارتعاشی ۱۰a و ۱۰b در فرکانس های 843 cm^{-1} و 871 cm^{-1} مشاهده می شوند. شیوه های ارتعاشی ۵ و ۱۷ در بنزن مایع در فرکانس های 990 cm^{-1} و 967 cm^{-1} ظاهر شدند [۱۰۸]. شیوه های ارتعاشی ۵، ۱۷a و ۱۷b در ترکیب SA در فرکانس های 979 cm^{-1} ، 860 cm^{-1} و 942 cm^{-1} تعیین شدند [۱۰۷]. ارتعاش ۵ در ترکیب NSA و 2IMP، در فرکانس های 1002 cm^{-1} و 979 cm^{-1} مشاهده شد. در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، این ارتعاش در فرکانس 979 cm^{-1} ظاهر شد. ارتعاش های ۱۷a و ۱۷b در ترکیب NSA، به ترتیب، در فرکانس های 981 cm^{-1} و 954 cm^{-1} تا 935 cm^{-1} مشاهده شدند و ارتعاش ۱۷b در طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، در فرکانس 935 cm^{-1} تا 895 cm^{-1} ظاهر شد. ارتعاش ۱۷b در ترکیب 2IMP، در محاسبات نظری در فرکانس 947 cm^{-1} ظاهر شد.

۳-۱۰ بررسی طیف های ارتعاشی

۳-۱۰-۱ ناحیه $1700-3500\text{ cm}^{-1}$

توصیف نظری ارتعاشات اصلی تجربی در ناحیه ی بالای 2000 cm^{-1} کاملاً معین نیست. حضور اورتون ها در این ناحیه و ضعیف بودن شدت نوار کششی C-H، تعیین فرکانس های مربوط به این ارتعاش را

سخت می‌کند. پهن بودن نوار ارتعاش کششی OH، که خصوصیت ویژه‌ی پیوند هیدروژنی درون مولکولی کیلیت شده است، تعیین مرکز نوار این ارتعاش را مشکل می‌سازد.

جداسازی طیف زیرقرمز NSA در محلول تتراکلریدکربن، CCl_4 ، نوار پهنی با نیم‌پهنا در نیم ارتفاع 500 cm^{-1} را نشان می‌دهد، که مرکز این نوار در 2967 cm^{-1} است. این نوار مربوط به کشش O-H است، که در اثر دوتره شدن ناپدید شده و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 2133 cm^{-1} ظاهر می‌شود. بنابراین نوار در حدود 850 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد، شکل (۳-۷). محاسبات نظری برای ترکیب NSA در سطح $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ گزارش شده‌اند، نوار νOH در فرکانس 3220 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که با دوتره کردن ترکیب NSA، این نوار ناپدید شده و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 2349 cm^{-1} ظاهر می‌شود، شکل (۳-۱۱) پیوست. همچنین محاسبات نظری برای ترکیب 2IMP ارتعاش کششی OH را در فرکانس 3200 cm^{-1} نشان می‌دهند، که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی این نوار ناپدید شده و ارتعاش کششی OD در فرکانس 2336 cm^{-1} ظاهر می‌شود، شکل (۳-۱۳) پیوست.

۳-۱۰-۲ ناحیه $1700-1000 \text{ cm}^{-1}$

در این ناحیه نوارهای ارتعاشی $\nu\text{C}=\text{N}$ ، $\nu\text{C}-\text{N}$ ، $\nu\text{C}-\text{O}$ ، δOH ، $\nu\text{C}-\text{C}$ و فرکانس‌های کششی و خمشی مربوط به حلقه‌های فنیل مشاهده می‌شود.

طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، یک نوار قوی در 1620 cm^{-1} نشان می‌دهد که این نوار مربوط به کشش $\text{C}=\text{N}$ است که با $\delta\text{CH}(\text{im.})$ ، $\nu\text{C}-\text{C}$ حلقه‌ها و $\nu\text{C}-\text{O}$ جفت شده است. بر طبق محاسبات نظری، این نوار در NSA در فرکانس 1665 cm^{-1} ظاهر می‌شود و در ترکیب 2IMP، در فرکانس 1670 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که کاهش فرکانس $\nu(\text{C}=\text{N})$ در ترکیب NSA، به دلیل برهم‌کنش الکترون‌های $\pi \rightarrow \pi$ بین حلقه‌های آروماتیک از طریق پیوند $\text{CH}=\text{N}$ است، که باعث افزایش طول پیوند $\text{C}=\text{N}$ نیز می‌شود.

نوار قوی 1574 cm^{-1} در طیف IR تجربی NSA در CCL_4 ، که مربوط به خمش داخل صفحه‌ی OH است، با نوار ارتعاشی ۸ حلقه‌های فنیلی و $\nu(\text{C}=\text{N})$ جفت شده و در اثر دوتره شدن در فرکانس 1561 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که به اندازه‌ی 13 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد. بر طبق محاسبات نظری، این نوار در NSA در فرکانس 1608 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که با دوتره شدن NSA این ارتعاش به فرکانس 1589 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود، علت این جابه‌جایی قبلاً به رزونانس فرمی بین این نوار با نوار ارتعاشی 1620 cm^{-1} مربوط به کشش $\text{C}=\text{N}$ نسبت داده شده بود [۱۱۲]، اما به نظر می‌رسد با توجه به انتساب نوار ارتعاشی 1574 cm^{-1} به δOH ، این جابه‌جایی در اثر حذف یا کاهش نوار δOH و ظاهر شدن نوار δOD باشد.

نوار 1397 cm^{-1} در طیف IR تجربی NSA در CCL_4 ، که در طیف رامان در 1401 cm^{-1} ظاهر می‌شود، مربوط به خمش داخل صفحه‌ی OH است که با $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌ی فنیلی و $\nu_{\text{ph-C}}$ و $\delta\text{CH}(\text{im.})$ جفت شده است در اثر دوتره شدن ترکیب NSA، این نوار ناپدید شده و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 1019 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مربوط به ارتعاش νOD است که با $\delta(\text{C-H})$ و $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌های فنیلی جفت شده است، بنابراین این نوار در حدود 380 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد، شکل (۳-۷). محاسبات نظری برای ترکیب‌های NSA و 2IMP این نوار را به ترتیب، در فرکانس‌های 1451 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} نشان می‌دهند که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی این نوار به ترتیب به فرکانس‌های 1042 cm^{-1} و 1043 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود، شکل (۳-۱۱) و (۳-۱۲) پیوست.

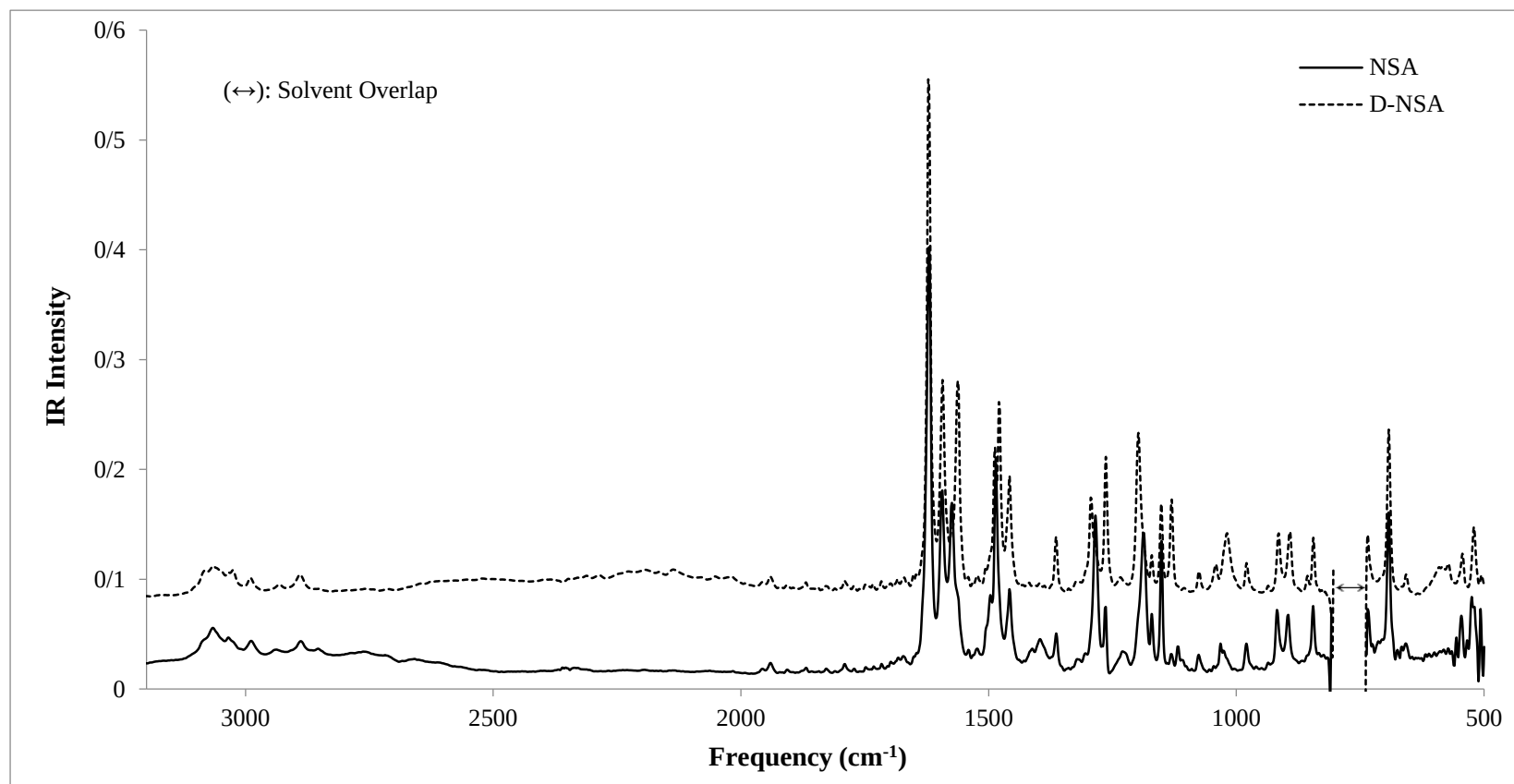
فرکانس‌های 1497 cm^{-1} و 1485 cm^{-1} در طیف IR، NSA در CCL_4 مربوط به شیوه‌ی ارتعاشی ۱۹a هستند که با $\nu_{\text{ph-N}}$ و δOH جفت شده‌اند. با دوتره شدن ترکیب NSA این نوارها، به ترتیب، به فرکانس‌های 1487 cm^{-1} و 1479 cm^{-1} جابه‌جا می‌شوند، که کاهش فرکانس ناشی از جفت شدن ارتعاشات با نوار مربوط به δOD است. محاسبات نظری، این نوارها را برای ترکیب NSA به ترتیب، در فرکانس‌های 1532 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} نشان می‌دهند که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی این

نوارها، به ترتیب، به فرکانس‌های 1520 cm^{-1} و 1504 cm^{-1} جابه‌جا می‌شوند.

طیف IR تجربی NSA در CCl_4 ، یک نوار قوی در فرکانس 1284 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به $\nu_{\text{ph-O}}$ است که با $\delta(\text{C-H})$ ، $\delta\text{CH}(\text{im.})$ و $\nu(\text{C=C})$ حلقه‌های فنیلی جفت شده است. این نوار ارتعاشی در اثر دوتره شدن ترکیب NSA و جفت شدن شیوه‌های ارتعاشی با δOD ، حذف می‌شود و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 1264 cm^{-1} ظاهر می‌شود. بر طبق محاسبات نظری این نوار در NSA در فرکانس 1289 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. 1316 cm^{-1} ظاهر می‌شود که با دوتره شدن ترکیب NSA به فرکانس 1289 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود.

۳-۱۰-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه حرکتهای خمشی خارج از صفحه γOH ، γCH و حرکتهای پیچشی حلقه‌های کیلیتی و فنیلی را مشاهده می‌شود. در طیف IR ترکیب NSA در CCl_4 ، فرکانس 822 cm^{-1} به γOH نسبت داده شده است، که با دوتره کردن ترکیب NSA، این نوار ناپدید شده و نوار جدیدی در فرکانس 583 cm^{-1} ظاهر می‌شود که در حدود 240 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد. بر طبق محاسبات در سطح $\text{B}_3\text{LYP}/6\text{-}311++\text{G}^{**}$ نوار γOH برای ترکیب NSA و 2IMP به ترتیب در فرکانس‌های 848 cm^{-1} و 843 cm^{-1} ظاهر می‌شوند که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی، این نوارها به ترتیب به فرکانس‌های 622 cm^{-1} و 616 cm^{-1} جابه‌جا می‌شوند که در حدود 230 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهند.



شکل (۳)-

(۷): طیف تجربی زیرقرمز NSA و مشتق دوتره‌ی (...). آن در CCl_4

۳-۱۱ نتیجه گیری

پارامترهای ساختاری و فواصل پیوند هیدروژنی $O\cdots N$ و $O\cdots H$ که در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شده‌اند در توافق خوبی با مقادیر تجربی تعیین شده برای N-سالیسیلیدین آنیلین هستند، به همین دلیل از همین سطح و تابع پایه برای مطالعه‌ی ترکیب ۲-متیل ایمینو متیل فنول استفاده شد. پارامترهای ساختاری، انرژی پیوند هیدروژنی و داده‌های طیف‌بینی نشان داد که پیوند هیدروژنی در ترکیب NSA به مقدار جزئی از ترکیب 2IMP ضعیف‌تر است. بررسی دو ترکیب NSA و 2IMP با آنالیز اوربیتال مولکولی، NBO، نشان داد که استخلاف فنیل که به‌جای هیدروژن بر روی نیتروژن ایمینی قرار گرفته است، گرچه به‌عنوان یک گروه الکترون کشنده در ترکیب NSA وجود دارد و سهم رزونانس پیوند دوگانه $C=N$ در حلقه‌ی سالیسیلیدینو حلقه‌ی رزونانسی کیلیتیک‌تر می‌شود، اما اثرات دافعه‌ی فضایی استخلاف فنیل تا حدی باعث جبران اثر رزونانس و کشندگی حلقه‌ی فنیلی می‌شود، بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی به میزان زیادی تغییر نمی‌کند این نتایج طیفی توافق خوبی با پارامترهای ساختاری و جابه‌جایی شیمیایی NMR دارد.

۳-۱۲ آینده‌نگری

- انجام محاسبات نظری در حلالو محاسبات فرکانس با استفاده از تابع پتانسیل نوسانگر ناهماهنگ
- بررسی اثر استخلاف‌های دهنده و پذیرنده در موقعیت‌های پارا و متا بر روی پیوند هیدروژنی درون

مولکولی ترکیب NSA

پیوست‌ها

جدول (۳-۱): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری NSA

NO.	Theoretical									
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3169	100	8	3228	100	8	3220	3093	100	8
2	3217	4	22	3198	2	27	3198	3071	2	25
3	3212	4	24	3194	4	27	3194	3068	3	25
4	3210	5	12	3192	4	11	3192	3065	3	9
5	3205	5	5	3187	5	3	3187	3061	4	3
6	3199	4	8	3181	3	9	3181	3055	2	7
7	3189	1	10	3171	1	11	3171	3046	1	10
8	3188	0	7	3170	2	10	3171	3045	2	8
9	3181	0	2	3164	1	2	3164	3039	1	2
10	3175	29	3	3158	1	3	3158	3033	1	3
11	3057	13	3	3035	8	4	3037	2916	8	3
12	1684	58	66	1669	49	80	1665	1633	43	88
13	1679	8	13	1666	4	6	1663	1630	8	3
14	1650	24	84	1635	21	85	1631	1599	21	94
15	1632	1	6	1618	1	5	1615	1584	1	5
16	1625	42	100	1612	31	100	1608	1577	29	100
17	1549	11	7	1536	9	7	1532	1503	7	6
18	1531	15	16	1518	11	15	1516	1487	10	14
19	1509	19	46	1495	16	46	1490	1461	14	45
20	1493	1	2	1483	1	2	1480	1452	1	3
21	1467	11	5	1456	9	6	1451	1423	8	6
22	1406	4	8	1397	3	7	1396	1369	3	8
23	1375	1	16	1358	0	16	1356	1330	0	16
24	1361	1	1	1351	1	1	1351	1324	1	1
25	1340	13	0	1319	1	1	1319	1294	1	0
26	1332	1	1	1324	12	0	1316	1291	13	1
27	1276	2	1	1268	1	2	1265	1241	1	3
28	1258	3	10	1250	3	10	1250	1226	2	9
29	1222	26	36	1213	19	34	1212	1188	17	34
30	1198	3	14	1192	3	17	1192	1169	3	19
31	1186	0	1	1181	0	1	1181	1158	0	1
32	1182	8	3	1177	8	5	1178	1155	7	5
33	1145	2	0	1139	2	0	1138	1116	2	0
34	1110	1	0	1104	1	0	1103	1082	1	0
35	1058	1	2	1052	1	3	1051	1031	1	4
36	1052	1	2	1046	1	2	1045	1025	1	3
37	1016	1	3	1016	0	4	1015	996	0	5
38	1005	2	7	1002	2	8	1002	983	2	8
39	996	0	0	999	0	0	999	980	0	0
40	985	0	0	987	0	0	988	969	0	0
41	971	0	0	978	0	0	981	962	0	1

ادامه جدول (۳-۱۱)

42	945	0	0	950	0	0	954	935	0	0
43	931	3	0	934	2	0	932	914	2	1
44	911	5	1	911	4	1	910	893	4	1
45	872	0	0	870	0	0	872	855	0	0
46	863	3	1	861	3	1	860	843	3	1
47	848	17	0	843	15	0	848	832	13	0
48	849	3	1	846	0	1	844	828	0	1
49	800	4	1	797	5	1	796	780	4	1
50	776	11	2	775	7	2	772	757	8	2
51	768	9	0	766	12	0	765	750	12	0
52	738	1	0	742	0	0	745	731	0	0
53	708	5	0	709	7	0	706	692	7	0
54	672	1	0	673	1	0	672	659	1	1
55	632	0	0	633	0	0	632	620	0	0
56	584	2	1	585	1	1	584	572	1	1
57	563	0	0	564	0	0	564	553	0	0
58	555	3	0	556	2	0	555	544	2	0
59	536	2	0	536	3	0	534	524	3	0
60	501	0	0	501	0	0	499	490	0	0
61	460	1	0	460	1	0	458	449	1	0
62	449	1	0	448	1	0	446	437	1	0
63	423	0	1	422	0	1	421	413	0	1
64	346	0	0	347	0	0	346	339	0	0
65	319	1	1	319	1	1	317	311	1	1
66	268	0	2	265	0	2	264	259	0	2
67	224	0	1	220	0	1	218	214	0	1
68	201	0	0	199	0	0	197	193	0	0
69	150	0	1	148	0	1	147	144	0	1
70	78	0	0	77	0	0	77	75	0	0
71	57	0	0	57	0	0	57	56	0	0
72	40	0	1	40	0	1	40	39	0	1

a) F1، F2 و F3 به ترتیب فرکانس‌های محاسباتی در سطوح B3LYP/6-31G**

B3LYP/6-311G*، B3LYP/6-311++G** و فرکانس تصحیح شده هستند؛

(b) r.IR، شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A، فعالیت نسبی رامان است.

جدول (۳-۱۲): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تهر NSA

Theoretical										
NO.	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3217	5	18	3198	5	23	3198	3071	4	21
2	3212	6	20	3194	6	23	3194	3068	5	21
3	3210	7	10	3192	6	9	3192	3065	5	7
4	3205	8	3	3187	7	3	3187	3061	6	2
5	3199	5	6	3181	5	7	3181	3055	4	6
6	3189	1	9	3171	1	10	3171	3046	1	8
7	3188	3	7	3170	3	8	3171	3045	2	7
8	3181	2	2	3164	1	2	3164	3039	1	2
9	3174	2	3	3158	2	3	3159	3033	2	3
10	3057	11	3	3035	11	3	3036	2917	10	3
11	2313	100	2	2354	100	2	2353	2256	100	2
12	1683	80	64	1669	80	72	1665	1632	76	73
13	1669	2	1	1655	4	1	1651	1619	7	1
14	1648	39	100	1633	41	100	1629	1598	41	100
15	1632	1	3	1618	2	4	1615	1584	1	4
16	1604	49	65	1591	48	67	1589	1558	44	69
17	1535	11	7	1523	13	7	1520	1491	11	6
18	1519	35	33	1506	28	31	1504	1475	25	26
19	1504	12	12	1491	16	15	1487	1458	16	16
20	1493	1	2	1482	1	2	1480	1451	1	3
21	1406	5	6	1397	5	6	1396	1369	5	6
22	1381	2	8	1362	2	10	1361	1334	1	9
23	1361	1	1	1351	2	1	1351	1325	1	1
24	1343	13	1	1329	12	2	1324	1294	10	3
25	1333	0	2	1320	1	1	1319	1298	4	0
26	1299	2	0	1292	4	0	1289	1264	6	0
27	1272	3	0	1262	2	0	1260	1236	2	0
28	1231	34	45	1222	34	45	1220	1197	32	45
29	1199	2	10	1193	3	12	1193	1170	3	13
30	1186	0	1	1181	0	1	1181	1158	0	1
31	1183	8	2	1178	9	3	1178	1155	8	3
32	1161	11	1	1155	11	1	1154	1132	11	1
33	1110	2	0	1104	3	0	1103	1082	3	0
34	1076	8	1	1069	6	1	1065	1045	4	1
35	1054	3	0	1047	3	0	1046	1026	3	0
36	1050	6	3	1044	7	3	1041	1021	8	3
37	1016	1	2	1016	0	4	1015	996	0	4
38	1005	2	6	1002	3	6	1002	983	3	6

ادامہ جدول (۱۲-۳)

39	996	0	0	999	0	0	999	980	0	0
40	985	0	0	987	0	0	988	969	0	0
41	971	0	0	978	0	0	981	962	0	1
42	945	1	0	950	1	0	954	935	0	0
43	930	3	0	932	4	0	931	913	4	0
44	907	7	1	906	7	1	905	888	7	1
45	870	1	0	868	1	0	869	852	1	0
46	862	4	1	860	4	1	859	842	4	1
47	849	0	1	846	0	1	844	828	0	1
48	799	6	1	796	8	1	795	780	8	1
49	776	15	1	775	12	2	772	757	14	2
50	768	10	0	766	19	0	765	750	19	0
51	741	3	0	746	2	0	746	732	2	0
52	708	6	0	709	12	0	706	692	12	0
53	672	2	0	673	2	0	672	659	2	0
54	632	1	0	634	0	0	633	621	0	0
55	622	13	0	617	11	0	621	610	11	0
56	582	2	0	583	2	0	582	571	2	0
57	561	1	0	563	1	0	562	551	1	0
58	552	4	0	553	4	0	552	541	4	0
59	533	4	0	533	6	0	532	522	6	0
60	499	1	0	499	1	0	497	488	2	0
61	457	1	0	456	1	0	455	446	1	0
62	438	1	0	436	1	0	434	426	1	0
63	422	0	1	421	0	1	421	412	0	1
64	345	0	0	346	0	0	344	338	0	0
65	318	1	1	318	1	1	316	310	1	1
66	267	0	1	265	0	1	264	259	0	1
67	222	0	1	218	0	1	216	212	0	1
68	199	1	0	197	1	0	196	192	1	0
69	150	0	1	148	0	1	147	144	0	0
70	78	0	0	77	0	0	76	75	0	0
71	57	0	0	57	0	0	57	56	0	0
72	40	0	1	40	0	1	40	39	0	1

جدول (۳-۱۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمزو رامانظری 2IMP

NO.	Theoretical										Assignment
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IRI	r.R.A	
1	3516	2	100	3512	4	94	3516	3377	5	100	vNH
2	3140	100	28	3194	100	7	3200	3074	100	48	vOH,20a
3	3217	3	79	3198	13	100	3198	3071	1	83	2,vOH
4	3209	5	40	3191	12	34	3191	3065	4	35	20a,vOH
5	3187	2	33	3169	6	37	3170	3045	4	39	7a,vOH
6	3172	5	20	3155	2	24	3157	3032	1	27	13,vOH
7	3055	19	28	3036	19	34	3040	2920	14	39	vCH(im.)
8	1695	74	53	1679	84	52	1670	1638	79	76	8b,vC=N,δOH,δCH(im.)
9	1678	13	2	1664	14	1	1659	1626	12	3	δOH,vC=N,8a,δCH(im.)
10	1637	19	12	1622	18	12	1615	1584	15	23	δOH,8b,vC=N,δCH(im.)
11	1551	28	3	1537	29	3	1532	1502	22	3	19a,δOH,vC=N,δNH
12	1506	15	19	1492	18	18	1486	1457	16	25	19b,δOH,vPh-O,vC=N
13	1472	20	2	1460	22	3	1454	1426	18	4	δOH,19b,vPh-C,δN-H
14	1437	6	1	1430	9	2	1425	1398	7	2	δCH(im.),δN-H,δO-H
15	1378	0	14	1361	0	14	1360	1333	0	20	14,δCH(im.),δNH,δOH
16	1344	17	2	1328	22	1	1319	1294	22	3	vPh-O,3,δCH(im.),δN-H
17	1286	10	2	1279	11	3	1277	1252	7	4	δNH,3,vPh-C,δOH
18	1253	13	9	1244	15	9	1241	1217	14	15	vPh-C,δCH(im.),δNH,9b 9b,δNH,δCH(im.),vPh- C,δOH
19	1195	1	1	1191	2	1	1189	1166	1	0	
20	1179	5	4	1175	7	3	1175	1152	5	3	15,δNH,vPh-C
21	1128	6	0	1124	7	0	1123	1101	6	0	9b,δNH,δOH,δCH(im.)

ادامه جدول (۳-۱۳)

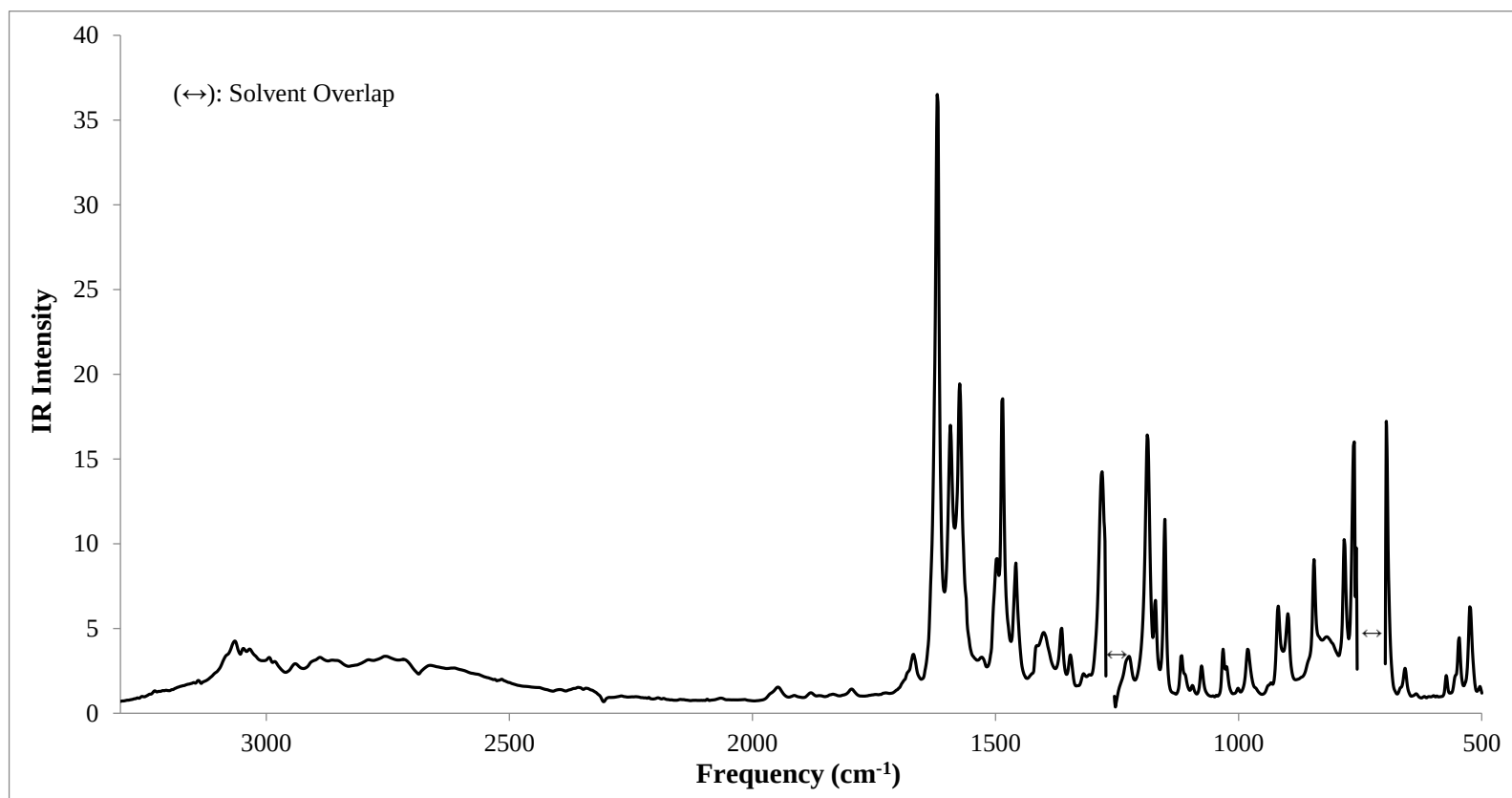
22	1079	1	1	1078	0	0	1069	1048	0	0	$\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.}), \gamma\text{OH}$
23	1058	1	7	1052	2	7	1051	1031	2	11	18b
24	987	0	0	987	0	0	978	959	0	0	5
25	949	1	0	953	1	0	947	929	1	0	17b, $\gamma\text{N-H}$
26	882	8	1	883	10	1	882	865	9	1	12, $\delta\text{NH}, \nu\text{Ph-O}$
27	879	6	1	875	1	1	871	854	4	0	10b, $\gamma\text{OH}, \gamma\text{N-H}$
28	867	15	1	864	16	0	843	827	9	0	$\gamma\text{OH}, 10a, \gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
29	820	26	1	818	31	1	811	795	30	1	$\gamma\text{NH}, \gamma\text{OH}, \gamma\text{CH}(\text{im.}), 10b$
30	768	13	1	767	20	0	762	748	2	13	12, $\delta\text{Ph-CH}, \delta\text{Ph-O}$
31	768	2	9	764	2	9	760	746	16	0	11, $\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
32	712	2	2	713	1	1	683	669	3	0	4, $\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.}), \gamma\text{OH}$
33	654	12	0	655	14	0	652	640	12	0	6a, $\delta\text{C=NH}$
34	575	1	3	576	1	3	575	564	1	4	6b
35	548	0	0	549	0	0	540	530	0	0	16b, $\gamma\text{CH}(\text{im.}), \gamma\text{NH}$
36	474	1	2	471	2	2	469	460	2	3	$\delta\text{ph-OH}, \delta\text{C=NH}$
37	441	2	1	441	4	0	437	428	3	0	16a, $\gamma\text{N-H}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
38	428	1	1	430	1	1	429	420	1	1	$\nu\text{N}\dots\text{O}$
39	297	3	0	298	3	0	293	287	3	0	$\delta\text{Ph-CN}$
40	296	4	1	293	6	1	283	278	5	1	$\gamma\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$
41	209	2	0	205	2	0	201	197	2	0	$\tau\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$
42	149	0	0	146	0	0	141	138	0	0	$\gamma\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$

جدول (۳-۱۴): فرکانسها و شدتهای مادون قرمز و رامان نظری دوتره‌ی 2IMP

NO.	Theoretical										Assignment
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A	
1	3516	2	100	3512	4	100	3516	3377	5	94	vN-H
2	3217	3	79	3198	3	96	3198	3071	2	100	2
3	3209	7	40	3191	7	35	3191	3065	4	32	20a
4	3187	4	35	3169	3	37	3170	3045	2	35	7a
5	3171	3	22	3155	3	24	3157	3032	2	24	13
6	3056	18	31	3036	18	38	3040	2920	14	39	vCH(im.)
7	2294	80	10	2332	79	10	2336	2243	70	11	vO-D
8	1693	100	49	1677	100	51	1668	1636	100	66	8b,vC=N,δC-H(im.)
9	1667	4	4	1653	4	4	1648	1616	2	5	vC=N,8a,δCH(im.),δO-D
10	1608	21	24	1594	20	24	1591	1560	19	35	8b,vC=N,δCH(im.),δO-D
11	1523	24	6	1510	20	6	1507	1478	16	7	19a,δO-D,δNH,δCH(im.)
12	1500	13	9	1487	17	10	1482	1453	16	13	19b,vPh-O,vC=N
13	1439	17	1	1430	17	2	1426	1398	14	2	δCH(im.),δN-H
14	1384	1	12	1366	2	13	1365	1338	1	17	14,δN-H,δCH(im.),δO-D
15	1345	16	3	1330	17	3	1323	1297	17	4	vPh-O,3,δCH(im.),δN-H
16	1310	0	0	1305	1	0	1302	1277	3	1	vph-O,3,δN-H,δCH(im.)
17	1255	15	11	1245	14	12	1244	1220	13	17	vPh-C,δCH(im.),δNH,9b 9b,δNH,δCH(im.),vPh- C,δO-D
18	1211	28	2	1205	25	2	1200	1177	18	1	
19	1181	5	3	1176	6	3	1176	1154	5	3	15,δNH,vPh-C
20	1163	19	1	1158	21	0	1156	1133	19	0	9b,δO-D,δNH,δCH(im.)

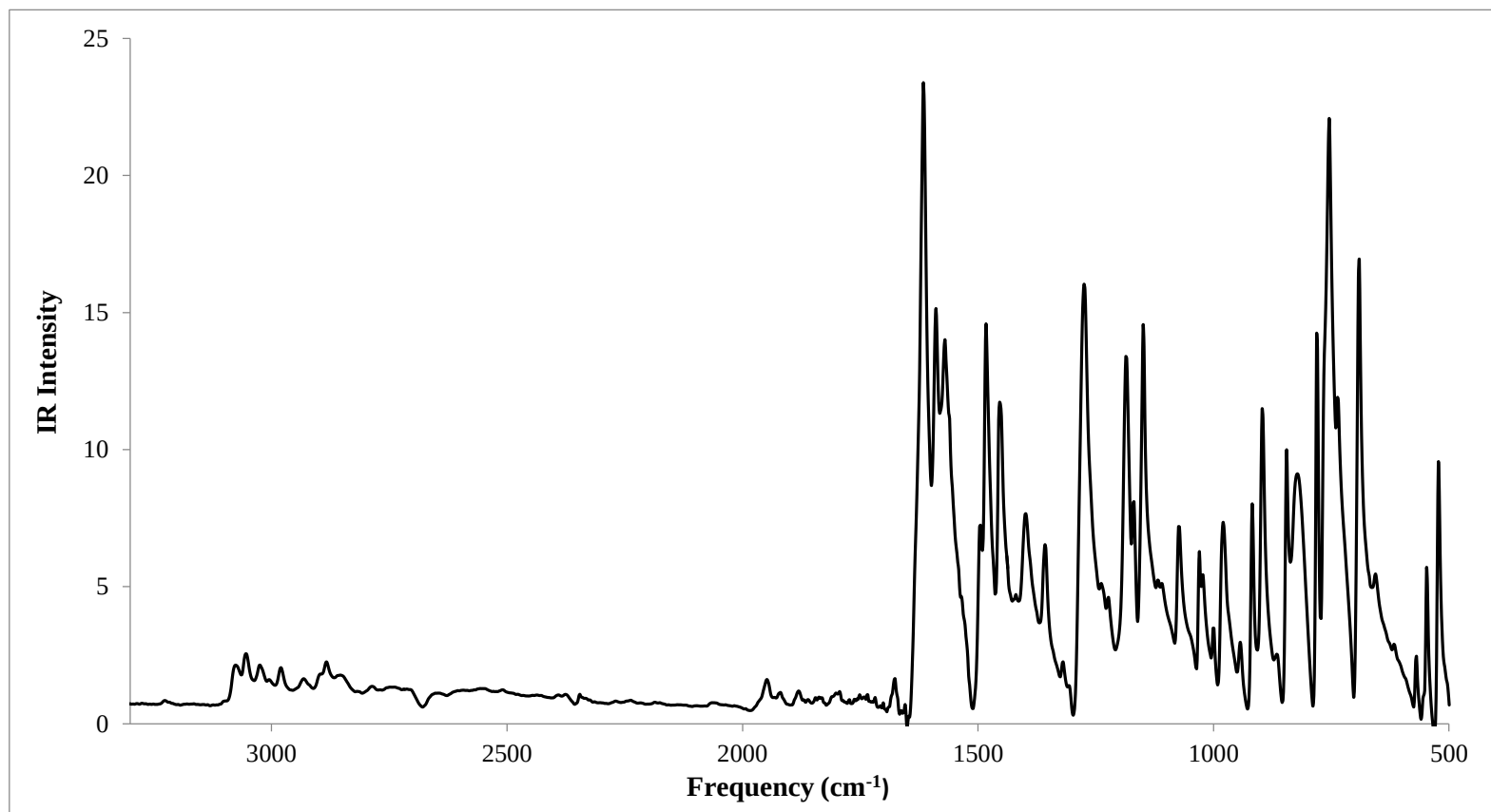
ادامہ جدول (۱۴-۳)

21	1078	1	1	1078	1	0	1068	1047	0	0	$\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
22	1072	3	3	1067	3	3	1063	1043	1	5	18b, $\delta\text{O-D}, \delta\text{N-H}, \delta\text{CH}(\text{im.})$
23	1051	7	4	1046	8	5	1043	1022	8	6	18b, $\delta\text{O-D}, \delta\text{N-H}$
24	987	0	0	987	0	0	978	959	0	0	5
25	949	2	0	953	2	0	947	929	1	0	17b, γNH
26	875	8	1	875	8	1	873	857	7	1	12, $\delta\text{NH}, \nu\text{Ph-OH}, \delta\text{O-D}$
27	876	0	2	874	0	1	865	849	0	0	10b, γNH
28	823	18	1	822	18	1	813	797	22	1	10b, γNH
29	767	2	9	763	2	10	762	747	2	12	12, $\delta\text{Ph-CH}, \delta\text{Ph-O}$
30	768	16	1	767	24	0	761	746	15	0	11, $\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
31	713	6	2	715	3	1	683	670	2	0	4, $\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
32	650	15	0	651	16	0	649	636	14	0	6a, $\delta\text{C=NH}, \delta\text{O-D}$
33	632	22	0	627	19	0	616	604	20	0	$\gamma\text{O-D}$
34	572	1	4	573	1	4	572	561	1	4	6b
35	545	1	0	545	1	0	538	528	1	0	16b, $\gamma\text{CH}(\text{im.}), \gamma\text{N-H}, \gamma\text{O-D}$
36	464	1	3	460	2	3	459	450	1	3	$\delta\text{ph-OH}, \delta\text{C=NH}$
37	441	3	1	440	4	0	437	428	4	0	16b, $\gamma\text{NH}, \gamma\text{CH}(\text{im.})$
38	423	2	0	425	2	0	424	415	2	0	$\nu\text{N}\dots\text{O}$
39	293	4	0	295	3	0	289	284	3	0	$\delta\text{ph-CN}$
40	296	5	1	293	6	1	283	278	6	1	$\gamma\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$
41	206	2	0	203	2	0	199	196	2	0	$\tau\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$
42	149	0	0	146	0	0	141	138	0	0	$\gamma\text{CH=NH}, \gamma\text{ph}$



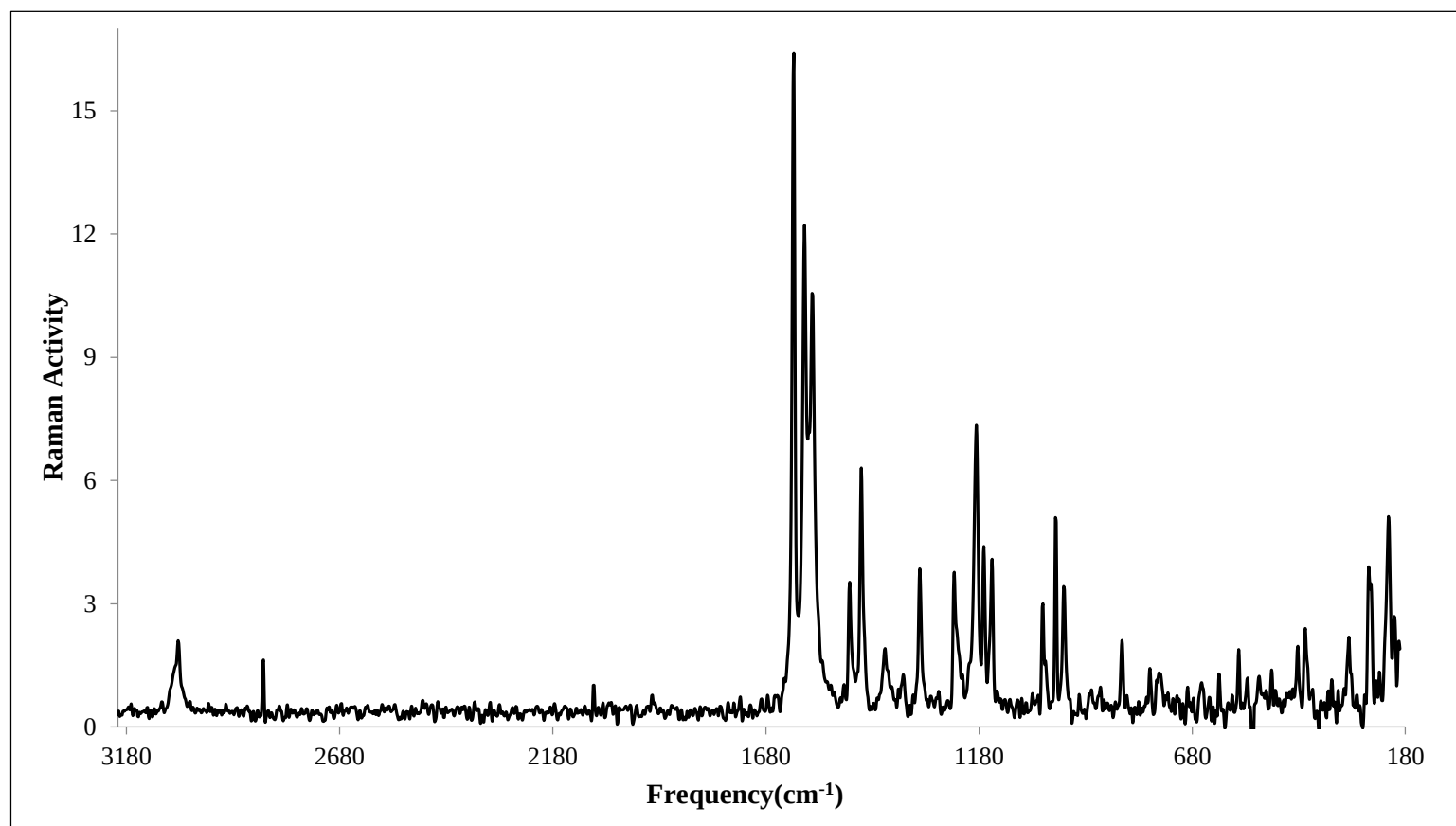
شکل (۸-۳): طیف تجربی زیر قرمز NSA در CH₂Cl₂

:(۹



شکل (۳-)
طیف

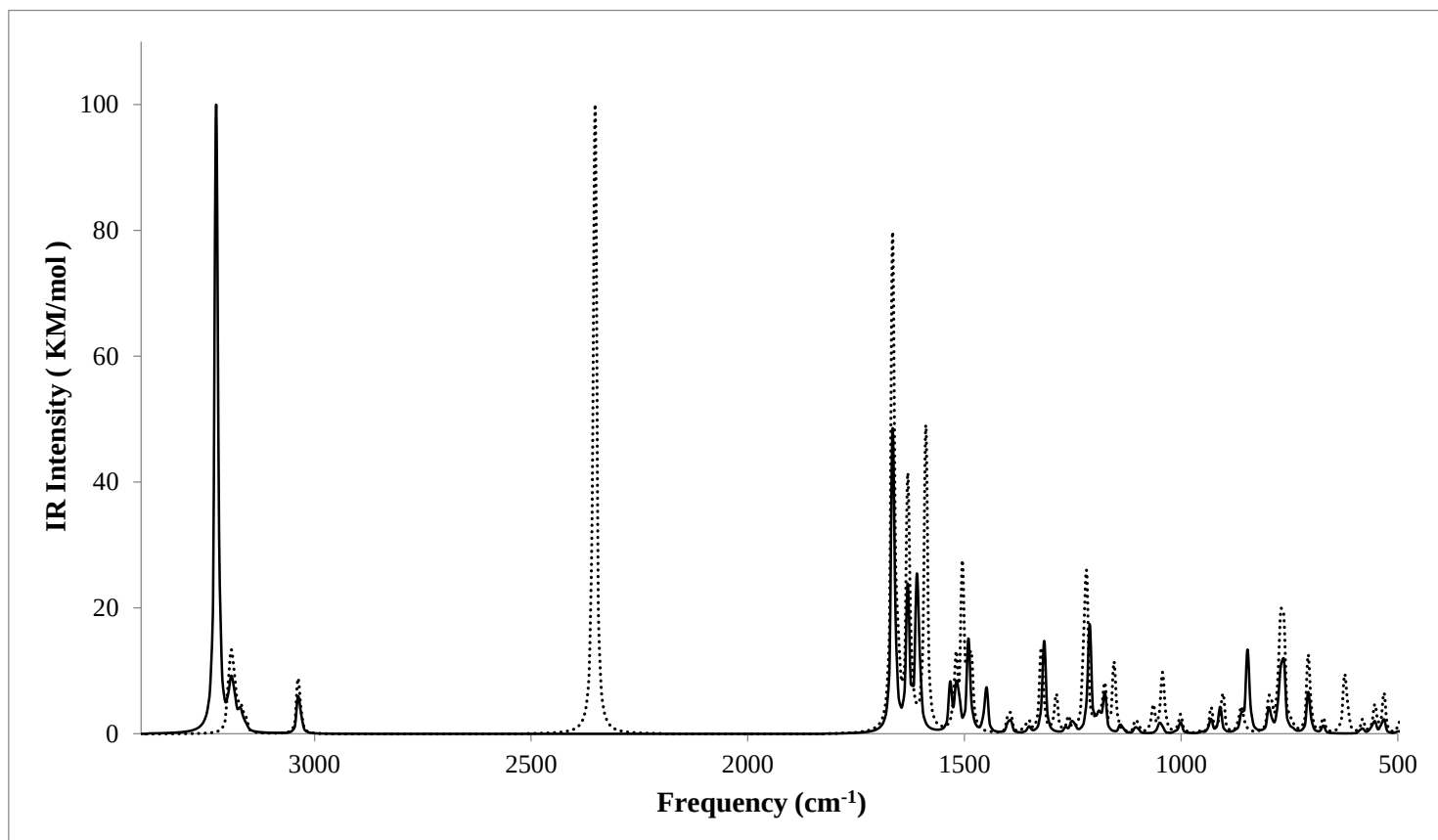
تجربیزیرقرمز NSA در فاز جامد



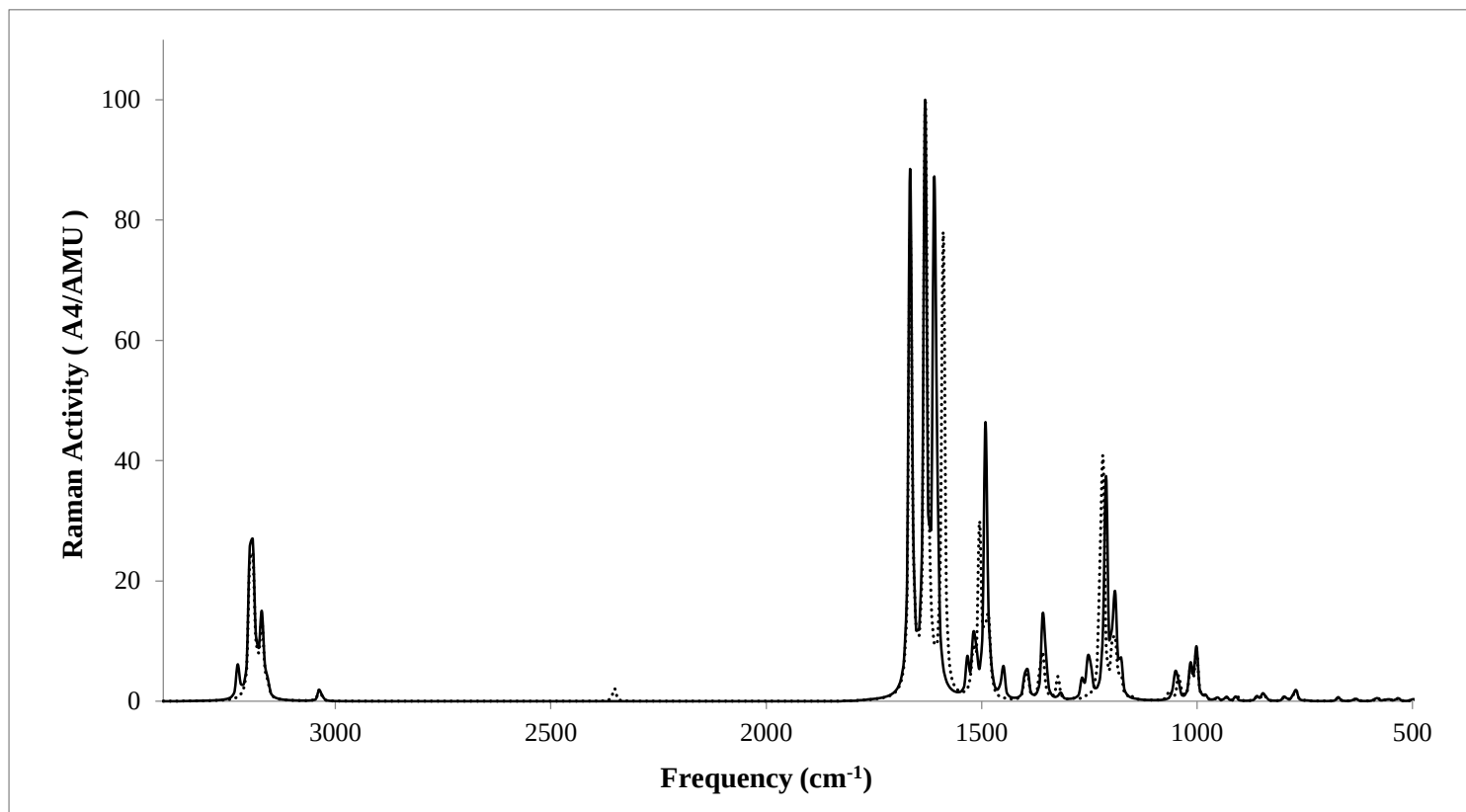
شکل (۳) -

طیف تجربی رامان NSA در فاز جامد

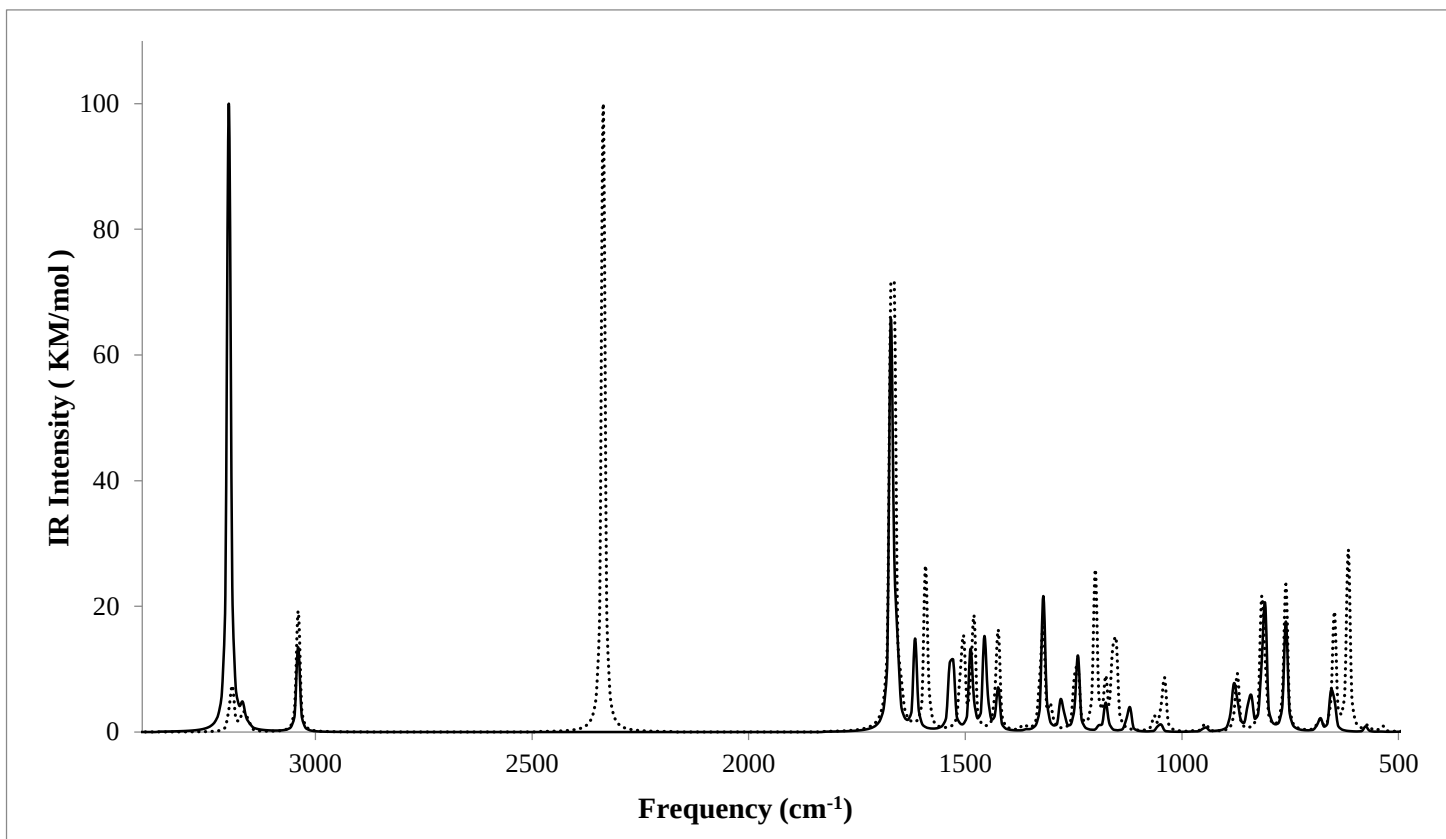
• (۱):



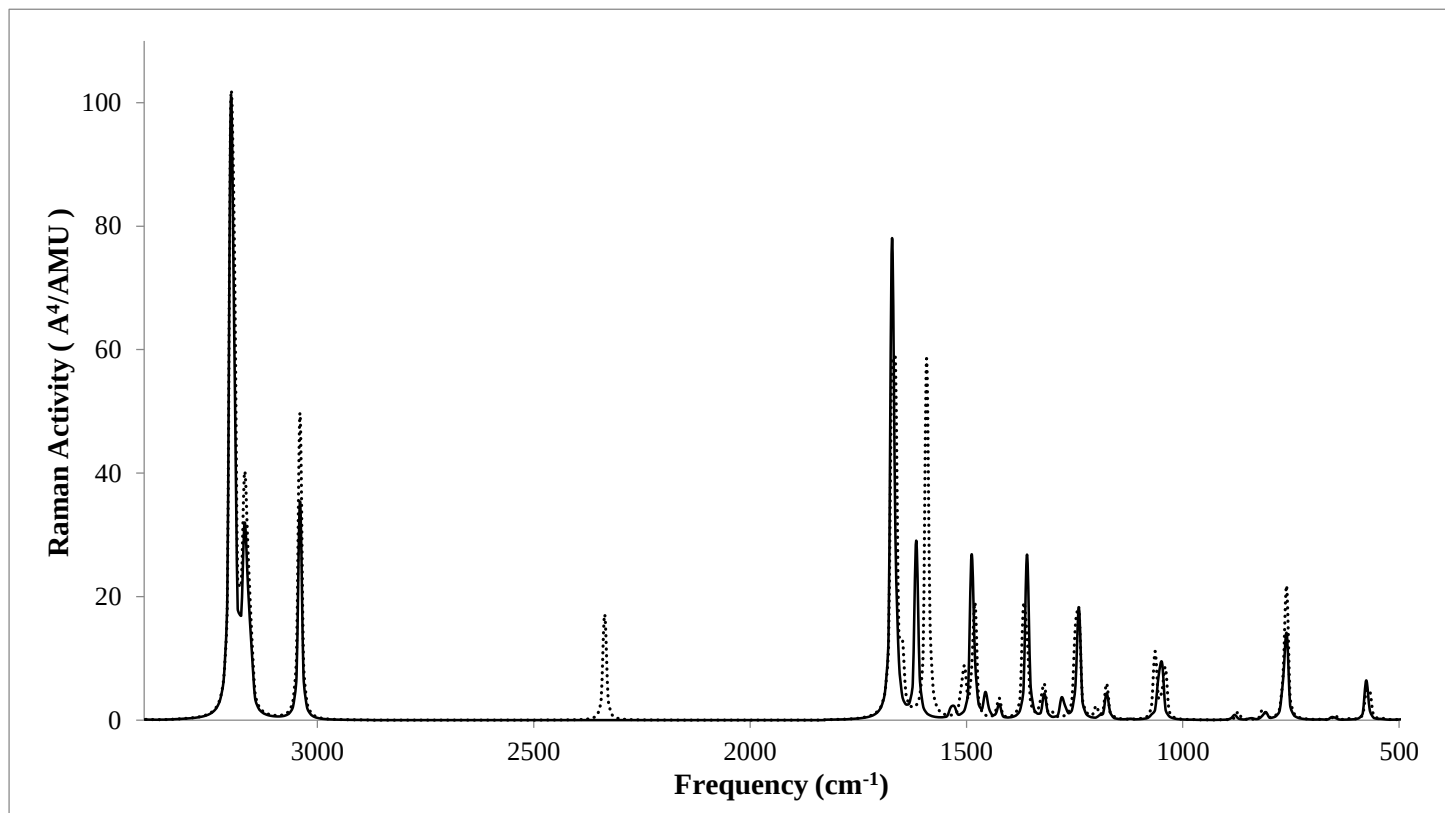
شکل (۳-۱۱): طیف زیر قرمز NSA و دوتری (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**



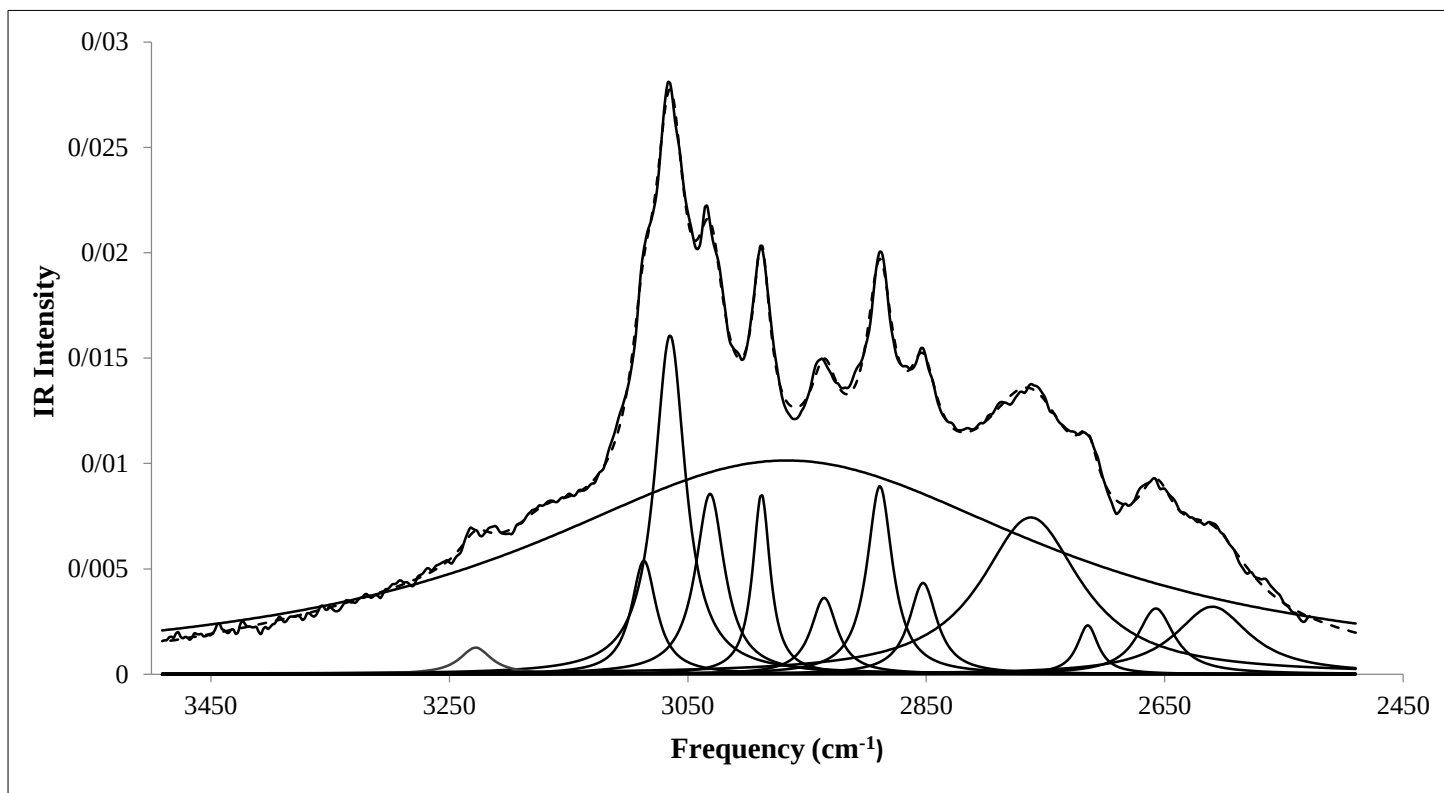
شکل (۳-۱۲): طیف رامان NSA و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۳-۱۳): طیف زیرقرمز 2IMP و دوترهی (....) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**

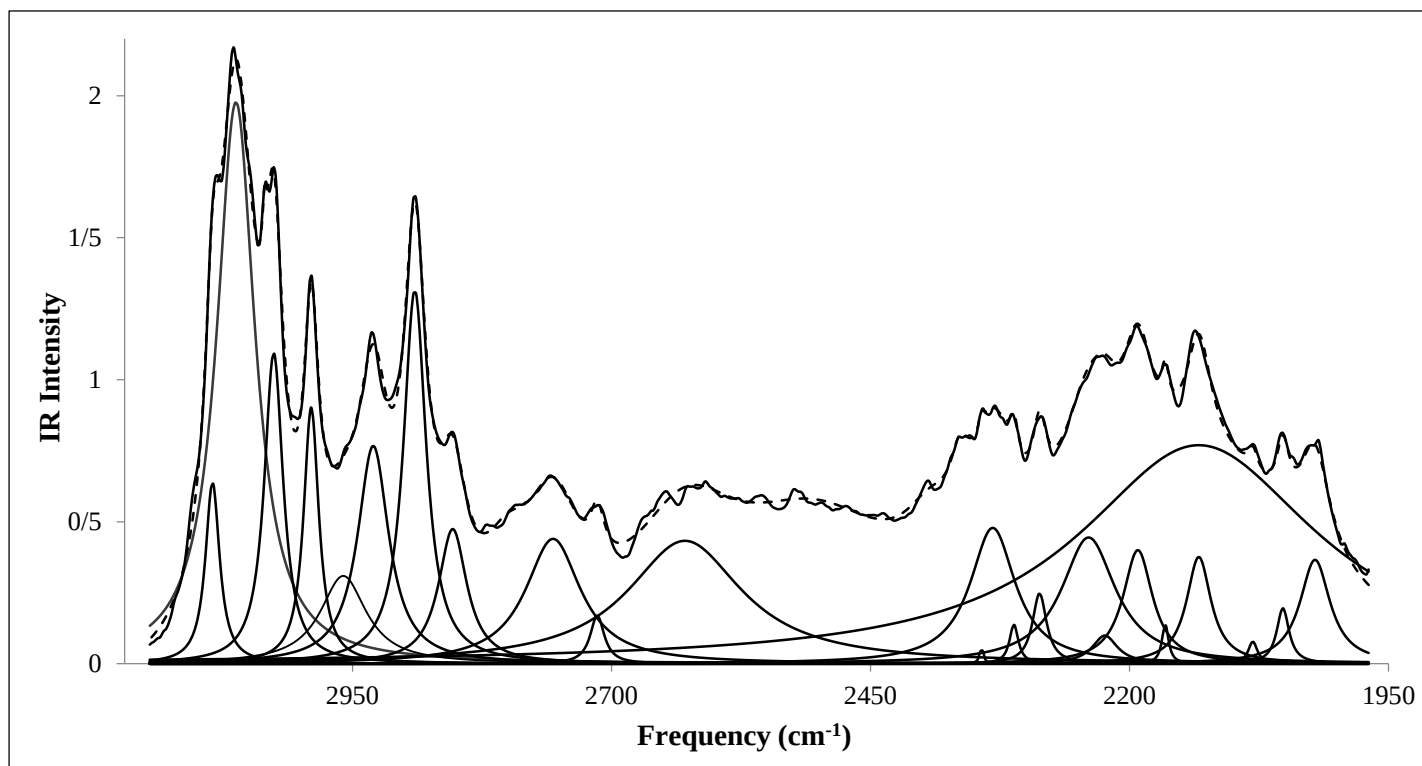


شکل (۳-۱۴): طیف رامان 2IMP و دوترهی (....) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**

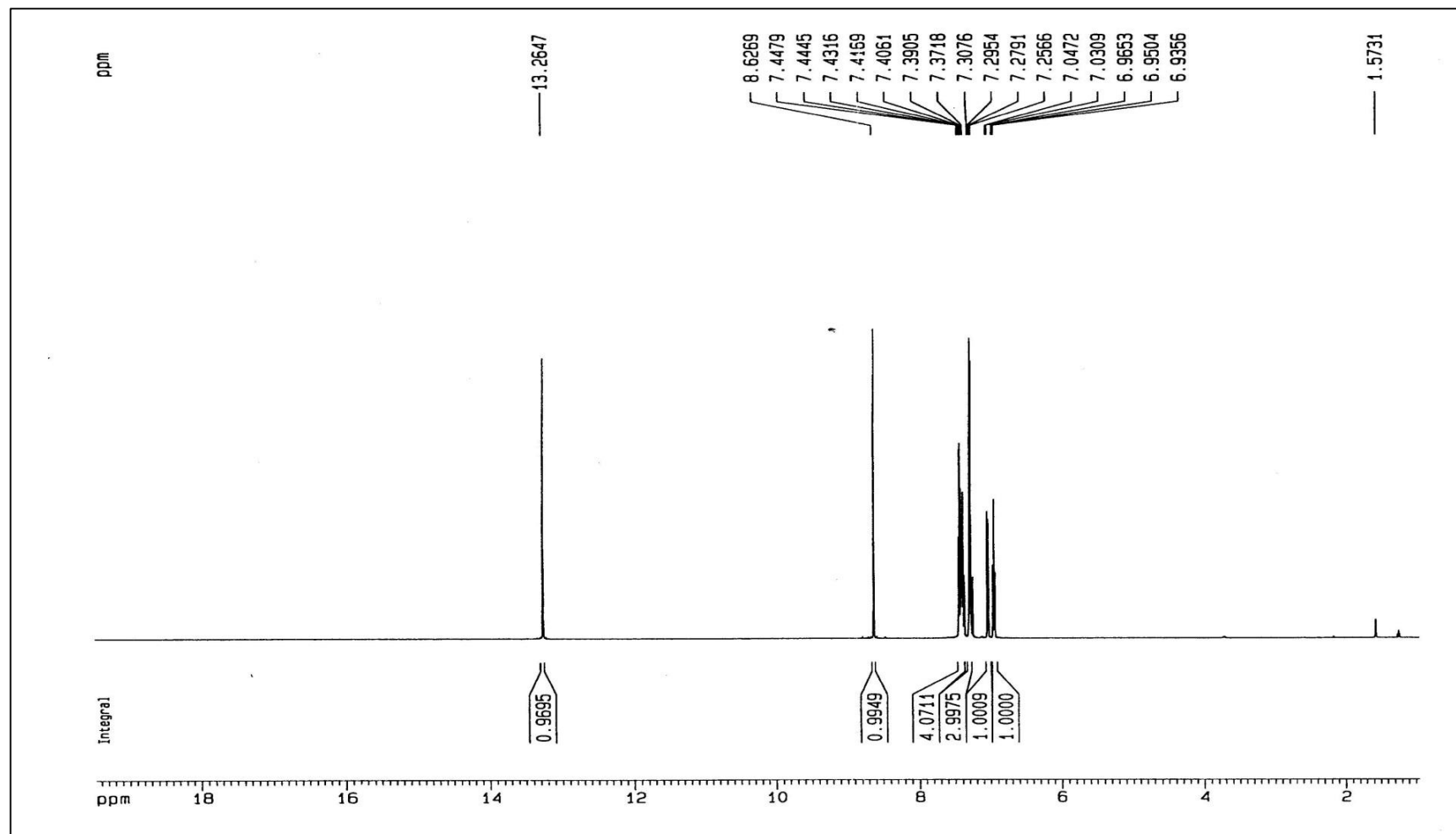


طیف‌شکل (۱۵-۳): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب NSA در CCl_4 در ناحیه‌ی $2450\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$

:



شکل (۱۶-۳): طیف IR تفکیک شده ی دوتره ی NSA در CCl_4 در ناحیه ی $3170-1950\text{ cm}^{-1}$



شکل (۳-۱۷): طیف تجربی ^1H NMR ترکیب NSA در CDCl_3

منابع

- [1]. W.M. Latimer, W.H. Rodebush; **J.Am.Chem.Soc**, 42(1920)1419.
- [2]. M.L. Huggins; **Science**, 55(1922)459.
- [3]. M.L. Huggins; **J.Phys.Chem**, 26(1922)601.
- [4]. M.L. Huggins; **Phys. Rev**, 19(1922)346.
- [5]. L. Pauling, "**The nature of the chemical Bond and the Stricture of Molecules and Crystals**", 3rd Ed.Cornell Univercity Press,New York (1960).
- [6]. Th.Zeegers-Huyskens and W.A.P. Luck,"**Intramolecular Forces, An Introduction to Modern Methods and Results**", Ed.P.L.Huyskens,Springer. Verlag,Berlin, (1991).
- [7].D. McNaughton, A. Wilkinson, "**IUPAC Compendium of Chemical Terminology**", 2nd Ed,Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1997).
- [8]. G.A. Jeffrey, W. Saenger,"**Hydrogen Bonding in Biological Structures**". Springer.Verlag, Berlin (1991).
- [9]. G.A. Jeffrey, "**AnIntroduction to Hydrogen Bonding**", Oxford University Press, New York (1997).
- [10]. G. Desiraju, and T. Steiner, "**TheWeak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology**", Oxford University Press, Oxford (1999).
- [11]. F. Weinhold; **J.Mol.Struct**,181(1997)389.
- [12]. B. Kojic-Prodic, Z. Stefanic, and M. Zinic;**Croat. Chem.Acta**, 77 (2004)415.
- [13]. A. Nangia; **Curr.Opin.SolidState Mater.Sci**, 5(2001)115.
- [14]. V. Vicente, J. Nartin, J. Jimenez-Barbero, J.L.China, and C.Vicent; **Chem.Eur.J**, 10(2004)4240.

- [15]. B. Luisi, M. Orozco, J. Sponer, F.J. Luque, and Z. Shakked; **J.Mol.Biol**, 279(1998) 1123.
- [16]. R. Casadesus, M. Moreno, A. Gonzalez-Lafont, J.M. Lluch, and M.P. Repasky; **J.Comput.Chem**,25(2004)99.
- [17]. V. Roman; **Struct.Bonding**,Berlin, 85(2004)111.
- [18]. P. Schuster, and P. Wolschann;**Montash.Chem**, 130(1999) 947.
- [19]. A. Katrusiak; **Crystallogr.Rev**, 9(2003)91.
- [20]. M.L. Huggins;**Angew.Chem.Int.Ed**, 10(1971)147.
- [21]. C. Sandorfy; **J.Mol.Struct**, 3(2004)708.
- [22]. K.W. Miller; **Brit.J.Anaesth**, 89(2002)17.
- [23]. R. Liu, R. Pidikiti, C.E. Ha, C.E. Peterson, N.V. Bhagavan, and R.G. Eckenh;**J.Biol.Chem**, 227(2002)63373.
- [24]. J.J. Morris, L.R. Hughes, A.T. Glen, and P.J. Taylor; **J.Med.Chem**, 34(1991)-447.
- [25]. L. Stryer, "**Biochemistry**", 3nd Ed, W. H. Freeman and Co., New York (1991).
- [26]. A. Fersht, "**Enzyme Structure and Mechanism**", 3nd Ed, W.H. Freeman and Co, New York (1985).
- [27]. G. Gilli, F. belluci, V. Ferretti, and V. bertolesi; **J. Am. Chem. Soc.** 111(1989)-1023.
- [28]. A. Novak; **Struct.Bonding**, 18(1974)111.
- [29]. L. Sobczyk, S.J. Grabowski, and T.M. Krygowski; **Chem.Rev**, 105(2005)3513.
- [30]. C.L. Perrin, J.B. Nielson; **Annu.Rev. Phys.Chem**, 48(1997)511.
- [31]. W.C. Hamilton; *Ann. Rev. Chem.* 13(1962)19.

- [32]. G.A. Jeffry, W. Saenger, "**Hydrogen bonding in Biological Structures**", spring-valerg, Berlin, Germany (1990).
- [33]. R.M. Badger; **J. Chem.Phys**, 3(1935)710.
- [34]. K. Iijima, K. Ohnogi and S. Shibata; **J. Mol. Struct.** 156(1987)111.
- [35]. R.Taylor, and O. Kennard, **J.Am.Chem.Soc**, 104(1982)5063.
- [36]. J.A. Popel, Schneider, H.J. Bernstein, "**High Resolution nuclear Magnetic resource**" Chap.15, New York (1959).
- [37]. P. Schuster, G. Zundel, C.Sandorfy, "**TheHydrogenBond**", North-Holland, Amsterdam (1976).
- [38]. M. Tichy; **Adv.Inorg.Chem**, 5(1965)117.
- [39]. H. Arson; **Topics in Stereochemistry**, 11(1979)1.
- [40]. M.D. Josten, Y.Schad, "**Hydrogen Bonding**" Marcel Becker,Inc.NewYork(1974).
- [41]. W.C. Hamilton, J.A. Ibers."**Hydrogen Bonding in Solid**", Benjamin .NewYork (1968).
- [42]. F.B. van Duijneveldt; **J.Mol.Struct**, 109(1984)331.
- [43]. N. Skolv, and B. Savlov; **Teort.Ekspeiem.Khim**, 14(1997)29.
- [44]. E.Odinokovs, A.Naloullin, A.A. Mashkovsky; **Spectrochim.Acta**, 39A (1983)-1055.
- [45]. A.V. Logansen; **Spectrochim.Acta**, 55A(1999)1585.
- [46]. D. Hadzi, editor, "**Hydrogen Bonding Papers presented at the Symposium on Hydrogen Bonding held at Ljubljana**", August 1957,Pergamon Press,New York(1959).
- [47]. A. Novak; **Struct. Bonding**,18(1974)177.

- [48]. T.R. Singh, J.L.Wood; **J.Chem, Phys**, 50(1969)3572.
- [49]. P. Shuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, "**The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments**", Vols. 1-3, North-Holland, Amsterdam (1976).
- [50].G. Buemi, F. Zuccarello; **J.Mol.Struct.Theochem**, 581(2002)71.
- [51]. H. Karabıyık, R. Sevinçek, H. Petek and M. Aygun,;**J. Mol. Model**, 17(2011)-1295.
- [52]. V. Vargas C; **J. Phys. Chem.**, 108A(2004)281.
- [53]. T. Sugawara, I. Takasu;**Adv. Phys. Org. Chem**, 32(1999) 219.
- [54]. (a) Y. Eichen, J.M. Lehn, M. Scherl, D. Haarer, J. Fischer, A. DeCian, A. Corval, H. P. Trommsdorff; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl**, 34(1995)2530. (b) M.F. Goodman, **Nature**, 378(1995)237. (c) A.Douhal, S.K. Kim, A.H. Zewail, **Nature**, 378(1995)260. (d) L. Roderiguez-Santiago. M. Sodupe, A. Oliva, J. Bertran; **J. Am. Chem. Soc**, 121(1999)8882. (e) A. Marcinek, J. Adamus, K. Huben, J. Gebicki, T.J. Bartczak, P. Bednarek, T. Bally; **J. Am. Chem. Soc.** 122(2000)437.
- [55]. Y. Wang, J.L.DuBois, B. Hedman, K.O. Hodgson;T.D.P.Stack;**Science**, 279(1998).
- [56]. D.A. Atwood, M.J. Harvey;**Chem. Rev**,101(2001)37.
- [57]. N. Hoshino; **Coord. Chem. Rev**,174(1998)77.
- [58]. P.A.Vigato,and S.Tamburini;**Coord. Chem. Rev**, 248 (2004)1717.
- [59]. **WWW.dspace.rri.res.in/bitstream.com**
- [60] (a) T. Inabe; **New. J. Chem**, 15(1991)129.
- [61]. M. D. Cohen, G. M. Schmidt; **J. Phys. Chem**, 66(1962)2442.

[62]. (a) G. O. Dudek, E. P. Dudek; **J. Am. Chem. Soc.**, 88(1966)2407. (b) E. Hadjoudis, F. Milia, J. Seliger, R. Blinc, V. Zagar; **Chem. Phys.**, 47(1980)105. (c) T. Inabe, S. Gautier-Luneau, N. Hoshino, k. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, U. Nagashima, Y. Maruyama; **Bull. Chem. Soc. Jpn**, 64(1991)801. (d) K. Wozniak, H. He, J. Klinowski, W. Jones, T. Dziembowska, E. Grech; **J. Chem. Soc.**, 91(1995)77. (e) A. R. Katritzky, I. Ghiviriga, P. Leeming, F. Soti; **Magn. Reson. Chem.**, 34(1996)-518. (f) S. H. Alarcon, A. C. Olivieri, A. Nordon, R. K. Harris; **J. Chem. Soc., Perkin**, 2(1996)2293. (g) T. Sekikawa, T. K¹¹⁵, T. Inabe; **J. Phys. Chem. A**, 101(1997)644. (h) S. H. Alarcon, D. Pagani, J. Bacigalupo, A. C. Olivieri; **J. Mol. Struct.**, 475(1999)233. (i) H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand; **J. Chem. Soc., Perkin**, 2(2000)935.

[63]. K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani, and J. Harada; **J. Am. Chem. Soc.**, 120 (1998) 7107.

[64]. K. Ogawa, T. Fujiwara; **Chem. Lett.**, (1999) 657.

[65]. K. Ogawa, J. Harada, I. Tamura, and Y. Noda; **Chem. Lett.**, (2000) 528.

[66]. J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi; **J. Am. Chem. Soc.**, 121(1999) 5809.

[67]. K. Ogawa, J. Harada, T. Fujiwara, and Sh. Yoshida; **J. Phys. Chem.**, 105A-(2001)3425.

[68]. Sivaprasad and T. Naoto; **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 5(2003) 4647.

[69] G.E. Morales. Raul, P. Jara. Gregorio, and V. Vargas; **Spectrosc. Lett.**, 34(2001) 1.

[۷۰]. لواين. ايران، (۱۳۸۴) "شیمی کوانتوم" جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپورغ و جلیلی س،

چاپ دوم، انتشارات علمی و فنی، تهران.

[71]. P. Hohenberg, and W. Kohn; **Phys. Rev.**, 136B(1964)864.

[72]. W. Kohn, and L.J. Sham; **Phys. Rev.**, 140A (1965) 1133.

[73]. A.D. Becke; **Phys. Rev.**, 38A(1988)3098.

- [74]. J.P. Perdew, in Electronic Structure of Solids 91, Ed. P.Ziesche and H.Eschrig Akademie.Verlag, Berlin, (1991)11.
- [75]. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr; **Phys.Rev**, 37B(1988)785.
- [76]. A.D. Becke; **J.Chem.Phys**, 104(1996)1040.
- [77]. Y. Zhao, N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, **J. Chem. Theory and Comput**, 2(2006) 364
- [78]. O.A. Vydrov and G.E. Scuseria;**J. Chem. Phys**, 125(2006)234109.
- [79]. R. Ahlrichs, P.R. Taylor; **J.Chem.Phys**, 78(1981)315.
- [80]. J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sasaki, H. Tatewaki, "**Gaussian Basis Sets for Molecular Calculation**", S.Huzinaga, Editor, Amsterdam (1984)
- [81]. T.H. Dunning, P.J. Hay, "**Modern Theoretical Chemistry**", vol.3.Ed.H.F.Schaefer, Plenum Press, New York (1977).
- [82]. D. Feller, E.R. Davidson; **Chem.Rev**, 86(1986)681.
- [83]. D. Feller, E.R. Davidson, "**Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions**", Ed.K.B.Lipkowitz and D.B.Boyd, New York (1990).
- [84]. R. Poirier, R. Kari, I.G. Csizmadia, "**Handbook of Gaussian Basis Sets**", Elsevier Science, New York (1990).
- [85]. J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, "**Valence – Theory**", John Wiley, London (1965).
- [86]. M.M. Francl, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople; **J.Chem.Phys**, 77(1982)3654.
- [87]. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Popel; **J.Chem.Phys**, 72(1980)650.
- [88]. M.J. Frisch, J.A. Popel, J.S. Binkley; **J.Chem.Phys**, 80(1984)3265.

- [89]. W.J. Heher, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Popel, "**AbInitio Molecular Orbital Theory**", Wiley & Sons, New York (1986).
- [90]. P.C. Donald, W. Rogers, "**Computational Chemistry Using the P.C.**", VCH Publishers Inc, New York (1990).
- [91]. M.J. Frisch, I.N. Ragazos, M.A. Robb, and H.B. Schlegel; **Chem.Phys .Lett**, 189(1992)524.
- [92]. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer; **J. Comp.Chem**, 4(1983)294.
- [93]. J.E. Del Bene; **J.Comput.Chem**, 10(1989)603.
- [۹۴]. بنول.سی. ان، (۱۳۷۹) "مبانی طیف سنجی مولکولی" اسلامپور غ، حسن پور م، چاپ نهم، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد.
- [95]. B.K. Magara, A.S. Kirdantb, V.A. Shelkec, S.G. Shankarwarc and T.K. Chondhekar; **J. Chem. Pharm. Res**, 3(2011)116.
- [96]. S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour; **J. Mol. Struct**, 794 (2006) 204.
- [97]. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. reven, N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T.

Keith, M.A. Al- Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[98]. J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohman, C.M. Morales, F. Weinhold, E.D. Glendening, NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, (2001).

[99]. Á. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. DenningtonII, T. A. Keith, J. Millam, Gaussian, Inc. 340 Quinnipiac Street Building 40, Wallingford, CT 06492 USA, **www.Gaussian.Com**.

[100]. F. London; **phys. Radium**, 8(1937)397.

[101]. **WWW.microcal.com**

[102]. F. Arod, M. Gardon, Ph. Pattison and G. Chapuisa; **Acta.Cryst**, 61C(2005)-o317

[103]. E.B. Wilson; **Phys. Rev**, 45(1934)706.

[104]. M.A. Palafox; **Int. J. Quant. Chem**, 77(2000)661.

[105]. N. Herzfeld, C.K. Ingold, and H.G. Pwle; **J. Chem. Soc**, (1946) 316.

[106]. A.R. Katritzky; **Quant. Rev**, 13(1959)353.

[107]. J. Palomar, J.L.G. DePaz, and J. Catalám; **Chem. Physic**, 246(1999)167.

[108]. G. Varsanyi, and D. Sc. “**Vibrational Spectra of Benzene Derivatives**”, 1960, Academic Press, New York and London.

[109]. L. Goodman, A.G. Ozkabak, S.N. Thakur; **J. Phys.Chem**, 95(1991)9044.

[110]. A.R. Katritzky; **Quant. Rev**, 13(1959)353.

[111]. C.R. Bailey, J.B. Hale, C.K. Ingold and J.W. Thompson; **J. Chem. Soc**, (1936) 931.

[112]. J.W. Levis and C. Sandorfy; **Can. J. Chem**, 60(1982)1738

Abstract

In this research, molecular structure, vibrational frequencies and the chemical shifts of ^1H NMR of N-salicylidenaniline (NSA) were investigated by means of density functional theory (DFT) calculations and then the results were compared with the analogous parameters of 2-iminomethyl-phenol (2IMP). The effect of phenyl group on the intramolecular hydrogen bonding strength studied by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis. IR and Raman spectra of NSA and its deuterated analogue were clearly assigned and then were compared with the calculated results.

The observed $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ and $\gamma_{\text{OH}}/\gamma_{\text{OD}}$ were appeared at about 2967/2133 and 822/583, respectively, which were consistent with the calculated geometry and proton chemical shift results. The results of NBO analysis indicated that the electron-withdrawing effect of phenyl group decreased the hydrogen bond strength, but the steric effects increased the strength of the bond, so, the hydrogen bond strength of NSA is slightly weaker than that of 2IMP.

Keywords: N-salicylidenaniline (NSA), Intramolecular hydrogen bonding, Density functional theory (DFT), Natural Bond Orbital (NBO).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

**Investigation of vibrational spectroscopy and intramolecular hydrogen
bonding in N-salicylideneaniline as a drug compound**

Najme Dastani

Supervisors:

Dr. Z. Moosavi

Advisor:

Dr. Z. Kalantar

February 2013