

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی اثرات برخی استخلاف‌ها بر روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی سالیسیل آلدهید به عنوان

نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی

دانشجو:

اکرم مرادی

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ۱۳۹۲

ب

2109

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

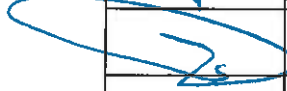
گروه: شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم اکرم مرادی

تحت عنوان: بررسی اثرات برخی استخلاف‌ها بر روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی سالیسیل آلدهید به عنوان نمونه‌هایی از
سوئیچ‌های مولکولی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی فیزیک مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	محمد باخرد		زینب موسوی نکیه

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	قدمعلی باقریان دهقی		زهرا کلانتر
			حسین نیکوفرد

تقدیم بہ پدر عزیزم

پدر مہربانم، رخصت می خواہم تادہ پیشگاہ شہا نشینم و بگویم تمام آنچه بودم، ہستم

و خواہم بود، ہمہ دہدیون شہاست.

ہمہ حرحہ، ست و نیت از توست پدر مہربانم

نیاز من بوسیدن دست ہای سخاوتمند شہاست.

تقدیم بہ مادر مہربانم

مادر باتو بزرگ می شویم، باتو حرف می زنیم و باتو فکر می کنیم آسنگاہ انسان می شویم. مادر بی تو، نہ تنها انسان ہا، بلکہ جہان
تنہاست بخندی بزن تا تمام حستگی ہایمان فراموش شود دست ہایت رامی بوسم.

تقدیم بہ ہمسر مہربانم

بہ پاس ہمدلی ہای بی متش، ہمکاری ہای ارزندہ اش و محبت بی دینش کہیہ سمودن راہ را بر من آسان کردانید.

تقدیر و تشکر

پاس بی کران پروردگار یکتا را که، هستی مان، بخشد و به طریق علم و دانش، رهنمونان شد، به، بنشیننی رحروان روشنائی ممتخرمان نمود و

خوشه چینی از علم و معرفت را روزیایان ساخت.

اکنون در آستانه‌ی نوبه‌ی پاس نعلات بی حد پروردگار، بر خود لازم می‌دانم پاس گذار تمام عزیزانی باشم که در این مسیر گره‌گشای
راهم بودند.

از استاد راهنمای ارجمندم خانم دکتر زینب موسوی تنکیده که، پیشبرد و اتمام این پایان نامه مرهون، پیگیری و مساعدت مداوم این
بزرگوار می‌باشد تشکر می‌نمایم. از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد باخرد که با تمام مشقه‌کاری، همواره پاسخگوی سوالاتم بودند،
تشکر و قدردانی می‌نمایم. از اساتید گدوه‌شیمی، جناب آقای دکتر نیکوفر، خانم دکتر کلاتر برای مساعدت‌های فراوانشان در طول
انجام این تحقیق پاسگذاری می‌نمایم. از تمامی کاکلکان گدوه‌شیمی کمال تشکر را دارم.

از تمامی دوستان خوبم خانم‌ها، غلامی، ابراهیمی، جلدین زاده، آزمون، فلاح‌تکار، حاجی اشرفی، قاضی پور و سارانی که در
کنارشان دوران بسیار شیرین و بیادماندنی را در شریزبای شاهرود سپری کردم، پاسگذاری می‌کنم.

در پایان از همسر عزیزم، پدر و مادر مهربانم، خواهر و برادران عزیزم که در تمامی مراحل، مشوق من بوده‌اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب اکرم مرادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی اثرات برخی استخلاف‌ها بر روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی سالیسیل آلدهیدها به عنوان نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی تحت راهنمایی خانم دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می‌شوم.

- 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 می‌باشد 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 بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- 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: ۱۳۹۲/۱۲/۳



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 می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد.

چکیده

در این تحقیق، ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی، جابه‌جایی شیمیایی پروتون و آنالیز ماهیت پیوند هیدروژنی برای مشتقات سالیسیل آلدهید (SA) با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول (QTAIM) برای مطالعه‌ی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی محاسبه شد. سپس نتایج به دست آمده با مقادیر محاسبه شده در سالیسیل آلدهید برای بررسی اثرات برخی استخلاف‌ها بر روی قدرت پیوند هیدروژنی مقایسه گردید. همچنین بستگی بین برخی از پارامترهای ساختاری، طیفی و پیوندی مربوط به پیوند هیدروژنی برای این ترکیبات بررسی شد.

محاسبات AIM نشان داد که برای SA و مشتقات آن، لاپلاسیان دانسیته‌ی الکترون (V_{BCP}^2) و دانسیته‌ی انرژی الکترونی کل (H_{BCP}) در نقطه‌ی بحرانی پیوند $O\cdots H$ به ترتیب دارای مقادیر منفی و مثبت است ($V_{BCP}^2 < 0$ و $H_{BCP} > 0$) بنابراین این ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی متوسط‌اند. محاسبات ساختاری و طیفی نشان داد ترکیب ۶-نیترو سالیسیل آلدهید، 6NSA، با گروه NO_2 در موقعیت متا نسبت به گروه OH و ترکیب ۲-هیدروکسی بنزویل آلدهید، 2HBB، با اتم Br در مجاورت گروه کربونیل به ترتیب قوی‌ترین و ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را نسبت به SA دارا هستند.

نتایج، همبستگی خطی خوبی بین انرژی پیوند هیدروژنی و دانسیته‌ی الکترونی در نقطه‌ی بحرانی پیوند $O\cdots H$ با مقدار $R^2 = 0.995$ و یک رابطه‌ی خطی بین فرکانس ν_{OH} ، ν_{OD} با جابه‌جایی شیمیایی پروتون با $R^2 = 0.925$ نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سالیسیل آلدهید (SA)، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی چگالی

(DFT)، نظریه‌ی اتم در مولکول (AIM)، اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO).

مقالات مستخرج از این پایان نامه تحت دو عنوان زیر در همایش شانزدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه یزد، شهریور ماه ۱۳۹۲ ارائه شده است.

- Molecular structure and intramolecular hydrogen bonding of 5-x salicylaldehyde. A DFT study
- AIM and NBO analysis of the O-H...O intramolecular hydrogen-bond of 5-x-salicylaldehyde

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱-۱	مقدمه	۳
۲-۱	تعریف پیوند هیدروژنی	۴
۳-۱	برهم‌کنش‌های اصلی	۵
۴-۱	محل قرارگیری اتم H	۶
۵-۱	خصوصیات طیف‌های IR و NMR	۷
۶-۱	هندسه‌ی پیوند هیدروژنی	۸
۱-۶-۱	جهت‌گیری دهنده و پذیرنده	۹
۲-۶-۱	توزیع و مقادیر میانگین طول پیوندهای X-H...A	۱۱
۳-۶-۱	تأثیر بر هندسه و آرایش فضایی پیوند کووالانسی	۱۳
۴-۶-۱	تأثیرات ایزوتوپی H/D	۴۱
۷-۱	مشارکت پیوندهای σ	۴۱
۸-۱	مشارکت پیوند π یا پیوند هیدروژنی همراه با رزونانس (RAHB)	۵۱
۹-۱	ضد مشارکت	۵۱
۱۰-۱	طول و کوتاه‌تر شدن پیوند هیدروژنی توسط سایر نیروها	۶۱
۱۱-۱	پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی	۶۱
۱۲-۱	پیوندهای هیدروژنی نه چندان معمول و ضعیف	۹۱
فصل دوم: روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری		
۱-۲	فلسفه‌ی شیمی محاسباتی	۳۲
۲-۲	روش‌های محاسباتی	۴۲
۱-۲-۲	روش‌های آغازین یا <i>ab initio</i>	۲۴
۲-۲-۲	روش نیمه تجربی	۵۲
۳-۲-۲	نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)	۲۵
۳-۲	مجموعه‌ی پایه	۸۲
۱-۳-۲	تقسیم‌بندی انواع مجموعه‌های پایه	۹۲
۱-۱-۳-۲	طبقه‌بندی توابع ساده	۹۲
۲-۱-۳-۲	مجموعه‌ی توابع پیشرفته	۳۲
۴-۲	نظریه‌ی اتم در مولکول AIM	۴۳
۱-۴-۲	نقاط بحرانی	۵۳
۵-۲	تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های طبیعی پیوندی	۲۴

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۱	۱-۳ سالیسیل آلدهید و مشتقات آن.....
۵۳	۲-۳ مروری بر کارهای گذشته
۵۴	۳-۳ مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان نامه.....
۵۶	۴-۳ روش‌های محاسباتی و نرم افزارها.....
۵۷	۵-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مشتقات SA.....
۵۷	۱-۵-۳ پارامترهای هندسی درگیر در پیوند هیدروژنی.....
۶۲	۲-۵-۳ پارامترهای طیف بینی درگیر در پیوند هیدروژنی.....
۷۶	۶-۳ تجزیه و تحلیل نتایج AIM.....
۷۰	۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای درگیر در پیوند هیدروژنی.....
۷۰	۱-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای ساختاری.....
۷۲	۲-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای طیفی بینی.....
۷۴	۳-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای حاصل از AIM.....
۷۶	۸-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO.....
۷۷	۱-۸-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی.....
۸۷	۲-۸-۳ عدم استقرار الکترون.....
۸۰	۳-۸-۳ روشهای رزونانس در ترکیب SA و مشتقات آن.....
۸۴	۹-۳ نتیجه‌گیری.....
۸۵	۱۰-۳ آینده‌نگری.....
۸۷	پیوست‌ها.....
۵۹	منابع.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): انرژی پتانسیل پیوند هیدروژنی.....	۶
شکل (۲-۱): توزیع زوایای $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ در کربوهیدرات‌ها.....	۹
شکل (۳-۱): الف-۱-۳ پراکندگی زاویه $\text{X-H}\cdots\text{Cl}^-$ بر حسب فاصله $\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ؛ ب) پراکندگی زاویه $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ بر حسب فاصله $\text{H}\cdots\text{Cl}^-$	۱۰
شکل (۴-۱): توزیع طول پیوندهای هیدروژنی $\text{H}\cdots\text{A}$	۲۱
شکل (۱-۲): نمایش هندسی دانسیته الکترونی در یک سیستم با پیوند هیدروژنی.....	۴۰
شکل (۲-۲): دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی برای یک دسته از پیوندهای هیدروژنی همراه با رابطه لگاریتمی برای داده‌های تئوری و تجربی.....	۴۱
شکل (۳-۲): اختلاف انرژی بین اوربیتال پیوندی، قبل از برهم‌کنش و بعد از برهم‌کنش.....	۵۴
شکل (۱-۳): مکانیسم پیشنهادی توسط ویلر.....	۱۵
شکل (۲-۳): فرم انول و کتو مولکول سالیسیل آلدهید.....	۵۲
شکل (۳-۳): شمای مولکول مرجع.....	۵۵
شکل (۴-۳): گراف مولکولی SA.....	۶۹
شکل (۵-۳): نمودار بستگی بین $\text{RO}\cdots\text{O}$ و $\text{RH}\cdots\text{O}$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۰
شکل (۶-۳): نمودار بستگی بین RH-O و $\delta_{(\text{ppm})}$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۱
شکل (۷-۳): نمودار بستگی بین RH-O و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۱
شکل (۸-۳): نمودار بستگی بین νOH و $\delta_{(\text{ppm})}$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۳
شکل (۹-۳): نمودار بستگی بین νOD و $\delta_{(\text{ppm})}$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۳
شکل (۱۰-۳): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و ∇^2 در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۵
شکل (۱۱-۳): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و ρ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۵
شکل (۱۲-۳): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و H_{BCP} در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$	۷۶
شکل (۱۳-۳): شکل مولکول سالیسیل آلدهید همراه با شماره گذاری آن.....	۷۷

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳): سالیسیل‌آلدهید و مشتقات مطالعه شده‌ی آن همراه با علامت اختصاری (AF) و شماره‌ای برای شناسایی آن‌ها (IN).....	۵۵
جدول (۲-۳): پارامترهای هندسی SA و مشتقات آن در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۵۸
جدول (۳-۳): مفادیر محاسبه شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات SA و مشتقات آن در سطح B3LYP با تابع پایه‌ی 6-311++G**.....	۶۳
جدول (۴-۳): پارامترهای محاسبه شده AIM گروه H...O در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G ²⁶	۶۷
جدول (۵-۳): بستگی پارامترهای ساختاری در SA و مشتقات آن.....	۷۲
جدول (۶-۳): بستگی پارامترهای حاصل از AIM در SA و مشتقات آن.....	۷۶
جدول (۷-۳): بار طبیعی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۷۷
جدول (۸-۳): انرژیهای اختلال مرتبه‌ی دوم انتخابی، (E ⁽²⁾) بر حسب kcal/mol در سطح B3LYP/6-311++G ²⁶	۷۹
برای ترکیب شماره‌ی ۱۱ و ۲۴.....	

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

پیوند هیدروژنی تقریباً ۱۰۰ سال پیش کشف شد [۱]. با این وجود، هنوز هم موضوع بسیاری از تحقیقات علمی است. علت این پدیده، اهمیت پیوندهای هیدروژنی برای ساختار، عملکرد و دینامیک دسته‌ای گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی از ترکیبات معدنی تا ترکیبات دارویی و بیولوژیکی مواد است.

امروزه، مشخص شده است که پیوند هیدروژنی فراتر از آن چیزی است که در گذشته بدان پرداخته شده است. پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی، به پیوندهای کووالانسی در بسیاری از خصوصیات شبیه هستند و دیگر پیوندهای هیدروژنی که ضعیف به شمار می‌روند به سختی از برهم‌کنش‌های واندروالس متمایز می‌گردند. این پدیده با نوعی انتقال بار همراه است و غالب بودن خاصیت الکترواستاتیک پیوند هیدروژنی تنها برای چند پیکربندی معتبر است درحالی که برای دیگر پیکربندی‌ها صدق نمی‌کند [۲].

پیوندهای هیدروژنی نه فقط بین مولکول‌های مختلف، بلکه بین بخش‌های مختلف از یک مولکول نیز وجود دارند. به این ترتیب، نقش کلیدی در تعیین شکل مولکول‌های بزرگ نظیر پروتئین‌ها و نوکلئیک‌اسیدها بازی می‌کنند؛ شکل‌هایی که تعیین‌کننده‌ی خواص زیست‌شناختی‌اند. به عنوان مثال اندازه‌ی «حفره‌ها» در مولکول هموگلوبین برای نگه‌داری گروه‌های هم^۱ که اتم‌های اکسیژن آن، حامل اتم آهن باشد و یا شکل مارپیچی مولکول‌های آلفا - کراتین و کولازن، که عامل استحکام بخش تارهای پشم، مو و پوست است تحت تأثیر پیوندهای هیدروژنی است. مارپیچ دوگانه‌ی DNA^۲ نیز در اثر پیوندهای هیدروژنی به صورت دوگانه درآمده است و به این ترتیب، امکان هم‌تاسازی مولکول‌هایی که اساس وراثت‌اند، فراهم شده است [۳].

1 - Hem

2 - Deoxyribo nucleic acid

۱-۲ تعریف پیوند هیدروژنی

قبل از بحث در مورد پیوند هیدروژنی تعریفی از آن ارائه می‌شود. این مسئله بسیار مهم است چرا که تعریف یک مفهوم، حوزه‌ی آن را محدود و مشخص می‌کند. البته تعریف این پدیده کار دشواری است، زیرا تعداد بسیار زیادی پیوند هیدروژنی که با هم متفاوتند، وجود دارند. گذر زمان نشان داده است که تنها تعاریف کلی و قابل انعطاف توانسته‌اند پیچیدگی و تغییرات شیمیایی این پدیده را به خوبی بازگو کنند. این تعاریف انواع پیوند هیدروژنی از قوی‌ترین تا ضعیف‌ترین را شامل می‌شوند.

یک تعریف اولیه از پیمینتال^۱ و میکلان^۲ می‌گوید: « پیوند هیدروژنی زمانی وجود دارد که:

(۱) شاهده‌ی بر وجود یک پیوند باشد، (۲) شاهده‌ی وجود داشته باشد که این پیوند به لحاظ فضایی شامل اتم هیدروژن است که با اتم دیگری پیوند دارد. » [۴].

این تعریف، ماهیت شیمیایی شرکت‌کننده‌ها شامل قطبیت و بار خالص آن‌ها را مشخص نمی‌کند. در ضمن هیچ محدودیتی در زمینه‌ی شکل هندسی برهم‌کنش‌ها در نظر گرفته نشده است. جز این که تنها باید اتم هیدروژن درگیر باشد.

از نقطه نظر دیدگاه جدید، بهتر آن است که بگوییم پیوند $X-H$ به عنوان دهنده‌ی پروتون (نه دهنده‌ی الکترون) عمل می‌کند. از این رو می‌توان تعریف زیر را ارائه داد: « یک برهم‌کنش $X-H \cdots A$ را می‌توان زمانی پیوند هیدروژنی خواند اگر: (۱) یک پیوند مستقر^۳ را شکل دهد، (۲) $X-H$ به عنوان دهنده‌ی پروتون به A عمل کند».

جدا از تعاریف شیمیایی کلی، تعریف‌های تخصصی از پیوند هیدروژنی وجود دارد که بر اساس یک سری ویژگی‌های خاص، پایه‌ریزی شده‌اند که در ادامه این ویژگی‌ها بررسی می‌شود.

1 - Pimentel
2 - McClellan
3 - Local bond

۳-۱ برهم کنش های اصلی

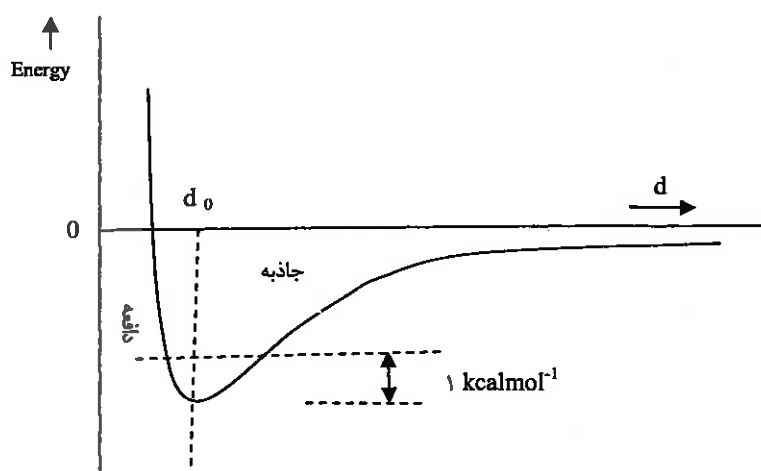
پیوند هیدروژنی یک برهم کنش پیچیده از چندین جزء است، که هر یک ماهیت متفاوتی دارند [۵ و ۶]. انرژی کلی برای پیوند هیدروژنی (E_{tot})^۱ به اجزای تشکیل دهنده آن تقسیم می شود که شامل انرژی های حاصل از نیروهای الکترواستاتیک (E_{el})^۲، قطبی (E_{pol})^۳، انتقال بار (E_{ct})^۴، پراکندگی (E_{disp})^۵ و دافعه ای حاصل از تعویض (E_{er})^۶ است.

ارتباط این نیروها با فاصله متفاوت است، نیروی الکترواستاتیک، جهت دار و دور برد است (مقدارش به آهستگی به صورت r^{-3} برای برهم کنش دوقطبی-دوقطبی و برای برهم کنش های تک قطبی-دوقطبی به صورت r^{-2} کاهش می یابد). نیروی قطبی با روند سریع تری نسبت به فاصله کاهش می یابد (r^{-4})، کاهش نیرو برای جزء انتقال بار سریع تر و به صورت e^{-r} است. انتقال بار از جفت الکترون غیریونیدی اتم A به اوربیتال ضد پیوندی X-H صورت می گیرد ($n_A \rightarrow \sigma_{XH}^*$) [۷]. وابستگی نیروی پراکندگی با فاصله به صورت r^{-6} است. نیرو دافعه ای حاصل از تعویض با کاهش فاصله به شدت افزایش می یابد (r^{-12}). ترکیب نیروی پراکندگی و دافعه ای حاصل از تعویض همان نیروی واندروالس است که با معادله لنارد - جونز^۷ توصیف می شود.

همه این برهم کنش ها براساس اتم های دهنده - پذیرنده و جزئیات حاصل از شکل هندسی پیوند هیدروژنی، به نسبت های مختلف در این پیوند سهیم هستند.

به طور کلی در فواصل بلند، انرژی پتانسیل پیوند هیدروژنی برای هر نوع ترکیب دهنده پذیرنده، ایجاد کننده ی نیرویی است که توسط عوامل الکترواستاتیکی تعیین می گردد (شکل (۱-۱)).

-
- 1 - Total
 - 2 - Electrostatics
 - 3 - Polarization
 - 4 - Charge transfer
 - 5 - Dispersion
 - 6 - Exchange repulsion
 - 7 - Lennard - Jones



شکل (۱-۱): وابستگی انرژی پتانسیل پیوند هیدروژنی به فاصله پیوند هیدروژنی. انرژی مثبت و بزرگ در فاصله های بسیار کم مشخص کننده اثرات متقابل دافعه‌ی شدید در چنین فواصل است. در فاصله‌ی بینابین، که انرژی منفی است، اثرات متقابل جاذبه‌ای غالب‌اند. انرژی در فاصله‌های بسیار زیاد صفر است [۸].

بلندتر شدن پیوند هیدروژنی از وضعیت آرایش هندسی بهینه، ماهیت الکترواستاتیک آن را افزایش می‌دهد. در یک پیوند هیدروژنی نرمال، انرژی الکترواستاتیک بیشترین مقدار است، اما نقش انتقال بار را نیز نباید نادیده گرفت. برای ضعیف‌ترین پیوندهای هیدروژنی عامل پراکندگی می‌تواند به اندازه‌ی عامل الکترواستاتیک در میزان انرژی کل این پیوند نقش داشته باشد. برای پیوندهای هیدروژنی ضعیف می‌توان مدل‌های ساده‌ای تهیه کرد که تنها نشان دهنده‌ی عوامل واندروالسی باشند [۹] اما برای پیوندهای هیدروژنی قوی باید ماهیت کووالانسی پیوند نیز لحاظ شود.

۴-۱ محل قرارگیری اتم H

محل قرارگیری تک الکترون اتم هیدروژن در پیوند هیدروژنی به سمت اتم الکترون‌گاتیوتر است. آزمایش‌های پراش اشعه‌ی X مشخص کننده‌ی توزیع دانسیته‌ی الکترونی و محل قرارگیری بیشترین

میزان دانسیته‌ی الکترونی اتم است. پراش نوترونی، محل قرارگیری هسته‌ها را مشخص می‌کند بنابراین نتایج پراش نوترونی در مورد اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی دقیق‌تر و قابل اعتمادتر است. مقادیر حاصل از این دو روش برای اتم‌های H، به اندازه ۰/۱ آنگستروم با هم تفاوت دارند. با این حال هر دو روش کامل‌کننده‌ی یکدیگرند و اطلاعات با ارزشی را به ما ارائه می‌کنند [۱۰-۱۱].

۵-۱ خصوصیات طیف‌های IR و NMR

طیف‌های IR و NMR، تبدیل به شیوه‌های استاندارد برای بررسی پیوندهای هیدروژنی در تمام فازها شده‌اند [۱۲]. تشکیل یک پیوند هیدروژنی، فرکانس ارتعاشی گروه‌های درگیر در این پیوند را به چندین طریق، تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۳].

برای سیستم‌های تقریباً ساده، این تاثیرات را می‌توان از طریق طیف بینی IR در فازهای متفاوت مطالعه کرد. اگر سیستم حاوی چندین گروه پیوندی مستقل باشد، همپوشانی پیوندها مانع از انجام آنالیز با جزئیات دقیق، می‌گردد. یکی از پارامتر مطالعاتی IR، فرکانس ارتعاش کششی $\tilde{\nu}_{X-H}$ است که در طیف‌های جذبی به راحتی قابل شناسایی است. در اکثر موارد تشکیل پیوندهای هیدروژنی، $\tilde{\nu}_{X-H}$ متناسب با فاصله‌ی $X \cdots A$ است [۱۵ و ۱۴].

همبستگی میان مقادیر $\Delta \tilde{\nu}_{X-H}$ ، که تفاوت میان $\tilde{\nu}_{X-H}$ گروه‌های $X-H$ حاوی پیوند هیدروژنی و آزاد است، و فاصله‌ی $H \cdots A$ و یا $X \cdots A$ برای انواع مختلف پیوندهای هیدروژنی شامل $C \equiv C-H$ به عنوان گروه دهنده و اتم‌های O [۱۶]، N [۱۷] و گروه $C=C$ [۱۸] به عنوان پذیرنده بررسی و مشخص شده است که با کاهش فاصله‌ی $H \cdots A$ و یا $X \cdots A$ فرکانس $\Delta \tilde{\nu}_{X-H}$ افزایش می‌یابد. این همبستگی به صورت رابطه‌ی (۱-۱) تقریباً برای انواع پیوندهای هیدروژنی مختلف $X-H \cdots A$ شامل یک سری ساختارهای آلی و معدنی متنوع، معتبر است:

$$\Delta \tilde{\nu}_{X-H} = 0.11 d_{HA}^{-6/11} \quad (1-1)$$

در این رابطه $\tilde{\nu}_{X-H}$ برحسب cm^{-1} و d فاصله برحسب nm است [۱۹].

مطالعات دیگری ارتباط بین تابع ترمودینامیکی انتالپی، ΔH ، با $\Delta \tilde{\nu}_{X-H}$ را به صورت رابطه‌ی

(۲-۱) نشان می‌دهد [۱۹].

$$-\Delta H = 1/3 (\Delta \tilde{\nu}_{X-H})^{1/5} \quad (2-1)$$

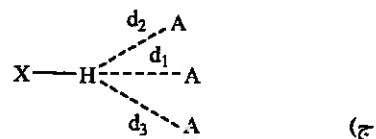
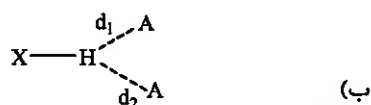
ویژگی مهم دیگر ارتعاش کششی $\tilde{\nu}_{X-H}$ ، پهنای این نوار ارتعاشی و شدت آن، $I(\tilde{\nu}_{X-H})$ ، است. پهنای این نوار و شدت آن با تشکیل پیوند هیدروژنی، به میزان زیادی افزایش می‌یابد. بنابراین این مطلب به عنوان عامل قابل اعتمادتری در تشخیص تشکیل پیوند هیدروژنی نسبت به جابه‌جایی قرمز ν_{X-H} محسوب می‌شود. برای مثال، در پیوندهای هیدروژنی از نوع $O-H \cdots O$ اندازه‌گیری مقدار ν_{X-H} با مشکل روبه‌رو است در حالی که افزایش شدت $I(\tilde{\nu}_{X-H})$ به آسانی قابل شناسایی است [۲۰]. افزایش $I(\tilde{\nu}_{X-H})$ متناسب با قدرت پیوند هیدروژنی است؛ یعنی با افزایش قدرت این پیوند شدت این نوار ارتعاشی افزایش می‌یابد، و رابطه‌ی آن با انتالپی به صورت رابطه‌ی (۳-۱) پیشنهاد شده است [۲۱].

$$-\Delta H = 1/22 \Delta I(\tilde{\nu}_{X-H})^{1/5} \quad (3-1)$$

پیوندهای هیدروژنی با استفاده از روش ^1H-NMR نیز شناسایی می‌شوند. پروتون با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، به میزان زیادی ناپوشیده‌تر شده که منجر به جابه‌جایی هیدروژن به نواحی پایین می‌شود. این جا به‌جایی با طول پیوند هیدروژنی متناسب است [۲۲ و ۱۲].

۶-۱ هندسه‌ی پیوند هیدروژنی

داده‌های بسیاری برای آنالیز خصوصیات هندسی انواع پل‌های هیدروژنی با مطالعه‌ی بیش از ۲۰۰۰۰ ساختار کریستالی آلی فلزی^۱ و آلی، جمع‌آوری شده است [۲۳]. انواع پل‌های هیدروژنی در شماتیک (۱-۱) نشان داده شده است.



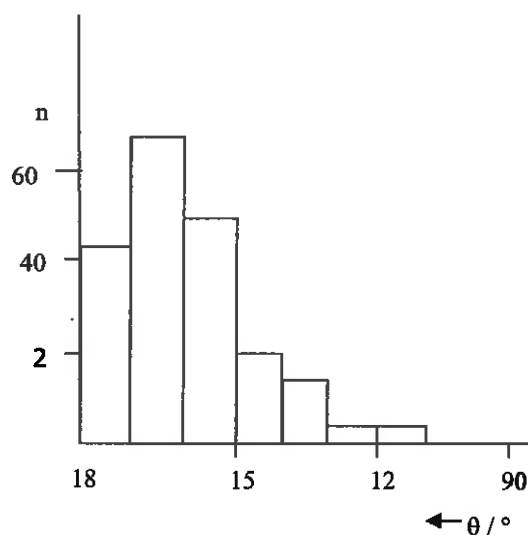
شما تیک (۱-۱): انواع پل‌های هیدروژنی (الف) با یک پذیرنده؛ (ب) با دو پذیرنده؛ (ج) با سه پذیرنده

۱-۶-۱ جهت‌گیری دهنده و پذیرنده

مهم‌ترین خصوصیت ساختاری که متمایز کننده‌ی پیوند هیدروژنی از پیوند واندروالسی است، تمایل آن برای خطی شدن است. برای مثال، توزیع زوایای $\theta(O-H \cdots O)$ در کربوهیدرات‌ها دارای پیوند هیدروژنی

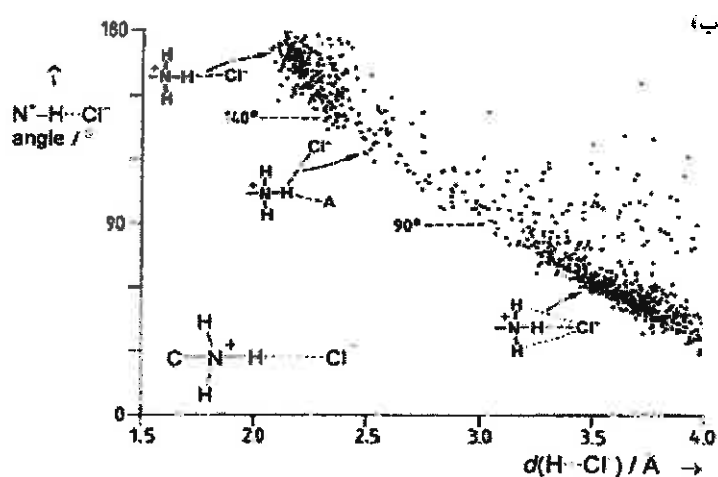
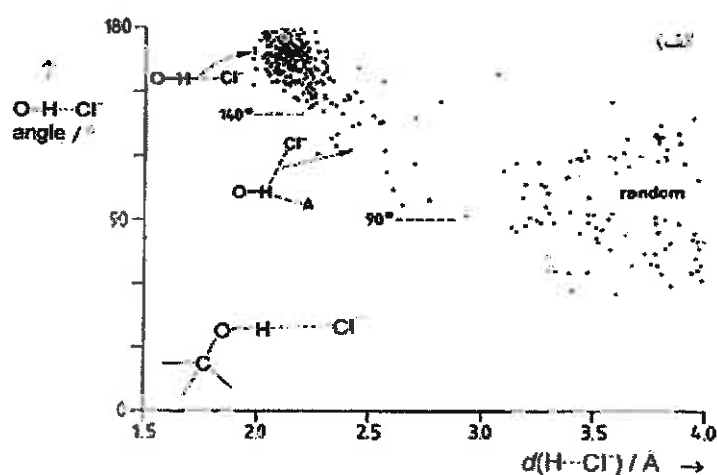
$O-H \cdots O$ در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. بیشتر زوایا که در اغلب کریستال‌ها مشاهده

می‌شوند بین ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه است (شکل (۲-۱) [۲۴].



شکل (۲-۱): توزیع زوایای $\theta(O-H \cdots O)$ در کربوهیدرات‌ها، n تعداد اتم‌های کربن است [۲۴].

روش مناسب‌تر برای مطالعه‌ی زوایا، بررسی زاویه‌ی θ نسبت به فاصله‌ی $D(X \cdots A)$ است. پراکندگی زوایای θ نسبت به فواصل D برای برهمکنش $X-H \cdots Cl^-$ در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. (برای دهنده‌های هیدروژن شکل ۳-۱-الف و برای دهنده‌های NH_3^+ در شکل ۳-۱-ب) [۲۵]. نمودارها شامل همه‌ی فواصل در ساختارهای کریستالی با $D < 0.4 \text{ \AA}$ در هر زاویه‌ای است. همان طور که در نمودار دیده می‌شود، اگرچه پراکندگی قابل توجهی در مشخصات هندسی پیوند هیدروژنی برای این کلاسترها دیده می‌شود اما اکثر ترکیبات، دارای پیوند هیدروژنی در محدوده‌ی فواصل کوتاه و زاویه‌هایی تقریباً خطی هستند.



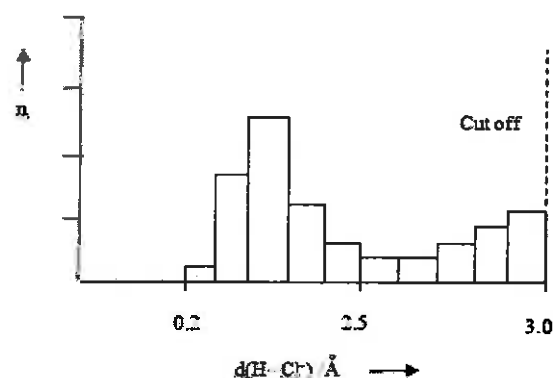
شکل (۳-۱): پراکندگی زاویه $X-H \cdots Cl^-$ بر حسب فاصله $H \cdots Cl^-$ برای الف) دهنده‌های OH ب) دهنده‌های NH_3^+

کوتاه‌ترین فواصل پیوند هیدروژنی در زوایای تقریباً خطی یافت می‌شوند و فواصل بلندتر از زوایای بیشتری برخوردارند. فواصل متوسط با زوایای خطی که کم جمعیت‌ترند مربوط به پل‌های هیدروژنی با دو پذیرنده است. در فواصل بلند ناحیه‌ای با پراکندگی تصادفی وجود دارد که مربوط به پیوندهای X-H و یون‌های کلرید می‌شود که برهم‌کنش‌های مستقیمی با هم ندارند. منحنی‌ها در فواصل خیلی کوتاه خالی از تراکم اند زیرا دافعه‌ی تعویض مانع از تشکیل این پیوند در فواصل کوتاه‌تر می‌شود. شکل و ظاهر منحنی‌ها بستگی به زاویه‌ی جهت‌گیری نوع دهنده دارند و زاویه‌ی جهت‌گیری به نوبه‌ی خود به قطبیت دهنده بستگی دارد. این زاویه به موازات قطبیت گروه X-H، کاهش می‌یابد [۲۶].

۱-۶-۲ توزیع و مقادیر میانگین طول پیوندهای $XH\cdots A$

طول پیوند هیدروژنی $d_{H\cdots A}$ در حالت جامد خیلی متغیر است. فواصل و زوایا حتی در حضور ترکیب ثابتی از پذیرنده-دهنده تغییر می‌کند همان گونه که در مثال $O-H\cdots Cl^-$ در بخش قبل دیده شد (منحنی پراکندگی $d-\theta$ در شکل ۱-۳-الف). در این جا پراکندگی غیرمتمرکز و پهن، نتیجه‌ی تغییرات شیمیایی نیست بلکه تنها نیروهای موجود در فاز جامد بر روی پیوندهای هیدروژنی به طرق مختلف تاثیر می‌گذارند.

نمایش طول پیوندهای هیدروژنی را در هیستوگرامی^۱ در شکل (۱-۴) برای پیوندهای هیدروژنی $NH_3^+\cdots Cl^-$ با $90^\circ < \theta < 180^\circ$ آورده شده است.



شکل (۴-۱): توزیع طول پیوندهای هیدروژنی $\text{NH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$ (cutoff برای زوایای $90^\circ < \theta < 180^\circ$) تعداد اتم‌های کربن است [۲۷].

برای پیوندهای هیدروژنی ضعیف یا پیوندهایی که به لحاظ فضایی با ممانعت رو به رو هستند، توزیع در فواصل بلند به صفر نمی‌رسد ولی برای پیوندهای قوی این توزیع صفر می‌شود [۲۷].

بررسی داده‌ها مربوط به فواصل پیوند هیدروژنی نشان می‌دهد که قدرت دهنده‌گی پروتون از طریق گروه‌های مجاور الکترون‌کشنده افزایش و از طریق گروه‌های الکترون‌دهنده کاهش می‌یابد. بنابراین ترتیب قدرت دهنده‌گی O-H به صورت زیر است:



قدرت پذیرندگی پروتون از طریق گروه‌های الکترون‌دهنده مجاور افزایش و به وسیله‌ی گروه‌های الکترون‌کشنده کاهش می‌یابد. رده‌بندی این قدرت برای پذیرنده‌های O به صورت زیر است:



مقدار فواصل $d_{\text{H}\cdots\text{A}}$ و $d_{\text{X}\cdots\text{A}}$ در پیوند $\text{X}-\text{H}\cdots\text{A}$ می‌تواند نشانگر قدرت پذیرنده و دهنده در هر گروهی اعم از X-H یا A باشند. کوتاه‌ترین پیوندهای هیدروژنی را می‌توان از طریق ترکیب ساده‌ی قوی‌ترین دهنده با قوی‌ترین پذیرنده ایجاد کرد. چنین دیدگاهی تنها با در نظر گرفتن اثر الکترواستاتیک برای پیوندهای هیدروژنی «متوسط» و «ضعیف» صحیح است اما این دیدگاه برای پیوندهای هیدروژنی قوی که قوانین مربوط به پیوند کووالانسی و پدیده‌ی انتقال پروتون در آن غالب می‌شوند صحیح نیست. برای مثال اگر شخصی تلاش کند تا یک پیوند کوتاه $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ بسازد با این

دیدگاه باید قوی‌ترین دهنده (H_3O^+) را با قوی‌ترین پذیرنده (OH^-) ترکیب کند. در این حالت یک انتقال پروتون رخ خواهد داد ($H_2O^+-H\cdots OH^- \rightarrow H_2O\cdots H-OH$) که منجر به پیوند هیدروژنی متوسط میان مولکول‌های آب خواهد شد. به طور مشابه، فرض یک رابطه‌ی محدود و بدون انعطاف بین طول پیوند هیدروژنی و انرژی کاملاً غلط است. پیوندهای هیدروژنی درگیر یون‌هایی هستند که عموماً به انرژی تفکیک بالاتری نسبت به مولکول‌های خنثی نیاز دارند (این در نتیجه‌ی جاذبه کولمبی^۱ بین بارهای خالص اتفاق می‌افتد) اما چندان طول پیوند کوتاهی ندارند.

۱-۶-۳ تأثیر بر هندسه و آرایش فضایی پیوند کووالانسی

پیوندهای هیدروژنی بر روی هندسه و آرایش پیوندهای کووالانسی درگیر در مولکول، تأثیر می‌گذارند. فواصل $H\cdots O$ در برهمکنش‌های $O-H\cdots O$ به دفعات زیاد مورد مطالعه قرار گرفته شده است [۲۸].

طول پیوند $O-H$ به طور مداوم با کاهش فاصله‌ی $H\cdots O$ افزایش می‌یابد تا این که به یک آرایش متقارن از $O-H\cdots O$ می‌رسد و به دنبال آن جدایی $O\cdots O$ در حدود $2/39 \text{ \AA}$ وجود دارد. این تناسب کاملاً ایده‌آل است، هیچ نشانه‌ای از یک فاصله‌ی بحرانی که در آن پیوند هیدروژنی از یک نوع برهم‌کنش به نوع دیگر تغییر حالت دهد، دیده نمی‌شود. افزایش طول در گستره‌ی $0/08-0/02 \text{ \AA}$ برای پیوندهای هیدروژنی متوسط است اما برای پیوندهای هیدروژنی قوی به $0/25 \text{ \AA}$ نیز می‌رسد.

تغییرات هندسه و آرایش فضایی مولکول دهنده در جهت گونه‌هایی است که پروتون آن‌ها حذف شده‌اند و تغییرات در هندسه و آرایش فضایی مولکول‌های پذیرنده در جهت گونه‌های پروتون‌دار شده است. این مطلب از طریق تغییرات شیمیایی فنول‌های استخلاف شده برای تشکیل محصول افزایشی یونی یا مولکولی به اثبات رسیده است [۲۹].

1 - Coulombic

۱-۶-۴ تأثیرات ایزوتوپی H/D

تأثیرات ایزوتوپی H/D موضوع بحث برانگیزی در زمینه پیوند هیدروژنی است. طول پیوندهای هیدروژنی تا اندازه‌ای به محض دوتریم‌دار کردن کاهش می‌یابد [۳۰]. تصور بر آن است که این پدیده در نتیجه انرژی ارتعاشی پایین‌تر O-D نسبت به پیوند O-H باشد که پیوند O-D را پایدارتر می‌سازد. در نتیجه، تفکیک D از O سخت‌تر از جدایی H از O شده و پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر می‌شوند. تعویض ایزوتوپی گاهی اوقات منجر به تغییرات شدید ساختاری می‌گردد [۳۱].

۱-۷ مشارکت پیوند های σ

اگر یک گروه، پیوند هیدروژنی $X^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots A^{\delta-}$ تشکیل دهد، از قطبیت بیشتری برخوردار خواهد بود این موضوع در مورد این که یک گروه پیوند هیدروژنی با آرایش $Y^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots X^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$ را قبول کند نیز صادق است. بنابراین در یک زنجیره با دو پیوند هیدروژنی، $Y-H \cdots X-H \cdots A$ ، هر دو پیوند قوی‌تر خواهند شد. این تأثیر اغلب مشارکت پیوند σ نامیده می‌شود [۸]. چون که بارها از طریق پیوندهای σ_{X-H} منتقل می‌شوند. اما عنوان «پیوند هیدروژنی با قطبیت افزایش یافته» [۳۲] یا «پیوند هیدروژنی همراه با قطبیت»^۲ نیز برای آن پیشنهاد شده است (در مقابل پیوند هیدروژنی همراه با رزونانس)^۳ [۱۵].

مشارکت پیوند σ منجر به کلاستری شدن گروه‌های قطبی می‌شود. به عنوان مثال در فازهای متراکم، این مسئله منجر به تشکیل زنجیره‌ها و حلقه‌های $X-H \cdots X-H \cdots X-H$ به ویژه برای گروه $X = O, N, S$ می‌شود. اگر دهنده‌های دوتایی (هم چون آب) و یا پذیرنده‌های دوتایی درگیر در این پیوند باشند در آن صورت حلقه‌ها به زنجیره‌ها متصل شده و شبکه‌های پیچیده‌ای تشکیل می‌شود.

1 - Polarization-enhanced hydrogen bonding

2 - Polarization-assisted hydrogen bonding

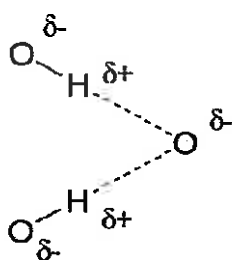
3 - Resonance-assisted hydrogen bonding

۸-۱ مشارکت پیوند π یا پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس (RAHB)

گروه‌های X-H را می‌توان با باری که از طریق پیوندهای π جریان می‌یابد، قطبی کرد. چون قطبیت از طریق پیوندهای π رخ می‌دهد، این اثر اغلب مشارکت پیوند π نامیده می‌شود. به عنوان مثال پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در بتا دی کتون‌ها، پیوندهای تقویت شده با رزونانس نامیده می‌شوند [۱۲].

۹-۱ اثر ضد مشارکت^۱

پیوندهای هیدروژنی علاوه بر تقویت قدرت یکدیگر باعث کاهش قدرت یکدیگر نیز می‌گردند. برای مثال در پذیرنده‌های دوتایی، دوقطبی‌های پذیرنده که به موازات یکدیگر قرار می‌گیرند همدیگر را دفع می‌کنند (شماتیک ۲-۱).



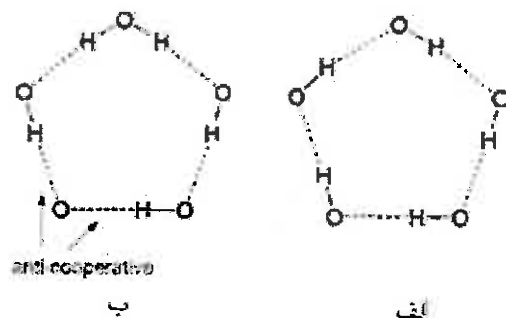
شماتیک (۲-۱): پیوندهای هیدروژنی ضد مشارکتی

این اثر عامل ارجحیت حلقه‌های هومودرومیک^۲ نسبت به آنتی‌درومیک^۳ در پیوندهای هیدروژنی است (شماتیک ۳-۱).

1 - Anticooperativity

2 - Homodromic

3 - Antidromic



شماتیک (۳-۱): چرخه ی پیوند های هیدروژنی ۵ تایی (الف) پیوندهای هیدروژنی در یک جهت؛ (ب) پیوندهای هیدروژنی در جهات مختلف (ضد مشارکت) [۳۳].

۱-۱۰ طول و کوتاه تر شدن پیوند هیدروژنی توسط سایر نیروها

پیوندهای هیدروژنی به ندرت بهینه ترین شکل هندسی را در حالت متراکم به خود می گیرند. نیروهای نگه دارنده در حالت جامد می توانند به آسانی سبب افزایش، کاهش یا خمیده شدن این پیوندها گردند. همه ی این تغییرات با ضعیف شدن برهم کنش ها همراه است.

باور این مطلب که در بین یک سری از پیوندهای هیدروژنی با گروه های شیمیایی یکسان، کوتاه ترین پیوندها، قوی ترین آن ها هستند، یک اشتباه رایج است. در واقع در یک سری، قوی ترین پیوندهای هیدروژنی، آن هایی هستند که نزدیک ترین حالت را به حالت بهینه ی فضایی دارند در حالی که کوتاه ترین پیوندها ممکن است از بعضی فشردگی ها آسیب ببینند.

در پیوندهای هیدروژنی قوی و متوسط، پتانسیل پیوند هیدروژنی به اندازه ی کافی پر عمق است. پیوندهای هیدروژنی ضعیف انرژی تفکیک کوچک تر یا مساوی 1 kcal/mol دارند و پیوندهای هیدروژنی متوسط شکل پتانسیلی شبیه به پتانسیل مورس دارند و دارای انرژی تفکیک 2 kcal/mol هستند [۳۴].

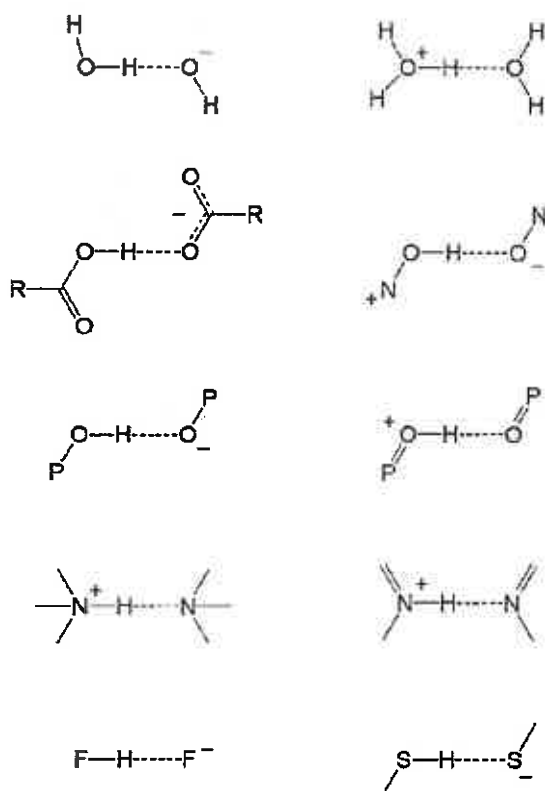
۱-۱۱ پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی

برخلاف پیوندهای هیدروژنی ضعیف و متوسط، پیوندهای قوی از ماهیت شبه کووالانسی برخوردارند [۳۵]. اگر پیوند هیدروژنی به عنوان شروع کننده ی واکنش انتقال پروتون در نظر گرفته

شود، یک پیوند هیدروژنی متوسط یک مرحله‌ی آغازی از این فرایند را شامل می‌شود. در حالی که پیوند هیدروژنی قوی، نشان دهنده‌ی یک مرحله‌ی پیشرفته از این فرایند محسوب می‌شود. از این نقطه نظر پیوندهای هیدروژنی با ماهیت یونی زیاد یا خصلت کووالانسی کم علی‌رغم داشتن انرژی تفکیک بالا، جزء پیوندهای هیدروژنی قوی دسته‌بندی نمی‌شود. در عوض آن‌ها را می‌توان به عنوان برهم‌کنش‌های یونی با پیوند هیدروژنی متوسط قلمداد کرد.

تحقیقات در مورد پیوندهای هیدروژنی قوی توسط اسپکتروسکوپی با انجام مطالعات ارتعاشی در محلول صورت گرفت [۳۶، ۲۹ و ۱۳]. یکی از یافته‌های کلیدی اسپکتروسکوپی این بود که پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی تنها زمانی تشکیل می‌شوند که مقادیر PK_a گروه‌های درگیر به طور مناسبی به هم نزدیک باشند. اگر مقادیر PK_a خیلی با هم متفاوت باشند، پیوند هیدروژنی متوسط $X-H\cdots Y$ یا یک پیوند هیدروژنی یونی $X^--H\cdots Y^+$ شکل می‌گیرد که هر دو آن‌ها خیلی خواص کووالانسی ندارند. شرایط شبه کووالانسی در نقاط بحرانی ΔPK_a رخ می‌دهند که ویژگی‌های عددی آن بستگی به سیستم دارد. یک محیط قطبی به نفع فرم‌های قطبی پیوند هیدروژنی است.

پیوندهای هیدروژنی قوی به چندین دسته تقسیم می‌شوند که ترکیب اسیدها با بازهای مزدوج یکی از موارد شناخته شده اند [۳۷] (شماتیک ۴-۱).



شماتیک (۴-۱): مثال‌هایی از پیوندهای هیدروژنی قوی بین اسیدها و بازهای مزدوج [۳۷].

جیلی^۱ و همکارانش این طبقه‌بندی‌ها را پیوندهای هیدروژنی همراه با بار مثبت^۲ و منفی^۳ نامیدند. پیوندهای هیدروژنی این دسته به آسانی به صورت درون مولکولی و بین مولکولی تشکیل می‌شوند. مثال‌هایی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی از این نوع در آنیون‌های هیدروژن مالئات^۴ و هیدروژن فتالات^۵ [۳۸] و در کاتیون‌های اسفنجی پروتونی [۳۹] مشاهده می‌شود.

در سیستم‌هایی با پیوندهای هیدروژنی همراه با رزونانس (RAHB)، به عنوان مثال انول‌های β -دی‌کتون^۶، انتقال پروتون منجر به یک وضعیت متقارن می‌شود. RAHB مکانیسمی را برای

1 - Gilli

2 - Positive charge assisted hydrogen bond

3 - charge assisted hydrogen bond Negative

4 - Hydrogenmaleate

5 - Hydrogenphthalate

6 - β - diketone enol

تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی در سیستم‌های بدون بار فراهم می‌آورد [۳۵]. استخلافاً متصل شده به اسکلت کربنی می‌توانند تقارن شیمیایی را بر هم زده و در نتیجه سبب ضعیف شدن پیوند هیدروژنی گردند.

به لحاظ شیمیایی مولکول‌های غیر مرتبط تنها در صورتی پیوندهای هیدروژنی قوی تشکیل می‌دهند که مقادیر PK_a حداقل به طور نسبی به هم نزدیک باشند مثال‌های قابل توجه در این زمینه پیوندهای هیدروژنی میان کربوکسیلیک اسیدها و اکسیدهای نیتروژن می‌باشند.

۱-۱۲ پیوندهای هیدروژنی نه چندان معمول و ضعیف

در سال‌های اخیر پیوندهای هیدروژنی ضعیف موضوع اصلی تحقیق در زمینه‌ی پیوند هیدروژنی بوده است. پیوندهای هیدروژنی ضعیف با گروه‌های C-H به عنوان دهنده، بیشتر از همه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در گذشته این پیوندها به عنوان پیوندهای غیر معمول شناخته می‌شدند ولی امروزه در بیشتر زمینه‌های شیمی ساختاری و بیولوژیکی مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. انرژی تفکیک آن‌ها بین $0.4-4 \text{ kcal/mol}$ و اغلب کمتر از 2 kcal/mol می‌باشد.

پیوندهای $C-H \cdots A$ قوی‌تر از 4 kcal/mol هنگامی وجود دارد که گروه‌های خیلی اسیدی C-H با پذیرنده‌های خیلی بازی درگیر در پیوند در مجاورت هم باشند.

نوع دوم پیوندهای هیدروژنی ضعیف که در سال‌های اخیر به آن توجه شده است، پیوندهای هیدروژنی با پذیرنده‌های π ($\pi = \text{Ph}, C=C, C \equiv C, \text{Py}$) هستند. انرژی پیوندی برای دهنده‌های قوی O/N-H بیشتر از مقدار این انرژی برای پیوندهای $C-H \cdots A$ می‌باشد. این تفاوت انرژی حدود $2-4 \text{ kcal/mol}$ با دهنده‌های خنثی و بیش از 15 kcal/mol با دهنده‌های باردار است.

برهم‌کنش‌های $X-H \cdots \pi$ با دهنده‌های قطبی ضعیف همانند گروه‌های C-H، مورد توجه هستند زیرا گروه‌های C-H گستره‌ی وسیعی از قطبیت را در بر می‌گیرند. با دهنده‌های اسیدی چون $C \equiv C-H$ ، برهم‌کنش‌های $\pi C-H \cdots$ یک پیوند هیدروژنی مناسب با انرژی پیوندی $2-3 \text{ kcal/mol}$ است

[۴۰].

یک گروه جالب گروه $C\equiv C-H$ است، چون هم زمان هم به عنوان دهنده و هم به عنوان پذیرنده عمل می‌کند. این وضعیت منجر به تشکیل حلقه‌ها و زنجیرهای، $C\equiv C-H\cdots C\equiv C-H$ یا $O-H\cdots C\equiv C-$ می‌شود که به لحاظ توپولوژی^۱ معادل زنجیرهای پیوندهای هیدروژنی است که فقط شامل گروه‌های $O-H$ می‌باشند [۱۲، ۴۱ و ۴۲]. گروه‌های $S-H$ نیز می‌توانند با پذیرنده‌های π پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، اما انرژی پیوند آن‌ها خیلی پایین است ($< 1 \text{ kcal/mol}$) [۴۳]. همچنین در مطالعه‌ی ترکیبات آلی فلزی، پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده از طریق هیدریدهای فلزی، $M-H\cdots A$ و پذیرفته شده از سوی اتم‌های فلزی با انتقال الکترون، $X-H\cdots M$ ، یافت شده‌اند [۴۴، ۲۶ و ۱۲].

« پیوند دوتایی هیدروژن^۲ » بین یک گروه $H-Y$ هیدروژن‌دار و $X-H$ پروتون‌دار به صورت $H^{\delta+}-Y^{\delta-}\cdots H^{\delta+}-X^{\delta-}$ نیز می‌توانند تشکیل شوند، مانند پیوند میان $N-H$ و $H-B$ [۴۲]. در مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی گروه‌های $X-H$ با قطبیت معکوس، $X^{\delta+}-H^{\delta-}$ را نیز باید در نظر داشت. آن‌ها می‌توانند برهم‌کنش‌های جهت‌دار $X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots A^{\delta+}$ تشکیل دهند که در بسیاری جنبه‌ها مشابه پیوندهای هیدروژنی هستند. از آن جا که $X-H$ به عنوان دهنده‌ی پروتون عمل نمی‌کند، عبارت « پیوند هیدروژنی » در این جا درست نیست. اصطلاح جایگزین « پیوند هیدروژنی معکوس » در مطالعات نظری می‌تواند تا اندازه‌ای منعکس کننده موقعیت شیمیایی باشد.

1 - Topologically
2 - Dihydrogen bond

فصل دوم

روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

۲-۱ فلسفه‌ی شیمی محاسباتی^۱

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از شیمی است که به بررسی نظری مسائل شیمیایی می‌پردازد. در این شاخه از علم شیمی برای حل مسائل شیمیایی از یکسری مدل‌های مولکولی و یا روش‌های محاسباتی استفاده می‌شود که رفتار مولکول‌های خاص را در یک سیستم شیمیایی پیش بینی می‌کند.

شیمی نظری^۲ به عنوان توصیف مبانی ریاضی در شیمی تلقی می‌شود ولی شیمی محاسباتی هنگامی به کار می‌رود که به توان یک روش ریاضی را به خوبی توسعه داد و بر اساس یک برنامه‌ی رایانه‌ای پیاده سازی کرد. لازم به ذکر است که این پیاده سازی الزاماً نه دقیق و نه عالی و کامل خواهد بود. تعداد بسیار کمی از مسائل شیمی به طور دقیق قابل محاسبه شدن هستند، اما تقریباً بخش زیادی از دنیای شیمی به شکل کیفی و یا کمی از طریق رایانه، قابل محاسبه است.

نظریه‌ها، مدل‌ها و تقریب‌ها از ابزار بسیار قوی در درک و دریافت مبانی شیمی محسوب می‌شوند، بنابراین دنیای شیمی محاسباتی ابزاری بسیار مهم و قدرتمند در درک دنیای شیمی و رسیدن به نتایج ارزشمند خواهد بود. عموماً شیمی محاسباتی از ابزارهای مختلفی استفاده می‌کند. از مهم‌ترین این ابزارها، نرم افزارهایی هستند که به ارائه‌ی یک مدل شیمیایی از سیستم مورد بررسی یا مورد سنتز در آزمایشگاه می‌پردازند. اگر چه چنین مدل‌های محاسباتی خیلی کامل و دقیق نیستند، اما می‌توانند تقریباً برای ۹۰٪ ترکیبات قابل کاربرد باشند. شیمی محاسباتی (که به آن مدل سازی مولکولی نیز می‌گویند) موارد زیر را بررسی می‌نماید:

- بررسی ساختار مولکولی: شکل مولکول، طول و زاویای پیوندی

- انرژی سیستم‌ها شامل انرژی‌های حالت تعادلی، ایزومرها، کانفورمرها و انرژی‌های حالت گذار

- واکنش پذیری: جایگاه‌های الکتروفیلی یا نوکلفوفیلی

- طیف های IR، NMR، UV و ...

1 - Computational chemistry

2 - Theoretical chemistry

- برهم کنش‌های ذرات با یکدیگر در محیط‌های گازی، مایع یا حلال‌های بیوشیمی جهت طراحی

داروها و ...

- خواص فیزیکی ترکیبات: استحکام یا نقطه‌ی ذوب ترکیباتی مثل پلیمرها یا پلاستیک‌ها و ...

کاربرد دیگر شیمی محاسباتی، درک مسائلی است که به طور کامل در آزمایشگاه قابل تخمین نیستند. چنین مواردی از طریق مدل‌سازی بسیار سریع‌تر از روش‌های تجربی قابل درک خواهد بود. بنابراین در سال‌های اخیر، استفاده از شیمی محاسباتی به دلیل پیشرفت رایانه‌ها و نرم افزارهای محاسباتی و سهولت استفاده از آن‌ها رشد چشمگیری داشته است.

۲-۲ روش‌های محاسباتی

متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده در محاسبات شیمی کوانتومی شامل موارد زیر است:

- روش‌های آغازین^۱
- روش نیمه تجربی^۲
- روش‌های نظریه تابعی چگالی^۳

در ادامه هر یک از این روش‌ها به اختصار شرح داده می‌شوند.

۲-۲-۱ روش‌های آغازین یا *ab initio*

اصطلاح *ab initio* به معنای محاسبات از ابتدا است و به این معنی است که روشی که انتخاب می‌شود ما را به تخمینی معقول برای حل معادله‌ی شرودینگر و انتخاب یک مجموعه‌ی مبنا راهنمایی می‌کند. در این روش‌ها نتایج محاسبات از حل معادله‌ی شرودینگر به دست می‌آید. در این روش‌ها انرژی‌های حالت الکترونی و سایر خواص فیزیکی به صورت تابعی از مکان‌های هسته‌ای و از روی

1 - Ab initio Methods

2 - Semimprical Methods

3 - Density Functional Theory

اصول اولیه و بدون استفاده از داده‌های تجربی، محاسبه می‌شوند. در روش‌های *ab initio* تنها تقریب به کار رفته تقریب بورن - اپنهاইمر^۱ است که برای جدایی حرکات هسته و الکترون (صرف نظر از اثرات نسبیتی) استفاده می‌شود.

۲-۲-۲ روش نیمه تجربی

در روش‌های نیمه تجربی برای حل معادله‌ی شرودینگر از یک هامیلتونی تقریبی که با استفاده از داده‌های تجربی به دست آمده است، استفاده شده و از داده‌های تجربی یا پارامترهایی که می‌توانند برای هماهنگی با داده‌های تجربی تنظیم شوند کمک گرفته می‌شود. روش‌های نیمه تجربی در ابتدا برای مولکول‌های مزدوج آلی توسعه یافت ولی بعداً برای تمام مولکول‌ها گسترش داده شد. روش‌های نیمه تجربی معمولاً چندین مرتبه سریع‌تر از روش‌های *ab initio* می‌باشند و نتایج آن‌ها برای بعضی از مولکول‌ها خوب و یا حتی بهتر از روش‌های *ab initio* است. از جمله روش‌هایی که در بررسی روش‌های نیمه تجربی به کار گرفته می‌شود، روش‌هایی مانند PM3، AMI، MNDO، و ... می‌باشند.

۳-۲-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌ی تابعی^۲ چگالی، مبتنی بر قضیه‌ای است که هوهنبرگ^۳ و کهن^۴ [۴۵] در سال ۱۹۶۴ به اثبات رساندند. بر پایه‌ی این نظریه، خواص حالت پایه‌ی یک سیستم، شامل انرژی آن سیستم، به صورت تابعی از دانسیته‌ی احتمال الکترون $\rho(r)$ بیان می‌شود، لذا در روش DFT، کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول صورت نمی‌گیرد. در هر حال چگونگی محاسبه‌ی انرژی از روی دانسیته‌ی الکترونی یا چگونگی یافتن دانسیته‌ی الکترونی بدون پیدا

1 - Born - Oppenheimer approximation

۲ - یک (تابعی) به تابعی گفته می‌شود که متغیر آن، خود نیز یک تابع باشد

3 - Hohenberg

4 - Kohn

نمودن تابع موج الکترونی، در این قضیه ارائه نمی‌شود.

در ادامه‌ی این تحقیقات، کهن و شم^۱ در ۱۹۶۵ به معادله‌ای دست یافتند که انرژی الکترون‌ها (شامل انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل جاذبه‌ی برهم‌کنش الکترون- هسته، انرژی پتانسیل دافعه‌ی برهم‌کنش متقابل الکترون‌ها و انرژی تبادلی- هم‌بستگی^۲ E_{xc} ، که کلیه‌ی آثار کوانتومی دیگر مربوط به برهم‌کنش الکترون‌ها را نیز در بر دارد، را بر حسب دانسیته‌ی الکترونی ρ ، تابعی $[p]$ E_{xc} و مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کهن-شم، بیان می‌کند. ρ به صورت ترکیب خطی از توابع پایه که از نظر شکل ریاضی مشابه اوربیتال‌های هارتری-فاک هستند، توصیف می‌شود و دترمینال حاصل از این توابع، اوربیتال‌های کهن-شم نام دارند. این اوربیتال‌ها از حل معادلات تک الکترونی $\hat{F}_{ks}\Phi_{ks_i} = \epsilon_{ks_i}\Phi_{ks_i}$ حاصل می‌شوند که در آن عملگر کهن-شم $\hat{F}_{ks}$ ، عملگری یک الکترونی و متشکل از چندین جمله است. یکی از این جملات پتانسیل تبادلی-همبستگی V_{xc} است که از روی E_{xc} محاسبه می‌شود. مشکل اساسی در به کارگیری معادلات کهن-شم در مورد اکثر سیستم‌ها، نامعلوم بودن نوع وابستگی تابعی انرژی تبادلی-همبستگی به دانسیته الکترونی است. بنابراین در این مرحله با استفاده از تقریب‌های مختلف، انرژی تبادلی-همبستگی، به صورت تابعی از دانسیته‌ی الکترونی محاسبه می‌شود. به طور مستقیم دانسیته‌ی الکترونی‌ای جستجو می‌شود که انرژی را حداقل کند. بنابراین محاسبات با یک تخمینی از دانسیته‌ی الکترونی شروع می‌شود. اگرچه تابعی‌های متعددی به این منظور در دسترس هستند، اما تقریباً تمام آن‌ها از دانسیته‌ی الکترونی یک گاز الکترونی یکنواخت که به کمک ترمودینامیک آماری قابل محاسبه است، حاصل گشته‌اند [۴۶]. در این قسمت از ذکر فرمول‌ها و روابط صرف نظر شده علاقمندان به این مباحث به مرجع ارجاع داده می‌شوند [۴۷].

عموماً نمی‌توان پیش بینی کرد که کدام روش DFT بهتر است. ممکن است برای یک سری مولکول‌های آلی روشی محاسباتی مناسب باشد که برای مولکول‌های معدنی آن روش نتیجه‌ی خوبی ندهد. بنابراین بهترین روش به نوع سیستم مورد بررسی و نوع خواص مورد جست و جو بستگی دارد.

1 - Sham

2 - Exchange-Correlation

به عنوان مثال، روش تقریبی B3LYP بهترین نتایج را برای سیستم‌هایی با پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌دهد.

روش‌های DFT این مزیت را دارند که می‌توانند اثرات همبستگی را در محاسباتی وارد کنند که زمان محاسبات توسط آن با زمان اجرای محاسبات HF معمولی یکسان است.

روش‌های متداول برای محاسبه E_{xc} شامل تقریب دانسیته‌ی موضعی^۱، LDA، و تقریب گرادیان تعمیم یافته (تصحیح شده)^۲، GGA، می‌باشد. E_{xc} هر الکترون در تقریب LDA، برابر است با انرژی تبادل-همبستگی یک الکترون در گاز الکترونی با دانسیته‌ی یکنواخت که برابر با دانسیته‌ی سیستم در مکان الکترون مورد نظر باشد.

در روش GGA بخشی از اثرات ناشی از تغییرات دانسیته‌ی سیستم چند الکترونی برای محاسبه‌ی انرژی تبادل-همبستگی نیز در نظر گرفته می‌شود. هم چنین روش‌های هیبریدی وجود دارند که تابعی‌های حاصل از روش‌های مختلف را با بخش‌هایی از محاسبات هارتری-فاک (معمولاً انتگرال‌های تبادل) ترکیب می‌کنند. در این روش که توسط بک^۳ ابداع گشت E_{xc} به صورت زیر معرفی می‌شود:

$$E_{ex,hybrid} = C_{HF}E_{x,HF} + C_{DFT}E_{x,DFT} \quad (1-2)$$

عنوان مثال، در تابعی سه پارامتری B3LYP^۴ که به طور گسترده‌ای مورد استفاده‌ی شیمیدان‌ها قرار گرفته، سه پارامتر به منظور سنجش مقادیر محاسباتی با اطلاعات پایه‌ی مولکولی وارد می‌شود [۴۸].

بک (B) [۴۹]، پردیو و وانگ^۵ (P) [۵۰] و تابعی هیبریدی سه پارامتری بک (B3) [۵۱] می‌باشند.

تابعی‌های بستگی معمولی GGA استفاده شده شامل پردیو (P86) (۱۹۸۶) [۵۰] و لی-یانگ-پار^۶

1 - Local density Approximation
2 - Generalized Gradient Approximations
3 - Beeke
4 - Beeke-style three-parameter
5 - Pwrdew and wang
6 - Lee, Yang and parr

(LYP) و (لی-یانگ-پار، ۱۹۹۳) [۵۲] می‌باشند.

۲-۳ مجموعه‌ی پایه

استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب، شرط اصلی برای موفقیت در محاسبات به شمار می‌آید. مجموعه‌های پایه، مجموعه‌ای از توابع هستند که برای توصیف شکل اوربیتال‌ها در اتم‌ها به کار می‌روند. اوربیتال‌های مولکولی، از ترکیب خطی توابع پایه حاصل می‌شوند. مجموعه‌های پایه، معمولاً ترکیب خطی از توابع مربوط به اوربیتال‌های اتمی مستقر در مرکز اتم‌ها هستند که با ضرایب مختلف بیان می‌شوند [۵۳ و ۵۴].

جواب دقیق معادله‌ی شرودینگر برای اتم هیدروژن، یک اوربیتال از نوع اسلیمتری (STO) ^۱ [۵۵] به صورت e^{-ar} است. اوربیتال‌های مورد استفاده دیگر اوربیتال‌های گاوسی‌اند (GTO) ^۲ که دارای عامل e^{-ar^2} است. اوربیتال‌های اسلیمتری نسبت به اوربیتال‌های گاوسی توصیف بهتری از توابع موج ارائه می‌کنند اما انتگرال‌های مربوط به توابع گاوسی به صورت تحلیلی قابل ارزیابی هستند در حالی که ارزیابی انتگرال‌های مربوط به توابع اسلیمتری تنها از طریق حل عددی امکان پذیر است که بسیار زمان بر است. بنابراین مجموعه‌های پایه‌ی STO، گاهی تنها برای محاسبات با دقت‌های بسیار بالا به کار می‌رود، اما امروزه اغلب محاسبات با مجموعه‌های پایه‌ی GTO صورت می‌گیرد.

هر تابع گاوسی $g_{n,m,l}$ به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$g_{n,m,l} = N x^n y^m z^l e^{-a(r-r_0)^2} \quad (2-2)$$

که در آن، نوع تابع با اعداد صحیح و غیر منفی n, l, m مشخص می‌شود که مطابق زیر مشابه

اوربیتال‌های هیدروژن مانند، نام‌گذاری می‌شوند:

$$n + l + m = \begin{cases} 0 \rightarrow s \\ 1 \rightarrow p \\ 2 \rightarrow d \end{cases} \quad (3-2)$$

1 - Slater Type Orbital

2 - Gaussian Type Functions

π_0 در نقطه ای از فضا (مرکز جرم مولکول یا نقطه‌ای دیگر) ثابت در نظر گرفته می شود، شعاع تابع ریاضی و a ، عامل مشخصه‌ی اوربیتالی (نمای اوربیتالی)^۱ است که برای هر نوع تابع پایه‌ای متغیر می‌باشد.

۲-۳-۱ تقسیم بندی انواع مجموعه‌های پایه

الف) مجموعه‌ی توابع ساده (یا مجموعه‌های پایه‌ی مستقر)^۲ شامل:

۱- مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه

۲- مجموعه‌ی پایه با لایه‌ی والانس شکافته^۳

۳- مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده^۴

۴- توابع پخشی^۵

ب) مجموعه‌ی توابع پیشرفته (یا مجموعه‌های پایه‌ی گسترده)^۶

در ادامه به توضیح مختصری از هر یک می‌پردازیم.

۲-۳-۱-۱ طبقه بندی توابع پایه ساده

در این بخش به توضیح برخی از توابع پایه ساده می‌پردازیم.

۱- مجموعه‌ی توابع پایه‌ی کمینه: در این مجموعه، تعداد توابع اوربیتالی به کار رفته با تعداد

اوربیتال‌های اتمی اشغال شده یکسان است. به عنوان مثال در مورد آرایش حالت پایه‌ی کربن

$C: 1s^2/2s^2 2p^2$ ، پنج نوع اوربیتال مختلف به کار رفته است ($2p_z, 2p_y, 2p_x, 2s, 1s$). ساختار کلی این

مجموعه‌ی اوربیتال نوع اسلیتری (STO) به صورت STO-XG است که $X=2,3,6$ نشان دهنده‌ی

1 - Exponent Orbital

2 - Simple Classification (Localized basis set)

3 - Split Valence Basis Set

4 - Polarized Basis set

5 - Diffused Basis Set

6 - Advance Classification (highly more extended basis set)

تعداد توابع پایه‌ی گاوسی به کار رفته در توابع اسلیتری STO است. این تعداد توابع پایه‌ی گاوسی، هم الکترون‌های لایه‌های درونی و هم الکترون‌های والانس را در بر می‌گیرند. به طور کلی، استفاده از مجموعه‌های پایه‌ی کمینه، نتایج دقیقی را حاصل نمی‌کند و بنابراین برای مقالات تحقیقاتی مناسب نیستند، اما محاسبات را بسیار ارزان‌تر و سریع‌تر از مجموعه‌های پایه‌ی بزرگ‌تر انجام می‌دهند.

۲- مجموعه‌ی توابع پایه با لایه‌ی والانس شکافته: از آن جایی که الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت، بیشترین سهم را در تشکیل پیوند ایفا می‌کنند، بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که اوربیتال‌های لایه‌ی ظرفیت با بیشتر از یک تابع نشان داده شود (که هر کدام از آن‌ها می‌توانند ترکیب خطی از چند تابه پایه‌ی گاوسی باشند). برای افزایش دقت محاسبات و در نظر گرفتن تعداد توابعی که در واکنش‌ها تأثیر بیشتری دارند، در این مجموعه، بر اساس نوع سیستم مورد بررسی، اوربیتال‌های لایه‌ی والانس شکافته می‌شود و تعداد توابع پایه در هر اتم افزایش می‌یابد. شکافت اوربیتال‌های مختلف، گسترش فضایی متفاوتی ایجاد می‌کند که ترکیب آن‌ها به دانسیته‌ی الکترون‌ها این اجازه را می‌دهد که موقعیت فضایی مناسبی را منطبق با محیط مولکولی تنظیم کنند. هر اوربیتال اتمی والانس در این مجموعه‌ی پایه، دارای توابع پایه‌ی چندگانه هستند. ساختار کلی این مجموعه، $X-YZG$ (دوگانه-زتا^۱)، $X-YZWG$ (سه گانه-زتا^۲) و $X-YZWVG$ (چهارگانه-زتا^۳) می‌باشد، مانند $3-21 G$ ، $4-31 G$ ، $6-311 G$ ، ... عدد سمت چپ (X) نشان‌گر تعداد توابع لایه‌ی هسته^۴ است. به عنوان مثال در در مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311 G$ ، تعداد ۶ مجموعه‌ی پایه‌ی مختلف گاوسی با هم ترکیب خطی شده‌اند تا اوربیتال مولکولی در لایه‌ی هسته اتم مورد نظر را تشکیل دهند.

اعداد پس از خط فاصله‌ی (YZ ، YZW و $YZWV$) نیز نوع شکافنگی و تعداد مجموعه‌های پایه‌ی مختلفی که در لایه‌ی والانس با هم ترکیب خطی می‌شوند را نشان می‌دهند و به عنوان اوربیتال‌های لایه‌ی والانس اتم مورد نظر محسوب می‌شوند. در این مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311 G$ ،

1 - Double-Zeta

2 - Triple-Zeta

3 - Quadrapole-Zeta

4 - Core

لایه‌ی والانس، سه نوع شکافتگی 1, 3 و 1 را با مجموع پنج نوع تابع مختلف دارد.

۳- مجموعه توابع پایه‌ی قطبیده: مجموعه‌های پایه با والانس شکافته تنها اوربیتال‌ها را از نظر اندازه تغییر می‌دهند، اما تغییری در شکل آن‌ها ظاهر نمی‌شود. مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده [۵۶] (که توسط پاپل گسترش یافتند و به همین نام نیز مشهور هستند)، با افزودن اوربیتال‌هایی با اندازه‌ی حرکت زاویه‌ای مشخص، شکل اوربیتال‌ها و توزیع آن‌ها در فضا را بهبود می‌دهند. در این صورت دانسیته‌ی بار به مناطق دور از هسته نیز منتقل شده و وارد مناطق پیوندی در مولکول مورد نظر می‌گردد. عموماً هر اوربیتال با اندازه‌ی حرکت اوربیتالی l توسط یک تابع اوربیتالی $l+1$ قطبیده می‌شود. به عنوان مثال برای اتم کربن که در لایه‌ی والانس دارای اوربیتال p است، توابع قطبیده‌ی نوع d اضافه می‌شود، در حالی که به اتم‌های هیدروژن توابع p و به فلزات واسطه توابع f اضافه می‌شود.

توابع قطبیده‌ی اضافه شده پس از نماد G و داخل پرانتز به صورت تک حرفی یا دو حرفی نشان داده می‌شوند، مانند $6-311 G(d,p, 3-21 G(d))$ و $6-311 G(2df, 3pd)$. اولین حرف داخل پرانتز مربوط به افزودن یک دسته اوربیتال قطبیده به اتم‌های غیر هیدروژنی و حرف دوم داخل پرانتز (در صورت وجود) نشان‌گر افزودن اوربیتال قطبیده به اتم‌های هیدروژنی است. مثلاً در مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311 G(d,p)$ (که به صورت $6-311 G^{**}$ نیز نمایش داده می‌شود)، توابع p به اتم‌های هیدروژن و توابع d به اتم‌های سنگین اضافه شده است. توابع پلاریزه شده تنها اثر اوربیتال‌های مولکولی خالی و یا اثر اجزای باردار را در محاسبات وارد می‌کند. استفاده از توابع پلاریزه شده به ویژه برای عناصری که الکترونگاتیویته‌ی آن‌ها زیاد است، مناسب می‌باشد. بالا بردن تعداد توابع قطبیده الزاماً منجر به افزایش دقت محاسبات نمی‌شود.

۴- توابع پخشی: استفاده از این توابع، برای سیستم‌هایی که در فواصل دور از هسته دارای دانسیته‌ی الکترونی قابل توجهی هستند، مانند آنیون‌ها، سیستم‌های در حالت برانگیخته، ترکیباتی با زوج الکترون تنها، دیم‌های دارای پیوند هیدروژنی، سیستم‌هایی با پتانسیل یونش پایین و

برهم‌کنش‌های ضعیف و اندروالسی مناسب است [۵۷]. برای نمایش توابع پخشی از علامت + یا ++ قبل از نماد G استفاده می‌شود.

به عنوان مثال در مجموعه‌ی پایه‌ی $G(d,p) + 6-311$ ، یک دسته از توابع پخشی اوربیتال‌های s و p به اتم‌های غیر هیدروژنی در نمایش $G(d,p) + 6-311$ اضافه شده است و برای $G(d,p) + 6-311++$ نیز علاوه بر افزایش توابع پخشی اوربیتال s و p به اتم‌های غیر هیدروژنی، یک دسته اوربیتال s نیز به اتم‌های هیدروژن اضافه می‌شود؛ یعنی توابع پخشیده به کل اتم‌های آن مولکول اضافه می‌گردد [۵۷-۵۹].

توابع پخشی، عامل مشخصه‌ی اوربیتالی (a) کوچکی معمولاً بین ۰/۱ تا ۰/۰۱ دارند و شکل توابع موج دور از هسته را بهبود می‌دهند. در توصیف حالت‌های ریدبرگ مولکول‌ها، این توابع با نام توابع ریدبرگ شناخته شده‌اند.

۲-۳-۱-۲ مجموعه‌ی توابع پیشرفته

در این دسته، از ترکیب مجموعه‌ی توابع پیچیده‌تری برای نمایش هر اوربیتال اتمی استفاده می‌شود و هر دو گروه اوربیتال‌های لایه‌های داخلی و والانس بیرونی را بهبود می‌بخشند تا هم‌بستگی‌های الکترونی نیز در محاسبات لحاظ گردند. یکی از مهم‌ترین اعضای خانواده‌ی این گروه، توابع هم‌بستگی-سازگار هستند که برای عناصر ردیف اول و دوم به صورت cc-pVXz نشان داده می‌شوند که در آن، ... $X=D,T,Q,5,6$ ؛ دوگانگی و T: سه گانگی و غیره) است، cc-p به معنی توابع هم‌بستگی-سازگار قطبیده^۱ است و V مشخص می‌کند که آن‌ها تنها مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت هستند [۶۰]. این مجموعه‌های پایه به طور گسترده‌ای برای محاسبات پسای هارتری-فاک^۲ استفاده می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

1 - Correlation-consistent polarized
2 - Post Hartree-Fack

- cc-pVDZ- Double-zeta
- cc-pVTZ- Triple-zeta
- cc-pVQZ- Quadruple-zeta
- cc-pV5Z- Quintuple-zeta, etc
- aug-cc-pVDZ, etc

خانواده‌ی این توابع، همیشه از پنج تابع d، هفت تابع f و غیره به عنوان توابع قطبیده استفاده می‌کنند. افزودن توابع پخشی به این مجموعه‌ی توابع با نماد aug مشخص می‌شود.

برای اتم‌های ردیف سوم جدول تناوبی، توابعی دیگری نیز اضافه می‌شوند که به آن‌ها مجموعه‌های پایه‌ی $cc-Pv(N+d)Z$ می‌گویند. حتی برای اتم‌های بزرگ‌تر نیز PP^۱ و DK^۲ نیز اضافه می‌گردند. این مجموعه‌های پایه می‌توانند با الحاق توابع لایه‌های درونی برای محاسبات هندسی و خواص مربوط به الکترون‌های لایه‌های درونی، توابع نفوذ برای محاسبات حالت برانگیخته، محاسبات خواص میدان نیرو و برهم‌کنش‌های بلند برد مانند نیروهای واندروالس، کامل‌تر شوند.

برای محاسبه‌ی قطبش پذیری الکتریکی مولکول‌ها، سرعت هم‌گرایی با افزایش اندازه‌ی مجموعه‌ی پایه با استفاده از مجموعه‌های دو برابر تقویت شده‌ی d-aug-cc-pvXz به قدر زیادی افزایش می‌یابد. از طرفی برای افزایش اثرات هم‌بستگی الکترون‌های لایه‌های درونی می‌توان از توابع پایه‌ی $cc-pcvz$ ^۳ استفاده کرد، که cv به اوربیتال‌های داخلی و ظرفیت اشاره دارد. گروه دیگر که برای عناصر واسطه و گروه لانتانیدها بسیار پر کاربرد می‌باشد، توابع Lan12dz هستند.

مجموعه‌های هم‌بستگی - سازگار این مزیت را دارند که با اضافه شدن اندازه‌ی مجموعه‌ی پایه، مقدار محاسبه شده‌ی یک خاصیت مولکولی به طور یکنواخت به یک مقدار حدی هم‌گرا می‌شود و با به کارگیری برون‌یابی، پیدا کردن این مقدار آسان می‌شود. از این‌رو این مجموعه‌ها، از پرکاربردترین توابع در محاسبات آغازین سطح بالا به شمار می‌آیند. ایراد آن‌ها در بزرگ بودن تابع و صرف زمان زیاد در محاسبات است. به دلیل صرفه جویی در وقت، در محاسبات آغازین اولیه از توابع ساده، در

1 - Pseudopotential

2 - Douglas-Kroll

3 - Core/valence

محاسبات نیمه- تجربی از توابع اسلیتری و در محاسبات تابعی دانسیته از ترکیب هر دو استفاده می‌شود.

۴-۲ نظریه‌ی اتم در مولکول AIM^۱

تعیین دقیق توزیع چگالی بار در سیستم‌های حاوی پیوند هیدروژنی بحثی است که از دیر باز در شیمی ساختاری [۶۱] مطرح بوده و مطالعات بسیاری بر روی آن صورت گرفته است [۶۲]. امروزه، نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) بادر^۲ پرکاربردترین روش در آنالیز دانسیته‌ی بار بوده است [۶۳].

یکی از مفاهیم مهم در شیمی، مفهوم پیوند شیمیایی است که به نظر می‌رسد در شیمی کوانتومی محاسباتی کمتر مورد توجه بوده است. نظریه‌ی اتم در مولکول به عنوان پلی بین مکانیک کوانتومی محاسباتی مدرن و مفاهیم ساده‌ی شیمیایی، می‌تواند درک عمیق‌تری از طبیعت پیوند ارائه کند. به عبارت دیگر این نظریه، مکانیک کوانتومی را قادر می‌سازد که پیوند در مولکول‌ها را به عنوان یک موضوع قابل محاسبه مورد توجه قرار دهد و علاوه بر این که شاخص‌هایی برای بررسی و طبقه‌بندی پیوندها تهیه می‌کند، می‌تواند هر نوع برهم‌کنش ضعیف مانند پیوند هیدروژنی و واندروالسی و مانند آن‌ها را مورد تجزیه و تحلیل قرار دهد.

نظریه‌ی اتم در مولکول به عنوان روشی مؤثر برای توصیف ساختارهای مولکولی و تخمین خواص آن‌ها معرفی شده است. در این نظریه با استفاده از مشتقات دانسیته‌ی بار الکترونی، خواص زیر قابل بررسی می‌باشند:

- ساختار مولکولی
- نوع پیوندها (یونی، کووالانسی و غیره)

- درجه‌ی پیوند
- الکترون‌های جفت شده و آزاد
- جایگاه‌های فعال الکتروفیلی و نوکلئوفیلی
- خواص مغناطیسی

این خواص را می‌توان به صورت مجموع سهم‌های حاصل از هر کدام از پیوندها و جفت الکترون‌های آزاد تجزیه و تحلیل کرد. با استفاده از چنین نظریه‌ای می‌توان چشم اندازی نزدیک به واقعیت از دنیای گسترده‌ی اتم‌های درون مولکول داشت. از دیدگاه این نظریه، یک اتم به صورت ناحیه‌ای از یک فضا تعریف می‌شود که به وسیله‌ی سطحی که توسط هیچ بردار گرادیانی قطع نمی‌گردد، محدود شده است. بنابراین در یک سیستم مولکولی برای هر اتم یک حوزه‌ی اتمی ویژه وجود دارد و مولکول به چندین حوزه‌ی اتمی با مرزهای مشخص بین اتمی تقسیم می‌شود.

نقطه‌ی شروع این نظریه، بررسی توزیع بار الکترونی در فضا (چگالی الکترونی) به عنوان یک ذخیره‌ی ارزشمند از اطلاعات است، که بر روی نقاط بحرانی^۱ (CP) مربوط به چگالی بار الکترونی مولکولی بنا نهاده شده است. طبق تعریف، نقطه‌ی بحرانی نقطه‌ای است که گرادیان چگالی الکترونی در آن صفر می‌شود ($\nabla \rho(r) = 0$).

$$\nabla \rho = \vec{i} \frac{d\rho}{dx} + \vec{j} \frac{d\rho}{dy} + \vec{k} \frac{d\rho}{dz} = 0 \quad (۴-۲)$$

۲-۴-۱ نقاط بحرانی

نقاط بحرانی به چهار دسته تقسیم می‌شوند که نوع هر کدام از آن‌ها توسط مقادیر ویژه مربوط به

ماتریس هسین^۲، $A(\rho_c)$ ، چگالی الکترونی تعیین می‌شود این نقطه‌های بحرانی عبارتند از:

1 - Critical Point
2 - Hessian

- نقطه‌ی بحرانی هسته‌ای^۱ (NCP)
- نقطه‌ی بحرانی پیوندی^۲ (BCP)
- نقطه‌ی بحرانی حلقه‌ای^۳ (RCP)
- نقطه‌ی بحرانی قفسی^۴ (CCP)

در این جا، هسین ماتریسی از مشتقات دوم چگالی الکترونی در راستای محوره‌ای مختلف مختصات است. این ماتریس در نقاط بحرانی $\rho=\rho_0$ به شکل ماتریس متقارن زیر تعریف می‌شود:

$$A(\rho_c) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}_{\rho=\rho_0} \quad (5-2)$$

پس از چرخش مختصات سیستم از $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ (تحت تبدیلات یکانی)، در نهایت ماتریس قطری هسین در راستای محوره‌ای اصلی^۵ حاصل خواهد شد:

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (6-2)$$

مهم‌ترین خاصیت این ماتریس، بی‌اثر بودن رد^۶ (جمع عناصر قطری) آن در اثر چرخش مختصات است. رد^۶ ماتریس هسین به صورت لاپلاسیان دانسیته‌ی چگالی الکترون $\nabla^2 \rho(r)$ و با در نظر گرفتن $x=x', y=y', z'=z'$ به دست می‌آید:

1 - Nuclear critical point
 2 - Bond critical point
 3 - Ring critical point
 4 - Cage critical point
 5 - Principle axes
 6 - Trace

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (7-2)$$

ویژه مقدارها و ویژه بردارهای مربوط به آن در رابطه‌ی زیر صدق می‌کنند:

$$(\nabla \nabla \rho) u_i = \lambda_i u_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8-2)$$

λ_i و u_i به ترتیب مقدار ویژه^۱ و بردار ویژه‌ی^۲ i ام هستند. دو مقدار ویژه‌ی اول، خمیدگی^۳ در راستای عمودی و سومی، انحنا در راستای محور بین هسته‌ای را نشان می‌دهد. هر نقطه‌ی بحرانی درجه و علامتی مربوط به خود دارد (i, s). نماد s تعداد مقادیر ویژه‌ی غیر صفر و نماد i ، جمع جبری علامت مقادیر ویژه است.

به طور کلی برای تشخیص تعداد و نوع نقاط بحرانی در یک مولکول یا کریستال می‌توان از رابطه‌ی کلی زیر استفاده کرد:

$${}^n\text{NCP} - {}^n\text{BCP} + {}^n\text{RCP} - {}^n\text{CCP} = \begin{cases} 1 & \text{(مولکول ایزوله)} \\ 0 & \text{(Infinite crystals)} \end{cases} \quad (9-2)$$

n نشان دهنده‌ی تعداد نقطه‌ی بحرانی مربوط به هر یک از چهار دسته‌ی نقاط بحرانی است.

مجموعه‌ی

$\{{}^n\text{NCP} - {}^n\text{BCP} + {}^n\text{RCP} - {}^n\text{CCP}\}$ را مجموعه‌ی مشخصه می‌نامند. به طور کلی این نظریه با استفاده از تغییرات توزیع الکترون، اطلاعات دقیقی از ماهیت پیوند (طول و نوع آن‌ها) از روی تعریف مسیر پیوند و نقطه‌ی بحرانی پیوند به دست می‌دهد. توزیع دانسیته‌ی الکترونی از روی توابع موج چند ذره‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho(r) = N \sum_{\sigma} \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (10-2)$$

مسیر^۵ دانسیته‌ی الکترونی که از نقطه‌ی بحرانی پیوند، BCP، شروع می‌شود و به هر هسته خاتمه

-
- 1 - Eigenvalues
 - 2 - Eigenvectors
 - 3 - Curvature
 - 4 - Isolated molecules
 - 5 - Trajectories

خاتمه می‌یابد، به عنوان مسیر پیوند^۱ شناخته می‌شود.

بنابراین گراف مولکولی^۲، شبکه‌ای از مسیرهای پیوندی است که اغلب در هندسه‌ی تعادلی مولکول با شبکه‌ی مربوط به پیوندهای شیمیایی یکسان است.

جمع‌زنی بر روی کلیه‌ی مختصات اسپینی است، ولی انتگرال‌گیری بر روی مختصات ویژه‌ی الکترونی ($N =$ تعداد کل الکترون‌ها) انجام می‌شود. با استفاده از لاپلاسیان دانسیته‌ی الکترونی، نوع پیوند کووالانسی، یونی، هیدروژنی و مانند آن‌ها مشخص خواهد شد.

چگالی بار در مسیر پیوند در BCP کمترین مقدار خود را کسب می‌کند و انحنای مربوط به آن (مماس بر مسیر پیوندی)، ρ مقدار مثبت دارد. از طرفی چگالی بار در سطح بین اتمی در نقطه‌ی بحرانی پیوند بیشترین مقدار را دارد و دو انحنای مربوط به آن‌ها که در راستای عمود بر مسیر پیوند قرار دارند، مقادیر منفی دارند.

لاپلاسیان^۳ چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho(r)$ ، مجموع سه انحنای چگالی الکترون در راستای محوره‌های مختصات در نقطه‌ی r است. لاپلاسیان با علامت منفی نشان می‌دهد مقدار انحنای منفی در نقطه‌ی BCP غالب است ($|\lambda_1|/|\lambda_3| > 1$) و این به معنی تراکم بار الکترونی در منطقه‌ی بین هسته‌ای و در نتیجه، یک برهم‌کنش کووالانسی^۴ میان اتم‌ها است. بر همین اساس، لاپلاسیان مثبت در نقطه‌ی بحرانی، کاهش چگالی الکترونی در ناحیه‌ی برهم‌کنش بین دو هسته را می‌رساند که این پدیده به عنوان برهم‌کنش لایه بسته^۵ شناخته می‌شود، مانند پیوندهای یونی، هیدروژنی و غیره.

از طرف دیگر، لاپلاسیان چگالی الکترونی مطابق رابطه‌ی زیر در هر نقطه از فضا بین چگالی انرژی پتانسیل و چگالی انرژی جنبشی تعادل برقرار می‌کند:

$$2G(r)+V(r)=\frac{1}{4} G(r) \nabla^2 \rho(r) \quad (11-2)$$

-
- 1 - Bond Path
 - 2 - Molecular Graph
 - 3 - Laplacian
 - 4 - Covalent
 - 5 - Closed Shell

$G(r)$ چگالی انرژی جنبشی الکترونی است که همواره مثبت در نظر گرفته می‌شود و $V(r)$ چگالی انرژی پتانسیل و عددی با علامت منفی است. علامت نهایی لاپلاسیان وابسته به علامت جمله‌ی سمت چپ رابطه‌ی (۱۱-۲) است.

چگالی انرژی الکترونی ($H(r)$) که در رابطه‌ی زیر معرفی می‌شود می‌تواند چگالی انرژی جنبشی و پتانسیل را در شرایط یکسان مقایسه کند.

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (12-2)$$

برای برهم‌کنش‌های اشتراکی چگالی انرژی الکترونی منفی است و مقدار مطلق آن میزان خصلت کووالانسی برهم‌کنش را می‌رساند. در این حالت انرژی پتانسیل غالب است.

در تجزیه و تحلیل اتم در مولکول، پارامتر دیگری که مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد، بیضوی پیوندی^۱ است، این مشخصه، مشابهت بین انحناهای عمود بر مسیر پیوندی را نشان می‌دهد. بیضوی پیوندی زیاد، بیان‌گر انحراف از کووالانسی بودن پیوند است و مولکول‌هایی که بیضوی پیوندی بالا دارند، نسبت به تغییر ساختار حساس‌تر هستند [۶۴].

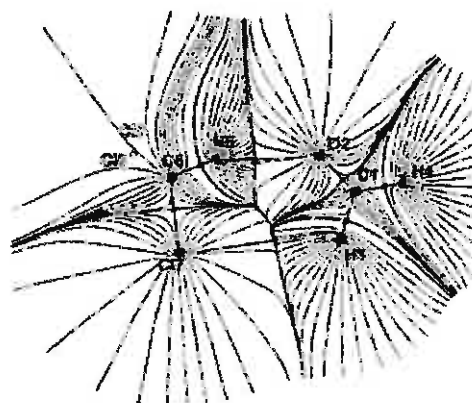
تئوری بادر^۲ ابزار بسیار مفیدی برای آنالیز پیوندها از جمله پیوند هیدروژنی است و آنالیز خواص BCP اغلب برای تخمین پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود [۶۵]. تئوری بادر نه تنها برای قدرت متوسط و قوی پیوند هیدروژنی همانند $O-H \cdots O$ استفاده می‌شود بلکه برای پیوند هیدروژنی غیر معمول نیز به کار می‌رود [۶۶ و ۶۷].

به طور کلی هر نقطه در فضا توسط دانسیته‌ی الکترونی، $\rho(r)$ ، شیب آن، $\nabla\rho(r)$ ، معادله‌ی لاپلاس، $\nabla^2\rho(r)$ ، و ماتریس مشتق دوم، $A(\rho_e)$ ، مشخص می‌گردد. تعریف مربوطه و هندسه‌ی ساختاری $\rho(r)$ در یک مولکول یا کمپلکس مولکولی از طریق یک سری تصاویر، درک می‌گردد. (شکل ۱-۲) [۶۸]. همان‌طور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. خطوط نازک نشان دهنده‌ی میدان بردار گرادیان دانسیته در صفحه‌ی مولکولی مورد نظر هستند. اگر یک پیوند شیمیایی میان دو اتم

1 - Bond Ellipticity

2 -Bader

باشد (هم چون پیوند هیدروژنی) آن‌ها از طریق یک مسیر پیوند به هم وصل می‌شوند. نقطه‌ای با کمترین میزان $\rho(r)$ در امتداد مسیر پیوند، نقطه‌ی بحرانی پیوند نامیده می‌شود (BCP) که نشان دهنده‌ی یک نقطه‌ی زینی $\rho(r)$ است. مسیرها در نقطه‌ی BCP پایان می‌پذیرند، بنابراین مسیر پیوند نشان دهنده‌ی یک جفت از مسیرهایی هستند که هر یک، یک هسته را به یک BCP وصل می‌کند.



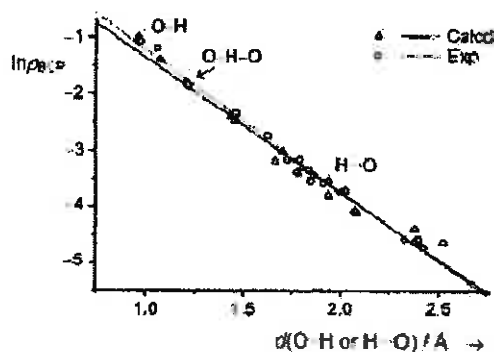
شکل (۲-۱): نمایش هندسی دانسیته‌ی الکترونی در یک سیستم با پیوند هیدروژنی C-H...O بین فرم آلدهید (سمت راست شکل) و کلروفرم (سمت چپ شکل). خطوط نازک نشان دهنده‌ی میدان بردار گرادیان دانسیته در صفحه‌ی مولکولی مورد نظر هستند. نقاط بین دو هسته نقاط بحرانی، پیوند هستند و مسیر بین دو هسته که از نقاط بحرانی پیوند می‌گذرند را مسیر پیوند گویند. مسیرهایی که به هسته‌ها ختم می‌شوند تشکیل حوضچه‌های اتمی^۱ می‌دهند هر حوضچه‌ی اتمی از حوضچه‌ی اتمی مجاور توسط خطوطی از هم جدا می‌شوند که به این خطوط سطح بین اتمی^۲ گویند [۶۸].

دو نقطه بحرانی در یک پیوند هیدروژنی $X-H\cdots A$ وجود دارد، یکی میان H و X و دیگری میان H و A. در پیوندهای هیدروژنی نرمال، مقدار BCP ρ در $X-H$ بیشتر از مقدار آن در $H\cdots A$ است. مقدار ρ_{BCP} در $H\cdots A$ با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، افزایش می‌یابد، در حالی که در $X-H$ به طور همزمان کاهش می‌یابد. در یک حالت ایده‌آل، $X-H-X$ ، ρ_{BCP} برای هر دو پیوند برابر است.

1 - Atomic basin

2 - Interatomic surface

این رفتار به خوبی برای پیوند های $O-H \cdots O$ به تصویر کشیده شده است (۲-۲) [۶۹].



شکل (۲-۲): دانسیته‌ی الکترونی در نقطه‌ی بحرانی برای یک دسته از پیوندهای هیدروژنی همراه با رابطه لگاریتمی برای داده‌های تئوری

و تجربی [۶۹].

مسیرهای پیوندی با مقادیر قابل ملاحظه از ρ_{BCP} برای پیوندهای هیدروژنی ضعیف تر [۶۸] C-
 $H \cdots O$ و $C-H \cdots \pi$ محاسبه شده‌اند. خصوصیات چگالی الکترونی برهم‌کنش‌های آگوستیک مربوط به
 پیوند هیدروژنی نیز مشخص و شناسایی شده‌اند [۷۰]. خصوصیات پیوند هیدروژنی گاهی اوقات
 منحصرأ به مباحث آنالیز ساختار هندسی توضیح تئوری $\rho(r)$ پرداخته‌اند. علی‌رغم مزایای این روش،
 گاهی اوقات داده‌های حاصل از آنالیز با نتایج آزمایشگاهی هم‌خوانی ندارد.

دسته‌بندی نوع پیوند هیدروژنی بر مبنای پارامترهای مشتق شده از تئوری کوانتومی اتم‌ها در
 مولکول‌ها (QTAIM)^۱ توسط روزاس و همکارانش [۷۱] پیشنهاد شد. به این صورت که برای
 پیوندهای هیدروژنی ضعیف $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ و $H_{BCP} > 0$ ؛ یعنی هر دو کمیت مثبت است. برای پیوندهای
 هیدروژنی متوسط $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ و $H_{BCP} < 0$ می‌باشند و برای پیوندهای هیدروژنی قوی $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$
 و $H_{BCP} < 0$ ؛ یعنی هر دو کمیت دارای مقادیر منفی می‌باشند. در دسته بندی روزاس^۲ $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ،
 لاپلاسیان دانسیته‌ی الکترونی در نقطه‌ی بحرانی پیوند (BCP) متناظر با طول $H \cdots O$ است و H_{BCP}

1- Quantum Theory of Atom in Molecules

2 - Rozas

دانشیهی انرژی کل الکترونی در نقطه‌ی BCP است. این مقادیر برای برهم‌کنش‌های لایه‌ی بسته^۱ قابل قبول هستند و ویژگی و جنبه‌ی الکترواستاتیکی تشکیل $H\cdots O$ را نشان می‌دهد.

۲-۵ تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های طبیعی پیوندی^۲

تحلیل جمعیت یک روش ریاضی است که تابع موج یا چگالی الکترونی را به بار روی اتم‌ها، مرتبه‌ی پیوند و دیگر اطلاعات وابسته به آن تفکیک می‌کند. این اطلاعات با استفاده از روش‌های تجربی قابل مشاهده نیست. برای تحلیل جمعیت، روش‌های مختلفی وجود دارد که اوربیتال طبیعی^۳ یکی از این روش‌ها است که در آن از مفاهیم اوربیتال‌های طبیعی برای توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و اتمی استفاده می‌شود. توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های اتمی و مولکولی، زمینه‌ی به دست آوردن بارهای اتمی و پیوندهای مولکولی را فراهم می‌کند.

تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی^۴ (NBO) بر پایه‌ی روشی است که تابع موج را به شکل مستقر آن تبدیل می‌کند، مانند المان‌های یک مرکزی و دو مرکزی ساختار لوویس.

در این روش، اوربیتال‌های اتمی طبیعی^۵ (NAOs)، اوربیتال‌های طبیعی هیبریدی^۶ (NHOs)، اوربیتال‌های طبیعی پیوندی^۷ (NBOs) و اوربیتال‌های طبیعی مولکولی مستقر^۸ (NLMOs) تعیین می‌شود و از آن‌ها در تحلیل جمعیت و تحلیل وابسته به انرژی NBO استفاده می‌شود.

اوربیتال‌های طبیعی پیوندی، بردار ویژه‌ی ماتریس چگالی هستند که از بلوک‌های یک و دو مرکزی ساخته شده است. بلوک‌های یک مرکزی، اوربیتال‌های داخلی و غیر پیوندی را توصیف می‌کند و بلوک‌های دو مرکزی مربوط به اوربیتال‌های پیوندی و غیر پیوندی است.

1 - Closed- shell interaction

2 - Natural bond orbital analysis

3 - Natural Orbital

4 - Natural Bond Orbital

5 - Natural atomic orbitals (NAOs)

6 - Natural hybrid orbitals (NHOs)

7 - Natural bond orbitals (NBOs)

8 - Natural localized molecular orbitals (NLMOs)

اوربیتال‌های طبیعی پیوندی که بالاترین عدد اشغال را دارند، تقریباً همه‌ی چگالی الکترونی را در بردارند و تصویر دقیقی از چگالی در مدل ساختار لوویس ارائه می‌دهند، اما اوربیتال‌های طبیعی غیر پیوندی باقی مانده‌ی غیر لوویس (اوربیتال‌های ضد پیوندی و ریدبرگ) شامل کسر کوچکی از چگالی الکترونی هستند. اوربیتال‌های ضد پیوندی نقش اصلی را در غیر مستقر کردن ساختار لوویس دارند. مجموعه‌ی کاملی از اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوویس (دهنده) و غیر لوویس (گیرنده) نیاز است تا توزیع چگالی الکترونی به شکل کامل توصیف شود. برهم‌کنش‌های غیر مستقر دهنده-گیرنده‌ی بین اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوویس و غیر لوویس انرژی را نسبت به اوربیتال‌های مولکولی پر شده کاهش می‌دهد. این امر منطبق با اثرات شیمیایی است که از پایداری رزونانس انتظار می‌رود. استراتژی NBO، اختصاص دادن اوربیتال‌های جداگانه به اسپین‌های متفاوت است و در مولکول‌هایی که لایه باز هستند، دو مجموعه‌ی جداگانه برای الکترون‌های با اسپین آلفا و بتا تشکیل می‌شود.

اوربیتال طبیعی اولین بار توسط لودین^۱ برای توصیف مجموعه‌ای از توابع تک الکترونی متعامد منحصر به فرد، $\Theta_k^{(A)}$ ، که متعلق به تابع موج N الکترونی، $\Psi(1,2,\dots,N)$ ، هستند معرفی شد [۷۲]. از نظر ریاضی $\Theta_k^{(A)}$ یک اوربیتال ویژه‌ی تابع موج در نظر گرفته می‌شود و بهترین حالت ممکن است که چگالی الکترون، $\rho(r)$ ، از یک تابع موج را توصیف می‌کند. برخلاف سایر اوربیتال‌های انتخابی، اوربیتال طبیعی مانند اوربیتال اتمی (AO)، به وسیله‌ی خود تابع موج انتخاب می‌شود.

در محاسبات کوانتومی، اوربیتال پیوندی طبیعی، NBO، یک روش محاسباتی برای محاسبه‌ی توزیع چگالی الکترون در اتم‌ها و پیوندهای بین اتم‌ها است. در این روش تمام جزئیات یک اوربیتال (ضریب قطبش پذیری، c ، هیبرید اتمی، l ، و...) برای محاسبه‌ی بالاترین درصد چگالی الکترون استفاده می‌شود. به همین دلیل در این روش ارائه‌ی تصویر دقیقی از تابع موج با استفاده از ساختار طبیعی لوویس، امکان پذیر است. این روش تجزیه و تحلیل، یک روش مناسب برای جایگزینی روش

معمولی مولیکن به دلیل توصیف بهتر و دقیق‌تر توزیع الکترون در ترکیبات یونی می‌باشد. در این روش اطلاعاتی در مورد بار الکترونی، نوع پیوند، مرتبه‌ی پیوند، جهت هیبرید، دافعه‌ی فضایی و اثرات رزونانس به صورت داده‌هایی در جدول‌های جداگانه آورده می‌شود. در این جداول، (CR)، نشان دهنده هسته اتم، (BD) پیوند، (LP) جفت الکترون ظرفیت و (RY) اوربیتال‌های غیر لایه ظرفیت است که برای اوربیتال‌های غیر پیوندی از (*) استفاده می‌شود. به عنوان مثال، "LP(1) N 2" به جفت الکترون ظرفیت برای اتم نیتروژن شماره‌ی 2، (nN2)، اشاره دارد و "BD*(1) C 1-H 4" نیز نمایانگر اوربیتال ضد پیوندی C1-H4، (σ*C1H4)، است. اعداد داخل پرانتز مانند BD(1)، BD(2)، BD(3)، نیز نشان دهنده‌ی پیوندهای چندگانه بین اتم‌های مشابه است. همچنین LP و RY* نیز مشخص کننده‌ی جفت الکترون تنها و اوربیتال‌های ریدبرگ در هر مرکز هستند.

در این روش پیوند بین دو اتم A و B، به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (13-2)$$

که h_A و h_B ، هیبرید ظرفیت و برابر $h_A = \sum_k a_k \theta_k^{(A)}$ ، $\theta_k^{(A)}$ ، اوربیتال اتمی متعامد A، و c_A و c_B نیز ضریب قطبش پذیری هستند. برای پیوندهای کووالانسی $c_A = c_B$ و برای پیوندهای یونی، $c_A \gg c_B$ است.

در مقابل یک اوربیتال پیوندی یک اوربیتال ضد پیوندی وجود دارد که به صورت زیر بیان

می‌شود:

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (14-2)$$

در این روش با استفاده از عملگر دانسیته، $\Gamma^{(A)}$ ، و تابع موج انتخابی با استفاده از روش تقریبی

وردشی، بهترین تابع موج به دست می‌آید و با استفاده از انتگرال $P_K^{(A)} = \langle \theta_k^{(A)} | \Gamma^{(A)} | \theta_k^{(A)} \rangle$ مقدار

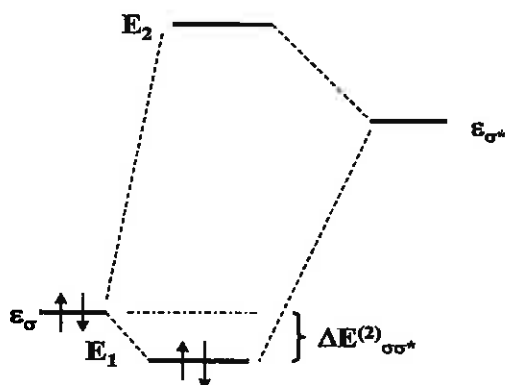
انتظاری $P_K^{(A)}$ ، (عدد اشغال یا جمعیت اوربیتال A) و سپس بار الکتریکی محاسبه می‌شود.

-
- 1 - Core
 - 2 - Bond
 - 3 - Lone pair
 - 4 - Rydberg

$$Q_A \quad Q_A = Z_A - \sum_K P_K^{(A)} \quad (15-2)$$

بارالکتریکی محاسبه شده و Z_A بار الکتریکی هسته است.

انتقال بار از اوربیتال پیوندی با عدد اشغال بالا به اوربیتال ضد پیوندی با عدد اشغال پایین منجر به پایداری شدن اوربیتال پیوندی و ناپایداری شدن اوربیتال ضد پیوندی می شود شکل (۳-۲). اختلاف انرژی بین اوربیتال پیوندی، قبل از برهم کنش و بعد از برهم کنش با نظریه ی اختلال مرتبه ی دوم محاسبه می شود.



شکل (۳-۲): اختلاف انرژی بین اوربیتال پیوندی، قبل از برهم کنش و بعد از برهم کنش

به طور کلی برای انتقال الکترونی از $\sigma_i \rightarrow \sigma_i^*$ از فرمول (۱۶-۲) استفاده می شود:

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = \frac{-2 \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle}{\epsilon_j^* - \epsilon_i} \quad (16-2)$$

$\hat{F}$ ، عملگر فاک یا عملگر کوهن-شام، ϵ_i و ϵ_j^* به ترتیب انرژی اوربیتال دهنده ی الکترون و انرژی

اوربیتال پذیرنده ی الکترون است که از طریق روابط زیر بدست می آید:

$$\epsilon_j^* = \langle \sigma_j | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle \quad \text{و} \quad \epsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i^* \rangle$$

انرژی دافعه ی فضایی نیز در این برنامه از طریق روابط زیر حاصل می شود:

$$E_{\text{exchange}} = \bar{E}_{\text{HF}} - E_{\text{H}} \quad (17-2)$$

که E_{H} انرژی حاصل از توابع هارتری است و $\bar{E}_{\text{HF}}$ انرژی هارتری فاک است که خاصیت

پادمقارن بودن توابع هارتری در آن در نظر گرفته شده است بنابراین $E_{exchange}$ انرژی تعویض ناشی از اثر دافعه است. E_H و $\bar{E}_{HF}$ به صورت یک عبارت استاندارد از رابطه (۱۸-۲) و (۱۹-۲) بدست می‌آید:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i + \varepsilon_i^{(0)}) + V_{NN} \quad (18-2)$$

$$\bar{E}_{HF} = \sum_{i=1}^n (\bar{\varepsilon}_i + \bar{\varepsilon}_i^{(0)}) + V_{NN} \quad (19-2)$$

V_{NN} ، انرژی دافعه‌ی بین هسته‌ای، که $\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle$ که ϕ_i اربیتال‌های تک الکترونی هارتری فاک متعامد نشده‌اند و $\bar{\varepsilon}_i^{(0)} = \varepsilon_i^{(0)}$ و $\bar{\varepsilon}_i$ به ترتیب انرژی اوربیتالی هسته و انرژی اوربیتالی هارتری فاک می‌باشند که از معادله‌های (۲۰-۲) و (۲۱-۲) بدست می‌آیند:

$$\bar{\varepsilon}_i^{(0)} = T_{ee} + V_{Ne} \quad (20-2)$$

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{\varepsilon}_i^{(0)} + V_{ee}^{HF} = \bar{\varepsilon}_i^{(0)} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \langle \bar{\phi}_i | \hat{F} | \bar{\phi}_i \rangle \quad (21-2)$$

V_{ee}^{HF} انرژی پتانسیل دافعه الکترون-الکترون و J_{ij} و K_{ij} به ترتیب انتگرال‌های کولنی و تعویض و

$\bar{\phi}$ اربیتال‌های تک الکترونی هارتری فاک متعامد شده می‌باشند.

با جایگذاری دو معادله (۲۰-۲) و (۲۱-۲) در معادله (۱۷-۲) داریم:

$$E_{exchange} = \sum_i^n (\bar{\varepsilon}_i - \varepsilon_i) \quad (22-2)$$

رابطه (۲۲-۲) برای اربیتال‌های پیوندی متعامد (NBO) و نامتعامد (PNBO) به صورت رابطه‌ی

(۲۳-۲) نوشته می‌شود:

$$E_{exchange}^{NBO} = \sum_I (F_{I,I}^{NBO} - F_{I,I}^{PNBO}) \quad (23-2)$$

که در آن $F_{I,I}^{PNBO} = \langle \sigma_I | \hat{F} | \sigma_I \rangle$ و $F_{I,I}^{NBO} = \langle \bar{\sigma}_I | \hat{F} | \bar{\sigma}_I \rangle$ است. با جدا کردن اسپین بالا (α) و پایین

(β) در اتم‌ها رابطه (۲۳-۲) به صورت رابطه‌ی (۲۴-۲) نوشته می‌شود:

$$E_{exchange}^{NBO} = \frac{1}{2} \sum_I^{n_\alpha} (F_{I,I}^{NBO} - F_{I,I}^{PNBO}) + \frac{1}{2} \sum_I^{n_\beta} (F_{I,I}^{NBO} - F_{I,I}^{PNBO}) \quad (24-2)$$

با استفاده از روابط بالا، انرژی دافعه‌ی فضایی از معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta E_{\text{steric}}(A \cdots B) = E_{\text{exchang}}(A \cdots B) - [E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}}(A) + E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}}(B)] \quad (25-2)$$

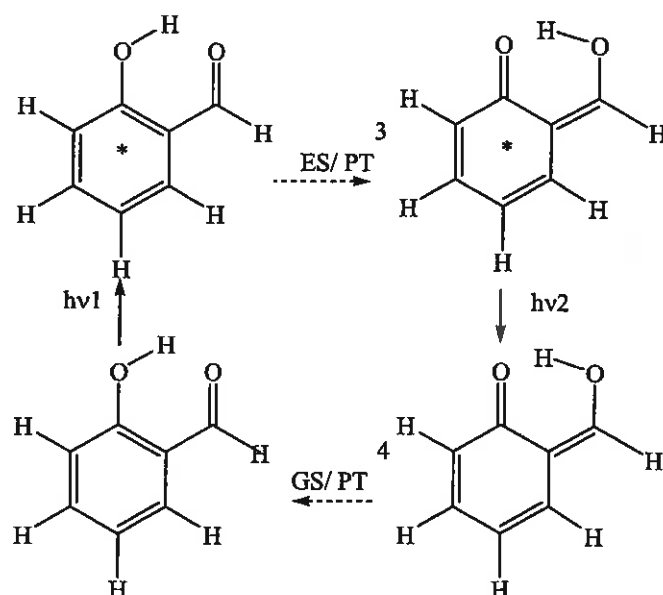
از مزایای تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های طبیعی نسبت به سایر روش‌های تحلیل جمعیت، وابستگی کم این روش‌ها به تابع پایه و نیز قابل دسترس بودن آن است. این برنامه در بسیاری از نرم افزارها وجود دارد و محققین به راحتی از آن برای دسته بندی نوع اوربیتال‌ها استفاده می‌کنند.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ سالیسیل آلدهید^۱ و مشتقات آن

سالیسیل آلدهید با نام‌های مترادف سالیسیلیک اسید، ۲- هیدروکسی بنزآلدهید، اورتو هیدروکسی بنزآلدهید و ... با فرمول بسته‌ی $C_7H_6O_2$ ، مایع روغنی بی‌رنگ با عطر و بوی بادام تلخ می‌باشد. مولکول آلی سالیسیل آلدهید دارای یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. یکی از دلایل حضور این پیوند حضور گروه هیدروکسی و گروه کربونیل است که در مجاور هم قرار گرفته‌اند و به ترتیب به عنوان پروتون‌دهنده (اسید) و پروتون‌گیرنده (باز) عمل می‌کنند [۷۳ و ۷۴]. مطابق با مکانیسم پیشنهاد شده توسط ویلر^۲ تغییر در خصوصیات اسید- باز گروه‌های هیدروکسی و کربونیل حلقه‌ی آروماتیک به وسیله انتقال الکترونی می‌توانند باعث مکانیزم زیر شوند:



شکل (۳-۱): مکانیسم پیشنهادی توسط ویلر [۷۵-۷۶]

1 - Salicylaldehyde

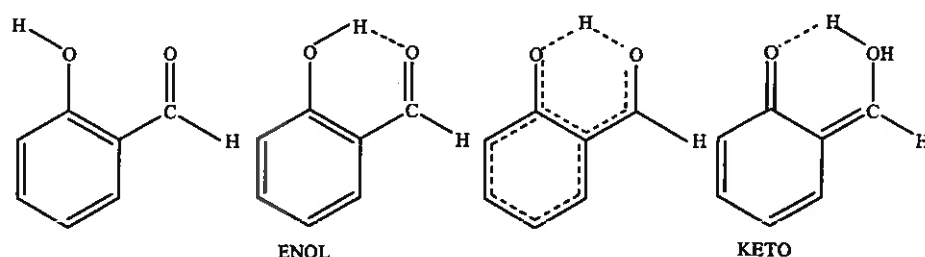
2 - Weller

3 - Exit State / Proton Transfer

4 - Ground State / Proton Transfer

انتقال پروتون به همراه پیوند هیدروژنی درون مولکولی^۱ (IMHB) اتفاق می‌افتد بنابراین خصوصیات آن‌ها باید تأثیر اصلی این فرایند باشد.

سالیسیل آلدهید می‌تواند به دو شکل توتومری وجود داشته باشد: فرم انول^۲ و کتو^۳. پایداری هر کدام از این فرم‌ها به حالت الکترونی مولکول وابسته است (شکل ۲-۳). در حالت پایه فرم انول پایدار است، در نخستین حالت برانگیخته فرم کتو محصول است و در دومین حالت برانگیخته دوباره فرم انول پایدار می‌شود.



شکل (۲-۳): فرم انول و کتو مولکول سالیسیل آلدهید [۷۷]

ترکیب سالیسیل آلدهید و مشتقات آن معرف‌هایی هستند که به عنوان واسطه ساخت مواد شیمیایی، در داروسازی، صنایع رنگ و پلاستیک [۷۸]، همچنین در ساخت کریستال مایع، در بیوشیمی و فیزیولوژی کاربرد دارند [۸۰ و ۷۹]. این ترکیبات به دلیل خواص فتوشیمی اهمیت ویژه‌ای درحافظه‌ها و سوئیچ‌های نوری دارند به طوری که از این ترکیبات به عنوان مواد پایه در ساخت سوئیچ‌ها وحافظه‌های نوری مولکولی در تولید ابزارهای الکترونیکی جدید (نانوالکترونیک) استفاده می‌شود [۸۱]. این خواص ناشی از انتقال پروتون درقسمتی از مولکول است که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. بنابراین قرار گرفتن استخلاف بر روی حلقه‌ی بنزنی باعث تغییر در قدرت پیوند و در نتیجه خاصیت فتوشیمیایی این ترکیبات می‌شود.

1 - Intramolecular hydrogen bonds

2 - Enol

3 - Keto

۳-۲ مروری بر کارهای گذشته

وابستگی حالت برانگیخته‌ی انتقال پروتون درون مولکولی از سالیسیل آلدهید و رابطه‌ی مولکول‌ها در فاز بخار [۸۲ و ۸۳] و فاز محلول [۸۴ و ۸۵] به وسیله‌ی طیف نشری مورد مطالعه قرار گرفته است.

پارامترهای هندسی مجموعه‌ای از ترکیبات سالیسیل آلدهید با سطح B3LYP و تابع پایه‌ی 6-31G** بهینه شده و اثر ذاتی استخلاف‌ها بر اساس مدل پارامتری تفت^۱ و تاپسم^۲ در موقعیت هیدروژن آلدهیدی بررسی شده‌اند [۸۶].

ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی مشتقات سالیسیل آلدهید به وسیله‌ی چندین تکنیک تجربی مورد مطالعه قرار گرفته است. به عنوان مثال طیف زیر قرمز (IR) [۸۸ و ۸۷]، رامان [۸۹] و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) [۹۰ و ۹۱]، پراش اشعه‌ی X و نوترون [۹۲ و ۹۳] را می‌توان نام برد.

حالت پایه و نخستین حالت برانگیخته‌ی سالیسیل آلدهید در سطح MP2/CIS و با تابع پایه‌ی 6-31+G** با تأکید بر پیوند هیدروژنی درون مولکولی محاسبه شده است. این نتایج با مالونالدهید^۳ که در نداشتن یک همسایه در حلقه‌ی بنزن با سالیسیل آلدهید متفاوت است مقایسه شده است [۹۴ و ۹۵].

هدف در این پایان‌نامه بررسی اثرات برخی از استخلاف‌ها بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول سالیسیل آلدهید با استفاده از روش‌های نظری و پیدا کردن همبستگی^۴ بین پارامترهای نشان دهنده‌ی قدرت پیوند هیدروژنی است. بنابراین در این پروژه سعی بر این است این خاصیت از منظر قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختاری، ارتعاشات مربوط به پیوند هیدروژنی و رزونانس مغناطیس پروتون محاسبه شده از روش‌های نظری مورد مطالعه قرار گیرد. سپس

1 - Taft

2 - Topsom

3 - Malonaldehyde

4 - Correlation

پارامترهای به دست آمده در این ترکیبات با پارامترهای نظیر آن در ترکیب سالیسیل آلدهید مقایسه می‌شود.

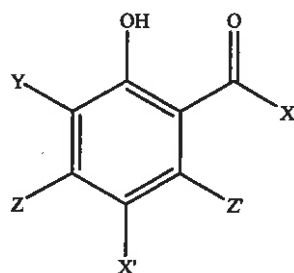
۳-۳ مولکول‌های مورد مطالعه در این پایان نامه

سالیسیل آلدهید و مشتقات مطالعه شده‌ی آن همراه با علامت اختصاری^۱ و شماره‌ای برای شناسایی^۲ آن‌ها در جدول (۱-۳) ارائه شده‌اند. شمای کلی مولکول در شکل (۳-۳) نیز به عنوان مرجع در نظر گرفته شده است. شکل ترکیبات در پیوست ۱ آورده شده است.

در این دسته از ترکیبات به دلیل ساختار مناسب مولکول، اتم هیدروژن گروه O-H می‌تواند با فاصله و زاویه‌ی مناسب در جهت اکسیژن کربونیل (C=O) جهت‌گیری کرده و با تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پایداری این ترکیبات گردد. با درگیر شدن گروه C=O، OH و آلکن درگیر در پیوند هیدروژنی یک حلقه کی‌لیتی تشکیل می‌شود. قدرت این پیوند هیدروژنی تحت تاثیر پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه‌ی کی‌لیتی که ناشی از خصوصیات الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی استخلاف‌های مختلف است، قرار می‌گیرد. پیوند هیدروژنی می‌تواند سبب افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج شده بنابراین تمایلی برای یکسان شدن مرتبه‌ی پیوندی در پیوندهای والانس حلقه‌ی کی‌لیتی شش عضوی ایجاد خواهد شد. در نتیجه، هر عاملی که چگالی الکترونی حلقه کی‌لیتی را دچار تغییر کند روی پیوند هیدروژنی تاثیر گذاشته و قدرت آن را تغییر می‌دهد.

1 - Abbreviation form

2 - Identification number (IN)



شکل (۳-۳): شمای مولکول مرجع

جدول (۱-۳) سالیسیل آلدهید و مشتقات مطالعه شده آن همراه با علامت اختصاری (AF) و شماره‌ای برای شناسایی آنها (IN)

Name	I. N	A.F	X'	X	Z'	Z	Y
Salicylaldehyde	1	SA	H	H	H	H	H
5-Bromo salicylaldehyde	2	5BSA	Br	H	H	H	H
5-Chloro Salicylaldehyde	3	5ClSA	Cl	H	H	H	H
5-Cyano Salicylaldehyde	4	5CnSA	CN	H	H	H	H
5-Nitro Salicylaldehyde	5	5NSA	NO ₂	H	H	H	H
5-Hydroxi Salicylaldehyde	6	5HSA	OH	H	H	H	H
5-Metoxi Salicylaldehyde	7	5MoSA	OCH ₃	H	H	H	H
5-Methel Salicylaldehyde	8	5MtSA	CH ₃	H	H	H	H
5-Etyle Salicylaldehyde	9	5EtSA	C ₂ H ₅	H	H	H	H
5-DiMethelAmin Salicylaldehyde	10	5DMASA	N(CH ₃) ₂	H	H	H	H
5-Amino Salicylaldehyde	11	5AmSA	NH ₂	H	H	H	H
2-Hydroxybenzoyl bromide	12	2HBB	H	Br	H	H	H
2-Hydroxybenzoyl chloride	13	2HBC	H	Cl	H	H	H
2-(2-Hydroxyphenyle)-2-oxoacetonitrile	14	2HOaN	H	CN	H	H	H
(2-Hydroxyphenyle)nitromethanone	15	2HNM	H	NO ₂	H	H	H
Salicylic acid	16	SaA	H	OH	H	H	H
Methylsalicylate	17	MS	H	OCH ₃	H	H	H
O-Hydroxyacetophenon	18	OHAP	H	CH ₃	H	H	H
O-Hydroxypropiophenon	19	OHPP	H	C ₂ H ₅	H	H	H
Salicylamide	20	SAM	H	NH ₂		H	H
6-Bromo salicylaldehyde	21	6BSA	H	H	Br	H	H
6-Chloro Salicylaldehyde	22	6ClSA	H	H	Cl	H	H
6-Cyano Salicylaldehyde	23	6CnSA	H	H	CN	H	H
6-Nitro Salicylaldehyde	24	6NSA	H	H	NO ₂	H	H
6-Hydroxi Salicylaldehyde	25	6HSA	H	H	OH	H	H
6-Metoxi Salicylaldehyde	26	6MoSA	H	H	OCH ₃	H	H
6-Methel Salicylaldehyde	27	6MtSA	H	H	CH ₃	H	H
6-EtylSalicylaldehyde	28	6EtSA	H	H	C ₂ H ₅	H	H
6-DiMethelAmin Salicylaldehyde	29	6DMASA	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H
6-Amino Salicylaldehyde	30	6AmSA	H	H	NH ₂	H	H
4-Bromo salicylaldehyde	31	4BSA	H	H	H	Br	H
4-Chloro Salicylaldehyde	32	4ClSA	H	H	H	Cl	H

ادامه‌ی جدول (۱-۳):

Name	I. N	A.F	X'	X	Z'	Z	Y
4-Cyano Salicylaldehyde	33	4CnSA	H	H	H	CN	H
4-Nitro Salicylaldehyde	34	4NSA	H	H	H	NO ₂	H
4-Hydroxi Salicylaldehyde	35	4HSA	H	H	H	OH	H
4-Metoxi Salicylaldehyde	36	4MoSA	H	H	H	OCH ₃	H
4-Methel Salicylaldehyde	37	4MtSA	H	H	H	CH ₃	H
4-Etyl Salicylaldehyde	38	4EtSA	H	H	H	C ₂ H ₅	H
4-DiMethelAmin Salicylaldehyde	39	4DMASA	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H
4-Amino Salicylaldehyde	40	4AmSA	H	H	H	NH ₂	H
3-Bromo salicylaldehyde	41	3BSA	H	H	H	H	Br
3-Chloro Salicylaldehyde	42	3ClSA	H	H	H	H	Cl
3-Cyano Salicylaldehyde	43	3CnSA	H	H	H	H	CN
3-Nitro Salicylaldehyde	44	3NSA	H	H	H	H	NO ₂
3-Hydroxi Salicylaldehyde	45	3HSA	H	H	H	H	OH
3-Metoxi Salicylaldehyde	46	3MoSA	H	H	H	H	OCH ₃
3-Methel Salicylaldehyde	47	3MtSA	H	H	H	H	CH ₃
3-Etyl Salicylaldehyde	48	3EtSA	H	H	H	H	C ₂ H ₅
3-DiMethelAmin Salicylaldehyde	49	3DMASA	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂
3-Amino Salicylaldehyde	50	3AmSA	H	H	H	H	NH ₂

موقعیت های متا، اورتو و پارا نسبت به OH و هیدروژن آلدهیدی به ترتیب با Z', Y, Z, X' و X نشان داده شده است.

۳-۴ روش‌های محاسباتی و نرم افزارها

تمام محاسبات بر روی سالیسیل آلدهید و مشتقات آن با برنامه‌ی Gaussian09 [۹۶] و با استفاده از روش DFT انجام گردید. بهینه‌سازی ساختار هندسی با سطح B3LYP و با تابع پایه‌ی 6-311++G** انجام و فرکانس‌های ارتعاشی برای تمام مشتقات در همان سطح نظری در فاز گازی به دست آمد. ماهیت پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی به وسیله‌ی نظریه‌ی بادر اتم‌ها در مولکول، (AIM)، با استفاده از نرم افزار AIM 2000 مطالعه شد.

آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) شامل مرتبه‌ی پیوند، بار روی هر اتم، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E^2) و دافعه‌ی فضایی در سطح 6-311++G** B3LYP برای بررسی جهت و مقدار برهم‌کنش دهنده و پذیرنده با استفاده از نرم افزار NBO 5.0 [۹۷] بررسی شد. محاسبات در روش NBO و AIM بر روی تابع موج به دست آمده از روش 6-311++G** B3LYP در بسته‌ی نرم

افزایی گوسین انجام گرفت.

از طریق روش الگوریتم GIAO¹ [۹۸] مقدار ثابت پوششی در NMR در سطح B3LYP با توابع پایه 6-311++G** محاسبه شد. محاسبات، مقدار مطلق ثابت پوششی را می‌دهد. برای تبدیل مقدار مطلق ثابت پوششی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، $\sigma_H(\text{ppm})$ ، به جابه‌جایی شیمیایی، $\delta_H(\text{ppm})$ از مقدار مطلق ثابت پوششی تترامتیل‌سیلان محاسبه شده در این سطح نظری، $\sigma_{TMS}(\text{ppm})$ ، و رابطه‌ی $\delta_H(\text{ppm}) = \sigma_{TMS} - \sigma_H(\text{ppm})$ استفاده گردید.

در این پایان‌نامه اثر برخی از گروه‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده نیز در موقعیت‌های اورتو، پارا، متا نسبت به هیدروژن فنلی و هیدروژن آلدهیدی در مشتقات سالیسیل‌آلدهید (SA) بر روی قدرت پیوند هیدروژنی مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار با استفاده از جابه‌جایی شیمیایی پروتون، δ_{OH} و ساختار هندسی و فرکانس‌های مشتقات SA با استفاده از نرم افزارهای موجود به دست آمده و با نتایج جمع آوری شده از SA مقایسه و بررسی شد.

۳-۵ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مشتقات SA

۳-۵-۱ پارامترهای هندسی درگیر در پیوند هیدروژنی

پارامترهای هندسی شامل زاویه و فاصله‌های اتمی درگیر در پیوند هیدروژنی ترکیب SA و مشتقات آن در جدول (۳-۲) داده شده است. پارامترهای هندسی بیانگر قدرت پیوند هیدروژنی نشان می‌دهند که طول پیوندهای $H\cdots O$ ، $O\cdots O$ ، $O-H$ و زاویه‌ی $\theta(O-H\cdots O)$ در حلقه‌ی کی‌لیتی مشتقات SA به ترتیب در محدوده‌های $\text{\AA}$ (۱/۸۳۰-۱/۶۷۶)، $\text{\AA}$ (۲/۶۷۲-۲/۵۶۵)، $\text{\AA}$ (۰/۹۸۲-۰/۹۸۹) و $(142/54-147/77)$ درجه هستند. کم شدن فاصله‌های $H\cdots O$ و $O\cdots O$ و بزرگ‌تر شدن زاویه‌ی $\theta(O-H\cdots O)$ در مشتقات SA باعث قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌شود.

جدول (۳-۲): پارامترهای هندسی SA و مشتقات آن در سطح B3LYP/6-311++G**

IN	$\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$	$r_{\text{O-H}}$	$r_{\text{O}\cdots\text{O}}$	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$	$r_{\text{C-O}}$	$r_{\text{C=C}}$	$r_{\text{C-C}}$	$r_{\text{C=O}}$
1	145.81	0.984	2.639	1.767	1.340	1.419	1.454	1.228
2	145.41	0.984	2.640	1.770	1.339	1.417	1.457	1.227
3	145.42	0.984	2.640	1.771	1.339	1.417	1.456	1.227
4	145.57	0.985	2.631	1.759	1.333	1.420	1.459	1.226
5	145.63	0.986	2.629	1.755	1.331	1.422	1.459	1.225
6	145.27	0.983	2.645	1.778	1.344	1.413	1.454	1.228
7	145.38	0.983	2.641	1.772	1.344	1.412	1.453	1.229
8	145.64	0.984	2.642	1.771	1.342	1.415	1.453	1.229
9	145.69	0.984	2.642	1.771	1.342	1.416	1.453	1.229
10	145.65	0.984	2.642	1.770	1.341	1.417	1.454	1.228
11	145.22	0.982	2.651	1.785	1.347	1.413	1.454	1.228
12	142.54	0.977	2.629	1.786	1.341	1.425	1.460	1.202
13	142.89	0.977	2.626	1.780	1.341	1.424	1.460	1.205
14	144.71	0.982	2.622	1.758	1.338	1.424	1.452	1.230
15	142.54	0.976	2.672	1.830	1.339	1.422	1.444	1.207
16	145.04	0.981	2.625	1.760	1.343	1.417	1.464	1.226
17	145.46	0.982	2.619	1.750	1.344	1.417	1.470	1.227
18	146.81	0.988	2.571	1.687	1.339	1.422	1.472	1.236
19	146.83	0.988	2.567	1.683	1.340	1.422	1.475	1.235
20	147.38	0.989	2.565	1.676	1.340	1.419	1.483	1.240
21	146.90	0.988	2.579	1.694	1.336	1.425	1.459	1.230
22	146.72	0.988	2.582	1.699	1.336	1.424	1.458	1.230
23	145.87	0.987	2.604	1.728	1.335	1.417	1.460	1.227
24	146.32	0.989	2.565	1.682	1.333	1.421	1.469	1.228
25	147.29	0.988	2.597	1.709	1.337	1.423	1.452	1.233
26	147.42	0.989	2.589	1.700	1.337	1.420	1.451	1.234
27	146.80	0.987	2.589	1.706	1.339	1.423	1.453	1.232
28	146.91	0.987	2.584	1.700	1.339	1.424	1.454	1.232
29	146.92	0.988	2.588	1.703	1.339	1.422	1.451	1.234
30	147.34	0.988	2.585	1.698	1.339	1.429	1.445	1.234
31	145.77	0.985	2.637	1.764	1.338	1.419	1.453	1.228
32	145.91	0.985	2.634	1.759	1.338	1.419	1.453	1.228
33	145.29	0.984	2.639	1.770	1.337	1.418	1.459	1.226
34	145.07	0.984	2.638	1.771	1.336	1.418	1.460	1.225
35	146.75	0.987	2.627	1.745	1.339	1.421	1.446	1.232
36	146.84	0.987	2.626	1.743	1.339	1.419	1.445	1.232
37	146.11	0.985	2.638	1.763	1.341	1.417	1.450	1.230
38	146.06	0.984	2.641	1.766	1.341	1.418	1.451	1.230
39	147.35	0.987	2.631	1.746	1.342	1.423	1.440	1.235
40	147.25	0.987	2.628	1.743	1.340	1.424	1.441	1.234
41	146.49	0.986	2.626	1.747	1.333	1.420	1.456	1.227
42	146.38	0.986	2.627	1.749	1.333	1.419	1.456	1.227
43	145.63	0.986	2.626	1.752	1.330	1.418	1.458	1.226

ادامه جدول (۳-۲):

I.N	$\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$	$r_{\text{O-H}}$	$r_{\text{O}\cdots\text{O}}$	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$	$r_{\text{C-O}}$	$r_{\text{C-C}}$	$r_{\text{C-C}}$	$r_{\text{C=O}}$
44	146.93	0.988	2.613	1.729	1.325	1.424	1.458	1.226
45	144.45	0.985	2.631	1.766	1.350	1.408	1.454	1.229
46	146.16	0.984	2.632	1.757	1.337	1.411	1.454	1.228
47	146.29	0.985	2.631	1.754	1.343	1.417	1.453	1.229
48	146.50	0.985	2.628	1.750	1.344	1.416	1.453	1.229
49	147.77	0.987	2.609	1.720	1.343	1.414	1.453	1.230
50	145.49	0.985	2.630	1.758	1.349	1.409	1.453	1.229

فواصل و زوایای پیوندی به ترتیب برحسب آنستروم و درجه، I.N شماره شناسایی.

با توجه به این جدول از بین ترکیبات شماره‌ی ۲ تا ۱۱ که استخلاف‌ها در موقعیت X' قرار دارند ترکیب شماره ۵ با استخلاف NO_2 ، یعنی 5NSA، دارای پارامترهای هندسی O-H، $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ ، $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ به ترتیب دارای مقادیر $\text{\AA}$ ۰/۹۸۶، $145/63^\circ$ ، $\text{\AA}$ ۱/۷۵۷ و $\text{\AA}$ ۲/۶۲۹ است که در مقایسه با ترکیباتی که در این دسته قرار دارند بیش‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و کم‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ را به خود اختصاص داده است. اما ترکیب شماره‌ی ۱۱ با استخلاف NH_2 ، 5AMSA، که در آن پارامترهای بالا به ترتیب برابر با $\text{\AA}$ ۰/۹۸۲، $145/22^\circ$ ، $\text{\AA}$ ۱/۷۸۵ و $\text{\AA}$ ۲/۶۵۱ است، کم‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و بیش‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ را دارد. بنابراین 5NSA قوی‌ترین و 5AMSA ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را داراست.

از بین ترکیبات شماره‌ی ۱۲ تا ۲۰ که استخلاف‌ها در موقعیت X (هیدروژن آلدئیدی) قرار دارند ترکیب شماره ۲۰ که در آن گروه NH_2 در موقعیت X قرار دارد دارای پارامترهای هندسی O-H، $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ ، $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ به ترتیب دارای مقادیر $\text{\AA}$ ۰/۹۸۹، $147/38^\circ$ ، $\text{\AA}$ ۱/۶۷۶ و $\text{\AA}$ ۲/۵۶۵ است و ترکیب شماره ۱۹ که در آن گروه C_2H_5 در موقعیت X قرار دارد دارای پارامترهای هندسی O-H، $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ ، $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ به ترتیب دارای مقادیر $\text{\AA}$ ۰/۹۸۸، $146/83^\circ$ ، $\text{\AA}$ ۱/۶۸۳ و $\text{\AA}$ ۲/۵۶۷ است که در مقایسه با ترکیباتی که در این دسته قرار دارند بیش‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و کم‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ را دارد، این دو ترکیب، یعنی ترکیبات شماره ۱۹ و ۲۰، تقریباً رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند. اما کم‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و بیش‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ مربوط به ترکیب شماره ۱۵ می‌باشد که پارامترهای بالا در آن به

ترتیب برابر با $0.976 \text{ \AA}$ ، $142/54^\circ$ درجه، $1/830 \text{ \AA}$ و $2/672 \text{ \AA}$ است. بنابراین گروه‌های الکترون دهنده در موقعیت X باعث دادن الکترون به اکسیژن گروه کربونیل شده در نتیجه باعث قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی می‌شوند و گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت X موجب کشیده شدن زوج الکترون‌های روی اکسیژن به سمت خود شده و پیوند هیدروژنی را تضعیف می‌کنند.

از بین ترکیبات شماره ۲۱ تا ۳۰ که استخلاف‌ها در موقعیت Z' قرار دارند، ترکیب شماره‌ی ۲۴ 6NSA ، که استخلاف NO_2 در موقعیت متا است، پارامترهای هندسی O-H، $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ ، $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ به ترتیب مقادیر $0.989 \text{ \AA}$ ، $146/32^\circ$ ، $1/682 \text{ \AA}$ و $2/565 \text{ \AA}$ را دارا می‌باشد. این ترکیب در مقایسه با ترکیباتی که در این دسته قرار دارند بیش‌ترین مقدار O-H را شامل می‌شود. اما ترکیب شماره‌ی ۲۳ یعنی 6CNSA ، با استخلاف CN در موقعیت متا که در آن پارامترهای بالا به ترتیب برابر با $0.87/987 \text{ \AA}$ ، $145/0^\circ$ ، $1/728 \text{ \AA}$ و $2/604 \text{ \AA}$ است، کم‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و بیش‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ را نشان می‌دهد. بنابراین گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت اورتو نسبت به گروه کربونیل باعث ضعیف شدن پیوند هیدروژنی می‌شوند و گروه‌های الکترون دهنده بر عکس عمل می‌کنند.

از بین ترکیب‌های شماره‌ی ۳۱ تا ۴۰ که استخلاف‌ها در موقعیت Z قرار دارند ترکیب شماره‌ی ۳۸؛ یعنی 4EtSA ، که در آن استخلاف C_2H_5 در موقعیت متا قرار دارد، پارامترهای هندسی O-H، $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ ، $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ به ترتیب دارای مقادیر $0.984 \text{ \AA}$ ، $146/06^\circ$ ، $1/766 \text{ \AA}$ و $2/641 \text{ \AA}$ است که در مقایسه با ترکیب‌های این دسته بیش‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ را به خود تخصیص داده است؛ یعنی پیوند هیدروژنی قوی‌تری دارد. اما کم‌ترین مقدار O-H و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ و بیش‌ترین مقدار $\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{O}$ مربوط به ترکیب شماره‌ی ۳۴، 4NSA ، با استخلاف NO_2 است که در آن پارامترهای بالا به ترتیب مقادیر $0.984 \text{ \AA}$ ، $145/57^\circ$ ، $1/771 \text{ \AA}$ و $2/638 \text{ \AA}$ را دارند. ترکیباتی با شماره‌ی ۳۵، ۳۶ و ۴۰ به ترتیب با استخلاف‌های OH، OCH_3 و NH_2 که این گروه‌ها به دلیل داشتن رزونانس مستقیم با گروه کربونیل باعث افزایش قدرت پیوند

هیدروژنی می‌شوند و در موقعیت متا کم‌ترین مقدار فاصله‌ی پیوندی $H\cdots O$ و $O\cdots O$ دارا هستند.

از بین ترکیبات شماره‌ی ۴۱ تا ۵۰ که استخلاف‌ها در موقعیت Y قرار دارند ترکیب شماره‌ی ۴۹؛ یعنی 3DMASA که دارای استخلاف $N(CH_3)_2$ در موقعیت اورتو می‌باشد دارای پارامترهای هندسی $O-H$ ، $\theta(O-H\cdots O)$ ، $H\cdots O$ و $O\cdots O$ به ترتیب دارای مقادیر $\text{\AA}$ ۰/۹۸۷، $147/77^\circ$ درجه، $1/720 \text{\AA}$ و $2/609 \text{\AA}$ است که در مقایسه با ترکیباتی که در این دسته قرار دارند بیش‌ترین مقدار $\theta(O-H\cdots O)$ و کم‌ترین مقدار $H\cdots O$ و $O\cdots O$ را از آن خود کرده است اما ترکیب شماره‌ی ۴۵ یعنی 3HSA که دارای استخلاف OH در موقعیت اورتو است که در آن پارامترهای بالا به ترتیب برابر است با $\text{\AA}$ ۰/۹۸۵، $144/45^\circ$ درجه، $1/76 \text{\AA}$ و $2/631 \text{\AA}$ کم‌ترین مقدار $\theta(O-H\cdots O)$ و بیش‌ترین مقدار $H\cdots O$ و $O\cdots O$ را در بر گرفته است. قرار گرفتن گروه الکترون دهنده‌ی هیدروکسی در موقعیت اورتو نسبت به گروه OH باعث تضعیف پیوند هیدروژنی می‌شود.

به طور کلی روند کاهش قدرت پیوند هیدروژنی در بین ترکیبات جدول (۱-۳) به صورت زیر است:

$$Z' > Y > X > Z > X' \quad (1-3)$$

البته لازم به ذکر است که این روند در بعضی از مواقع یک روند دقیق نمی‌باشد زیرا قدرت پیوند

هیدروژنی به ۲ عامل وابسته است:

۱- اثرات القایی‌دهندگی و کشندگی استخلاف‌ها، اثرات رزونانس و اثرات دافعه فضایی

۲- موقعیت قرار گرفتن این استخلاف‌ها در حلقه که کاهش یا افزایش اثرات ذکر شده به آن

وابسته است.

به عنوان مثال زمانی که استخلاف الکترون کشنده‌ی NO_2 در موقعیت X' قرار می‌گیرد پیوند

هیدروژنی قوی‌تری را نشان می‌دهد اما وقتی که استخلاف NO_2 در موقعیت Z قرار می‌گیرد پیوند

هیدروژنی ضعیف‌تری را نشان می‌دهد زیرا باعث کشیده شدن الکترون‌های گروه کربونیل و کاهش بار

بر روی اکسیژن این گروه می‌شود.

۳-۵-۲ پارامترهای طیف بینی در گیر در پیوند هیدروژنی

عموماً با افزایش پیوند هیدروژنی، فرکانس کششی OH (ν_{OH}) و همچنین، ν_{OD} کاهش پیدا می‌کند. هر چه پیوند هیدروژنی قوی‌تر باشد با تعویض H با D فرکانس به سمت فرکانس‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. همچنین هر چه پیوند هیدروژنی قوی‌تر باشد فرکانس خمشی خارج از صفحه‌ی OH (γ_{OH}) بیش‌تر است و با تعویض H با D، γ_{OD} به سمت فرکانس‌های پایین‌تری جابه‌جا می‌شود.

داده‌های طیفی مربوط به پیوند هیدروژنی SA و مشتقات آن در سطح B3LYP/6-

311++G** محاسبه شده‌اند، در جدول (۳-۳) آمده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان

می‌دهد مقدار جابه‌جایی شیمیایی پروتون، (δ_H)، فرکانس کششی OH، ν_{O-H} ، فرکانس کششی OD

، ν_{O-D} ، فرکانس خمشی خارج از صفحه OH، γ_{O-H} ، فرکانس خمشی خارج از صفحه OD، γ_{O-D} ، در

ترکیب SA و مشتقات آن به ترتیب در محدوده‌های (۹/۸۸-۱۳/۰۳ ppm) و ($3311-3569\text{ cm}^{-1}$)،

($2415-2868\text{ cm}^{-1}$)، ($637-842\text{ cm}^{-1}$) و ($439-681\text{ cm}^{-1}$) است. فرکانس کششی OH در ترکیب

SA کم‌تر از ترکیبات شماره ۱، ۲، ۳، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۳۳ و ۳۴ است که نشان

می‌دهد تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی با اکسیژن در این ترکیب بیشتر شده است. در

ترکیبات جدول زیر بیش‌ترین فرکانس کششی، کم‌ترین فرکانس خمشی OH و کم‌ترین جابه‌جایی

شیمیایی مربوط به ترکیباتی است که گروه NO_2 ، Br و Cl در موقعیت X قرار گرفته‌اند. برعکس،

کم‌ترین فرکانس کششی OH و بیش‌ترین فرکانس خمشی OH و بیش‌ترین جابه‌جایی شیمیایی مربوط

به ترکیباتی است که گروه OCH_3 و NO_2 در موقعیت Z' و گروه NH_2 در موقعیت X قرار دارند.

بنابراین، قدرت پیوند هیدروژنی در SA به مقدار جزئی از ترکیبات بالا کم‌تر است.

جدول (۳-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی

در ترکیبات SA و مشتقات آن در سطح B3LYP با تابع پایه‌ی 6-311++G**

I. N	$\nu_{O-H}(cm^{-1})$	$\nu_{O-D}(cm^{-1})$	$\gamma_{O-H}(cm^{-1})$	$\gamma_{O-D}(cm^{-1})$	$\delta_{nmr}(ppm)$
1	3421	2494	782	575	11.72
2	3426	2497	768	570	11.60
3	3427	2498	768	571	11.47
4	3398	2477	792	572	11.96
5	3382	2466	804	589	12.32
6	3446	2511	757	540	11.22
7	3435	2503	761	578	11.40
8	3426	2497	776	576	11.58
9	3427	2498	774	558	11.59
10	3424	2495	779	563	11.70
11	3461	2522	747	535	11.01
12	3560	2593	671	439	9.88
13	3547	2584	684	492	10.06
14	3458	2520	745	551	11.46
15	3569	2600	688	497	10.14
16	3474	2532	745	550	10.82
17	3463	2524	745	551	11.11
18	3335	2432	828	619	12.68
19	3338	2434	830	610	12.88
20	3318	2419	827	600	12.49
21	3328	2427	823	602	12.86
22	3332	2430	820	605	12.63
23	3366	2454	794	586	12.37
24	3314	2417	842	608	13.03
25	3328	2427	824	596	12.60
26	3311	2415	832	601	12.77
27	3350	2443	821	605	12.65
28	3344	2439	823	593	12.56
29	3330	2429	829	599	12.47
30	3335	2432	823	594	12.51
31	3403	2480	781	566	11.72
32	3400	2479	781	568	11.89
33	3423	2495	774	566	11.85
34	3429	2499	768	549	11.66
35	3360	2450	801	585	11.96
36	3356	2448	804	588	12.06
37	3406	2483	784	568	11.67
38	3412	2487	783	571	11.61
39	3358	2868	805	681	11.80
40	3354	2446	807	587	11.88
41	3385	2468	795	584	12.22
42	3389	2471	786	580	12.16
43	3383	2466	791	586	12.35
44	3348	2442	809	598	12.71
45	3397	2477	754	555	11.79
46	3409	2485	764	558	11.88
47	3399	2478	797	588	12.05
48	3397	2476	796	589	12.05
49	3350	2444	821	606	12.49
50	3401	2480	777	572	11.84

۷، فرکانس کششی، ۷، فرکانس خمشی خارج از صفحه و ۸، جابه‌جایی شیمیایی پروتون است.

با توجه به جدول (۳-۳) برای ترکیبات شماره ۲ تا ۱۱ که استخلاف در موقعیت X' (پارا نسبت به گروه OH) قرار دارد، ترکیباتی که دارای استخلاف‌های NO_2 و CN در این موقعیت هستند دارای پیوند هیدروژنی قوی‌تری می‌باشند. به طور کلی اثر رزونانس در موقعیت پارا بیش‌تر از اثر القایی است. بنابراین استخلاف‌های NO_2 و CN به علت اثر رزونانس که از سمت گروه OH به سمت استخلاف صورت می‌گیرد باعث مثبت‌تر شدن بار روی اتم هیدروژن شده و بنابراین پیوند هیدروژنی قوی‌تری را ایجاد می‌کنند.

استخلاف‌های الکترون‌دهنده در موقعیت پارا مثل NH_2 باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شوند. اثر استخلاف OH در موقعیت X' نسبت به گروه هیدرکسی، اثر دهنده‌گی الکترون است که تراکم بار روی اتم هیدروژن را زیاد کرده که در نهایت باعث می‌شود این ترکیب نسبت به SA پیوند هیدروژنی ضعیف‌تری داشته باشد.

در این دسته از ترکیبات، ترکیب شماره ۵ با استخلاف NO_2 ؛ یعنی 5NSA، با داشتن پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3382 cm^{-1} و $12/32\text{ ppm}$ قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و ترکیب شماره ۱۱ با استخلاف NH_2 ؛ یعنی 5AmSA، به ترتیب با مقادیر 3461 cm^{-1} و $11/01\text{ ppm}$ ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند.

برای ترکیبات شماره ۱۲ تا ۲۰ که استخلاف‌ها در موقعیت X قرار دارند، زمانی که استخلاف‌های الکترون‌کشنده در موقعیت هیدروژن آلهیدی قرار می‌گیرند باعث می‌شوند پیوند هیدروژنی ضعیف شود. بر عکس گروه‌های الکترون‌دهنده در این موقعیت باعث تقویت پیوند هیدروژنی می‌شوند. در بین این استخلاف‌ها، استخلاف‌های Cl، NO_2 و Br پیوند هیدروژنی را خیلی ضعیف می‌کنند اما NH_2 باعث قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی می‌شود. بعد از NH_2 به ترتیب استخلاف‌های CH_3 ، C_2H_5 ، OCH_3 و CN در نهایت OH پیوند هیدروژنی قوی ایجاد می‌کنند. چون استخلاف NO_2 در صفحه قرار ندارد اثر رزونانس نداشته و فقط اثر القایی دارد که باعث ضعیف شدن پیوند هیدروژنی می‌شود ولی استخلاف CN علاوه بر اثر القایی کمی اثر رزونانسی از خود نشان می‌دهد در نتیجه این استخلاف

نسبت به NO_2 پیوند هیدروژنی کمی قوی‌تر ایجاد می‌کند. در این دسته از ترکیبات، ترکیب شماره‌ی ۲۰ با استخلاف NH_2 با داشتن پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3318 cm^{-1} و $12/49 \text{ ppm}$ قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و ترکیب شماره‌ی ۱۲ با استخلاف Br به ترتیب با مقادیر 3560 cm^{-1} و $9/88 \text{ ppm}$ ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند.

برای ترکیبات شماره‌ی ۲۱ تا ۳۰ که استخلاف‌ها در موقعیت Z' قرار دارند، ترکیباتی که دارای استخلاف‌های NO_2 و OCH_3 هستند دارای بیش‌ترین قدرت پیوند هیدروژنی بوده و ترکیباتی که دارای استخلاف CN هستند ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارا هستند. روند افزایشی قدرت پیوند هیدروژنی به صورت زیر است:



به طور کلی در موقعیت Z' گروه‌های الکترون‌کشنده باعث تضعیف پیوند هیدروژنی و گروه‌های الکترون‌دهنده باعث قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی می‌شوند، زیرا نسبت به گروه کربونیل در موقعیت اورتو قرار دارند و از نظر القایی و رزونانسی روی گروه کربونیل تأثیر می‌گذارند، البته اثر رزونانسی این گروه‌ها در موقعیت ارتو زیادتر است. اثر دافعه‌ی استخلاف NO_2 باعث می‌شود که اکسیژن گروه کربونیل به اکسیژن گروه هیدروکسی نزدیک‌تر شده پیوند هیدروژنی قوی‌تر می‌شود، ولی برای استخلاف CN چنین اثر دافعه‌ای وجود ندارد. به طور کلی در این موقعیت، برای استخلاف‌های الکترون‌دهنده‌ی قوی، پیوندهای هیدروژنی متوسط ایجاد می‌شود. استخلاف Br و Cl به دلیل دافعه‌ی فضایی و در نتیجه نزدیکی گروه $\text{C}=\text{O}$ به سمت گروه OH ، باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شوند. در این دسته از ترکیبات، ترکیب شماره‌ی ۲۴ با استخلاف NO_2 ؛ یعنی 6NSA، با داشتن پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3314 cm^{-1} و $13/03 \text{ ppm}$ قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و ترکیب شماره‌ی ۲۳ با استخلاف CN ؛ یعنی 6CNSA، به ترتیب با مقادیر 3366 cm^{-1} و $12/37 \text{ ppm}$ ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند.

در ترکیبات شماره‌ی ۳۱ تا ۴۰ استخلاف در موقعیت Z یعنی موقعیت متا قرار دارد که در این

موقعیت اثر القایی بیش‌تر از اثر رزونانس است. اثر القایی کشندگی برای گروه الکترون‌کشنده NO_2 بار روی گروه کربونیل را کم کرده در نتیجه باعث تضعیف پیوند هیدروژنی می‌شود بنابراین ترکیباتی که دارای گروه‌های الکترون‌کشنده NO_2 و CN می‌باشند ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را در این موقعیت دارند. ترکیباتی که دارای گروه‌های الکترون‌دهنده NH_2 ، $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ، OCH_3 و OH می‌باشند، دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی‌اند. به طور کلی در موقعیت متا گروه‌های الکترون‌دهنده قوی، قوی‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند زیرا این گروه‌ها نسبت به گروه کربونیل در موقعیت پارا هستند و از طریق اثر رزونانس بار روی گروه کربونیل را افزایش می‌دهند. در این دسته از ترکیبات، ترکیب شماره‌ی ۳۶ با استخلاف OCH_3 ؛ یعنی 4MoSA، با داشتن پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3356 cm^{-1} و $12/06 \text{ ppm}$ قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و ترکیب شماره‌ی ۳۸ با استخلاف C_2H_5 ؛ یعنی 4EtSA، به ترتیب با مقادیر 3412 cm^{-1} و $11/61 \text{ ppm}$ ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند.

برای ترکیبات شماره‌ی ۴۱ تا ۵۰ که استخلاف در موقعیت Y قرار دارد. اثر رزونانس قوی‌تر از اثر القا می‌باشد. ترکیباتی که دارای استخلاف الکترون‌کشنده NO_2 است قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و در ترکیباتی که دارای استخلاف‌های الکترون‌دهنده OCH_3 و NH_2 هستند ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند. به طور کلی در این موقعیت، استخلاف‌های الکترون‌دهنده باعث تضعیف پیوند هیدروژنی شده و استخلاف‌های الکترون‌کشنده پیوند هیدروژنی را قوی می‌کنند. گروه‌های C_2H_5 و CH_3 هیچ دافعه‌ای ندارند تا باعث قوی شدن پیوند هیدروژنی شوند. گروه $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ دافعه‌ی کمی دارد که باعث می‌شود اکسیژن گروه کربونیل و اکسیژن گروه هیدروکسی به هم نزدیک شوند بنابراین هیدروژن به اکسیژن گروه کربونیل نزدیک شده و پیوند هیدروژنی قوی‌تری را نسبت به NH_2 ایجاد می‌کند. در این موقعیت گروه‌های الکترون‌کشنده، پیوندهای هیدروژنی قوی‌تری از گروه‌های الکترون‌دهنده دارند زیرا به وسیله‌ی اثر القایی که روی گروه هیدروکسی دارند بار مثبت روی اتم هیدروژن را زیاده‌تر کرده و باعث افزایش پیوند هیدروژنی می‌شوند. البته در این مورد گروه

$N(CH_3)_2$ استثنا است که به علت دافعه‌ی فضایی پیوند هیدروژنی قوی‌تری ایجاد کرده است. در این دسته از ترکیبات، ترکیب شماره‌ی ۴۴ با استخلاف NO_2 ؛ یعنی 3NSA، با داشتن پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3348 cm^{-1} و $12/71\text{ ppm}$ قوی‌ترین پیوند هیدروژنی و ترکیب شماره‌ی ۴۶ با استخلاف OCH_3 ؛ یعنی 3MoSA، به ترتیب با مقادیر 3409 cm^{-1} و $11/88\text{ ppm}$ ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی را دارند.

با توجه به جدول (۳-۳) به طور کلی می‌توان گفت ترکیب شماره‌ی ۲۴ با استخلاف NO_2 در موقعیت Z؛ یعنی 6NSA، با پارامترهای طیفی ν_{OH} و δ_{nmr} به ترتیب با مقادیر 3314 cm^{-1} و $13/03$ دارای قوی‌ترین و ترکیب شماره‌ی ۱۲ با استخلاف Br در موقعیت هیدروژن آلهیدی به ترتیب با مقادیر 3560 cm^{-1} و $9/88\text{ ppm}$ دارای ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی هستند.

۳-۶ تجزیه و تحلیل نتایج AIM

برای توصیف ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی $O-H\cdots O$ از نتایج محاسباتی حاصل از روش AIM شامل دانسیته‌ی بار، ρ ، مشتق دوم آن، $\nabla^2\rho$ ، دانسیته‌ی انرژی کل الکترون‌ها، H_{BCP} ، و انرژی پیوند هیدروژنی، E_{HB} ، در نقطه‌ی بحرانی $H\cdots O$ در سطح B3LYP/6-311++G** استفاده شد. این نتایج برای SA و مشتقات آن در جدول (۴-۳) ارائه شده است. در این جدول انرژی پیوند هیدروژنی و دانسیته‌ی انرژی کل الکترون‌ها در نقطه‌ی بحرانی، دانسیته‌ی بار محاسبه شده و مشتق دوم آن برحسب واحد اتمی (a.u.) گزارش شده است.

جدول (۴-۳): پارامترهای محاسبه شده‌ی AIM گروه $H\cdots O$ در ترکیب SA و

مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**

I.N	E_{HB}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho$	ρ
1	11.6	-0.0026	0.1268	0.0411
2	11.5	-0.0025	0.1262	0.0407
3	11.4	-0.0025	0.1261	0.0407
4	11.9	-0.0030	0.1279	0.0419
5	12.0	-0.0031	0.1281	0.0423

ادامه‌ی جدول (۳-۴):

I.N	E_{HB}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho$	ρ
6	11.2	-0.0022	0.1252	0.0400
7	11.4	-0.0024	0.1262	0.0406
8	11.4	-0.0025	0.1259	0.0407
9	11.4	-0.0025	0.1260	0.0407
10	11.5	-0.0025	0.1260	0.0408
11	10.9	-0.0019	0.1239	0.0393
12	10.7	-0.0010	0.1284	0.0383
13	11.0	-0.0013	0.1296	0.0390
14	12.0	-0.0026	0.1317	0.0417
15	9.4	-0.0001	0.1192	0.0350
16	11.8	-0.0024	0.1315	0.0413
17	12.3	-0.0028	0.1337	0.0424
18	15.3	-0.0064	0.1446	0.0499
19	15.5	-0.0065	0.1461	0.0503
20	15.7	-0.0067	0.1466	0.0508
21	14.9	-0.0060	0.1418	0.0490
22	14.6	-0.0057	0.1408	0.0484
23	13.2	-0.0043	0.1347	0.0451
24	15.5	-0.0066	0.1444	0.0504
25	14.1	-0.0052	0.1374	0.0473
26	14.6	-0.0058	0.1394	0.0484
27	14.3	-0.0053	0.1399	0.0476
28	14.6	-0.0056	0.1413	0.0483
29	14.4	-0.0055	0.1395	0.0480
30	14.6	-0.0057	0.1411	0.0484
31	11.7	-0.0028	0.1268	0.0414
32	11.9	-0.0029	0.1277	0.0418
33	11.5	-0.0025	0.1262	0.0408
34	11.4	-0.0024	0.1262	0.0406
35	12.4	-0.0036	0.1294	0.0434
36	12.5	-0.0037	0.1298	0.0436
37	11.7	-0.0028	0.1271	0.0415
38	11.6	-0.0027	0.1266	0.0412
39	12.4	-0.0036	0.1290	0.0433
40	10.9	-0.0037	0.1295	0.0436
41	12.4	-0.0034	0.1303	0.0430
42	12.3	-0.0033	0.1299	0.0429
43	12.1	-0.0032	0.1290	0.0425
44	13.1	-0.0042	0.1333	0.0449
45	11.6	-0.0028	0.1256	0.0412
46	12.0	-0.0030	0.1290	0.0421
47	12.1	-0.0031	0.1292	0.0423
48	12.2	-0.0032	0.1301	0.0427
49	13.5	-0.0045	0.1359	0.0458
50	11.9	-0.0030	0.1281	0.0419

([۹۹] $E_{HB} = -\frac{1}{2} Vc$; H_{BCP} (a.u.); ρ (a.u.); $\nabla^2\rho$ (a.u.); E_{HB} (kcal/mol)

مطابق جدول، خواص دانسیته‌ی بار محاسبه شده برای SA و مشتقات آن نشان می‌دهد که پیوند

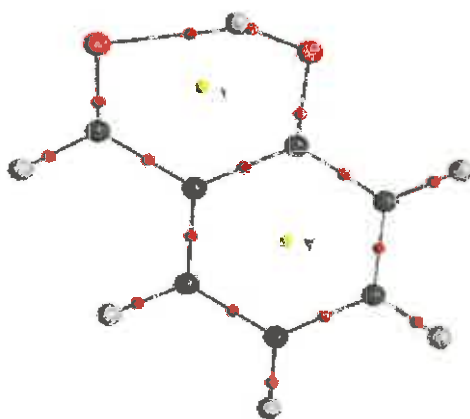
$H\cdots O$ دارای ρ پایین (از 0.0350 تا 0.0508) و $\nabla^2\rho$ مثبت (0.1192 تا 0.1466) بر حسب واحد

اتمی است. با توجه به جدول $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ و $H_{BCP} < 0$ است، بنابراین طبق دسته بندی روزاس و

همکارانش [۷۳] این دسته از ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی متوسط اند.

این داده‌ها نشان می‌دهد که کم‌ترین دانسیته‌ی بار و لاپلاسیان برای ترکیبات شماره‌ی ۱۲ و ۱۵ و بیش‌ترین مقادیر آن برای ترکیبات شماره‌ی ۱۹، ۲۰ و ۲۴ است. این موضوع تأیید می‌کند که به ترتیب این ترکیبات دارای ضعیف‌ترین و قوی‌ترین پیوند هیدروژنی اند.

گراف مولکولی مولکول سالیسیل آلدهید به عنوان نمونه‌ی برگرفته از آنالیز AIM در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نقاط کوچک بین پیوندها و نقاط داخل حلقه‌ها، شماره‌ی ۱ و ۲، و خطوط بین دو اتم به ترتیب نشان دهنده‌ی نقاط بحرانی پیوند، نقاط بحرانی حلقه و مسیر پیوندهستند. همان طور که در شکل مشخص است خط پیوندی بین H متصل به گروه هیدروکسی و اکسیژن متصل به گروه کربونیل، نشان دهنده‌ی یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. محاسبات AIM وجود یک حلقه‌ی کی‌لیتی را در این ترکیبات تأیید می‌کند که در این شکل نیز به خوبی قابل مشاهده است (نقطه‌ی شماره ۱).

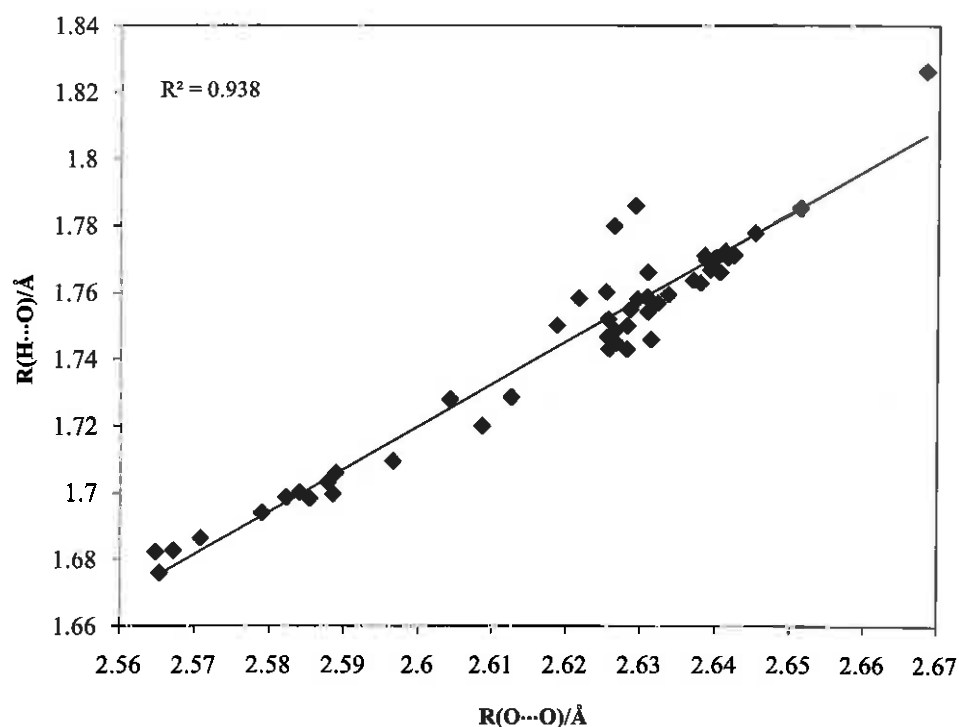


شکل (۳-۴): گراف مولکولی SA نقاط کوچک بین پیوندها و نقاط شماره ۱ و ۲ و خطوط بین دو اتم به ترتیب نشان دهنده‌ی نقاط بحرانی پیوند، نقاط بحرانی حلقه و مسیر پیوند هستند.

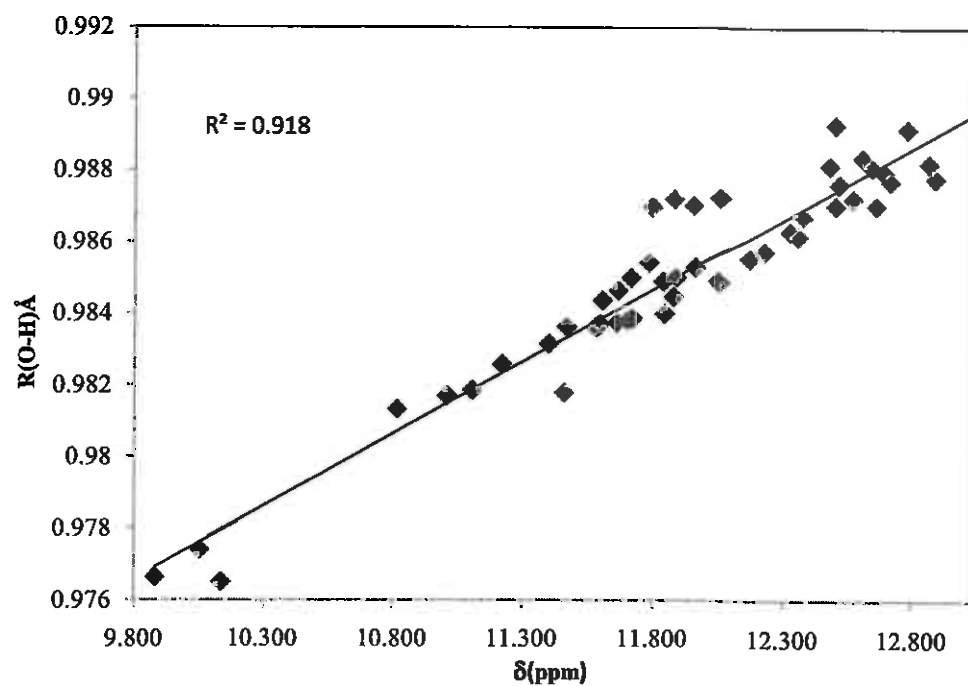
۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای درگیر در پیوند هیدروژنی

۱-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای ساختاری

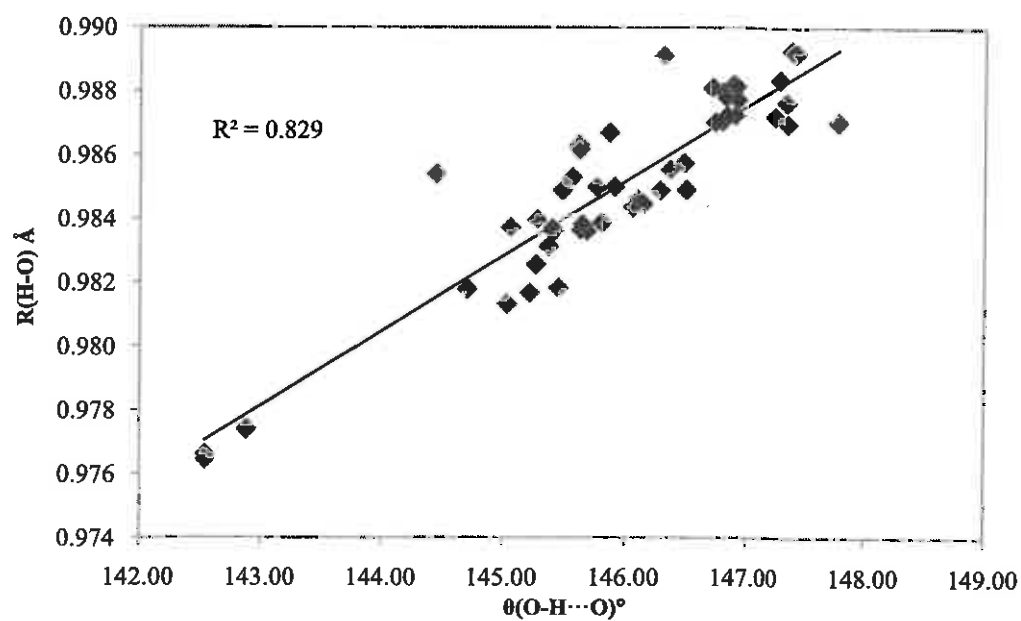
در این بخش بستگی پارامترهای ساختاری درگیر در پیوند هیدروژنی شامل $H\cdots O$ ، $O\cdots O$ و θ ($O-H\cdots O$) نسبت به هم در ترکیبات مورد مطالعه، بررسی شد. بر اساس پارامترهای ساختاری ارائه شده‌ی ترکیبات مورد مطالعه در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ در جدول (۲-۳)، منحنی‌های بستگی بین پارامترهای $R(H\cdots O)$ با $R(O\cdots O)$ ، $R(O-H)$ با $\delta_{(ppm)}$ و θ ($O-H\cdots O$) در شکل‌های (۵-۳) تا (۷-۳) ترسیم شده‌اند. سپس در جدول (۵-۳) مقادیر R^2 و معادله‌ی خطی مربوط به این بستگی‌ها ارائه شده‌اند.



شکل (۵-۳): نمودار بستگی بین $RH\cdots O$ و $RO\cdots O$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$



شکل (۶-۳): نمودار بستگی بین RH-O و δ (ppm) در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۷-۳): نمودار بستگی بین RH-O و $\theta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**

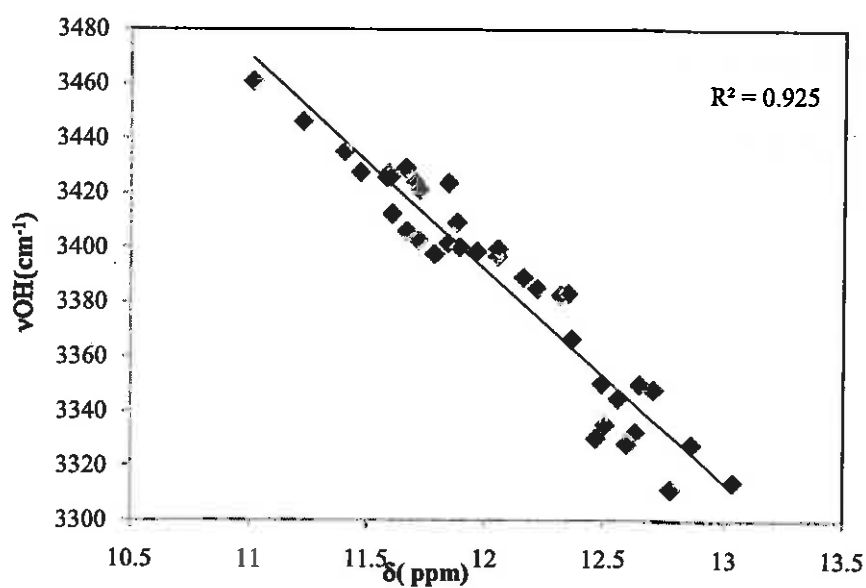
جدول (۵-۳): بستگی پارامترهای ساختاری در SA و مشتقات آن

معادله‌ی خطی	R^2	بستگی بین پارامترها
$R_{H\cdots O} = 1.274 R_{O\cdots O} - 1.593$	0.938	$R_{O\cdots O}$ و $R_{H\cdots O}$
$R_{H-O} = 0.004 \delta_{(ppm)} + 0.918$	0.918	$\delta_{(ppm)}$ و $R(O-H)$
$R_{H-O} = 0.002 \theta(O-H\cdots O) + 0.643$	0.829	$R(H-O)$ و $\theta(O-H\cdots O)$

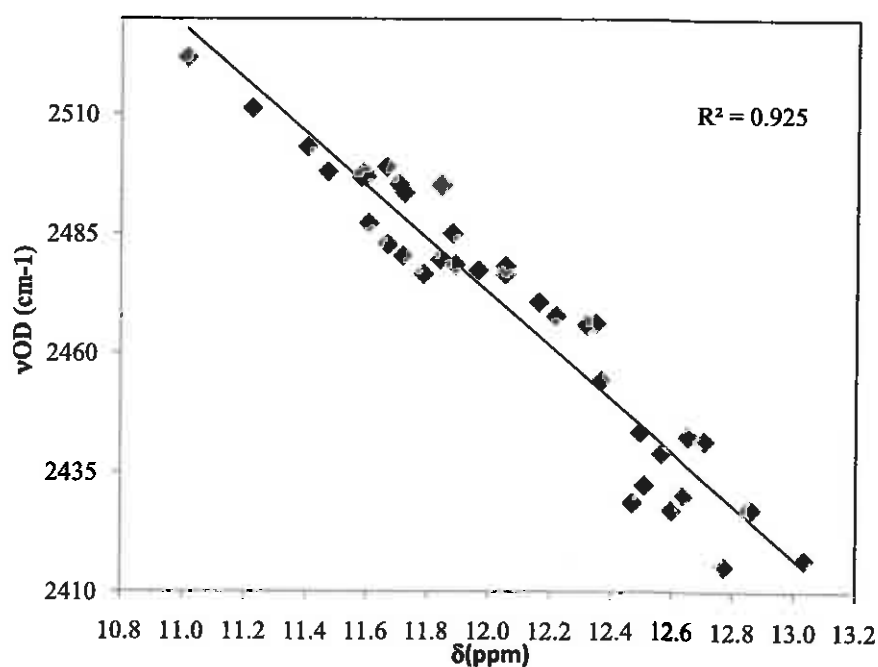
این پارامترها بستگی خوبی را نسبت به هم نشان می‌دهند و با توجه به جدول (۵-۳) و شکل‌های (۵-۳) تا (۷-۳) بهترین بستگی بین پارامترهای $R_{O\cdots O}$ و $R_{H\cdots O}$ با R^2 برابر با ۰/۹۳۸ در این ترکیبات است.

۲-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای طیف‌بینی

در جدول (۳-۳) پارامترهای طیف‌بینی شامل ارتعاشات کششی $OH(D)$ و ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ی $OH(D)$ به دست آمده از مقادیر محاسباتی در سطح B3LYP با مجموعه‌ی پایه 6-311++G** ارائه شده است. همچنین منحنی‌های بستگی بین ν_{OH} و ν_{OD} با $\delta_{(ppm)}$ به ترتیب در شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) نشان داده شده است. به طور کلی روش‌های محاسباتی فوق بستگی‌های ارتعاشات کششی $OH(D)$ به سایر پارامترها را نسبت به ارتعاشات خمشی خارج صفحه $OH(D)$ بهتر نشان می‌دهد.



شکل (۸-۳): نمودار بستگی بین ν_{OH} و δ (ppm) در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۹-۳): نمودار بستگی بین ν_{OD} و δ (ppm) در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**

شکل (۸-۳) منحنی نمودار بستگی بین $\nu(OH)$ و δ (ppm) در ترکیب SA و مشتقات آن را نمایش

می‌دهد، که یک رابطه‌ی خطی به صورت زیر:

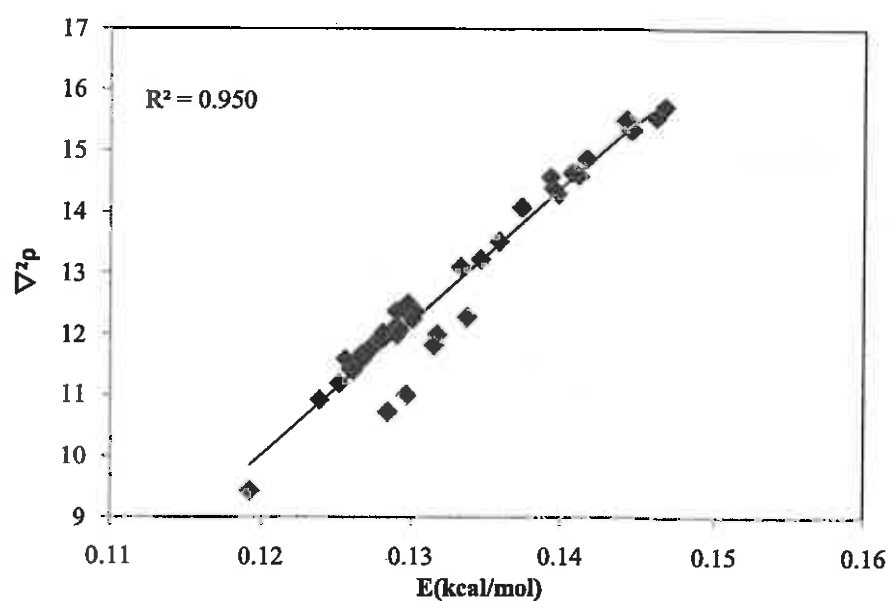
$$\nu(\text{OH}) = -78/36\delta_{(\text{ppm})} + 4332 \quad (6-3)$$

با R^2 برابر با ۰/۹۲۵ را نشان می‌دهد. شکل (۹-۳) نیز، منحنی نمودار بستگی بین $\nu(\text{OD})$ و δ (ppm) در ترکیب SA و مشتقات آن را نمایش می‌دهد، که یک رابطه‌ی خطی با R^2 برابر با ۰/۹۲۵ را نشان می‌دهد.

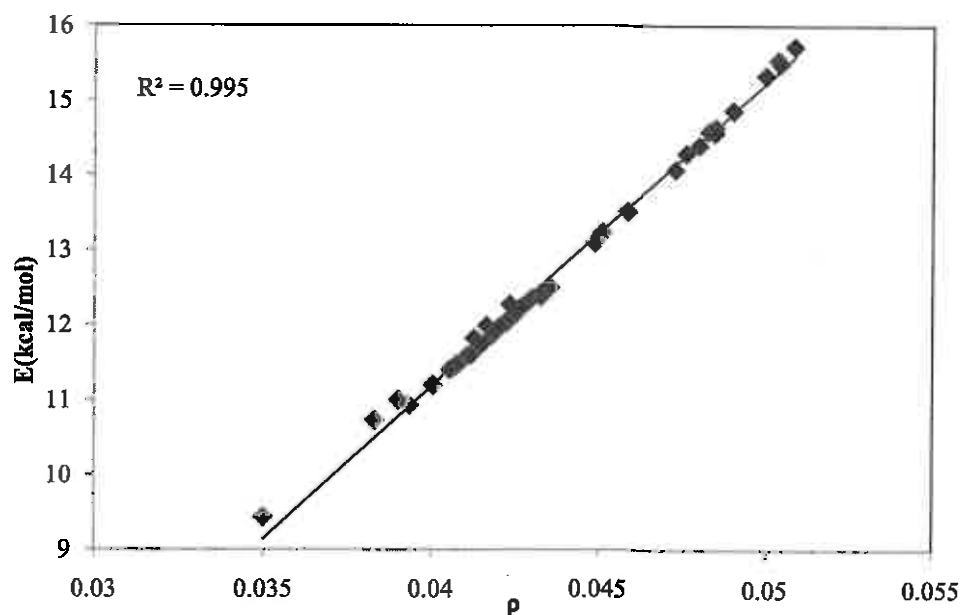
$$\nu(\text{OD}) = -55/83\delta_{(\text{ppm})} + 3142 \quad (7-3)$$

۳-۷-۳ بررسی بستگی پارامترهای حاصل از AIM

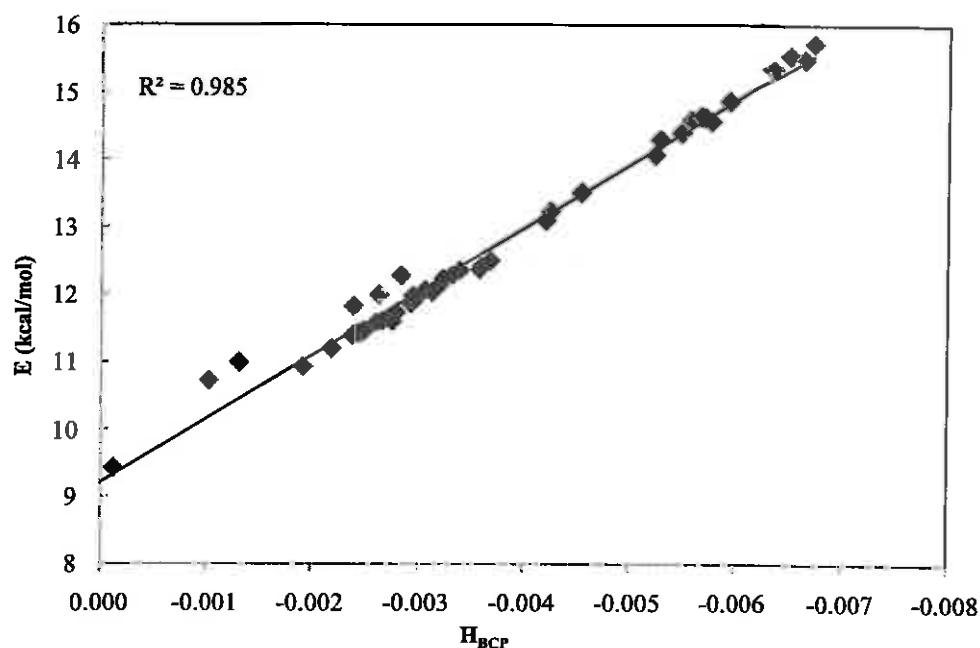
در این بخش بستگی پارامترهای محاسبه شده توسط نرم افزار AIM شامل دانسیته‌ی بار محاسبه شده، مشتق دوم آن، پیوند هیدروژنی در نقطه‌ی بحرانی و انرژی پیوند هیدروژنی نسبت به هم در ترکیبات مورد مطالعه بررسی شد. با استفاده از مقدار پارامترهای محاسبه شده‌ی AIM موجود در جدول (۴-۳) برای ترکیبات مورد مطالعه در سطح B3LYP/6-311++G** می‌توان منحنی‌های بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ ، ρ ، $\nabla^2 \rho$ و H_{BCP} را رسم نمود. این منحنی‌های بستگی در شکل‌های (۱۰-۳) تا (۱۲-۳) ترسیم شده‌اند. همچنین مقادیر R^2 و رابطه‌ی خطی مربوط به هر یک از نمودارهای هم بستگی شکل‌های (۱۰-۳) تا (۱۲-۳) در جدول (۶-۳) گردآوری شده است.



شکل (۳-۱۰): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و $\nabla^2\rho$ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۳-۱۱): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و ρ در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۳-۱۲): نمودار بستگی بین $E(\text{kcal/mol})$ و H_{BCP} در ترکیب SA و مشتقات آن با روش B3LYP/6-311++G**

جدول (۳-۶): بستگی پارامترهای حاصل از AIM برای SA و مشتقات آن

معادله‌ی خطی	R^2	بستگی بین پارامترها
$\nabla^2\rho = 217.2 E - 16.04$	0.950	$E(\text{kcal/mol})$ و $\nabla^2\rho$
$E = 406.7 \rho - 5.087$	0.995	$E(\text{kcal/mol})$ و ρ
$E = -941.6 H_{\text{BCP}} + 9.209$	0.985	$E(\text{kcal/mol})$ و H_{BCP}

با توجه به منحنی‌های (۳-۱۰) تا (۳-۱۲) و جدول (۳-۶) مشاهده می‌شود که بهترین بستگی مربوط به بستگی بین ρ و $E(\text{kcal/mol})$ با R^2 برابر با ۰/۹۹۵ است.

۳-۸ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

برای بررسی عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی، از پارامترهای مرتبه‌ی پیوند، عدم استقرار الکترون و دافعه‌ی فضایی در روش NBO برای ساختارهای بهینه شده در سطح B3LYP/6-311++G** استفاده شد. اما به دلیل کمبود داده‌ها نمی‌توان مطالعه‌ی جامعی را بر

اساس همهی این پارامترها برای کل ترکیبات ارائه داد. بنابراین در این قسمت فقط به مقایسه داده‌های NBO در ترکیبات با قوی‌ترین و ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی نسبت به SA؛ یعنی ترکیبات 6NSA و 2HBB خواهیم پرداخت.

نمایش SA همراه با شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۳): مولکول سالیسیل آلدهید همراه با شماره‌گذاری اتم‌ها

۳-۸-۱ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

توزیع بار به کمک NBO برای ساختار بهینه شده‌ی SA و دو مشتق آن؛ یعنی 6NSA و 2HBB در جدول (۳-۷) آورده شده است.

جدول (۳-۷): بار طبیعی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	SA	2HBB	6NSA
O 12	-0.589	-0.558	-0.574
O 13	-0.667	-0.659	-0.657
H 14	0.504	0.501	0.505
Phenyl ring	0.208	0.247	0.393

ترکیب شماره‌ی ۲۴ با استخلاف NO₂ به عنوان کشنده‌ی الکترون در موقعیت Z' باعث کاهش بار منفی بر روی اکسیژن گروه هیدروکسی و اکسیژن گروه کربونیلی نسبت به ترکیب SA می‌شود، ولی

این گروه بار مثبت روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی نسبت به SA را افزایش می‌دهد که علت آن در بخش بعدی بررسی می‌شود.

همچنین در این جدول مشاهده می‌شود که اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب 6NSA نسبت به ترکیب 2HBB به اندازه $0/004$ واحد بار مثبت‌تر و اتم اکسیژن گروه کربونیل به میزان $0/016$ واحد بار منفی‌تر است. بنابراین پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب 6NSA از پروتون 2HBB اسیدی‌تر است.

ترکیب شماره‌ی ۱۲ با استخلاف Br در موقعیت Y؛ یعنی 2HBB، باعث کاهش بار منفی بر روی اکسیژن گروه هیدروکسی و اکسیژن گروه کربونیلی می‌شود، همچنین این گروه بار مثبت روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی را نسبت به ترکیب SA کاهش می‌دهد. بار مثبت بر روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب SA نسبت به ترکیب 2HBB به اندازه $0/003$ واحد بار مثبت‌تر و اتم اکسیژن گروه کربونیل به میزان $0/031$ واحد بار منفی‌تر است. گروه Br به عنوان یک گروه کشنده‌ی الکترون عمل می‌کند.

مثبت‌تر شدن حلقه فنیلی نیز به ترتیب زیر است:



۳-۸-۲ عدم استقرار الکترون

عدم استقرار جگالی الکترون‌ها بین اوربیتال‌های NBO اشغال‌شده (پیوندی و یا غیر پیوندی) و اشغال‌نشده (ضدپیوندی یا ریدبرگ) به یک برهم‌کنش پایدارکننده‌ی دهنده - گیرنده‌ی الکترون وابسته است. انرژی‌های این برهم‌کنش‌ها توسط نظریه‌ی اختلال مرتبه دوم، تخمین زده می‌شوند.

در جدول (۳-۸) انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم، $E^{(2)}$ ، محاسبه شده‌ی بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در SA و دو مشتق آن؛ یعنی 6NSA و 2HBB نشان داده شده است.

جدول (۳-۸): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ بر حسب kcal/mol در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیبات SA و 2HBB و 6NSA

Type	Donor	Type	Acceptor	SA	2HBB	6NSA
LP(1)	O11	σ^*	O12-H13	2.81	2.26	3.92
LP(2)	O11	σ^*	O12-H13	16.4	11.18	20.15

با توجه به این جدول بیش‌ترین مقدار برهم‌کنش مربوط به دهنندگی الکترون از جفت الکترون تنها، LP (2) مربوط به O11 به اوربیتال ضد پیوندی، σ^* پیوند O12-H13 در ترکیب 6NSA با مقدار $20.15 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که نسبت به SA به میزان $3.92 \text{ kcal mol}^{-1}$ بیش‌تر است. برهم‌کنش مربوط به دهنندگی الکترون از جفت الکترون تنها، LP(1) مربوط به O11 به اوربیتال σ^* پیوند O12-H13 با مقدار $11.18 \text{ kcal mol}^{-1}$ در ترکیب 6NSA است که نسبت به SA به میزان $2.26 \text{ kcal mol}^{-1}$ بیش‌تر است.

کم‌ترین مقدار برهم‌کنش مربوط به دهنندگی الکترون از جفت الکترون تنها، LP (2) مربوط به O11 به اوربیتال σ^* پیوند O12-H13 در ترکیب 2HBB با مقدار $11.18 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که به اندازه $5.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ از همین برهم‌کنش در ترکیب SA کم‌تر است و برهم‌کنش دیگر مربوط به دهنندگی الکترون از جفت الکترون تنها، LP (1) مربوط به O11 به اوربیتال σ^* پیوند O12-H13 با مقدار $2.81 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که به اندازه $0.55 \text{ kcal mol}^{-1}$ از همین برهم‌کنش در ترکیب SA کم‌تر است.

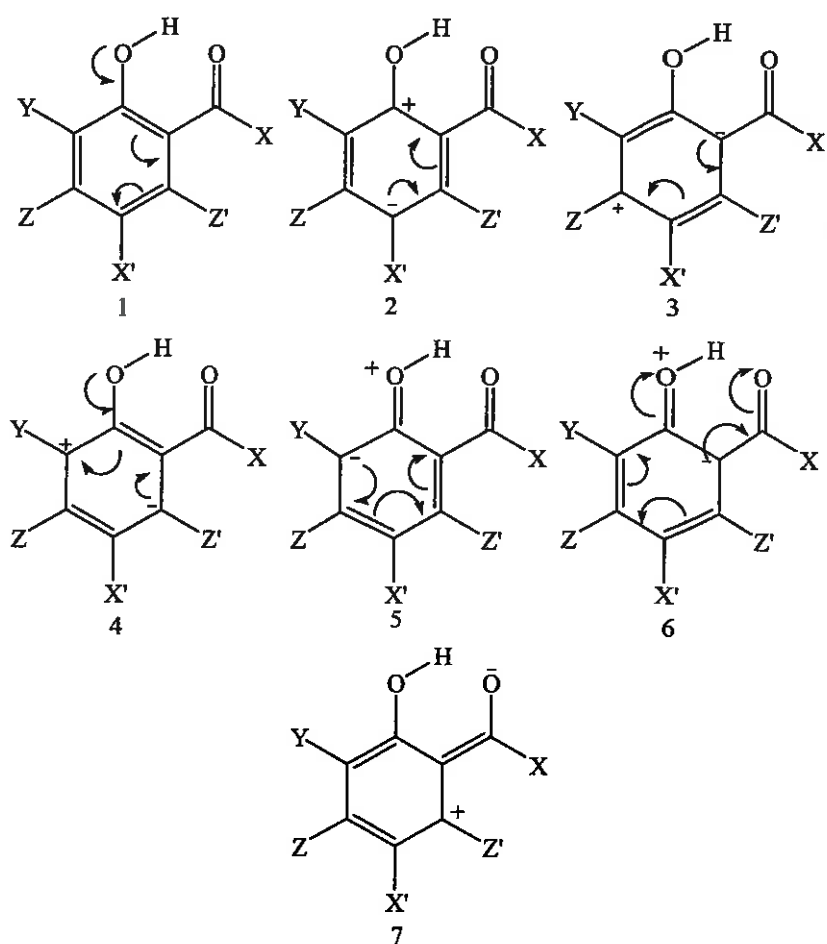
به طور کلی داده‌های NBO نشان می‌دهد که در ترکیب 6NSA، اثر دافعه‌ی استخلاف NO_2 باعث نزدیکی اکسیژن گروه کربونیل به اکسیژن گروه هیدروکسی شده و در نتیجه انتقال بار از جفت الکترون تنهای اکسیژن گروه هیدروکسی به اوربیتال ضد پیوندی راحت‌تر صورت گرفته است. این موضوع باعث بلند شدن پیوند O-H و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 6NSA نسبت به SA شده است. با مقایسه‌ی اثر القایی کشندگی و اثر رزونانس گروه NO_2 و دافعه‌ی آن نتیجه می‌شود که اثر رزونانس و دافعه سهم بیش‌تری در میزان قدرت پیوند هیدروژنی ایفا می‌کنند.

در ترکیب 2HBB اثر القایی کشندگی گروه Br به جای هیدروژن آلدهیدی باعث کاهش بار بر روی اکسیژن گروه کربونیل شده است، بنابراین تراکم بار روی اکسیژن کاهش یافته و سبب کاهش دهنده‌گی الکترون تنهای اکسیژن به اوربیتال ضد پیوندی O-H و کاهش قدرت پیوند هیدروژنی شده است.

۳-۸-۳ روش‌های رزونانس در ترکیب SA و مشتقات آن

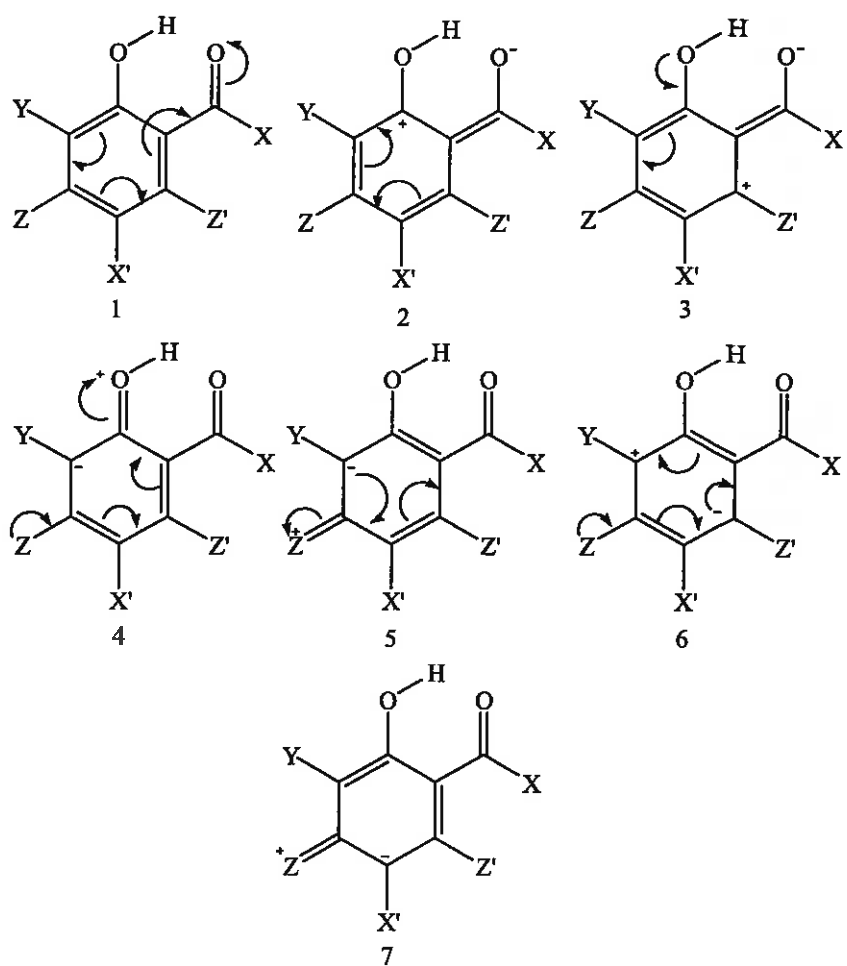
با بررسی ساختارهای رزونانسی ترکیبات مورد مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیبات به ۴ شیوه‌ی کلی زیر رزونانس می‌کنند.

روش اول رزونانس که شامل ۷ مرحله است که در ترکیبات شماره‌ی ۲، ۴۱ و ۴۶ مشاهده می‌شود:



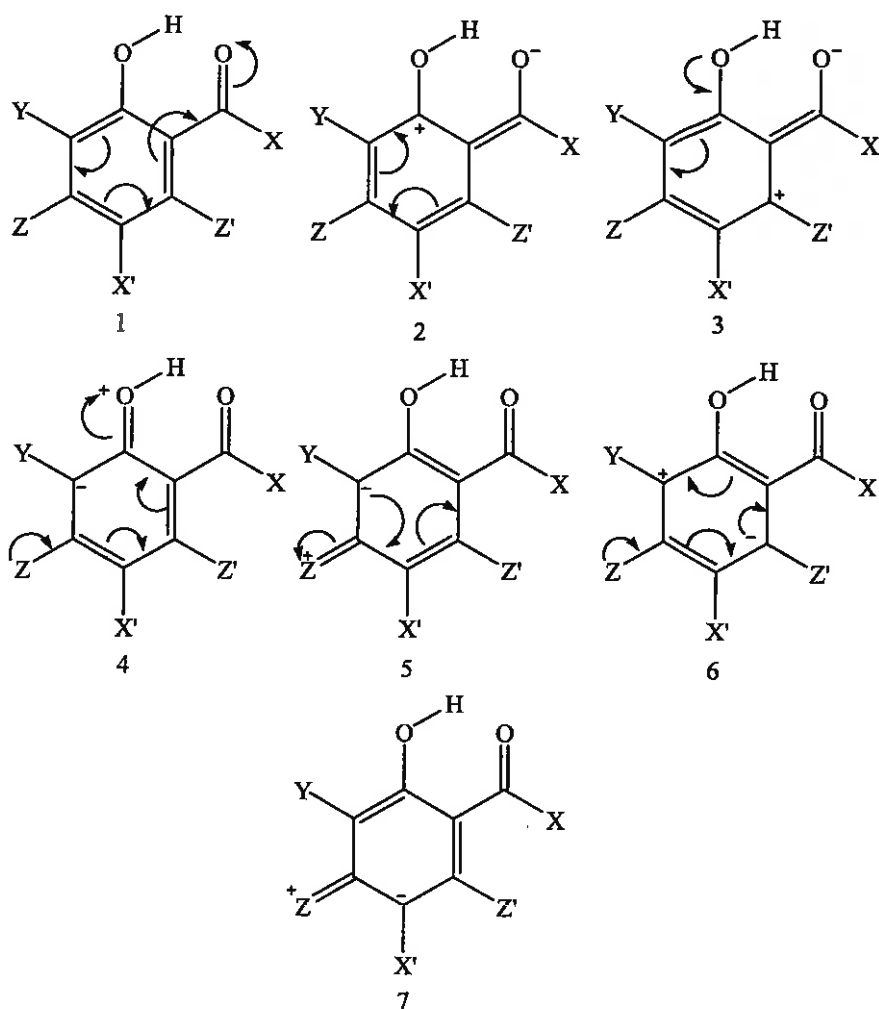
روش دوم رزونانس که شامل ۷ مرحله بوده و در ترکیبات شماره‌ی ۱، ۳، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۲۳،

۳۱، ۳۷، ۳۸، ۴۲، ۴۵، ۴۷ و ۵۰ به صورت زیر انجام می‌شود:



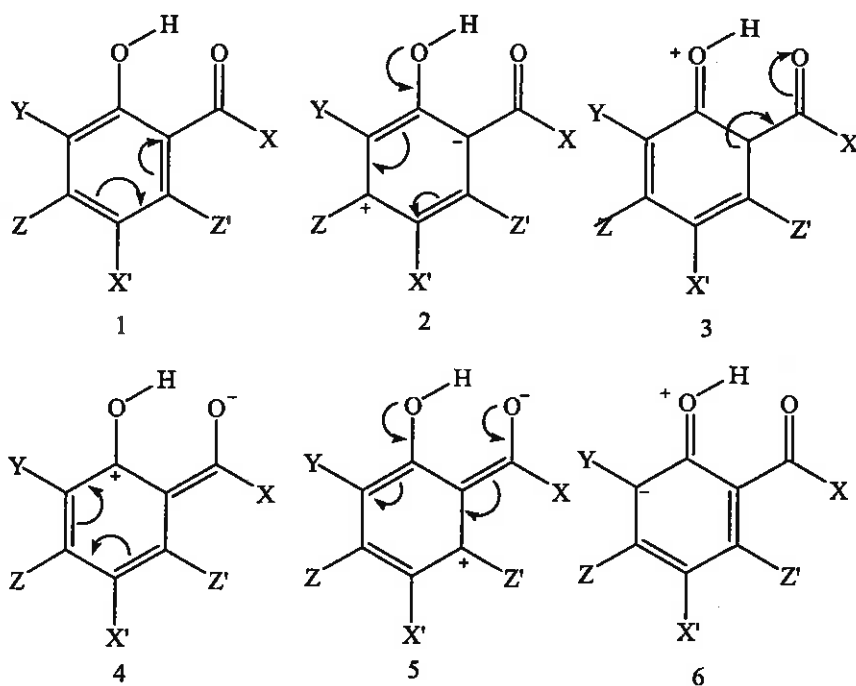
روش سوم رزونانس که در ترکیبات ۱۱، ۲۹، ۳۲، ۳۶، ۳۹ و ۴۰ مشاهده می‌شود شامل ۷

مرحله است:



روش چهارم رزونانس شامل ۶ مرحله زیر است. این روش که در ترکیبات شماره ۲۱، ۲۲، ۲۵،

۲۶، ۲۷، ۲۸، ۳۰، ۳۳، ۳۵، ۳۷، ۴۸ و ۴۹ انجام می‌شود به صورت زیر است:



۳-۹ نتیجه گیری

پارامترهای ساختاری و فواصل پیوند هیدروژنی $O\cdots O$ و $O\cdots H$ در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شده‌اند. پارامترهای ساختاری، انرژی پیوند هیدروژنی و پارامترهای طیف‌بینی نشان داد که با وجود گروه الکترون کشنده NO_2 ، در موقعیت Z' پیوند هیدروژنی در ترکیب 6NSA به مقدار جزئی از ترکیب SA قوی‌تر است و ترکیب 2HBB با استخلاف Br، در موقعیت X، نسبت به SA دارای پیوند هیدروژنی ضعیف‌تری است.

بررسی دو ترکیب 6NSA و 2HBB با آنالیز اوربیتال مولکولی، NBO، نشان داد که استخلاف NO_2 که به جای هیدروژن بر روی حلقه‌ی بنزنی در موقعیت Z' نسبت به هیدروکسی در ترکیب SA قرار گرفته است، گرچه به عنوان یک گروه الکترون کشنده وجود دارد اما اثرات رزونانس و دافعه‌ی فضایی استخلاف NO_2 تا حدی باعث جبران اثر الکترون کشندگی گروه NO_2 می‌شود. بنابراین، قدرت پیوند هیدروژنی به میزان جزئی افزایش می‌یابد. در ترکیب 2HBB نیز به دلیل حضور استخلاف Br

در موقعیت هیدروژن آلهیدی قدرت پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد.

با بررسی بستگی پارامترهای حاصل از AIM مشاهده می‌شود که بهترین بستگی مربوط به بستگی بین ρ و $E(\text{kcal/mol})$ با R^2 برابر با ۰/۹۹۵ است. که این نتایج طیفی توافق خوبی با پارامترهای ساختاری و جابه‌جایی شیمیایی NMR دارد. اهمیت این موضوع به این دلیل است که اگر یک ترکیب با استخلاف دیگری غیر از استخلاف‌های استفاده شده در این پایان نامه برای SA داشته باشیم بتوانیم با در دسترس داشتن یکی از پارامترها (به عنوان مثال فرکانس کششی OH) و با استفاده از روابط هم‌بستگی، پارامترهای دیگر (به عنوان مثال جابه‌جایی شیمیایی پروتون در پیوند OH) را به دست آوریم.

عوامل مختلفی در قدرت پیوند هیدروژنی مؤثر هستند که این عوامل عبارتند از: اثر القایی، اثر رزونانسی و اثر فضایی که همه این عوامل بسته به قرار گرفتن استخلاف در مکان‌های مختلف سهم متفاوتی خواهند داشت. بنابراین تغییر قدرت پیوند هیدروژنی با توجه به این عوامل باید مدنظر گرفته شود.

۳-۱۰ آینده‌نگری

● انجام محاسبات نظری در حلال و محاسبات فرکانس با استفاده از تابع پتانسیل نوسانگر

ناهماهنگ

● بررسی سطح انرژی پتانسیل، حالت‌گذار و حالت‌های الکترونی و انرژی‌های HOMO¹ و

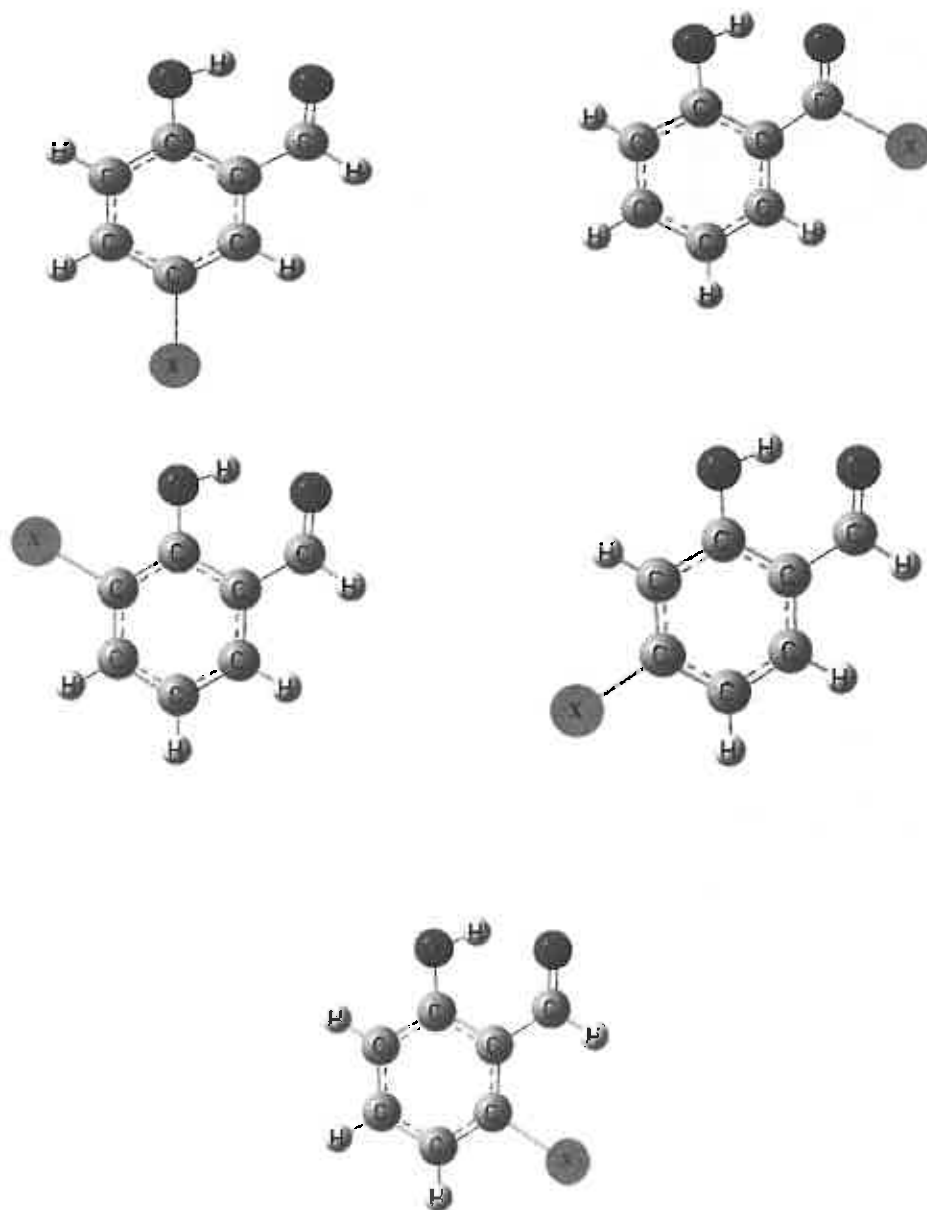
LUMO² ترکیب SA و مشتقات آن

1 – Highest occupied molecular orbital

2 – Lowest unoccupied molecular orbital

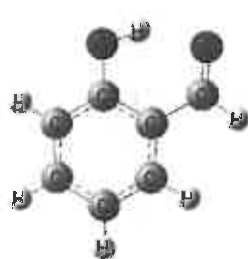
پیوست‌ها

شکل مولکول SA و مشتقات آن با استخلاف‌های مختلف در موقعیت‌های مختلف در این قسمت نشان داده شده است.

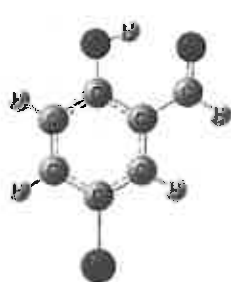


$X = \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NH}_2$

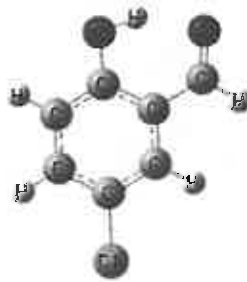
شکل ترکیبات جدول (۱-۳) در زیر به ترتیب نشان داده شده است.



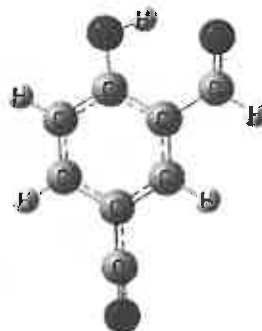
۱



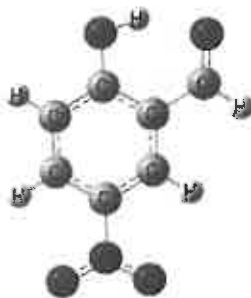
۲



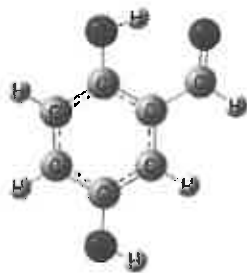
۳



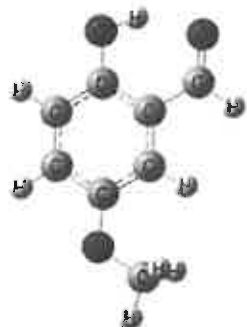
۴



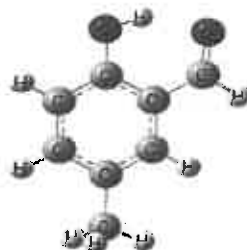
۵



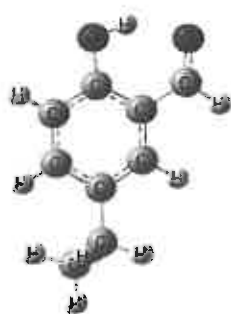
۶



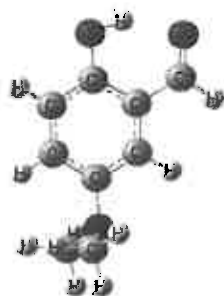
۷



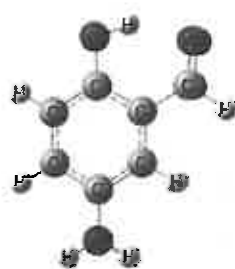
۸



9



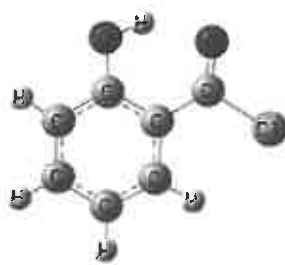
10



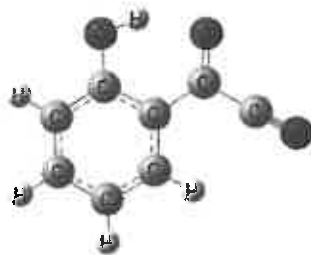
11



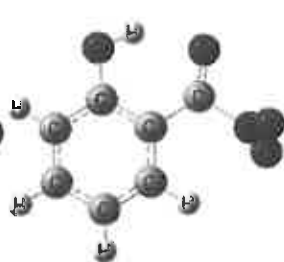
12



13



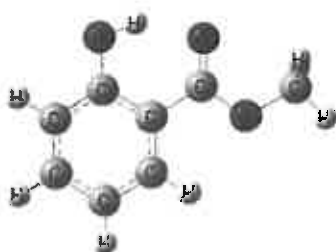
14



15



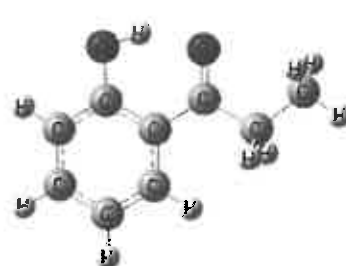
16



17



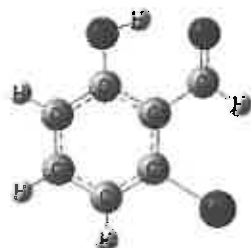
18



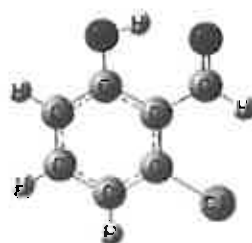
19



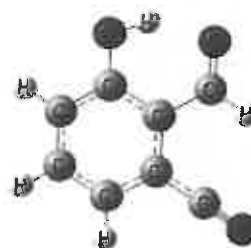
۲۰



۲۱



۲۲



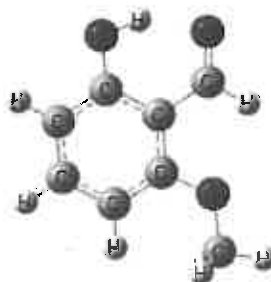
۲۳



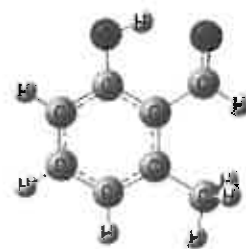
۲۴



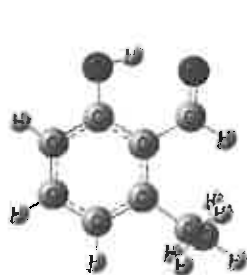
۲۵



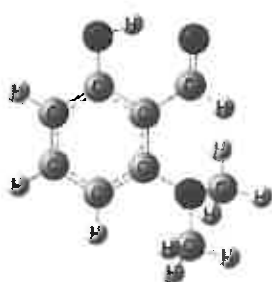
۲۶



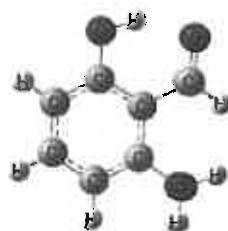
۲۷



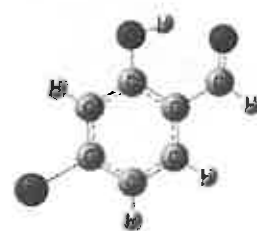
۲۸



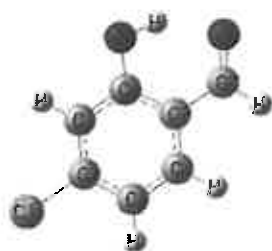
۲۹



۳۰



۳۱



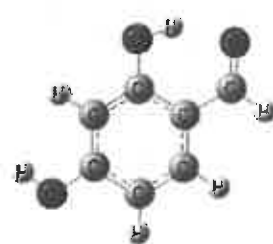
۳۲



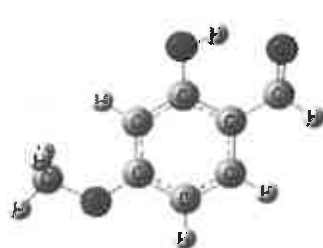
۳۳



۳۴



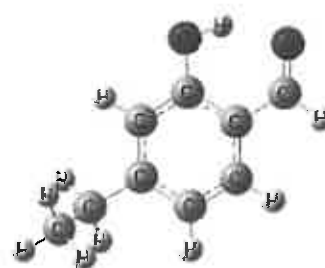
۳۵



۳۶



۳۷



۳۸



۳۹



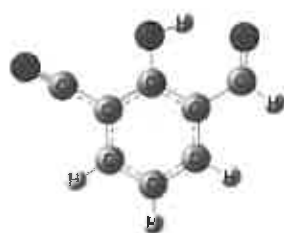
۴۰



۴۱



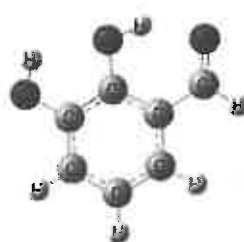
۴۲



۴۳



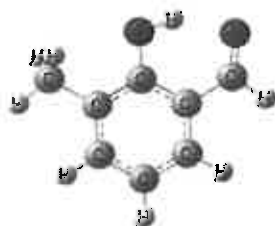
۴۴



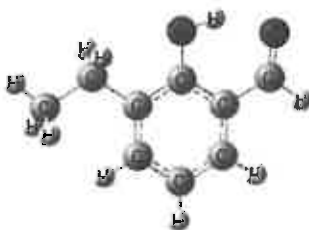
۴۵



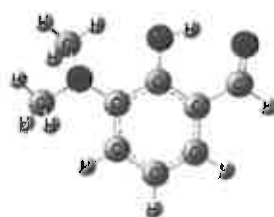
۴۶



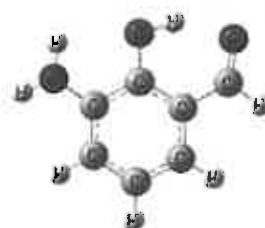
۴۷



۴۸



۴۹



۵۰

منابع

- [1] M.L. Huggins; *Phys. Rev.* **19**, 1922, 346.
- [2] G. R. Desiraju, T. Steiner, "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [3] L. Stryer, *Biochemistry*, 3rd Ed, W. H. Freeman and Co., New York, 1991.
- [4] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
- [5] G. A. Jeffrey, "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [6] S. Scheiner, "Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective", Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [7] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 1988, 899.
- [8] G. R. Desiraju, T. Steiner, "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [9] D. S. Coombes, S. L. Price, D. J. Willock, M. Leslie, *J. Phys. Chem.* **100**, 1996, 7352.
- [10] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect.* **42**, 1986, 515.
- [11] G. A. Jeffrey, L. Lewis, *Carbohydr. Res.* **1978**, 60, 179.
- [12] G. A. Jeffrey, "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [13] D. Hadzi, S. Bratos, "The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiment", **2**, 1976.
- [14] A. Novak, *Struct. Bonding*, **18**, 1974, 177.
- [15] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **552**, 2000, 1.
- [16] G. R. Desiraju, B. N. Murty, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 1987, 360.
- [17] S. Borycka, M. Rozenberg, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, E. B. Starikov, T. Steiner, *J. Chem.* **25**, 2001, 1111.
- [18] B. Lutz, J. A. Kanters, J. van der Maas, J. Kroon, T. Steiner, *J. Mol. Struct.* **440**, 1998, 81.
- [19] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Phys. Chem.* **2000**, 2699.
- [20] B. T. G. Lutz, J. Jacob, J. H. van der Maas, *Vib. Spectrosc.* **12**, 1996, 197.
- [21] A. V. Iogansen, *Spectrochim. Acta A.* **55**, 1999, 1585.
- [22] H. Eckert, J. P. Yesinowski, L. A. Silver, E. M. Stolper, *J. Phys. Chem.* **92**, 1988, 2055.
- [23] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News.* **8**, 1993, 1.
- [24] J. Kroon, J. A. Kanters, *Nature.* **248**, 1974, 667.
- [25] T. Steiner, *Acta Crystallogr. Sect.* **54**, 1998, 456.
- [26] L. Brammer, D. Zhao, F. T. Lapido, J. Braddock-Wilking, *Acta Crystallogr. Sect.* **51**, 1995, 632.
- [27] T. Steiner, *Chem. Commun.* 1997, 727.
- [28] K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1955, 6480.
- [29] Z. Malarski, M. Rospenk, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Phys. Chem.* **86**, 1982, 401.
- [30] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **8**, 1955, 71.
- [31] D. Mootz, M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1992, 7435.
- [32] G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.* **3**, 1995, 213.
- [33] W. Saenger, *Nature.* **279**, 1979, 343.
- [34] G. R. Desiraju, T. Steiner, "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [35] P. Gilli, V. Ferretti, V. Bertolasi, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1994, 909.
- [36] G. Zundel, *Adv. Chem. Phys.* **111**, 2000, 1.

- [37] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **26**, 1990, 255.
 [38] F. Fillaux, N. Leygue, J. Tomkinson, A. Cousson, W. Paulus, *Chem. Phys.* **244**, 1999, 387.
 [39] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **328**, 1994, 297.
 [40] T. Steiner, E. B. Starikov, A. M. Amado, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1995, 1321.
 [41] T. Steiner, B. Lutz, J. van der Maas, N. Veldman, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, J. A. Kanters, *Chem. Commun.* 1997, 191.
 [42] T. Steiner, *Adv. Mol. Struct. Res.* **4**, 1998, 43.
 [43] M. S. Rozenberg, T. Nishio, T. Steiner, *New J. Chem.* **23**, 1999, 585.
 [44] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **98**, 1998, 1375.
 [45] P. Hohenberg, and W. Kohn; *Phys. Rev.* **136**, 1964, 864.
 [46] W. Kohn, and L.J. Sham; *Phys. Rev.* **140**, 1965, 1133.

[47]. لواين. ايران، (۱۳۸۴) "شیمی کوانتوم" جلد دوم، ویرایش پنجم، اسلامپور غ و جلیلی

س، چاپ دوم، انتشارات علمی و فنی، تهران.

- [48]. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr; *Phys. Rev.* **37**, 1988, 785.
 [49] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **38**, 1988, 6269
 [50]. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* **33**, 1988, 8800.
 [51] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1993, 5648.
 [52] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.* **37**, 1993, 758.
 [53] R. Ahlrichs, P. R. Taylor; *J. Chem. Phys.* **78**, 1981, 315.
 [54] R. Poirier, R. Kari, I.G. Csizmadia, "Handbook of Gaussian Basis Sets", Elsevier Science, New York (1990).
 [55] J.N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, "Valence – Theory", John Wiley, London (1965).
 [56] M. J. Frisch, I.N. Ragazos, M. A. Robb, and H. B. Schlegel; *Chem. Phys. Lett.* **189**, 1992, 524.
 [57] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer; *J. Comp. Chem.* **4**, 1983, 294.
 [58] M. J. Frisch, J. A. Popel, J. S. Binkley; *J. Chem. Phys.* **80**, 1984, 3265.
 [59] J. E. Del Bene; *J. Comput. Chem.* **10**, 1989, 603.
 [60] P. C. Donald, W. Rogers, "Computational Chemistry Using the P. C.", VCH Publishers Inc, New York (1990).
 [61] P. Coppens, "X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding", Oxford University Press, Oxford, 1997.
 [62] a) P. R. Mallison, K. Wozniak, C. C. Wilson, K. L. McCormack, D. S. Yufit, *J. Am. Chem. Soc.* , **121**, 1999, 4640; b) W. D. Arnold, L. K. Sanders, M. T. McMahon, A. V. Volkov, G. Wu, P. Coppens, S. R. Wilson, N. Godbout, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2000, 4708; c) P. Macchi, B. Iversen, A. Sironi, B. C. Chakoumakos, F. K. Larsen, *Angew. Chem.* **112**, 2000, 2831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2000, 2719; d) R. S. Gopalan, P. Kumaradhas, G. U. Kulkarni, C. R. N. Rao, *J. Mol. Struct.* **521**, 2000, 97.
 [63] T. Steiner, *Acta Crystallogr. Sect. 54*, 1998, 456.
 [64] Jerzy Leszczynsky, "Challenges and in computational chemistry and physics: Hydrogen Bonding-New Insights", 3, Series Editor, 2006.
 [65] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory", Oxford University Press, New York, 1990.
 [66] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 2000, 5551.

- [67] S. J. Grabowski, *J. Mol. Struct.* **553**, 2000, 151.
- [68] U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **99**, 1995, 9747.
- [69] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem.* **103**, 1999, 272.
- [70] P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **555**, 1998, 101.
- [71] I. Rozas, I. Alkorta, and J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2000, 11154.
- [72] P.-O. Lowdin, *Phys. Rev.* **97**, 1955, 1474.
- [73] J. E. A. Otterstedt, *J. Chem. Phys.* **58**, 1973, 5716.
- [74] M. J. Kasha, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **82**, 1986, 2379.
- [75] A. Z. Weller, *Elektro chem* **60**, 1956, 1144.
- [76] A. Weller, *Prog. React. Kinet.* **1**, 1961, 188.
- [77] J. Catalan; J. Palomar; J. L. G. De Paz, *J. Phys. Chem.* **101**, 1997, 7914.
- [78] F.B. Dwyer, E. Mayhew, E.M.F. Roe, A. Shulman, *Br. J. Cancer* **19**, 1965, 195.
- [79] X.M. Ouyang, B.L. Fei, T.A. Okamuro, W.Y. Sun, W.X. Tang, N. Ueyama, *Chem. Lett.* **31**, 2002, 362.
- [80] W.T. Gao, Z. Zheng, *Molecules.* **7**, 2002, 511.
- [81] P. Hohenberg, and W. Kohen, *Phys. Rev.* **136**, 1964, 864.
- [82] S. Nagaoka; M. Fujita; T. Takemura; H. Baba. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 1986, 489.
- [83] S. Nagaoka, Y. Shinde, K. Muki. *J. Phys. Chem.* **101**, 1997, 3061.
- [84] S. Nagaoka, N. Hirota, M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1983, 4220.
- [85] S. Nagaoka, J. Kusunoki, T. Fujibuchi, S. Hatakenaka, K. Mukai, U. Nagashima, *J. Photochem. Photobiol.* **122**, 1999, 151.
- [86] S. Nagaoka, Y. Shinde, K. Muki. *J. Phys. Chem.* **104**, 2000, 6453.
- [87] R. M. Badger; S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **5**, 1937, 839.
- [88] V. Schreiber; S. Melikova; K. Rutkowski; D. Shchepkin; A. Shurukhina; A. Koll, *J. Mol. Struct.* **381**, 1996, 141.
- [89] L. A. Peteanu; R. A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **96**, 1992, 6910.
- [90] P. E. Hansen, *Magn. Reson. Chem.* **31**, 1993, 23.
- [91] J. Abildgaard; S. Bolving; P. E. Hansen, *J. Phys. Chem.* **120**, 1998, 9063.
- [92] G. Gilli; F. Belluci; V. Ferretti; V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1989, 1023.
- [93] V. Bertolasi; P. Gilli; V. Ferretti, G. Gilli, *J. Chem. Soc., Perkin trans. 2*, 1997, 945.
- [94] M. Cuma, S. Scheiner, T. Kar, *J. Mol. Struct.* **467**, 1999, 37.
- [95] H. Lampert, W. Mikenda, A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **100**, 1996, 7418.
- [96] 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.
- [97] F. Blegler-Koning, D. Bayles., *J. Am. Chem. Soc.* **22**, 2001, 545.

- [98] J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.- Wisconsin, Madsion, (2001).
A. Bohman, C.M. Morales, F. Weinhpld, E.D. Glendening, NBO 5.0, Theoretical
Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madsion, (2001).
[99] L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski. *Chem. Rev.* **105**, 2005, 3513.

Abstract

In this research, molecular structure, vibrational frequencies, chemical shift of proton and the analysis of the nature of the hydrogen bonding for the salicylaldehyde (SA) derivations calculated by means of density functional theory (DFT), and the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) for studying of the strength of intramolecular H-bonding. Then the results compared with the corresponding parameters in salicylaldehyde for investigation of effects of some substituents on intramolecular hydrogenbonding. Also, the correlation between some geometrical parameters and spectra data related to hydrogen bonding investigated for these compounds.

The AIM calculations show for SA and their derivations, the laplacian of the electron density ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) and total electron energy density (H_{BCP}) at bond critical points (BCP) of $\text{H}\cdots\text{O}$ distance have negative and positive values, respectively ($\nabla^2_{\text{BCP}} < 0$ and $H_{\text{BCP}} > 0$), so these compounds have medium H-bonding. Geometrical and spectra data show 6-nitrosalicylaldehyde, 6NSA, with the NO_2 group in meta position with respect to the OH group and 2-Hydroxybenzoyl bromide, 2HBB, with Br atom nearby $\text{C}=\text{O}$ group have the strongest and weakest H-bonding than SA, respectively.

The results show well linear correlations between the H-bond energy (E_{HB}) and electron density at bond critical point with $R^2=0.995$ and an approximately good linear relationship between νOH , νOD and the proton chemical shift with $R^2=0.925$.

Keywords: Ssalicylaldehyde (SA), Intramolecular hydrogen bonding, Density functional theory (DFT), Atoms in molecules (AIM), Natural Bond Orbital (NBO).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**The investigation of effects of some substituent on intermolecular hydrogen bonding of
salicylaldehyde as a prototypes of molecular switches**

Akram Moradi

Supervisor:

Dr. Z. Moosavi – Tekye

February 2014