

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵

به عنوان یک سوئیچ نوری فوتونی

دانشجو:

خدیجه قاضی پور

اساتید راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم خدیجه قاضی پور

تحت عنوان:

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵ به عنوان یک سوئیچ نوری فوتونی

در تاریخ ۹۲/۱۱/۲۰ 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
			زینب موسوی تکیه
			زهرا کلانتر

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	اسماعیل سلیمانی		حسین نیکوفرد
			محمد باخرد

تقدیم بہ آنان کہ ہمیشہ در مسیر زندگی پشیمان، یاور و مایہی آرامش من بودند.

تقدیم بہ:

پدر فداکارم

مادر مهربانم

استاد بزرگوارم

بہ پاس جبران ذہ ای از زحماتشان

تقدیر و شکر

پاس و ستایش مرخداى راجل و جلالت که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تلبان است و انوار حکمت او در دل شب تار، در فشان. آفریدگاری که

نخوشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یار یابید. و سلام و دور در محمد و خاندان

پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و مدار وجودشان است.

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عنو کشیده و گریانه از کنار غفلت بایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاورى بى

چشم داشت برای من بوده اند؛ از استاد با کمالات و شایسته؛ سرکار خانم دکتر زینب موسوی تکیه که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ گلی در این

عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمات را بهمانى این پايان نامه را بر عهده گرفتند؛ از استاد صبور و بزرگوارم، سرکار خانم دکتر زهره اکلاستیک که زحمات را بهمانى در حالى مستقبل

شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نرسید؛ و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد و دکتر محمد باخرد که زحمات داورى

این پایان نامه را مستقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانى را دارم.

از جناب آقای دکتر کیومرث اسکندری و تمام اساتیدی که در دوران تحصیل و در مقطع کارشناسی ارشد به نحوی افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم کمال شکر و

قدردانى را دارم. از دوستان عزیزم خانم با سیمیه قهرمان و نجمه داستانی که در مراحل انجام این تحقیق همراه بنده بودند نهایت سپاسگزاری را دارم باشد که این

خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

تعهد نامه

اینجانب **خدیجه قاضی پور** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود

نویسنده پایان نامه **بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی (۴-سالیسیلیدین ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵**

به عنوان یک سوئیچ نوری فوتونی تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه و دکتر زهرا کلانتر متعهد می شوم :

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵ (4SEB15-C-5)، به وسیله محاسبات تئوری تابعی چگالی (DFT)، نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول (QTAIM) و تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب 4SEB15-C-5 در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ بهینه شد و نتایج مربوط به ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی، جابه‌جایی شیمیایی $^1H NMR$ و توپولوژی مربوط به نقطه بحرانی پیوند $N\cdots H$ با پارامترهای نظیر در مولکول‌های N-سالیسیلیدن آنیلین (SAN) مقایسه شد. پارامترهای ساختاری نشان داد که اثر عمده استخلاف ۱۵-کرون-۵ بر روی نیتروژن حلقه آنیلین در 4SEB15-C-5 کوتاه‌تر شدن جزئی فاصله‌ی $H\cdots N$ و بلند شدن طول پیوند O-H در مقایسه با مقادیر مشابه در SAN است. مقدار δ_H پروتون پیوند O-H در ترکیب 4SEB15-C-5 نسبت به SAN به میزان ۰/۹۶ ppm به میدان پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. نتایج AIM برای این ترکیبات نشان داد که گستره نسبت $-V_C/G_C$ بین ۱ و ۲ و مقدار H_b در نقطه بحرانی پیوند $N\cdots H$ منفی است بنابراین طبیعت پیوندهیدروژنی $N\cdots H$ برای این ترکیبات جزئی کووالانسی است. همچنین لاپلاسی چگالی الکترونی، $\nabla^2\rho_b$ ، چگالی انرژی کل، H_b ، در نقطه بحرانی پیوند $N\cdots H$ ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN به ترتیب دارای مقادیر مثبت و منفی است در نتیجه این ترکیبات به عنوان سیستمی که دارای پیوند هیدروژنی متوسط است طبقه بندی می‌شود.

مقایسه ساختارمولکولی، طیف‌های ارتعاشی و نتایج AIM در ترکیب 4SEB15-C-5، با همین نتایج در SAN ترتیب زیر را در مورد قدرت پیوند هیدروژنی نشان می‌دهد:

$$4SEB15-C-5 > SAN$$

واژه‌های کلیدی: (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی چگالی، نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی.

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

A DFT study of molecular structure and intramolecular hydrogen bonding of (4-salicylideneimino)benzo-15-crown-5

بیستمین سمینار شیمی آلی، دانشگاه بو علی سینا همدان ، تیرماه ۱۳۹۲

A QTAIM Study of Intramolecular Hydrogen bond of (4-salicylideneimino) benzo-15-crown-5

شانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه بابلسر، آبان ماه ۱۳۹۲

Vibrational Assignment and Structure of (4-salicylideneimino)benzo-15-crown-5: A DFT Study

شانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه بابلسر، آبان ماه ۱۳۹۲

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: بررسی پیوند هیدروژنی

۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی.....	۲
۳-۱ طبقه بندی انواع پیوندهای هیدروژنی بر اساس انرژی پیوند.....	۳
۴-۱ طبقه بندی قدرت پیوند هیدروژنی بر اساس روش طیف بینی مادون قرمز.....	۴
۵-۱ انواع پیوندهای هیدروژنی بر اساس نوع تشکیل پیوند.....	۴
۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی.....	۵
۲-۵-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی.....	۶
۳-۵-۱ پیوندهای هیدروژنی کی لیتی.....	۶
۶-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی غیر عادی.....	۶
۷-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی دو تائی.....	۷
۸-۱ عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی.....	۷
۱-۸-۱ ساختار و هندسه ی پیوند هیدروژنی.....	۷
۲-۸-۱ زاویه ی پیوندی	۸
۳-۸-۱ فاصله ی بین اتم های درگیر	۸
۹-۱ شواهد تجربی وجود پیوند هیدروژنی.....	۹
۱۰-۱ روش های مطالعه پیوند هیدروژنی.....	۹
۱-۱۰-۱ روش های ترمودینامیکی.....	۱۰
۲-۱۰-۱ روش های طیف بینی.....	۱۰
۱-۲-۱۰-۱ روش های پراش.....	۱۱
۲-۲-۱۰-۱ طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR).....	۱۲
۳-۲-۱۰-۱ طیف بینی مادون قرمز.....	۱۲

۱۵..... ۴-۲-۱۰-۱ طیف‌بینی رامان

۱۵..... ۵-۲-۱۰-۱ طیف‌بینی جذبی الکترونی

فصل دوم: روش های محاسباتی

۱۸..... ۱-۲ مکانیک کوانتومی و شیمی محاسباتی

۱۹..... ۱-۱-۲ روش های مکانیک مولکولی

۲۱..... ۲-۱-۲ روش های ساختار الکترونی

۲۱..... ۱-۲-۱-۲ روش آغازین

۲۷..... ۲-۲-۱-۲ نظریه تابعی چگالی

۲۹..... ۳-۲-۱-۲ روشهای نیمه تجربی

۲۹..... ۲-۲ مجموعه‌های پایه

۳۱..... ۲-۲-۱ انواع مجموعه‌های پایه

۳۲..... ۱-۱-۲-۲ مجموعه‌های پایه کمینه

۳۳..... ۲-۱-۲-۲ مجموعه‌های پایه توسعه یافته

۳۳..... ۳-۱-۲-۲ مجموعه‌های پایه ظرفیت- شکافته

۳۴..... ۴-۱-۲-۲ مجموعه‌های پایه قطبیده

۳۵..... ۵-۱-۲-۲ توابع نفوذی

۳۶..... ۳-۲ نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول QTAIM

۳۸..... ۱-۳-۲ چگالی الکترونی

۳۹..... ۲-۳-۲ توپولوژی چگالی الکترونی

۴۱..... ۳-۳-۲ مسیرهای گرادیانی و حوزه‌های اتمی

۴۳..... ۴-۳-۲ مسیرهای پیوندی و گراف‌های مولکولی

۴۵..... ۵-۳-۲ لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho_b$

۴۹..... ۶-۳-۲ چگالی انرژی کل در H_b ، BCP

۵۰.....	۷-۳-۲ رابطه V_C/G_C - در BCP
۵۰.....	۸-۳-۲ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس نظریه QTAIM
۵۰.....	۴-۲ نظریه حفره- سیگما.....

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۴.....	۱-۳ (۴-سالیسیلیدین ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵.....
۵۸.....	۲-۳ نرم افزارهای محاسباتی.....
۵۸.....	۳-۳ ساختار هندسی و پایداری نسبی.....
۶۱.....	۴-۳ پارامترهای ساختاری نشان دهنده قدرت پیوند هیدروژنی.....
۶۳.....	۵-۳ تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM.....
۶۶.....	۶-۳ بررسی با نظریه حفره- سیگما.....
۶۸.....	۷-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO.....
۶۸.....	۱-۷-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی.....
۶۹.....	۲-۷-۳ عدم استقرار الکترون و اثرات فضایی.....
۷۰.....	۳-۷-۳ مرتبه‌ی پیوند ویرگ.....
۷۱.....	۸-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی به کمک تجزیه و تحلیل طیف های ارتعاشی.....
۷۸.....	۱-۸-۳ ارتعاشات مماسی.....
۷۸.....	۱-۸-۳-۱ ارتعاشات کشش C-C.....
۷۸.....	۲-۸-۳-۱ ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H.....
۷۹.....	۲-۸-۳ ارتعاشات اسکلتی شعاعی.....
۸۰.....	۳-۸-۳ ارتعاشات خارج صفحه.....
۸۱.....	۹-۳ بررسی طیف های ارتعاشی.....
۸۱.....	۱-۹-۳ ناحیه‌ی $1700-3500\text{ cm}^{-1}$

۸۱.....	۲-۹-۳ ناحیه ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$
۸۳.....	۳-۹-۳ ناحیه ی زیر 1000 cm^{-1}
۸۶.....	۱۰-۳ نتیجه گیری
۸۷.....	۱۱-۳ آینده نگری
۸۸.....	پیوست ها
۹۶.....	منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): پیوندهای هیدروژنی غیر معمول در چند سیستم مختلف.....	۵۵
شکل (۱-۲): نمایش نقاط بحرانی چگالی الکترونی.....	۴۰
شکل (۲-۲): نمایش مسیرهای گرادیانی از نقطه بحرانی پیوند در مولکول H_2O	۴۱
شکل (۳-۲): نمایش مسیرهای گرادیانی هسته و نقطه بحرانی.....	۴۳
شکل (۴-۲): نمایش گراف مولکولی شامل مسیرهای پیوندی، نقاط بحرانی حلقه و نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی در مولکول‌های H_2O_2	۴۴
شکل (۵-۲): نمایش گراف‌های مولکولی و حوزه هر اتم.....	۴۵
شکل (۶-۲): نمایش طرح برجسته از مثبت لاپلاسیان چگالی الکترونی مولکول OF_2	۴۷
شکل (۷-۲): نمایش طرح کانتوری و برجسته‌ی لایه‌ی L اتم Kr	۴۸
شکل (۸-۲): پتانسیل الکتروستاتیک مثبت برای مولکول OF_2	۵۱
شکل (۱-۳): واکنش شیمیایی مربوط به سنتز 4SEB15-C-5.....	۵۵
شکل (۲-۳): ساختارهای کریستالی سر به سر ترکیب 4SEB15-C-5.....	۵۶
شکل (۳-۳): ساختار کلی ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN، 2IMP.....	۵۷
شکل (۴-۳): (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵.....	۵۷
شکل (۵-۳): ساختار هندسی کنفورمرهای ترکیب 4SEB15-C-5.....	۵۹
شکل (۶-۳): نمایش مسیرهای پیوندی، پیوندهای هیدروژنی و نقاط بحرانی ترکیب 4SEB15-C-5.....	۶۴

شکل (۷-۳): توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه مولکولی 4SEB15-C-5 ۶۶

شکل (۸-۳): نمایش پتانسیل الکتروستاتیک برای مولکول 4SEB15-C-5 ۶۷

شکل (۹-۳): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون ۷۲

شکل (۱۰-۳): طیف زیرقرمز 4SEB15-C-5 و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش

..... B3LYP/6-311++G** ۸۳

شکل (۱۱-۳): طیف رامان 4SEB15-C-5 و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش

..... B3LYP/6-311++G** ۸۴

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۰	جدول (۱-۱): رایج ترین روش های طیف بینی قابل استفاده در مطالعه پیوند هیدروژنی.....
۱۴	جدول (۲-۱): شیوه های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی
۶۱	جدول (۱-۳): انرژی پایداری (E) و نسبی (ΔE) مربوط ترکیبات 2IMP, SEB15-C-5 و NSA در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۲	جدول (۲-۳): مقادیر محاسبه شده ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات 4SEB15-C-5, NSA و 2IMP در سطح B3LYP, با تابع پایه ی 6-311++G**
۶۴	جدول (۳-۳): پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی (برحسب واحد اتمی) در ترکیب 4SEB15-C-5
۶۵	جدول (۴-۳): پارامترهای AIM مربوط به نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی N...H در ترکیبات 4SEB15-C-5, 2IMP و SAN در سطح B3LYP با تابع پایه ی 6-311++G**
۶۸	جدول (۵-۳): بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۹	جدول (۶-۳): انرژی اختلال مرتبه دوم E(2) و انرژی تبدیلی فضایی متقابل، $\Delta E(i,j)$, (بر حسب 1 kcal mol ⁻¹) در سطح B3LYP/6-311++G**
۷۱	جدول (۷-۳): مرتبه های پیوند ویبرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۷۳	جدول (۸-۳): فرکانس ها و شدت های مادون قرمز و رامن نظری 4SEB15-C-5
۸۸	جدول (۱): مقایسه ی برخی از پارامترهای ساختاری نظری در ترکیبات 2IMP , SAN, 4SEB15-C-5

جدول (۲): طیف‌های IR و رامان نظری مشتق دوتره‌ی 4SEB15-C-5 ۹۰

فصل اول

بررسی

پیوندهای هیدروژنی

پیوند غیرکوالانسی نوعی پیوند شیمیایی است که بر خلاف پیوندهای کوالانسی از به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بوجود نمی‌آید، در حقیقت این پیوندها ناشی از نیروهای بین مولکولی هستند. این پیوندها نقش بسیار مهمی در شاخه‌های مختلف علمی همچون بیوشیمی، شیمی درشت مولکول‌ها^۱، مهندسی بلور^۲، زیست شناسی مولکولی^۳ و ... بازی می‌کنند. پیوندهای غیرکوالانسی بازه‌ی وسیعی از پیوندها؛ پیوندهای کئوردیناسیونی با قدرت پیوندی متجاوز از صدها کیلوژول تا پیوندهای ضعیفی همچون برهم‌کنش‌های واندروالس با قدرت پیوند در حد چند ژول، را شامل می‌شوند [۱].

بدون شک در بین پیوندهای غیر کوالانسی، پیوندهای هیدروژنی بیشترین توجه و اهمیت را به خود اختصاص داده اند. پیوند هیدروژنی از نظر قدرت بین پیوندهای کوالانسی و پیوندهای واندروالسی می باشد [۲].

۲-۱ تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی

از نظر تاریخی، نوع خاصی از پیوند برای اولین بار توسط ورنر^۴ در سال ۱۹۰۲ در بررسی ساختار NH_4OH کشف شد. نام عمومی پیوند هیدروژنی برای اولین بار توسط لاتیمر^۵ و رودبوش^۶ استفاده شد. آن‌ها در سال ۱۹۲۰ ضمن بررسی خواص آب بیان داشتند: "جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن روی مولکول آب قادر هستند نیروی کافی را بر هیدروژن مولکول همسایه اعمال کنند. نتیجه این عمل اتصال دو مولکول آب به یکدیگر است. به طوری که مایع شامل توده بزرگی از مولکول‌ها است که در اثر تحریکات گرمایی به طور پیوسته در حال شکستن

1- Macromolecules
2-Crystal Engineering
3- Biomolecular
4- Werner
5- Latimer
6- Rodebush

و تشکیل مجدد هستند [۳]."

توصیف لاتیمر باعث ابهاماتی در نظریه‌ی لوئیس^۱ گردید. در نهایت در سال ۱۹۳۹ به این برهم‌کنش پیوند اطلاق شد. پائولینگ^۲ در سال ۱۹۴۰ با انتشار کتاب معروف خود تحت عنوان طبیعت پیوند شیمیایی، این پیوند را به صورت زیر توصیف کرد:

"تحت شرایط معینی اتم هیدروژن به وسیله نیروی قوی به دو اتم به جای یک اتم متصل می‌شود. به طوری که به نظر می‌رسد پیوندی بین آن‌ها برقرار شده است. به چنین پیوندی، پیوند هیدروژنی اطلاق می‌شود." وی بر پایه مکانیک کوانتومی اظهار داشت که اتم هیدروژن فقط با یک الکترون منفرد قادر به تشکیل بیش از یک پیوند کووالانسی نبوده و اگر هم برهم‌کنشی به نام پیوند هیدروژنی دیده می‌شود باید از نیروهای الکتروستاتیکی ناشی شده باشد.

در سال ۱۹۹۱ زیگر - هویسکنز^۳ تعریفی برای این پدیده بر مبنای تحقیقات انجام شده ارائه دادند: "برهم‌کنش‌های ویژه‌ای وجود دارند که باعث ایجاد پیوستگی‌های جهت‌دار و با برد کوتاه می‌شوند. این امر سبب تضعیف یکی از پیوندهای شیمیایی دو جزء پیوند یافته می‌گردد. پیوند هیدروژنی نوع خاصی از این برهم‌کنش‌ها است که پیوند ضعیف شده شامل اتم هیدروژن و اتم با الکترون‌گاتیویته بالا است [۴]." امروزه پیوندهای هیدروژنی زیادی مورد مطالعه قرار گرفته اند که بین یک اتم الکترون‌گاتیو مثل فلئور و اکسیژن و نیتروژن با هیدروژن برقراری گردد. در موارد خاصی کربن، سیلیسیم، فسفر، گوگرد می‌توانند هم پیوند هیدروژنی را نشان دهند.

۱-۳ طبقه‌بندی انواع پیوند هیدروژنی بر اساس انرژی پیوند

تاکنون طبقه‌بندی‌های گوناگونی برای پیوند هیدروژنی ارائه شده است. اما معمولی‌ترین و مهم‌ترین آن، طبقه‌بندی بر حسب انرژی پیوند هیدروژنی است [۵]. این طبقه‌بندی عبارتست از:

1- Lewis

2- Pauling

3- Zeegers – Huyskens

(۱) پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی با انرژی ۱۵-۴۰ kcal mol

(۲) پیوندهای هیدروژنی متوسط با انرژی ۴-۱۵ kcal mol

(۳) پیوندهای هیدروژنی ضعیف با انرژی ۱-۴ kcal mol

پیوندهای هیدروژنی قوی عمدتاً به مولکول‌هایی تعلق دارند که دارای سد انرژی کمی هستند. مشخصه‌های پیوندهای هیدروژنی قوی، فاصله‌ی کوتاه بین اتم پروتون دهنده و پروتون گیرنده است. در این دسته اغلب پروتون دهنده و گیرنده، باردار هستند. اگر دهنده‌ی پروتون بار مثبت داشته باشد، دافعه‌ی کولنی بیشتری با H^+ به وجود آورده و سبب راندن H^+ و افزایش بیش از حد قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود.

پیوند هیدروژنی متوسط، معمولی‌ترین نوع پیوند هیدروژنی است که در آن پروتون دهنده و گیرنده، اتم‌هایی طبیعی هستند. پیوندهای هیدروژنی متوسط در هر سه فاز جامد، مایع و گاز مشاهده می‌شوند. در فاز محلول اگر حلال قطبی باشد پیوند هیدروژنی سبب سولواته شدن مولکول می‌شود. پیوندهای هیدروژنی ضعیف مخصوص کمپلکس‌ها در فاز گازی هستند اما می‌توانند در فاز جامد در کریستال‌ها نیز مشاهده شوند. اتم دهنده، مانند C و Si معمولاً پذیرنده‌ی π است.

۴-۱ طبقه‌بندی قدرت پیوند هیدروژنی بر اساس روش طیف بینی مادون قرمز

(۱) پیوند هیدروژنی قوی دارای پیک پهن در گستره بین $700-2700\text{ cm}^{-1}$

(۲) پیوند هیدروژنی متوسط دارای پیک پهن در گستره بین $2800-3100\text{ cm}^{-1}$

(۳) پیوند هیدروژنی ضعیف دارای پیک پهن در ناحیه 3200 cm^{-1}

۵-۱ انواع پیوندهای هیدروژنی براساس نوع تشکیل پیوند

دهنده یا پذیرنده‌ی الکترون در یک پیوند هیدروژنی می‌توانند به یک مولکول متعلق باشند یا این که هر کدام متعلق به مولکول مجزایی باشند. در حالت اول، یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی و

در حالت دوم یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی به وجود می‌آید. تقریباً همه‌ی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی لزوماً یک پیوند خمیده محسوب می‌شوند. در حالی که پیوندهای بین مولکولی غالباً پیوندهای خطی یا تقریباً خطی هستند.

هیلمن^۱ و فریمن^۲ الگویی را برای دسته‌بندی پیوندهای هیدروژنی در سه گروه ارائه کردند:

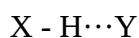
(۱) پیوند هیدروژنی بین مولکولی

(۲) پیوند هیدروژنی درون مولکولی

(۳) پیوند هیدروژنی کی‌لیتی [۶].

۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی

این نوع پیوند شامل تجمع دو یا چند مولکول هم نوع یا متفاوت است به طوری که، یک مولکول نقش گروه دهنده‌ی پروتون و مولکول دیگر نقش پذیرنده‌ی پروتون را ایفا نماید. پیوند هیدروژنی بین مولکولی به دو دسته جور و ناجور تقسیم می‌شود. پیوند هیدروژنی بین مولکولی جور از تجمع دو یا چند مولکول یکسان است در حالی که نوع ناجور آن مربوط به گونه‌های متفاوت می‌باشد، فرم کلی تشکیل پیوند در پیوند هیدروژنی بین مولکولی به صورت زیر است که اکثراً خطی می‌باشند.



در اینجا X و Y دهنده و گیرنده‌ی پروتون هستند که هر کدام روی یک مولکول قرار گرفته‌اند.

باید توجه داشت که در پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی امکان ایجاد چندین پیوند هیدروژنی هم وجود دارد [۷-۸]. پیوند هیدروژنی بین مولکولی معمولاً در غلظت‌های پایین و یا در فاز گازی و در حلال‌های غیر قطبی دیده نمی‌شوند.

1-Heilmann

2- Freyman

۱-۵-۲ پیوند هیدروژنی درون مولکولی

چنانچه ساختار مولکول به گونه‌ای باشد که گروه دهنده و پذیرنده‌ی پروتون، در یک مولکول واحد و یا قسمتی از یک مولکول باشند امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود خواهد داشت. وسعت تشکیل پیوند درون مولکولی به دما و غلظت بستگی دارد. اثر غلظت بر روی پیوند هیدروژنی درون و برون مولکولی کاملاً متفاوت است.

پیوند هیدروژنی درون مولکولی مستقل از تغییر غلظت است زیرا، یک اثر داخلی است و با رقیق کردن توسط حلال جذب فرکانس آن‌ها ناپدید نمی‌شود. هر چند تغییر قطبیت حلال‌ها قادر است محل جذب را اندکی تغییر دهد. با وجود این تغییر غلظت بر روی شدت جذب در پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بی‌تاثیر است.

۱-۵-۳ پیوند هیدروژنی کی‌لیتی

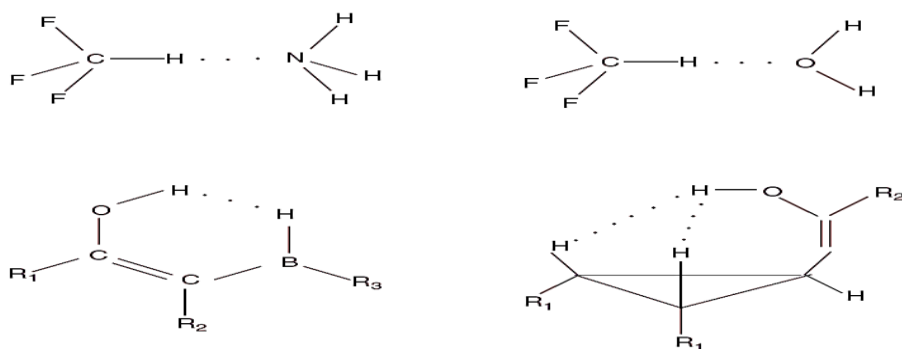
پیوند هیدروژنی کی‌لیتی نوع خاصی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که در آن‌ها رزونانس وجود دارد و این رزونانس باعث پایداری مولکول می‌شود. پایداری حاصل از رزونانس باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی جابه‌جایی فرکانس کششی OH تا حدود 2700 cm^{-1} می‌شود. قدرت پیوند هیدروژنی در این گونه سیستم‌ها از اختلاف پایداری بین شکل کی‌لیت و شکل باز آن به دست می‌آید.

۱-۶ پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی غیرعادی

پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی غیرعادی اولین بار توسط سوتر^۱ در سال ۱۹۶۰ گزارش شد [۹-۱۰]. این پیوند هیدروژنی سبب تشکیل دimer در یک سری مولکول‌های خاص می‌شود که

1- Sutor

امروزه نوع جدیدی از برهم‌کنش‌ها را شامل می‌شوند [۱۱]. به عنوان مثال می‌توان به چند نمونه از این برهم‌کنش‌های غیرعادی که سبب تشکیل دimer می‌شوند اشاره کرد. این حالت وقتی اتفاق می‌افتد که کربن متصل به هیدروژن دارای بار مثبت زیاد باشد.



شکل (۱-۱): پیوندهای هیدروژنی غیر معمول در چند سیستم مختلف

۷-۱ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی دوتائی

این نوع پیوندها به طور وسیعی در مقالات بررسی شده‌اند. به عنوان نمونه در اسیدهای آمینه امکان به وجود آمدن پیوندهای چندتائی هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد [۱۲].

۸-۱ عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی

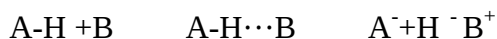
عواملی مانند کشش حلقه، شکل هندسی مولکول و قدرت نسبی اسیدی و بازی گروه‌های دهنده و پذیرنده پروتون بر روی قدرت پیوند هیدروژنی موثر است.

۱-۸-۱ ساختار و هندسه پیوند هیدروژنی

برای تشکیل یک پیوند هیدروژنی مناسب و با قدرت قابل ملاحظه، لازم است که گروه‌های A

B دارای الکترونگاتیوی زیاد باشند. این گروه‌ها می‌توانند یک اتم یا قسمتی از یک مولکول بزرگ باشند. در بهترین حالت‌ها، A و B ممکن است فلوئور، اکسیژن یا نیتروژن باشند. اگر چه پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری نیز ممکن است با کلر و گوگرد و شاید تعداد کمی از عناصر دیگر تشکیل گردد.

برای بیان مناسب پیوند هیدروژنی می‌توان گفت که AH یک دهنده‌ی پروتون و B یک پذیرنده است. در نتیجه هر چه AH، خصلت اسیدی و B خصلت بازی بیشتری داشته باشند، پیوند حاصل قوی‌تر خواهد بود. بنابراین، می‌توان گفت که در حالت حدی، یک پیوند هیدروژنی قوی، منجر به یونش می‌گردد :



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

۸-۱-۲ زاویه‌ی پیوندی

پیوند قوی زمانی بین دو جزء تشکیل می‌گردد که جفت الکترون‌های B در جهت اربیتال s اتم هیدروژن قرارگیرد؛ یعنی پیوندی تشکیل نمی‌گردد مگر این‌که زاویه‌ی تجمع به ۱۸۰ درجه برسد. اما در مواردی، فشارهای مربوط به انباشتگی بلور و عوامل هندسی، امکان ایجاد پیوند خطی را فراهم نمی‌سازد. و پیوند هیدروژنی ضعیف تشکیل می‌شود. در پیوندهای هیدروژنی قوی، حداقل زاویه AHB ۱۶۵ درجه است و قدرت پیوند هیدروژنی در زوایای کوچکتر از ۱۴۰ درجه به حداقل مقدار ممکن می‌رسد.

۸-۱-۳ فاصله‌ی بین اتم‌های درگیر

علاوه بر زاویه‌ی پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی بین مولکول‌ها (در پیوند بین مولکولی) یا اتم‌ها (در

پیوند درون مولکولی) نیز در شکل‌گیری و قدرت این پیوند بسیار مهم است. اصولاً پیوندهای

هیدروژنی از نظر فاصله $A \cdots B$ ، به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

(۱) پیوندهای طویل با فاصله $A \cdots B$ در حدود $2.8 - 3.2 \text{ \AA}$

(۲) پیوندهای متوسط با فاصله $A \cdots B$ در حدود $2.6 - 2.8 \text{ \AA}$

(۳) پیوندهای کوتاه با فاصله $A \cdots B$ در حدود $2.4 - 2.6 \text{ \AA}$

۹-۱ شواهد تجربی وجود پیوند هیدروژنی

از دیدگاه تجربی وجود پیوند هیدروژنی را می‌توان از روی تغییرات خاصی که در هندسه‌ی مولکول و در بعضی خواص شیمی فیزیکی آن رخ می‌دهد، به سادگی تشخیص داد. تغییرات ویژه-ای که در هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی رخ می‌دهند شامل موارد زیر است:

(۱) متوسط طول پیوند $X-H$ در پیوند هیدروژنی بلندتر از طول پیوند $X-H$ در حالت عادی است. از طرفی فواصل پیوندی $X \cdots Y$ و $H-Y$ کوتاه‌تر از فواصل پیوندی و اندروالسی مربوطه است [۱۵].

(۲) زاویه‌ی پیوندی $X-H \cdots Y$ معمولاً حدود $140 - 150 \text{ \AA}$ برای حلقه‌های شش عضوی است در صورتی که، زاویه‌ی پیوندی حلقه‌های پنج عضوی $115 - 130 \text{ \AA}$ است.

(۳) در طیف‌بینی ارتعاشی، برای پیوند $X-H$ یک جابه‌جایی به سمت فرکانس کمتر وجود دارد.

(۴) یکی از پارامترهای مهم در بررسی پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی X و Y است که هر قدر کمتر باشد نشان دهنده‌ی بیشتر بودن قدرت پیوند هیدروژنی است.

(۵) میزان جابه‌جایی شیمیایی که با $^1\text{HNMR}$ می‌توان به راحتی بررسی کرد که هر چه قدر کمتر باشد قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر است.

۱۰-۱ روش‌های مطالعه‌ی پیوندهای هیدروژنی

علاوه بر روش‌های نظری مکانیک کوانتومی، روش‌های تجربی متعددی که برای شناسایی

پیوند هیدروژنی وجود دارند به سه دسته تقسیم می‌شوند. این روش‌ها عبارتند از: روش‌های ترمودینامیکی، روش‌های طیف بینی و روش‌های پراش که در ادامه راجع به آن‌ها توضیح داده خواهد شد.

۱-۱۰-۱ روش‌های ترمودینامیکی

پیوند هیدروژنی را می‌توان از دیدگاه ترمودینامیکی به صورت یک برهم‌کنش ویژه بین پروتون دهنده و پروتون گیرنده در نظر گرفت. در فاز محلول برهم‌کنش بین حلال با حل شونده را نیز باید در نظر گرفت. این برهم‌کنش می‌تواند به برهم‌کنش‌های نرمال (واندروالسی - الکتروستاتیکی) محدود شود و یا برهم‌کنش‌های ویژه نظیر پیوند هیدروژنی را نیز شامل شود. در نتیجه آنتالپی به دست آمده هر دو برهم‌کنش را در بر می‌گیرد.

از روش گرما سنجی که یکی از روش‌های ترمودینامیکی می‌باشد میتوان برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی (با اندازه گیری آنتالپی) استفاده نمود. در این روش گرمای حاصل از آمیخته شدن دونمونه AH و B در فاز گاز و مایع اندازه گیری می‌شود. این اندازه گیری ها با دقت زیادی انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی را تعیین می‌کنند. و از طریق آن می‌توان قدرت پیوند هیدروژنی را به دست آورد.

۱-۱۰-۲ روش‌های طیف‌بینی

روش‌های مختلف طیف‌بینی برای مطالعه‌ی این پدیده به کار گرفته می‌شود. جدول زیر فهرستی از این روش‌ها را نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۷] از بین این روش‌ها چندین شیوه مورد بررسی قرار می‌گیرند

جدول (۱-۱): رایج ترین روش های طیف بینی قابل استفاده در مطالعه پیوند هیدروژنی

روش	پارامترهای قابل استفاده
طیف بینی ریز موج	پارامترهای ساختاری نظیر طول $H-X$ و $H\cdots Y$ یا $X\cdots Y$
طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته NMR	جابه جایی شیمیایی پروتون (یا سایر عناصر نظیر 2H ، ^{13}C ، ^{17}O ، ^{14}N ، ^{19}F) آسایش مغناطیسی هسته، چهار قطبی هسته ای اتم های 2H ، ^{17}O ، ^{14}N ، ^{35}Cl پهنای نوارهای NMR
زیر قرمز دور Far-IR	شیوه های ارتعاشی کشش متقارن $X\cdots Y$ و خمش داخل و خارج از صفحه $H\cdots Y$
زیر قرمز و رامان IR & Raman	شیوه های ارتعاشی کشش و خمش $H-A$
مرئی و فرابنفش Visible-UV	جابه جایی های آبی یا قرمز فرکانس ها برای جذب در حداکثر طول موج

۱-۲-۱۰-۱ روش های پراش

در میان روش های پراش، پراش اشعه ی X و پراش نوترون برای تعیین موقعیت اتم ها در ساختمان های کریستالی به کار می رود. در ابتدا تحلیل ساختار کریستالی توسط اشعه ی X انجام می گرفت، اما اخیراً از پراش نوترون نیز استفاده می شود و با این روش موقعیت نسبی اتم ها را می توان تعیین کرد. آن چه باعث تمایز پراش اشعه ی X با نوترون می شود، این است که پراش اشعه ی X براساس برهم کنش اشعه ی X با الکترون های لایه ی داخلی صورت می گیرد، در صورتی که پراش نوترون در اثر برهم کنش گشتاور مغناطیسی نوترون با گشتاور مغناطیسی الکترون های جفت شده صورت می گیرد. در روش اشعه ی X ، پراش توسط دانسیته ی الکترونی اطراف اتم ها صورت می گیرد و چون اتم هیدروژن تنها یک الکترون در اختیار دارد در نتیجه، تعیین محل اتم های هیدروژن در مولکول های سنگین دچار اختلال می گردد. به عبارتی در کارهایی که توسط اشعه ی X انجام گرفته است تعیین موقعیت اتم های هیدروژن با دقت کمتری صورت می گیرد.

با گسترش واکنش های نوترونی، تشعشعات قوی تری از نوترون های گرمایی به دست آمده است و ساختار کریستالی به وسیله ی آن مورد مطالعه قرار گرفته است. از این رو محل پروتون در $X-H\cdots Y$ به خوبی تعیین می شود. با توجه به این که دوترون ها نسبت به پروتون ها پراش

دهنده‌های بسیار قوی‌تر نوترون هستند به همین دلیل در اکثر مطالعات در این روش از ترکیبات دوتره استفاده می‌شود.

۱-۲-۲-۲ طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

این تکنیک برای مطالعات پیوند هیدروژنی از اهمیت زیادی برخوردار است که عموماً، سیگنال رزونانس پروتون XH در $X-H\cdots Y$ به میدان پائین‌تر انتقال می‌کند و تنها یک پیک حد واسط بین آن‌ها برای HX خالص و $X-H\cdots Y$ مشاهده شده است. در طول ۱۵ سال اخیر، جابه‌جایی‌های شیمیایی 1H و 3H و ^{13}C و ^{17}O و ^{14}N و ^{15}N در سیستم‌های $H-X\cdots Y$ برای الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک بررسی شده است. پیوند هیدروژنی بین مولکولی با رقیق کردن توسط یک حلال غیرقطبی و با افزایش دما کاهش می‌یابد. لذا با رقیق کردن جذب پروتون به میدان‌های بالاتر جابه‌جایی می‌شود. اما پیوند درون مولکولی کمتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

۱-۲-۳-۳ طیف‌بینی مادون قرمز

از نظر تاریخی طیف‌بینی‌های ارتعاشی (رامان و زیر قرمز) مهم‌ترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی است و با حساسیتی که شیوه‌های ارتعاشی با تشکیل پیوند هیدروژنی دارند اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. اولین تحقیقات در این مورد به وسیله این تکنیک انجام شد [۱۸]. طیف‌بینی زیر قرمز به سه ناحیه تقسیم می‌شود: ناحیه طیف‌بینی زیر قرمز نزدیک^۱، ناحیه طیف‌بینی زیر قرمز دور^۲ و ناحیه طیف‌بینی زیر قرمز میانه^۳

1- Near-IR
2 - Far-IR
3 - Mid-IR

۱- طیف‌بینی زیر قرمز نزدیک حدود ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$):

طیف‌بینی زیر قرمز نزدیک برای بررسی اثر پیوند هیدروژنی روی ناهماهنگی ارتعاش A-H به کار می‌رود. ارتعاشات فرعی یا اورتون‌های کششی O-H و N-H و C-H در این ناحیه همراه با تداخل از نوارهای دیگر ظاهر می‌شود، اما در کل نوارهای این ناحیه ضریب جذب مولی کمتر از ۲ دارند.

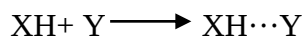
۲- طیف‌بینی زیر قرمز دور ($10-300\text{ cm}^{-1}$):

امکان مشاهده‌ی مستقیم پیوند هیدروژنی $\text{XH}\cdots\text{Y}$ در ناحیه‌ی زیر قرمز دور امکان‌پذیر می‌باشد. شیوه‌های کششی $\text{X}\cdots\text{Y}$ در این ناحیه جذب دارند.

۳- طیف‌بینی زیر قرمز میانه حدود ($300-4000\text{ cm}^{-1}$):

یکی از تغییرات طیفی که در هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی در ناحیه‌ی زیر قرمز میانه ظاهر می‌شود عبارت است از:

کاهش فرکانس کششی نامتقارن $\nu_{\text{as}}(\text{XH})$ می‌باشد. مقدار این جابه‌جایی علاوه بر قدرت پیوند هیدروژنی به اثرات حلال و دما بستگی دارد. هرگاه سیستم حاوی پیوند هیدروژنی را از فاز گازی به محلول منتقل شود تمام شیوه‌های کششی به سمت فرکانس پایین‌تر جابجا شود که این اثر در حلال قطبی نسبت به حلال غیرقطبی شدیدتر است. افزایش دما باعث جابه‌جایی فرکانس کششی $\nu_{\text{as}}(\text{XH})$ به سمت اعداد موجی بالاتر می‌گردد؛ یعنی با افزایش دما تعادل زیر به سمت چپ جابجا می‌شود [۱۹-۲۰].



همچنین شدت نوار مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{XH})$ در طیف زیر قرمز با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی زیاد می‌شود (البته این مطلب برای پیوندهای هیدروژنی خطی بین مولکولی صادق است). در طیف رامان خلاف این مطلب مشاهده می‌شود [۲۱].

پهن شدن نوار $\nu_{\text{as}}(\text{XH})$ یکی دیگر از تغییراتی که در این ناحیه در هر دو طیف رامان و

زیر قرمز مشاهده می‌شود. گاهی این پهنا به چند صد عدد موجی می‌رسد. برای توجیه این مطلب علت‌های متفاوتی ذکر گردیده است که برخی از آن‌ها عبارتند از:

(۱) جفت شدن $v_{as}(XH)$ و v_s [۲۲و۲۳].

(۲) تشدید فرمی [۲۴].

(۳) اثرات ناهماهنگی [۲۵].

(۴) پتانسیل دو کمینه‌ای [۲۵].

(۵) جفت شدن اورتون‌ها و ترکیب شدن با $v_{as}(AH)$ [۲۶و۲۷].

جدول (۱-۲): شیوه‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی

شیوه ارتعاشی مشاهده شده		ناحیه	
شیوه کشش نامتقارن	v_{as}	$X-H\cdots Y$	$2500-3500\text{ cm}^{-1}$
شیوه خمش درون صفحه XH	δ	$X-H\cdots Y$	$1000-1700\text{ cm}^{-1}$
شیوه خمش برون صفحه XH	γ	$X-H\cdots Y$	$300-900\text{ cm}^{-1}$
شیوه کششی $H\cdots Y$	v_s	$X-H\cdots Y$	$100-250\text{ cm}^{-1}$
شیوه‌های خمشی $H\cdots Y$	δ, γ	$X-H\cdots Y$	$>200\text{ cm}^{-1}$

جدول (۱-۲) شیوه‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد.

ارتعاش خمش درون صفحه‌ی δ در یک تقسیم‌بندی ساده به صورتی است که در یک پیوند هیدروژنی قوی، در نزدیکی 1700 cm^{-1} در پیوندهای هیدروژنی متوسط در نزدیکی 1350 cm^{-1} و در پیوند هیدروژنی ضعیف در نزدیکی 1000 cm^{-1} ظاهر می‌شود. اما در واقع چنین نبوده چرا که

این ارتعاش خالص نبوده و برخلاف ν_{as} با دیگر نوارهای ارتعاشی مخلوط می‌گردد که میزان این اختلاط بستگی به قدرت پیوند هیدروژنی دارد. این ارتعاش در پیوندهای هیدروژنی متقارن $C=O \cdots H-O-C$ متوسط و ضعیف با ارتعاش کششی $C-O$ ν مخلوط شده اما در پیوند هیدروژنی قوی از ν_{C-O} فاصله گرفته و با $C=O$ ν مخلوط می‌گردد [۲۸]. نوار مربوط ارتعاش خمشی برون صفحه γ در ناحیه‌ی پایین‌تر از 1000 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این ارتعاش غالباً خالص است. از موقعیت این نوار می‌توان به عنوان معیاری در تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی استفاده نمود.

۱-۱۰-۲-۴ طیف‌بینی رامان

طیف‌بینی رامان برای تکمیل بررسی‌های IR به کار می‌رود و نسبت به IR کاربرد کمتری دارد. معمولاً شیوه‌های ارتعاش مربوط به A-H در رامان شدت بسیار کمی دارند یا دیده نمی‌شوند. این تکنیک می‌تواند برای بررسی شیوه‌های ارتعاشات داخلی حلقه کی‌لیت به کاربرده شود. طیف‌بینی رامان نسبت به تشکیل پیوند هیدروژنی حساسیت کمتری دارد که این به دلیل تغییر کوچک در میزان قطبش‌پذیری توسط نوسان پروتون است.

۱-۱۰-۲-۵ طیف‌بینی جذبی الکترونی

طیف‌بینی ماوراء بنفش یا مرئی را زمانی می‌توان برای مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی به کاربرد که قسمت کروموفوری XH یا Y توسط پیوند هیدروژنی آشفته شود. عموماً پیوند هیدروژنی سبب جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر برای کروموفورهای پروتون دهنده و جابجایی طول موج جذبی به سمت طول موج‌های پائین‌تر برای کروموفورهائی که به‌عنوان پروتون گیرنده عمل می‌کنند، می‌شود [۲۹].

فصل دوم

روش‌های محاسباتی

۲-۱ مکانیک کوانتومی و شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از شیمی است که از برنامه‌های کامپیوتری برای مشارکت در حل مسائل شیمیایی استفاده می‌کند از این نتایج به دست آمده در شیمی نظری استفاده کرده و این نتایج را با برنامه‌های کامپیوتری ادغام می‌کند تا ساختار و خواص مولکول‌ها را محاسبه نماید [۳۰]. این نتایج نظری اطلاعات به دست آمده تجربی را تایید و تکمیل می‌کند در برخی موارد می‌تواند پدیده‌های شیمیایی که تا به حال مشاهده نشده‌اند را پیشگویی کند. مانند طراحی داروها، مواد جدید و خواص قابل پیشگویی مثل ساختار، انرژی‌های مطلق و نسبی برهم‌کنش، توزیع بار الکترونی، ممان دوقطبی و چندقطبی، مسیرهای سینتیکی واکنش‌ها، ارائه‌ی مکانیسم واکنش‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی (طیف‌های IR و Raman)، انتقالات الکترونی (طیف‌های UV)، اثرات جابه‌جایی مغناطیسی (طیف‌های NMR) اشاره کرد.

روش‌های شیمیایی محاسباتی می‌توانند برای مسائل فیزیک حالت جامد نیز استفاده شوند. محاسبات نظری در زمینه‌ی انرژی اوربیتالی می‌توانند جهت انجام محاسبات ساختار پیوندی به کار برده شوند. محاسبات ساختار پیوندی برای سیستم‌های بسیار پیچیده قابل انجام است ولی هنوز برنامه‌های مربوط به این محاسبات به حد کافی سریع نیستند و انجام این محاسبات نیاز به وقت کافی دارد.

روش‌های محاسبه در شیمی محاسباتی از روش‌های بسیار دقیق تا روش‌های تقریبی گسترده‌اند. روش‌های خیلی دقیق فقط برای سیستم‌های بسیار کوچک امکان‌پذیر است. دو حوزه وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آن‌ها اختصاص دارد :

(۱) روش‌های مکانیک مولکولی

(۲) روش‌های ساختار الکترونی

هر دو حوزه‌ی محاسبات یکسانی نظیر محاسبات زیر انجام می‌دهند:

(۱) محاسبه انرژی یک ساختار مولکولی

۲) بهینه‌سازی شکل مولکول‌ها

۳) محاسبه‌ی فرکانس ارتعاشی مولکول‌ها

۲-۱-۱ روش‌های مکانیک مولکولی

این تئوری برای پیشگویی ساختار و ویژگی‌های مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک استفاده می‌کند. با توجه به این‌که این روش‌ها کاری با تابع موج و یا هامیلتونی الکترونی ندارند، روش‌های مکانیک کوانتومی واقعی نیستند. روش‌های مکانیک مولکولی کاملاً تجربی هستند و قادرند مولکول‌های بسیار بزرگ آلی و آلی‌فلزی (تا چند هزار اتم) را مورد بررسی قرار دهند [۳۱]. روش‌های مکانیک مولکولی بر اصول زیر پایه‌گذاری شده‌اند:

هسته و الکترون‌ها به صورت مجموعه‌ای از ذرات شبه اتم هستند.

ذرات شبه اتم، کروی و دارای بار خالص می‌باشند.

برهم‌کنش‌ها براساس حالت فنی و دارای پتانسیل کلاسیکی هستند.

برهم‌کنش‌ها باید برای سری خاصی از اتم‌ها تعیین شده باشند.

برهم‌کنش‌ها تعیین‌کننده‌ی توزیع فضایی ذرات شبه اتم و انرژی‌هایشان هستند.

این روش‌ها به مولکول به صورت اتم‌هایی می‌نگرد که از طریق پیوندها در کنار هم هستند و با نوشتن انرژی الکترونی مولکولی E_e به صورت مجموع برخی از انواع انرژی، آن را به عنوان تابعی از مختصات هسته‌ای بیان می‌کنند. یک معادله ساده انرژی مکانیک مولکولی توسط معادله‌ی زیر نشان داده می‌شود:

$$\text{انرژی} = \text{انرژی کششی} + \text{انرژی خمشی} + \text{انرژی پیچشی} + \text{انرژی برهم‌کنش غیرپیوندی}$$

این معادله که می‌تواند رفتار انواع مختلف اتم‌ها و پیوندها را توصیف کند میدان نیرو نامیده می‌شود. اشکال زیادی از میدان‌های نیرو در طی سالیان اخیر گسترش یافته‌اند که برخی از آن‌ها

شامل جملات انرژی اضافی هستند که بیان‌کننده‌ی تغییر شکل‌های دیگری است و برخی دیگر نیز شامل جفت‌شدن کشش و خمش در پیوندهای مجاور به منظور افزایش دقت مدل مکانیکی می‌باشند. با استفاده از برنامه‌های کامپیوتری طول‌های پیوند مولکولی، زوایا و صورتبندی سیستماتیک تغییر می‌کند تا ساختاری که عبارت انرژی مکانیک مولکولی را کمینه می‌کند، پیدا شود. مولکول‌های بسیار بزرگ ممکن است دارای تعداد بسیار زیادی از صورتبندی‌ها باشند. بنابراین، امکان دارد که بررسی هر صورتبندی برای به دست آوردن ساختار واقعی با انرژی کمینه فراهم نشود. به عنوان مثال هر اسیدآمینه در یک زنجیر پلی‌پپتید دارای دو زاویه‌ی بین‌صفحه‌ای است و هر زاویه دارای سه کمینه در انرژی پتانسیل است، پس برای یک پلی‌پپتید با تعداد ۴۰ اسیدآمینه حداقل تعداد 10^{38} صورتبندی امکان‌پذیر است. مکانیک مولکولی ابزار با ارزشی برای شیمی‌دان‌های تجربی است. به عنوان مثال به کمک این نوع محاسبات روش جدیدی برای سنتز دی‌سولفیدهای حلقوی آلی که به عنوان ضدباکتری مفید هستند فراهم شده است [۳۲].

محاسبات مکانیک مولکولی صریحاً در مورد الکترون‌های یک سیستم بحث نمی‌کند بلکه محاسبات به برهم‌کنش‌های بین هسته‌ای مربوط و اثرات الکترونی میدان‌های نیرو را نیز شامل می‌شود این روش چندین محدودیت دارد:

(۱) هر میدان نیرو فقط برای گروه محدودی از مولکول‌ها نتیجه‌ی خوبی ارائه می‌دهد و هیچ یک نمی‌توانند برای همه‌ی مولکول‌ها استفاده شوند.

(۲) نادیده گرفتن الکترون‌ها به این معناست که روش‌های مکانیک مولکولی نمی‌تواند مسائل شیمیایی مربوط به اثرات الکترونی را حل کند. مثلاً نمی‌تواند مراحل را که شامل شکستن یا تشکیل پیوند باشند را تشریح نماید. ویژگی‌های مولکولی که به جزئیات الکترونی دقیق مربوط می‌شود نیز با این روش‌ها قابل حل نیست.

۲-۱-۲ روش‌های ساختار الکترونی

روش ساختار الکترونی با استفاده از قوانین مکانیک کوانتومی، انرژی و دیگر ویژگی‌های یک مولکول را به دست می‌دهد. روش ساختار الکترونی با حل معادله‌ی شرودینگر با اعمال تقریب برای سیستم‌های بزرگ به کار می‌رود. روش‌های ساختار الکترونی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) روش آغازین^۱

(۲) نظریه‌ی تابعی چگالی^۲ (DFT)

(۳) روش نیمه تجربی^۳

۲-۱-۲-۱ روش آغازین

در این روش برخلاف روش‌های مکانیک مولکولی یا نیمه تجربی، در محاسبات از پارامترهای تجربی استفاده نمی‌شود. انرژی‌های حالت الکترونی و سایر خواص فیزیکی به صورت توابعی از مکان‌های هسته‌ای و از روی اصول اولیه محاسبه می‌شوند. در این روش با استفاده از هندسه‌ی مولکول، معادله شرودینگر را حل می‌شود. در اینجا هیچ‌گونه تقریبی اعمال نمی‌گردد و نتیجه‌ی کلی این محاسبات، حل صریح معادله‌ی شرودینگر است.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi = E\Psi \quad (1-2)$$

که در آن m_e جرم الکترون، Z ، عدد اتمی، r_{ij} فاصله بین هر الکترون i و j و r_i فاصله الکترون i تا هسته است.

در رابطه فوق، جمله‌ی اول به انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله‌ی دوم به انرژی دافعه بین الکترونی جمله‌ی سوم به جاذبه‌ی بین هسته و الکترون‌ها مربوط است.

1- Ab Initio
2- Density Functional Theory
3- Semi-empirical method

محاسبات روش‌های آغازین به طور وسیعی برای محاسبه انرژی‌های برهم‌کنش بین یون‌های قلیایی و لیگاندها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۳].

در روش‌های آغازین تنها تقریب به کار رفته تقریب بورن - اپنهایمر^۱ است که برای جدایی حرکات هسته الکترون (صرف نظر از اثرات نسبیتی) استفاده می‌شود. این تقریب در سیستم‌هایی که حالات الکترونی به طور خیلی قوی با ارتعاشات هسته جفت شده‌اند، باعث ایجاد خطای بزرگ، در محاسبات می‌شود. از سوی دیگر توابع موج به کار رفته نیز تقریبی می‌باشند. بنابراین معادلات شرودینگر الکترونی و هسته‌ای حاصل به طور دقیق و عددی قابل حل نیستند. اما چون اساس این روش‌ها بسط تابع موجی بر حسب سری تیلور است با اختیار نمودن پارامترهای کافی می‌توان به نتایج واقعی نزدیک‌تر شد [۳۴].

برای محاسبه‌ی سطوح انرژی پتانسیل آغازین با استفاده از روش‌های نظری، برنامه‌های کامپیوتری تجارتی متعددی وجود دارند. در روش‌های آغازین از محاسبات رایانه‌ای استفاده می‌شود که محدود به اتم‌ها، مولکول‌ها، رادیکال‌ها و یون‌های کوچک هستند. همان‌گونه که قدرت و اندازه حافظه رایانه‌ها پیشرفت می‌کند، و روش‌های نظری و الگوریتم‌ها بهبود می‌یابند، روش‌های آغازین برای گونه‌های بزرگ‌تر و پیچیده‌تر کاربرد پیدا می‌کنند. هنگام مواجه شدن با سیستم‌هایی که در آن‌ها محیط‌های الکترونی جدید و یا انواع پیوندهای جدید رخ می‌دهد، روش‌های آغازین الزامی هستند.

محاسبات روش‌های آغازین ، اطلاعات زیادی درباره سطوح انرژی پتانسیل در اختیار می‌گذارند. صحت نتیجه محاسبه شده توسط تعداد توابع پایه که به تعداد الکترون‌ها در سیستم مولکولی بستگی دارد تعیین می‌شود. برای بسیاری از مولکول‌ها ساختارهای محاسبه شده در کمینه‌های انرژی پتانسیل به اندازه‌ی ساختارهای تجربی صحیح هستند [۳۵]. معمولاً با کاهش تعداد

1- Bron- Oppenheimer approximation

کل الکترون‌ها، توافق میان محاسبه و تجربه بیشتر می‌شود. با استفاده از حل تقریبی معادله شرودینگر می‌توان انرژی‌ها و اوربیتال‌های الکترونی را به دست آورد.

انرژی‌های به دست آمده می‌توانند برای ساختار بهینه، انرژی‌های فعال‌سازی سینتیک و پیش‌بینی جذب UV/Vis استفاده شوند.

برای انجام یک محاسبه آغازین باید دو موضوع به دقت انتخاب شود:

- روش مناسب

- مجموعه‌ی پایه

گسترده‌ی وسیعی از روش‌های آغازین برای انجام محاسبات کوانتومی وجود دارند. پرکاربردترین روش امروزه، روش اوربیتال مولکولی است که تحت عنوان روش هارتری - فاک بررسی می‌شود. روش‌های آغازین را می‌توان به دو سطح هارتری - فاک و پساهارتری - فاک^۱ تقسیم کرد. در سطح هارتری - فاک انرژی و سایر خواص سیستم تحت تقریب ذرات مستقل^۲ (IPA) محاسبه می‌شوند [۳۰]. در سطح پساهارتری - فاک با استفاده از روش‌های مختلفی اثرات همبستگی بین الکترون‌ها نیز در نظر گرفته می‌شود.

انرژی‌های به دست آمده در این روش‌ها، بالاتر از جواب دقیق قرار دارند و جوابی که از همه پایین‌تر است دقیق‌ترین جوابی است که می‌تواند حاصل شود. هر چند که جواب صددرصد دقیق به دست نمی‌آید و از این روش‌ها تنها برای محاسبه انرژی می‌توان استفاده کرد و برای سایر خواص مولکول نمی‌تواند منجر به نتایج مطلوب گردد.

معادله شرودینگر را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

(۲-۲)

که در آن اپراتور هامیلتونی عبارت است از:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}$$

(۳-۲)

1- Post Hartree-Fock

2- Independent Particle Approximation

با تقریب بورن - اپنهایمر هامیلتونی به شکل زیر در می آید:

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (۴-۲)$$

تفکیک پذیری حرکت هسته و الکترون در سال ۱۹۲۷ توسط بورن و اپنهایمر مطرح گردید

[۳۶]. i مربوط به الکترون و α مربوط به هسته می باشد. n مربوط به مجموع الکترون و N مربوط به

مجموع هسته ها است. از انرژی جنبشی هسته صرف نظر می شود. انرژی دافعه ی هسته - هسته نیز

به صورت عددی ثابت در نظر گرفته می شود.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (۵-۲)$$

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta > \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (۶-۲)$$

وقتی مساله ی الکترونی حل شد می توان مساله ی هسته ای را نیز حل کرد. چون الکترون ها

سریعتر از هسته ها حرکت می کنند می توان در معادله ی اول قسمت الکترونی را با متوسط آن

جایگزین کرد و مساله هسته ای را تحت یک میدان متوسط الکترونی حل نمود.

در تقریب هارتری - فاک (HF) از اثرات همبستگی الکترونی صرف نظر می شود یعنی فرض

می شود هر الکترون در میدان میانگینی حاصل از هسته ها و ابری از بار الکترونی حرکت می کند و

به کار بردن این تقریب ها در انجام محاسبات خطا ایجاد می کند. [۳۰، ۳۷، ۳۹]. برای حل معادله

شرودینگر برای یک سیستم چند الکترونی داریم:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (7-2)$$

که $\hat{H}$ هامیلتونی الکترونی است. هامیلتونی الکترونی هارتری - فاک^۱ شامل دو بخش تک الکترونی و دو الکترونی است.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(r_i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (8-2)$$

جمله‌ی اول، هامیلتونی تک الکترونی^۲ که شامل انرژی جنبشی الکترون و انرژی پتانسیل آن در میدان ناشی از هسته‌هاست و جمله‌ی دوم هامیلتونی دو الکترونی است. وجود جملات دوالکترونی حل معادله را مشکل می‌سازد.

روش‌های اصلاحی برای از بین بردن خطای نادیده انگاشتن همبستگی الکترونی به روش‌های پساهارتری - فاک معروفند. که از آن جمله می‌توان به سه روش زیر اشاره نمود:

(۱) برهم‌کنش آرایشی^۳

(۲) روش خوشه جفت شده^۴

(۳) نظریه اختلال مولر - پلست^۵

روش برهم‌کنش آرایشی (CI) روشی است که در آن ترکیب خطی از توابع موج هارتری فاک متناظر با انواع آرایش‌های الکترونی نوشته می‌شود و ضریب هرتابع موج با روش تغییر به دست می‌آید. استفاده از تعداد زیادی از این توابع خطای روش هارتری - فاک را تا حدود زیادی کاهش می‌دهد.

1- Hartree-Fock
 2- core hamiltonian
 3- Configuration Interaction
 4- Couple Cluster
 5- Moller-Plesset Perturbation Theory

روش خوشه جفت‌شده محاسبات دقیق‌تری روی سیستم‌های کوچک تا متوسط انجام می‌دهد. این روش که برای سیستم‌های چند الکترونی به کار می‌رود براساس روش اوربیتال مولکولی HF بوده و همبستگی الکترونی را با استفاده از نمایی‌کردن توابع موج چند الکترونی محاسبه می‌کند. دسته‌بندی روش‌های خوشه‌ای براساس تعداد برانگیختگی است.

روش دیگری که برای اصلاح اثر همبستگی الکترونی که در روش HF نادیده انگاشته شده به کار می‌رود، روش اختلالی مولر-پلست است. به دلیل عدم کارایی روش CI برای سیستم‌های بزرگ از این روش استفاده می‌کنند که در سال ۱۹۳۴ توسط "مولر" و "پلست" ارائه شد. بر اساس این تئوری تصور می‌شود اثر همبستگی الکترونی ناچیز است و از طریق انجام تصحیحات کوچکی با اعمال اختلال جزئی محاسبه می‌گردد. پرکاربردترین آن تئوری اختلال مرتبه دوم (MP_2)^۱ است. انجام محاسبات اختلالی اغلب دشوار است و نیاز به ارزیابی جمع‌زنی‌های نامتناهی روی حالت‌های مجزا و انتگرال‌گیری از آن‌ها دارد که در تصحیح مرتبه‌ی دوم و بالاتر انرژی رخ می‌دهند [۳۹].

مشکل دیگر این است که در هر مرتبه‌ی خاص از این روش ($MP_2, MP_3, \dots$) تابع موج خوش رفتار مربوط به آن وجود ندارد و نمی‌توان سایر خواص مولکولی را از روی عملگر مربوطه بدست آورد. برای محاسبه کمیت‌هایی غیر از انرژی، نتایج به قابل اعتمادی انرژی نخواهند بود [۳۹]. مشکل مهم‌تر این روش عدم همگرایی سری‌های اختلال است که گاهی مواقع روش MP_n رفتاری واگرا نشان می‌دهد. تصحیح مرتبه‌ی اول انرژی، مقدار انرژی مرتبه‌ی صفر را به اندازه انرژی برهم‌کنش الکترونی در روش HF کاهش می‌دهد؛ یعنی انرژی اختلالی مرتبه اول، همان انرژی هارتری - فاک است. تصحیح‌های مربوط به همبستگی الکترونی روی انرژی هارتری - فاک از مرتبه دوم به بعد ظاهر می‌شود.

1- Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory

۲-۲-۱-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی

نظریه‌ی تابعی چگالی یک روش کوانتوم مکانیکی است که در شیمی و فیزیک جهت انجام محاسبات ساختاری الکترونی سیستم‌های چندذره‌ای به خصوص در مولکول‌ها و فازهای متراکم استفاده می‌شود. این روش، یک روش تقریبی بسیار موفق برای توصیف خواص حالت پایه‌ی فلزات، نیمه‌هادی‌ها و عایق‌هاست. در روش DFT برهم‌کنش‌های فرمیون‌ها به جای تابع موج چندذره‌ای از طریق چگالی بررسی می‌شود. تابع موج هر سیستم N الکترونی شامل $3N$ متغیر است، در حالی که چگالی تنها دارای سه متغیر x, y, z است. از آنجایی که DFT توصیف مناسبی از خواص حالت پایه در اختیار ما قرار می‌دهد، کاربردهای عملی نظریه‌ی تابعی چگالی بر پایه تقریب‌هایی است که اصطلاحاً پتانسیل تبادلی - بستگی نامیده می‌شود، در آغاز، DFT برای استفاده در فیزیک حالت جامد توسعه داده شده و انرژی بستگی الکترون و در بعضی موارد انرژی تبادلی به عنوان تابعی از چگالی محاسبه می‌گردد.

در روش DFT کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود. بلکه این روش مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ - کهن^۱ در سال ۱۹۶۴ اثبات شد و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت پایه منحصرأ به وسیله چگالی احتمال الکترون $P(x, y, z)$ تعیین می‌شود. اولین قضیه‌ی هوهنبرگ - کهن [۴۰] اثبات وجود یک رابطه، بین چگالی الکترونی حالت پایه و تابع موج حالت پایه یک سیستم چندذره‌ای است. دومین قضیه‌ی هوهنبرگ - کهن نشان داد که برای یک پتانسیل داده شده $V(r)$ ، که مربوط به حالت پایه‌ی $\Psi_0[P]$ با انرژی حالت پایه $E_0[P]$ است، انرژی تابعی $E_v[P]$ کمینه مقدارش را با $\Psi_0[P]$ در چگالی حالت پایه وجود دارد.

$$\langle \Psi[P] | \hat{H} | \Psi[P] \rangle = \int dr V(r)P(r)dr + T(P) + V_{ee}[P] = E_v[P] \geq E_0[P] \quad (۹-۲)$$

1- Hohenberg- Kohn

که $T[P]$ تابعی انرژی سینتیک الکترونی و V_{ee} تابعی انرژی برهم‌کنش الکترون - الکترون است. $P(r)$ نیز چگالی الکترونی است که مربع تابع موج می‌باشد و با استفاده از توابع موج دقیق N الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$P(r) = N \int |\Psi|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \cdots dr_N \quad (۱۰-۲)$$

انتگرال‌گیری بر روی $N-1$ مختصه‌ی الکترونی صورت می‌گیرد که به سه مختصه (x, y, z) بستگی دارد [۴۱].

حال به معرفی دو واژه‌ی تابع و تابعی^۱ که در این مبحث به کار رفته‌اند، می‌پردازیم. از نظر لغوی، تابع دستوری است که برای ایجاد تعدادی از مجموعه متغیرها به کار می‌رود، در حالی که تابعی به مفهوم تابعی از تابع دیگر می‌باشد که برای ایجاد تعدادی از توابع که به نوبه‌ی خود به متغیرهای دیگری وابسته‌اند، به کار می‌رود. با این تعریف، تابع موج و چگالی الکترون‌ها جزء توابع بوده، در حالی که انرژی چون به تابع موج یا چگالی الکترونی سیستم وابسته است، یک تابعی می‌باشد.

نظریه‌ی تابعی چگالی توسط توماس^۲ و فرمی^۳ توسعه یافت. آن‌های انرژی یک اتم را توسط انرژی جنبشی به عنوان تابعی چگالی الکترونی و ترکیب آن با عبارت‌های کلاسیکی مربوط به برهم‌کنش‌های الکترون - هسته و الکترون - الکترون محاسبه نمودند. هر چند این مدل جزء مراحل اولیه‌ی شکل‌گیری نظریه DFT بود، دقت معادله‌ی فرمی - توماس محدود شد به این دلیل که این مدل، انرژی تبدالی یک اتم محاسبه شده توسط نظریه هارتری - فاک را ارائه نمی‌کرد. در ۱۹۲۸ دیراک یک تابعی انرژی تبدالی را به معادله‌ی توماس - فرمی افزود و معادله‌ی حاصل نظریه‌ی توماس - فرمی - دیراک^۴ نامیده شد.

1- Functional
2- Thomas
3- Fermi
3- Dirac

۲-۱-۳ روش‌های نیمه تجربی

این روش‌ها نیز جز روش‌های ساختار الکترونی هستند. در این روش هامیلتونی ساده‌ای که تنها الکترون‌های ظرفیت را در بر می‌گیرد استفاده می‌شود. نوع اوربیتال‌های اتمی به کار رفته در این روش، اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) و مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه^۱ است که همین امر دلیل بر عدم صحت این روش‌ها بوده و باید حتماً با یک روش محاسباتی نیز بررسی گردند. در این روش‌ها همچنین اثرات همبستگی الکترونی، قطبیت، نفوذ و... در نظر گرفته نمی‌شوند [۴۲].

۲-۲ مجموعه‌ی پایه^۲

مجموعه‌ی پایه، یک نمایش ریاضی از اوربیتال‌های مولکولی در یک مولکول است که می‌تواند به عنوان محدوده‌ی هر الکترون در ناحیه‌ی ویژه‌ای از فضا تعبیر شود. سری پایه‌ی بزرگتر، فشار کمتری به الکترون تحمیل کرده و اوربیتال‌های مولکولی با دقت بیشتری تعیین می‌شوند هر چند چنین سری پایه‌ای به منابع محاسباتی بیشتری نیاز دارند. بسط یک تابع نامعین همچون اوربیتال مولکولی در مجموعه‌ای از توابع معین تنها موقعی یک تقریب نیست که مجموعه‌ی پایه کامل باشد که امری بعید است. از این رو از مجموعه‌ی محدودی از توابع استفاده می‌گردد [۴۳]. اوربیتال اتمی تابعی ریاضی است که رفتار موج مانند یک الکترون یا یک جفت الکترون را در اتم توضیح می‌دهد. با یک مقایسه دقیق ممکن است چنین به نظر برسد که جو یک الکترون اطراف هسته مانند جو یک سیاره است. اوربیتال اتمی نحوه‌ی شکل‌گیری این جو را فقط برای یک الکترون منفرد در اتم توضیح می‌دهد. وقتی الکترون‌های بیشتری اطراف هسته قرار می‌گیرند تمایل دارند به طور مساوی پراکنده شوند که به این حالت ابر الکترونی گفته می‌شود.

4- Minimal Basis Set

5- Basis Set

دو نمونه توابع پایه اسلیتری و توابع گوسینی تعریف شده است. توابع پایه اسلیتری (STO)

دارای شکل کلی زیر هستند

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (11-2)$$

نماد ζ نماد اربیتال است و به عدد اتمی وابسته است این پارامتر با رابطه‌ی $\zeta = Z - \frac{s}{n}$ تعیین می‌گردد. Z عدد اتمی و s ثابت پوششی هسته است. همچنین در رابطه‌ی (2-13)، N ضریب نرمالیزاسیون و n, l, m به ترتیب ضریب کوانتومی اصلی، عدد اندازه حرکت زاویه‌ای و عدد اندازه حرکت مغناطیسی، r شعاع برحسب آنگسترم و $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ تابع هماهنگ^۱ کروی است.

به دلیل وابستگی نمایی توابع اسلیتری، با افزایش تعداد توابع، ارزیابی تحلیلی انتگرال‌های لازم برای حل معادله‌ی شرودینگر اتمی یا مولکولی مربوطه مشکل شده و حل چنین انتگرال‌هایی فقط با روش‌های عددی ممکن می‌گردد به همین دلیل کاربرد توابع اسلیتری در سیستم‌های مولکولی بزرگ محدود می‌گردد. معمولاً از این توابع برای محاسبات خیلی دقیق سیستم‌های تک اتمی و دو اتمی و در محاسبات نیمه تجربی، جایی که انتگرال‌های سه و چهارمرکزی صرف نظر می‌شوند کاربرد دارند.

دسته‌ی دوم از توابع، توابع گوسینی^۲ (GTO) نامیده می‌شوند. فرانک بویز^۳ [۴۴] در سال ۱۹۵۰ پیشنهاد داد برای ساده کردن ارزیابی اوربیتال‌های مولکولی، از توابع گوسینی به جای اسلیتری برای اوربیتال‌های اتمی استفاده گردد. اوربیتال‌های گوسی شکل، تابعی از اوربیتال‌های اتمی هستند که با روش ترکیب خطی^۴ (LCAO) به وجود می‌آیند. با استفاده از این اوربیتال‌ها انتگرال‌های پیچیده قابل حل شده و سرعت پاسخ‌دهی در آن‌ها در مقایسه با اوربیتال‌های اسلیتری بیشتر است. در

1- Harmonic Spherical

2- Gaussian Type Orbital

3- Frank Boys

4- Linear Combination Atomic Orbital

مختصات قطبی-کروی توابع گوسینی به شکل:

$$X_{n,l,m,\zeta} = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (12-2)$$

درمختصات کارتزین به صورت

$$X_{\zeta,l_x,l_y,l_z} = NX^{l_x} Y^{l_y} Z^{l_z} r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (13-2)$$

نوشته می شود. برتری عمده ی اوربیتال های نوع گوسین این است که برپایه ی ترکیب خطی چند تابع گوسینی قرار دارد و حل انتگرال های مشکل را ممکن می کند جایگزینی از توابع با توابع اسلیتری این عیب را دارد که برای مدل بندی مجموعه ی اسلیتری با همین صحت و درستی به بیش از یک مجموعه ی گوسین نیاز است

$$\left(\frac{d \exp(-\zeta r)}{dr}\right)_{r=0} = -\zeta \quad \text{برای اوربیتال های اسلیتری} \quad (14-2)$$

$$\left(\frac{d \exp(-\zeta r^2)}{dr}\right)_{r=0} = 0 \quad \text{برای اوربیتال های گوسینی} \quad (15-2)$$

توان دوم r در توابع گوسینی ، سبب می شود که اولاً این توابع درهسته، شیب صفر داشته باشند در حالی که توابع STO درهسته دارای یک شیب تیز بوده و مشتق ناپیوسته دارند، در نتیجه در نزدیکی هسته رفتار صحیحی نشان نمی دهند. ثانیاً افت توابع GTO سریع تر از STO اتفاق می افتد [۴۵].

۲-۲-۱ انواع مجموعه ی پایه

مجموعه های پایه از لحاظ میزان قابلیت در نشان دادن موقعیت الکترون ها و درصد احتمال

چگالی الکترون به چند دسته تقسیم می شوند:

(۱) مجموعه‌ی پایه‌ی پوپل^۱

(۲) مجموعه‌ی پایه‌ی داونینگ – هوزیناگا^۲

(۳) مجموعه‌ی پایه‌ی اوربیتال اتمی طبیعی^۳ (NBO)

(۴) مجموعه‌ی پایه‌ی همبستگی سازگار^۴ (CC)

از مجموعه‌های پایه‌ی پوپل می‌توان 3-21G, 6-311++G, 6-31G را نام برد. هوزیناگا مجموعه‌های پایه‌ی کمینه‌ای مثل MINI, MIDI, MAXI را برای بیشتر عناصر به کار می‌برد. برای محاسبه‌ی اثر همبستگی الکترونی، دو مجموعه‌ی پایه‌ی اوربیتال اتمی طبیعی و همبستگی سازگار معرفی گردیدند. مجموعه‌های پایه بر اساس اندازه و تعداد توابع به دو بخش تقسیم می‌شوند: مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه و مجموعه‌ی پایه‌ی توسعه یافته. که در ادامه راجع به هر یک توضیحاتی ارائه می‌شود.

۲-۱-۱-۲-۲ مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه^۵

مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه، دارای کمترین تعداد توابع مورد نیاز برای توصیف حالت پایه‌ی اتم موجود در مولکول است؛ یعنی هر کدام دارای یک STO برای هر اوربیتال اتمی لایه‌ی داخلی یا لایه‌ی ظرفیت است. این مجموعه‌های پایه تنها به جنبه‌ی اصلی اوربیتال‌ها می‌پردازند و شکل همه‌ی اوربیتال‌ها به طور تقریب یکسان و مشابه در نظر گرفته می‌شود. مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه STO-NG توسط پوپل ابداع شد. که در آن اوربیتال‌های اسلیتری با N تابع GTO اولیه ترکیب می‌شوند. توابع GTO خود دارای توابع گوسین اولیه (PGTO) هستند. توابع ترکیب شده را تابع قراردادی^۶ می‌گویند. ساده‌ترین مجموعه‌ی پایه‌ی پوپل، STO-3G نام دارد که ترکیبی از یک تابع STO از سه

1- Popel Style Basis Set

2- Dunning-Huzinaga Basis Set

3- Natural Atomic Orbital Basis Set

4- Correlation Consistent Basis Set

5- Minimal Basis Sets

6- Contracted Function

تابع GTO تشکیل شده است مشکل مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه در این است که با تغییر محیط مولکول، اجازه هیچگونه تغییری در اوربیتال پایه داده نمی‌شود. در نتیجه، این مجموعه‌های پایه برای گونه‌های آنیونی، کاتیونی قابل استفاده نیستند. استفاده از یک مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه برای هر اوربیتال اتمی؛ یعنی این که برای سه الکترون اتم لیتیم همان مجموعه‌ی پایه‌ای استفاده می‌شود که برای نه الکترون اتم فلئور استفاده می‌شود.

۲-۱-۲-۲ مجموعه‌های پایه‌ی توسعه یافته^۱

این مجموعه‌ها به شرح جزئیات اوربیتال‌ها پرداخته و هر اوربیتال رفتار متفاوتی نسبت به اوربیتال دیگر در پیش می‌گیرد منجر به نتایج دقیق‌تری می‌گردد. این مجموعه‌ها به چند دسته تقسیم می‌شوند. نوعی از آن، مجموعه‌ی پایه‌ی ظرفیت شکافته^۲ (SV) است که مجموعه‌ی پایه دوزتایی^۳ (DZ) یک نوع از آن است که برای هر اوربیتال از دو تابع پایه استفاده می‌کند. از آن‌جا که مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه مجبور است تنها یک تابع داشته باشد برای آن تنها یک STO تعریف می‌شود. در DZ هر تابع اوربیتال اتمی به دو تابع پایه‌ای شکافته می‌شود که هر تابع پایه، اختصاری از مجموعه‌های کوچک اولیه است.

۲-۱-۲-۳ مجموعه پایه ظرفیت - شکافته

"پوپل" برای راحتی کار شکافتگی، مجموعه‌ی پایه را فقط برای اوربیتال‌های ظرفیت در نظر گرفت. این مجموعه‌ی پایه از دو تابع برای اوربیتال‌هایی که درلایه‌ی ظرفیت (درونی و بیرونی) قرار دارند و یک تابع برای آن‌هایی که درلایه‌ی ظرفیت نیستند استفاده می‌کند. مجموعه‌ی پایه k-nlmG که از نوع SV است توسط پوپل و همکارانش طراحی شد. K نشان می‌دهد که چند PGTO برای

1- Extended basis set

2- Split Valence Basis Set

3- Double-Zeta

نمایش اوربیتال‌های درونی (لایه نزدیک مغزه^۱ هسته) مورد استفاده قرار گرفته است. nlm هم نشان‌دهنده‌ی این است که اوربیتال‌های ظرفیت به چند تابع شکافته شده‌اند و این که چند PGTO برای نمایش آن‌ها به کار رفته است. مثلاً دو مقدار nl نشان‌دهنده دو شکافت و nlm سه شکافت برای لایه‌ی ظرفیت است. تابع 3-21G کوچکترین مجموعه‌ی پایه SV است که اوربیتال‌های مغزه درونی در آن از سه PGTO و قسمت داخلی اوربیتال‌های ظرفیت از دو PGTO و قسمت خارجی از یک PGTO تشکیل شده است. 6-31 G یک مجموعه‌ی دو زتایی است. قسمت مغزه شامل شش PGTO و قسمت داخلی اوربیتال‌های ظرفیت در سه PGTO و قسمت خارجی آن هم در یک PGTO مختصر شده‌اند. به همین ترتیب مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت شکافته‌ی سه زتایی^۲ و چهار زتایی^۳ نیز تعریف می‌شوند [۴۶].

۴-۱-۲-۲ مجموعه‌ی پایه‌ی قطبیده^۴

اولین روشی که می‌توان مجموعه‌ی پایه‌ی بزرگتری تولید کرد افزایش تعداد توابع پایه روی هر اتم است. در مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت شکافته، مانند 3-21G و 6-21G به ازای هر اوربیتال ظرفیتی دو یا تعداد بیشتری توابع پایه با اندازه‌های مختلف وجود دارند. مثلاً برای هیدروژن و کربن مجموعه‌های پایه ظرفیت شکافته به شکل:

$$H: 1s, 1s'$$

$$C: 1s, 2s, 2p', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'$$

که اوربیتال‌های پرایم‌دار و غیرپرایم‌دار در اندازه‌ها متفاوتند. به طور مشابهی مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت شکافته‌ی سه تایی، مانند 6-311G، از سه اندازه توابع مرکب برای هر نوع اوربیتال استفاده

1- core
2- triple-zeta
3- quartet –zeta
4- Polarized

می‌کنند. مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیت شکافته، امکان تغییر در اندازه‌ی اوربیتال‌ها را می‌دهند اما تغییر شکل در آن‌ها امکان‌پذیر نیست. مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده با استفاده از افزایش اوربیتال‌هایی با اندازه حرکت‌های زاویه‌ای مورد نیاز برای توصیف حالت پایه‌ی هر اتم، این محدودیت را از بین می‌برند. مجموعه‌های پایه‌ی قطبشی توابعی هستند که اندازه حرکت زاویه‌ای آن‌ها یک واحد بیش از آن چیزی است که در فضای اوربیتال ظرفیت اتمی ظاهر می‌شود. نمای π این توابع به میزانی است که اندازه‌های شعاعی آن‌ها مشابه اندازه‌ی اوربیتال‌های ظرفیت اولیه شود. مثلاً برای مجموعه‌ی پایه‌ی قطبیده، توابع d را به اتم‌های کربن (عنصر ردیف دوم)، f را به فلزات واسطه و p را به اتم‌های هیدروژن اضافه می‌کنند [۴۷].

مجموعه‌های پایه قطبیده به صورت $6-311G(d)$ تابع d را به اتم‌های ردیف دوم اضافه می‌کنند. در این روش به محض این که اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند توزیع بارشان سبب به وجود آمدن اثر قطبش می‌شود که شکل طبیعی اوربیتال‌ها را به هم می‌زند و اوربیتال s مقداری خاصیت p و اوربیتال p مقداری خاصیت d پیدا می‌کند.

۲-۱-۲-۵ توابع نفوذی^۱

در برخی حالات توابع پایه‌ای که در محاسبات به کار می‌بریم مناسب نیستند. به ویژه در حالت برانگیخته و در آنیون‌ها که چگالی الکترونی، بیشتر روی مولکول متمرکز شده است. هنگام مواجه شدن با آنیون‌ها یا حالت‌های برانگیخته، مجموعه‌های پایه باید از طریق افزودن اوربیتال‌های پایه نفوذی، گسترش پیدا کنند. توابع ظرفیت معمولی و قطبشی که توصیف شدند، انعطاف‌پذیری شعاعی کافی برای توصیف این دو مورد را فراهم نمی‌کنند. در این الگو می‌بایست به طور صحیح از توابع پایه‌ای که به طور مطلوب بسط داده می‌شوند؛ یعنی اوربیتال‌های گوسین با نماهای کوچک استفاده کرد. این توابع پایه اضافه شده، توابع نفوذی نام دارند. در این مجموعه پایه، اوربیتال‌ها گوسین منفرد

1- diffused

با هم جمع می‌شوند و بنابراین دیگر حالت انقباضی وجود ندارد. معمول‌ترین توابع پایه نفوذی توسط گروه پاپل گزارش شد. توابع نفوذی توابع s و p می‌باشند و قبل از G آمده و با نماهای $(+)$ و $(++)$ نشان داده می‌شوند. که در آن علامت‌های مثبت نشان می‌دهند که توابع نفوذی علاوه بر اتم‌های سنگین (اتم‌های ردیف دوم و سوم) به اتم‌های هیدروژن نیز اضافه می‌شوند.

$6-31+G$: یک مجموعه اوربیتال نفوذی f را برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی اضافه می‌کند.

$6-311++G$: یک مجموعه اوربیتال نفوذی f را برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی و یک مجموعه از توابع نفوذی d را به اتم هیدروژن اضافه می‌کند. همچنین توابع نفوذی می‌توانند با توابع قطبشی جمع شوند، که شامل مجموعه‌های پایه $6-31+G^*$ ، $6-31++G^*$ ، $6-31+G^{**}$ و $6-31++G^{**}$ هستند.

۲-۳ نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول^۱ (QTAIM)

اولین تعریف از پیوند شیمیایی در قرن نوزدهم با بررسی ترکیبات غیرآلی از روی لایه‌ی والانس اتم‌ها ارائه گردید که بعدها به حوزه شیمی آلی نیز راه یافت. "ککوله"^۲ و "کوپر"^۳ هر کدام به طور مستقل روی لایه‌ی والانس اتم کربن مطالعه کردند و متوجه شدند که چهار ظرفیتی است چهار اتم هیدروژن می‌توانست با آن ترکیب شود و بعدها واژه‌ی ترکیب را همان پیوند معرفی کردند [۴۸]. از نظر شیمی‌دانان امروزی باید ارتباط خاصی بین اتم‌هایی که با هم ترکیب شده‌اند وجود داشته باشد تا گفته شود بین آن‌ها پیوند برقرار است. مثلاً اگر اتمی در یک سیستم مولکولی جابجا شود برای حفظ تعادل سیستم، اتم‌های مجاور با آن نیز باید جابجا شوند. در واقع اتم‌ها در یک مولکول میل دارند

1- The Quantum Theory of Atoms in Molecules

2- Kekule

3- Kooper

تعادل و ساختار خود را حفظ کنند. از نظر شیمییدانان امروزی به این ارتباط بین اتم‌ها پیوند گفته می‌شود [۴۸].

اگر چه پیوند شیمیایی یکی از مهمترین سنگ بناهای شیمی می‌باشد، اما هنوز حتی در کتاب‌های تخصصی شیمی نیز برای آن تعریفی جامع و کامل ارائه نشده است [۴۹]. امروزه در نتیجه‌ی استفاده از گستره‌ی وسیعی از روش‌های تجربی و همچنین اطلاعات به دست آمده از مکانیک کوانتومی توانستند به تعریف‌های نسبتاً منطقی و خوبی دست یابند به نظر می‌رسد بهترین تعریفی که تاکنون ارائه شده تعریفی است که توسط پروفسور ریچارد بیدر^۱ بر پایه نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها QTAİM پایه ریزی شده است. براساس نظریه‌ی "اتم‌ها در مولکول‌ها"، وجود یک مسیر پیوند بین دو اتم در مولکولی که از نظر هندسی در حالت تعادل است، شرط لازم و کافی برای اثبات وجود پیوند بین دو اتم است [۵۰] و اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ماهیت شیمیایی پیوند مورد نظر در اختیار می‌گذارند از طرف دیگر، این واقعیت که مکانیک کوانتوم در مورد اتم‌هایی که توسط QTAİM تعریف می‌شوند قابل استفاده است این توانایی را به ما می‌دهد که بسیاری از مفاهیم فیزیکی را در اتم‌ها تعریف کرده و از آن‌ها برای بررسی واقعیت‌های شیمیایی استفاده کنیم.

سال‌های متمادی است که محققان تلاش می‌کنند تا روش‌های مشخص و ساده ای را برای تقسیم فضا به نواحی با تعریف‌های فیزیکی و شیمیایی معین ارائه دهند. اما امروزه شیمی در حال گذار از میان روش‌هایی است که برای جمع آوری دیدگاه‌های شیمیایی از تابع موج محاسبه شده، استفاده می‌کنند. آنچه که امروز تحت عنوان QTAİM شناخته می‌شود. نظریه QTAİM در تجزیه و تحلیل تابع موج به کار می‌رود و ابزار مکانیک کوانتومی قدرتمندی برای تحلیل چگالی الکترونی تئوری و تجربی به شمار می‌رود. این نظریه از چگالی الکترونی، $\rho(r)$ به عنوان منبع اطلاعاتی برای بیان مفاهیم شیمیایی استفاده می‌کند. در بیان بیدر: "چگالی الکترونی، توصیفی از توزیع بار در سرتاسر فضای حقیقی فراهم آورده است" در این نظریه بر نقش اساسی چگالی الکترونی در فهم و توصیف مشاهدات تجربی از شیمی

1 -Bader

تأکید شده است. این نظریه مفاهیمی مانند ساختار شیمیایی^۱، پیوندهای شیمیایی^۲، بار اتمی انتقال پذیری گروه‌های عاملی^۳ و چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی را به توپولوژی^۴ چگالی الکترونی، وابسته می‌کند.

با توجه به اینکه در این پایان نامه از مفهوم پیوند در QTAİM استفاده خواهد شد، در این فصل به اختصار به معرفی این نظریه خواهیم پرداخت.

۲-۳-۱ چگالی الکترونی

شرودینگر^۵ ابتدا یک معنی فیزیکی به تابع موج نسبت داد اما ماکس بورن^۶ اظهار داشت که این تفسیر نمی‌تواند درست باشد بلکه آن‌چه می‌تواند مفهومی فیزیکی داشته باشد، خود تابع موج نیست بلکه حاصلضرب $\Psi^* \Psi$ است که می‌توان آن را با احتمال مربوط دانست. در نقطه‌ای دلخواهی از فضا انتگرال‌گیری از $\Psi^* \Psi$ چگالی الکترونی را می‌دهد. برای سیستم‌های چندالکترونی چگالی با انتگرال‌گیری از $\Psi^* \Psi$ حول مختصات همه‌ی الکترون‌ها به جز یکی به دست می‌آید. معادله‌ی شرودینگر فقط نیاز به این دارد که اسپین در آن وارد شود که این کار با جمع زدن حول تمام اسپین‌ها صورت می‌گیرد [۵۱].

$$\rho_b(r) = N \sum_{\text{spins}} \int d\tau \Psi^* \Psi \quad (2-18)$$

که در آن ρ_b همان چگالی الکترونی است. نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول "بیدر" براساس

1- Chemical Structures
2- Chemical Bonding
3- Functional Groups
4- Topology
5- Schrodinger
6- Born

توپولوژی^۱ چگالی الکترونی پایه‌ریزی شده است. یکی از مهمترین بخش‌های QTAİM تحلیل چگالی الکترونی با استفاده از هندسه فضایی مولکول است. یکی از جالب‌ترین کاربردهای چگالی الکترونی ρ_b ، تشخیص نوع برهم‌کنش است. پیوند کووالانسی دارای ρ_b بزرگتر از ۰/۲۰ a.u. و پیوند لایه بسته (مانند واندروالسی، هیدروژنی، و پیوند هالوژنی) دارای ρ_b کوچکتر از ۰/۱۰ a.u. است.

۲-۳-۲ توپولوژی چگالی الکترونی

بررسی توپولوژیکی چگالی الکترونی، اطلاعات مفیدی در مورد اتم‌ها و مولکول‌ها در اختیار ما قرار می‌دهد. توپولوژی شاخه‌ای از ریاضیات است که به بررسی شکل‌ها و فضاها می‌پردازد. در توپولوژی به نقاطی که اکستریم (بیشینه، کمینه و زین اسبی) هستند نقطه‌ی بحرانی^۲ گفته می‌شود. به عبارت دیگر نقاط بحرانی نقاطی هستند که در آن‌ها مشتق اول تابع صفر است. برای یک تابع نرده‌ای سه بعدی چهار نقطه‌ی بحرانی وجود دارد. در چگالی الکترونی یک مولکول نیز ممکن است، بسته به ساختار آن، چهار نوع متفاوت نقطه بحرانی دیده شود. این نقطه‌های بحرانی عبارتند از:

(۳-۳) نقطه‌ی بحرانی هسته‌ای^۳ یا NCPl

(۱-۳) نقطه‌ی بحرانی پیوندی^۴ یا BCP

(۱+۳) نقطه‌ی بحرانی حلقه‌ای^۵ یا RCP

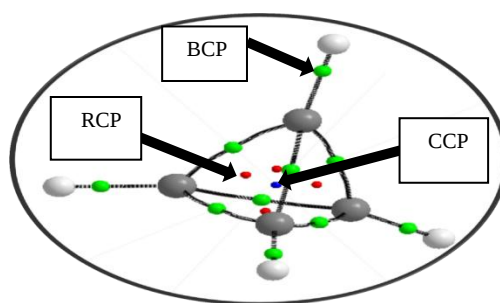
(۳+۳) نقطه‌ی بحرانی قفسی^۶ یا CCP

نقاط بحرانی را با نمادهای r و s به صورت (r,s) نشان می‌دهند. r بیانگر تعداد انحنای غیرصفر

چگالی در نقاط بحرانی است و رتبه نامیده می‌شود. S نیز نشان نام دارد و معادل جمع جبری علامت

1- topological
2- Critical point
3- Nuclear Critical Point
4- Bond Critical Point
5- Ring Critical Point
6- Cage Critical Point

انحنا است. نقطه‌ی بحرانی هسته‌ای، NCP، معمولاً (اما نه همیشه) در محل هسته‌های یک مولکول دیده می‌شود. نقطه‌ی بحرانی پیوندی، BCP، بین هر دو هسته‌ای که از نظر شیمیایی با یکدیگر پیوند دارند دیده خواهد شد. این نقطه دارای اطلاعات بسیار مفیدی در مورد ماهیت پیوند می‌باشد. نقطه‌ی بحرانی حلقه‌ای، RCP، صرفاً در درون مجموعه‌ای از اتم‌ها که با یکدیگر تشکیل یک حلقه داده‌اند یافت می‌شود و بالاخره هنگامی که چندین حلقه از اتم‌ها به شکلی به یکدیگر متصل شوند که یک قفس ایجاد شود در درون این قفس نقطه‌ی بحرانی قفسی، CCP، پدید خواهد آمد. شکل (۲-۲) موقعیت این نقاط بحرانی را درون یک مولکول نشان می‌دهد [۵۲].



شکل (۲-۱): نمایش نقاط بحرانی چگالی الکترونی.

تعداد انواع نقاط بحرانی که همزمان باهم می‌توانند در یک ساختار وجود داشته باشند چنین رابطه‌ای با هم دارند:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (۲-۱۹)$$

مقدار یک در رابطه‌ی فوق به عنوان رابطه‌ی پوینکاری-هاف^۱ شناخته شده و برای سیستم‌های ایزوله‌ای مثل یک مولکول به کار می‌رود. و مقدار صفر به صورت معادله‌ی مورس^۲ نامیده می‌شود و در مورد شبکه‌های نامحدود کاربرد دارد [۵۲].

1-Poincare-Hopf
2-Morse

۳-۳-۲ مسیرهای گرادیانی و حوزه‌های اتمی

از دیدگاه شیمی‌دانان، یک مولکول مجموعه‌ای از اتم‌هاست که با شبکه‌ای از پیوندها به هم متصل هستند. همانند بسیاری از مفاهیم شیمی که با مباحث مکانیک کوانتومی در ارتباط نبودند این دیدگاه نیز مستقیماً با مکانیک کوانتومی مرتبط نبود. بنابراین محققان در پی راهی بودند که بتوانند این ارتباط را ایجاد کنند. یکی از این نظریه‌ها که بر پایه‌ی چگالی الکترونی و نقش آن در توصیف ویژگی‌های پیوندی و مشاهدات تجربی بنا شد تئوری کوانتومی بیدر بود. نظریه QTAİM در واقع پلی بین مفاهیم شیمیایی از قبیل اتم‌ها، پیوند و ساختار الکترونی با مکانیک کوانتومی است [۵۳ و ۵۲].

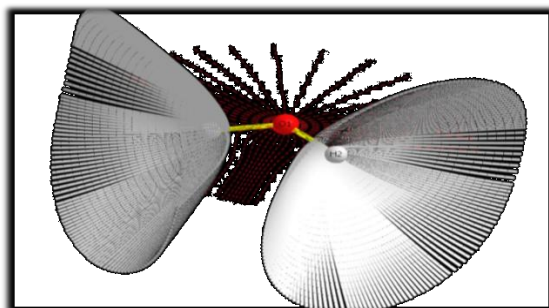
براساس این نظریه، اتم در یک مولکول به صورت واحدی از یک هسته و حوزه‌ی آن تعریف می‌شود. هر حوزه به وسیله‌ی یک یا مجموعه‌ای از سطوح (که ممکن است تا بی‌نهایت امتداد داشته باشند) محدود شده است. این سطوح را سطوح بین اتمی^۱ می‌نامند. این سطوح دسته‌ای از مسیرهای گرادیان چگالی الکترونی هستند که از بی‌نهایت شروع و به نقطه‌ی بحرانی پیوند (نقطه‌ای روی خط پیوند با مینیمم دانسیته الکترونی) ختم می‌شوند و دارای چگالی الکترونی با شار صفر هستند. دسته‌ی دیگری از مسیرهای گرادیانی از بی‌نهایت شروع و به هسته‌ها ختم می‌شوند. دسته‌ی سوم از مسیرهای گرادیانی، از نقاط بحرانی پیوند به هسته ختم می‌گردند. نمایش این مسیرهای گرادیانی را در مولکول H_2O شکل (۳-۲) آورده شده است.

ویژگی همه مسیرهای گرادیانی چگالی الکترونی این است که:

(۱) همه از یک نقطه شروع و به یک نقطه ختم می‌شوند یعنی از یک نقطه دو مسیر گرادیان عبور نمی‌کند.

(۲) مسیرهای گرادیانی بیشترین سرعت تغییرات را در چگالی الکترونی نسبت به هر خط دیگر مجاور خود نشان می‌دهند [۵۶].

1-Inter-atomic surfaceS



شکل (۲-۲): نمایش مسیرهای گرادیانی که از نقطه‌ی بحرانی پیوند در مولکول H_2O می‌گذرند و یک سطح شار صفر را تشکیل داده و حوزه‌های اتمی را از هم تفکیک می‌کنند.

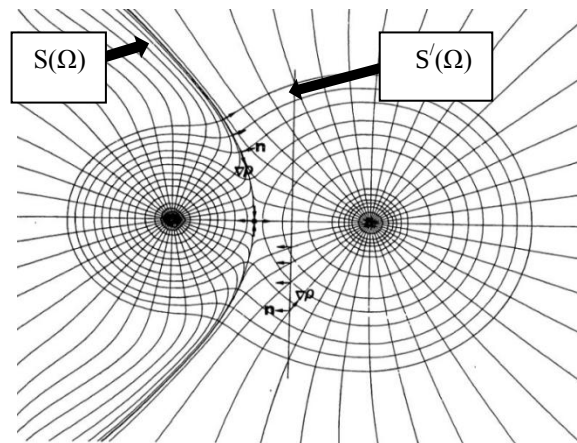
در نتیجه، مسیرهای گرادیانی چگالی الکترونی که به نقطه‌ی بحرانی پیوند ختم می‌شوند شامل سطوح بین اتمی هستند که به هیچ کدام از اتم‌ها تعلق ندارند. یک اتم در مولکول به صورت واحدی از یک هسته همراه حوزه‌ی آن تعریف می‌شود و ممکن است به وسیله چند سطح با شار صفر^۱ مرزبندی شود. خطوط میدان بردار گرادیان که مربوط به یک حوزه‌ی اتمی هستند همه به یک نقطه‌ی جاذب (هسته) همگرا می‌شوند. این خطوط میدان بردار، بخشی از فضای فیزیکی را که یک هسته هم در آن قرار دارد دربر می‌گیرند و به صورت حوزه‌ای از یک اتم در یک مولکول تعریف می‌شوند [۵۴].

تئوری کوانتومی "اتم‌ها در مولکول‌ها" یک راه حل مکانیک کوانتومی برای سیستم‌های باز است. بیدر نشان داد که تقسیم‌بندی توپولوژیکی مولکول‌ها به حوزه‌های اتمی، ذاتاً برای بررسی مکانیک کوانتومی سیستم‌های باز به کار می‌رود. سطحی که اتم‌ها را از هم متمایز می‌کند سطح بین اتمی است که باید دارای شار صفر در دانسیته‌ی الکترونی^۱ باشد [۵۵]. $S(\Omega)$ شرط شار صفر بودن سطح بین اتمی به این معناست که:

$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (20-2)$$

1-Zero-flux surface

که $n(r)$ بردار یکه عمود بر سطح و $\nabla\rho(r)$ بردار گرادیان چگالی الکترونی در نقطه بحرانی است. ویژگی بارزی که سطوح شار صفر دارند این است که هیچ بردار گرادیانی آن‌ها را قطع نمی‌کند. در شکل (۲-۴) دو سطح $S(\Omega)$ و $S'(\Omega)$ همراه با بردارهای $n(r)$ ، $\nabla\rho(r)$ نمایش داده شده است از این دو سطح فقط $S(\Omega)$ شرط صفر بودن شار را داراست بنابراین، $S(\Omega)$ به عنوان یک سطح بین اتمی مناسب که حوزه‌های اتمی را جدا می‌کند در نظر گرفته می‌شود.

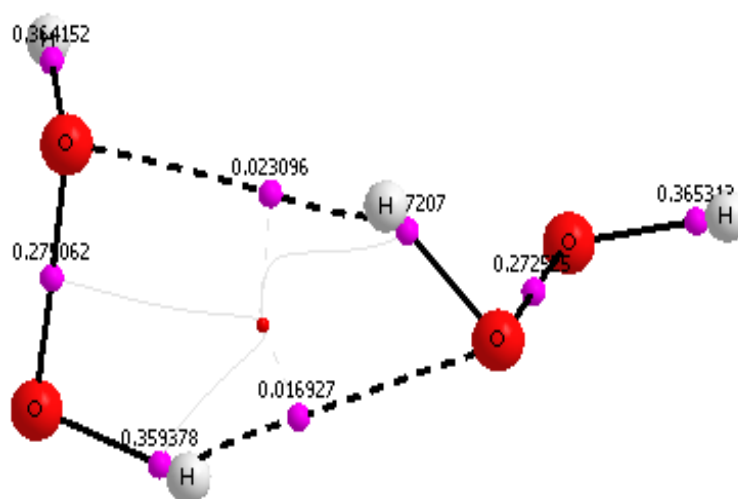


شکل (۲-۳): نمایش مسیرهای گرادیانی که به هسته ختم می‌شوند و یکی از مسیرهای گرادیانی که به نقطه بحرانی ختم شده و سطح بین اتمی را ایجاد کرده است

۲-۳-۴ مسیرهای پیوندی و گراف‌های مولکولی

وجود یک سطح بین اتمی یا سطحی با شار صفر در چگالی الکترونی بین هر دو اتم پیوندی در یک مولکول، همیشه با یک واژه‌ی کلیدی دیگری که در فضای حقیقی وجود دارد همراه است این واژه خطی با چگالی ماکزیمم به نام مسیر پیوندی می‌باشد که اتصال‌دهنده‌ی هسته‌ها هستند. مسیر پیوندی ابزار کاربردی مفیدی برای توصیف اتصال انواع برهم‌کنش‌های ضعیف، قوی، لایه بسته و لایه باز است. نقطه‌ای روی این مسیر با کمینه چگالی الکترونی در امتداد هسته‌ها را نقطه‌ی بحرانی پیوند می‌نامند. نقطه‌ی بحرانی پیوند جایی است که مسیر پیوندی سطح شار صفر بین دو اتم پیوندی را می‌شکافد. مجموع مسیرهای پیوندی اتصال‌دهنده‌ی هسته‌ای اتم‌های پیوندی به همراه تمام نقاط

بحرانی را گراف مولکولی^۱ می‌نامند شکل (۲-۴). مسیر پیوندی در ساختار غیر تعادلی، مثل یک مولکول برانگیخته یا سیستمی که در حالت پایه‌ی خود نیست، را نمی‌توان معادل طول پیوند بین اتمی در نظر گرفت. بلکه آن را خط برهم‌کنش اتمی می‌نامند. گراف مولکولی تعریف واضحی از ساختار مولکولی ارائه می‌دهد و می‌تواند برای تشخیص تغییرات ساختاری در امتداد مسیر واکنش به کار رود. گراف ویرال^۲، به صورت مجموعه‌ای از خطوط با ماکزیمم چگالی انرژی پتانسیل منفی تعریف می‌شود. به عبارت دیگر خطی با ماکزیمم چگالی انرژی پتانسیل وجود دارد که اتصال‌دهنده جاذب‌های مشابه است. این خط با ماکزیمم پایداری در فضای حقیقی به مسیر ویرال^۳ معروف است. مجموعه‌ای از مسیرهای ویرال به همراه نقاط بحرانی به کار رفته گراف ویرال را تشکیل می‌دهند. این گراف‌های ویرال ساختار مولکولی را به صورت گراف مولکولی تعریف می‌کنند [۵۶ و ۵۷]. گراف مولکولی شامل مسیرهای پیوندی، نقاط بحرانی حلقه و نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی برای مولکول‌های H_2O_2 در شکل (۲-۵) نمایش داده شده است.

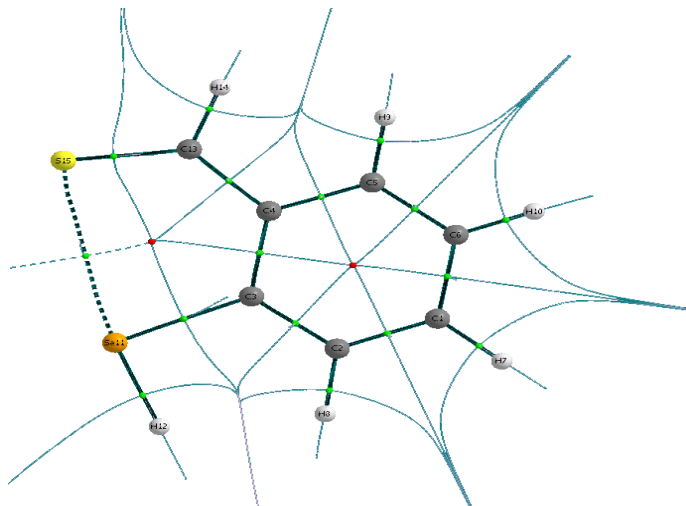


شکل (۲-۴): نمایش گراف مولکولی شامل مسیرهای پیوندی، نقاط بحرانی حلقه و نقاط بحرانی پیوندهیدروژنی

درمولکول‌های H_2O_2

1-Molecular graph
2-Virial graph
3-Virial path

گراف‌های مولکولی، حوزه هر اتم را از اتم مجاور متمایز می‌سازند در شکل (۲-۶) نمایش داده شده است.



شکل (۲-۵): نمایش گراف‌های مولکولی و حوزه هر اتم.

۲-۳-۵ لاپلاسی چگالی الکترونی ($\nabla^2 \rho_b$)

تابع لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2 \rho_b$ ، مشتق دوم چگالی الکترونی است. علامت آن می‌تواند نواحی با تراکم الکترونی یا تهی‌شدگی بار الکترونی را نسبت به نزدیکترین همسایه نشان دهد. بنابراین، اگر $\nabla^2 \rho_b > 0$ باشد نشان دهنده تهی‌شدگی بار الکترونی است و برعکس اگر $\nabla^2 \rho_b < 0$ باشد نشان دهنده تمرکز بار الکترونی در نقطه‌ی r می‌باشد. لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\rho(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (2-21)$$

ماتریس (۲۱-۲) ماتریس مشتقات دوم دانسیته‌ی الکترونی ماتریس هسین^۱ است [۵۵-۵۸]. که می‌تواند قطری شود که حالت قطری شده آن به صورت ماتریس (۲۲-۲) می‌باشد:

$$\nabla^2 \rho(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (22-2)$$

مقادیر ویژه λ_1, λ_2 و λ_3 ویژه مقادیر ماتریس قطری شده هسین می‌باشند. یک خاصیت مهم ماتریس هسین این است که رد^۲ آن نسبت به چرخش سیستم مختصات ثابت است. رد ماتریس هسین چگالی الکترونی به صورت لاپلاسین چگالی الکترونی تعریف می‌شود:

$$\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (23-2)$$

لاپلاسی تابعی پیچیده‌تر از چگالی الکترونی است ولی حاوی برخی اطلاعاتی است که چگالی الکترونی این اطلاعات را به ما نمی‌دهد. مثلاً چگالی الکترونی در هسته بیشینه است و هرچه از آن دور می‌شویم به صفر میل می‌کند ولی لایه‌های اتمی در مسیر کاهش چگالی قابل مشاهده نیستند در حالی که با لاپلاسی می‌توان این لایه‌های الکترونی را نمایش داد. در لاپلاسی چگالی هسته‌ی واقع شده در مرکز، توسط دو یا چند زوج لایه از بیشینه‌ها و کمینه‌های چگالی الکترونی به طور متناوب در امتداد خط شعاعی احاطه شده است که همان لایه‌های کوانتومی اتمی (یعنی K، L، M و ...) هستند [۵۸ و ۵۹].

1- Hessian Matrix
2-Trace

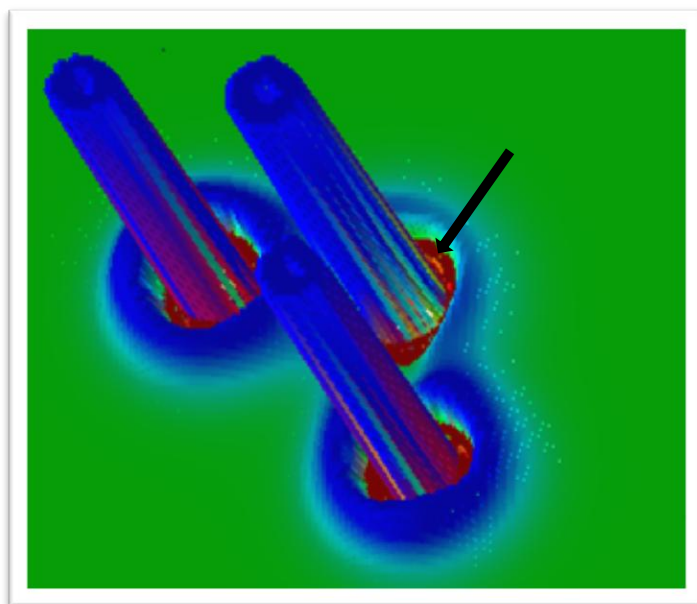
لاپلاسی چگالی الکترونی مبنایی فیزیکی برای برهم‌کنش‌های ضعیف ارایه می‌دهد از جمله اطلاعات دیگری که می‌توان از آن به دست آورد این است که می‌تواند قاعده‌ی جفت الکترون لایه‌ی والانس^۱ (VSEPR) را توجیه کند، خاصیت اسیدیته را بر مبنای تعادل بین دانسیته‌های انرژی جنبشی و پتانسیل تفسیر کند، و نیز موقعیت‌های مناسب بر روی اتم را برای حملات نوکلئوفیلی و الکتروفیلی و پروتون‌دارشدن پیشگویی و شناسایی کند [۶۰]. با استفاده از لاپلاسی یک میدان اسکالر می‌توان مکان‌هایی که این میدان به طور موضعی دچار تراکم یا تهی‌شدگی شده است را اندازه گرفت. بنابراین نقاطی که در آن مشتق اول لاپلاسی صفر است را نقاط بحرانی لاپلاسی می‌نامند. لاپلاسی چگالی الکترونی ساختار لایه‌ای درونی ظریف برای اتم‌ها مشخص می‌کند لایه‌ی آخر که همان لایه‌ی ظرفیت اتم است خود به دو بخش تقسیم می‌شود بخش درونی که در سراسر آن $\nabla^2 \rho_b < 0$ و بخش بیرونی که در سراسر آن $\nabla^2 \rho_b > 0$ است. به لایه‌ی درونی "لایه‌ی تراکم بار ظرفیت"^۲ (VSCC) گفته می‌شود. به طور کلی سه گونه نقطه‌ی بحرانی در VSCC یک اتم در یک مولکول وجود دارد: (۳-۳)، (۳+۱) و (۱-۳). نقطه‌ی بحرانی (۳+۱) را حفره^۳ و نقطه‌ی بحرانی (۳-۳) را توده^۴ گویند. شکل‌های (۷-۲) و (۸-۲) تابع لاپلاسی چگالی الکترونی را به شکل‌های مختلف (طرح برجسته و نقشه کانتوری) در مولکول OF₂ و اتم Kr نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که نقشه‌های کانتوری را معمولاً تا سطوح هم چگال ۰/۰۰۱ a.u. رسم می‌کنند. به دو دلیل: اول این که این مقدار چگالی تقریباً حجم تجربی واندروالس در فاز گازی را پوشش می‌دهد. دوم، معمولاً نزدیک به بیش از ۹۹٪ جمعیت الکترونی را در مولکول شامل می‌شود [۵۸].

1-Valence Shell Electron Pair Repulsion

2-Valence Shell Charge Concentration

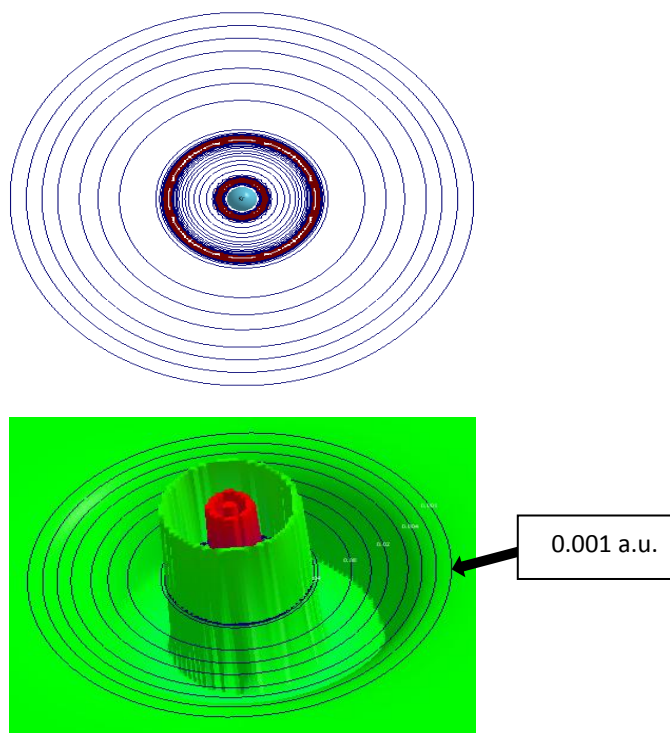
3-hole

4-lump



شکل (۲-۶): نمایش طرح برجسته از مثبت لاپلاسین چگالی الکترونی مولکول OF_2 . فلش سیاه، ناحیه‌ی VSCC را در اتم اکسیژن نشان می‌دهد.

علامت لاپلاسی چگالی الکترونی نیز در تشخیص نوع برهم‌کنش اهمیت دارد. بیان این توضیح ضروری به نظر می‌رسد که برطبق قضیه‌ی ویریا و با توجه به این‌که انرژی جنبشی یک کمیت مثبت و انرژی پتانسیل یک کمیت منفی است، علامت $\nabla^2 \rho_b$ با غالب بودن هر یک از این دو در برهم‌کنش تعیین می‌شود. در برهم‌کنش‌های کووالانسی، که انرژی پتانسیل غالب است، $\nabla^2 \rho_b$ منفی است و نشان می‌دهد کدام ناحیه از اتم تراکم بار الکترونی دارد. برعکس در برهم‌کنش‌های لایه‌بسته انرژی جنبشی غالب است که منجر به $\nabla^2 \rho_b$ مثبت می‌شود. در پیوندهای لایه‌بسته برهم‌کنش به وسیله‌ی تهی‌شدگی چگالی در ناحیه‌ای که دو اتم در تماس با هم هستند و $\nabla^2 \rho_b > 0$ است مشخص می‌شود.



شکل (۲-۷): نمایش طرح کانتوری و برجسته‌ی لایه‌ی L اتم Kr. هر زوج لایه‌ی تراکم و تهی شدگی بار، متناسب با یکی از لایه‌های اتمی هستند

۲-۳-۶ چگالی انرژی کل در BCP

چگالی انرژی که با H_b نمایش داده می‌شود عبارتست از:

$$H_b(r) = G(r) + V(r) \quad (2-24)$$

که در آن $G(r)$ انرژی جنبشی و $V(r)$ انرژی پتانسیل است. و می‌تواند ملاکی برای تعیین نوع برهم‌کنش باشد. مقدار مطلق آن منعکس کننده‌ی نسبت کووالانس یا غیرکووالانس بودن یک پیوند است. H_b منفی از غلبه‌ی انرژی پتانسیل حکایت می‌کند که نشان‌دهنده یک پیوند کووالانسی است و H_b مثبت غلبه‌ی انرژی جنبشی را نشان می‌دهد و بیانگر برهم‌کنش لایه بسته است.

۲-۳-۷ رابطه V_C/G_C در BCP

رابطه V_C/G_C ملاکی برای میزان خصلت کووالانسی پیوند می‌باشد. اگر برای مولکولی V_C/G_C از ۲ بزرگتر و لاپلاسیان در نقطه‌ی بحرانی منفی باشد برهم کنش کووالانسی است. اگر مقدار این کمیت بین ۱ و ۲ باشد و H_b منفی، برهم کنش جزئی کووالانسی است و در صورتی که $V_C/G_C < 1$ و مقدار H_b برای پیوند مثبت باشد انرژی پیوند هیدروژنی ضعیف خواهد بود.

۲-۳-۸ طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس نظریه QTAIM

روزاس^۱ طبقه‌بندی برای انرژی پیوند هیدروژنی E_{HB} بر اساس پارامترهای توپولوژیکی نظریه QTAIM بیان می‌دارد که به صورت ذیل می‌باشد [۶۱]

(۱) پیوند هیدروژنی قوی $H_b < 0, \nabla^2 \rho_b < 0$

(۲) پیوند هیدروژنی متوسط $H_b < 0, \nabla^2 \rho_b > 0$

(۳) پیوند هیدروژنی ضعیف $H_b > 0, \nabla^2 \rho_b > 0$

۲-۴ نظریه حفره-سیگما

پیوند شیمیایی، نتیجه برهم کنش‌هایی است که بین اتم‌ها رخ می‌دهد. این پیوندها می‌توانند درون مولکولی یا بین مولکولی باشند و دارای قدرت‌های متفاوتی هستند. برهم کنش‌های قطبی و کووالانسی برهم کنش‌هایی قوی و برهم کنش‌های هیدروژنی، هالوژنی و کالکوژنی ضعیف هستند. اتفاقی که در یک برهم کنش ضعیف می‌افتد حرکت چگالی الکترون از یک سمت به سمت دیگر است. نظریه‌های مختلفی در مورد چگونگی تشکیل پیوندهای ضعیف پیشنهاد شده‌اند یکی از نظریه‌هایی که برای توجیه چگونگی تشکیل پیوندهای هیدروژنی، هالوژنی و کالکوژنی به کار رفته است

1 -Rozas

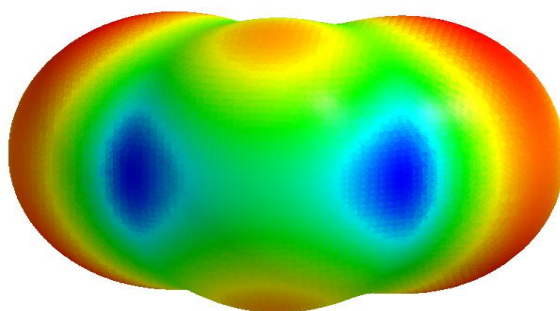
نظریه‌ی حفره- سیگما است که توسط پالیتزر^۱ و کلارک^۲ مطرح گردید [۶۲]. حفره- سیگما یک ناحیه‌ی با پتانسیل الکتروستاتیک مثبت در اطراف اتم در مولکول است که توانایی آن را دارد که با نواحی دارای پتانسیل الکتروستاتیک منفی در مولکول‌های دیگر برهم‌کنش کرده و تشکیل یک پیوند غیر کووالانسی دهد.

چون اتم هیدروژن الکترونگاتیو پایینی دارد و اتم‌های کالکوژن و هالوژن، که شامل عناصر گروه‌های ششم و هفتم می‌باشند اتم‌های الکترونگاتیو هستند. هنگامی که با دیگر اتم‌ها پیوند کووالانسی دارند چگالی الکترونی در قسمتی از مولکول افزایش یافته و در قسمت دیگر مولکول ناحیه‌ی، با پتانسیل الکتروستاتیک مثبت یا حفره- سیگما ایجاد می‌کنند که با اتمی که دارای بار منفی است برهم‌کنش هیدروژنی، هالوژنی یا کالکوژنی تشکیل می‌دهند.

عناصر ردیف اول جدول تناوبی C، N، O و F به دلیل الکترونگاتیوی بالا و قطبش‌پذیری کم یا ناحیه‌ی پتانسیل الکتروستاتیک مثبت ندارند یا ناحیه‌ی بسیار ضعیف و کوچکی را تشکیل می‌دهند. الکترونگاتیوی بالای آن‌ها سبب می‌گردد جریانی از دانسیته‌ی الکترونی در امتداد پیوند کووالانسی جریان یافته و ناحیه‌ی مثبت را که در بیرونی‌ترین بخش اتم قرار دارد خنثی نماید [۶۳-۶۶].

شکل (۲-۹)، پتانسیل الکتروستاتیک بر روی سطح مولکول ترکیب OF_2 را نمایش می‌دهد. (سطح مولکول را جایی در نظر می‌گیریم که مقدار چگالی الکترونی به 0.001 الکترون رسیده باشد)، همان‌طور که مشاهده می‌شود، بر روی سطح خارجی اتم کالکوژن، (اکسیژن) در این مولکول یک ناحیه‌ی با پتانسیل مثبت وجود دارد. (با رنگ آبی مشخص شده است) این ناحیه مثبت همان حفره- سیگما می‌باشد که می‌تواند با یک ناحیه منفی از مولکولی دیگر برهم‌کنش کرده و تشکیل پیوند کالکوژنی دهد.

1- Politzer
2- Clark



شکل (۸-۲): پتانسیل الکتروستاتیک مثبت برای مولکول OF_2

هنگامی که اتم F در این مولکول‌ها با یک اتم هیدروژن جایگزین می‌شود اگرچه هنوز حفره سیگما مشاهده می‌شود، اما از یک طرف از مقدار مثبت پتانسیل الکتروستاتیک در حفره سیگما کاسته می‌شود که از توانایی اکسیژن برای تشکیل پیوند کالکوژنی می‌کاهد. از طرف دیگر امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین کالکوژن و اتم هیدروژن فراهم می‌شود. بنابراین یک رقابت بین پیوند هیدروژنی و پیوند کالکوژنی به وجود می‌آید. معمولاً وقتی یک طرف برهم‌کنش، اتم اکسیژن باشد، این پیوند هیدروژنی است که برنده رقابت می‌باشد. زیرا اکسیژن به دلیل الکترون‌گاتیوی بالا پروتون دهنده‌ی بسیار خوبی است. به ویژه اگر گونه‌ی پذیرنده نیز اکسیژن باشد، پیوند هیدروژنی تشکیل شده بسیار قوی خواهد بود [۶۹-۶۷].

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ (۴-سالیسیلیدن آنیلین) بنزو-۱۵-کرون-۵

N-سالیسیلیدن آنیلین^۱ و مشتقات آن به علت داشتن خاصیت ترموکرومیسم^۲ و فوتوکرومیسم^۳ مورد توجه می‌باشند. این خواص به دلیل نزدیکی ترازهای الکترونی نسبت به هم در این ترکیبات است. یکی از این ترازهای الکترونی که پدیده ترموکرومی در این ترکیبات به آن وابسته است ترازی است که در آن انتقال پروتون صورت می‌گیرد. این انتقال در بخشی از مولکول است که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌باشد [۷۲-۷۰]. به دلیل این خواص در این ترکیبات، از آن‌ها در صنایع و شرکت‌های الکترونیکی مانند ساخت ماشین‌های مولکولی، سویچ‌های نوری فوتونی و سنسورها (حسگرها) و در بهینه سازی ذخیره‌ی اطلاعات و اپتیک غیر خطی استفاده می‌شود [۷۳-۷۶].

از جمله مشتقات N-سالیسیلیدن آنیلین، ترکیب (۴-سالیسیلیدن ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵^۴، (4SEB15-C-5)، است که از دو قسمت تشکیل شده است: یک بخش آن دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H...N است که جزء دسته‌ای از ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس، (RAHB)^۵ طبقه‌بندی می‌شود. بخش دیگر آن دارای حلقه‌ی کرونی به نام ۱۵-کرون-۵ اتر است. این بخش از مولکول نیز دارای خواص ویژه کرون اترهاست که به عنوان دسته‌ای از مواد در استخراج و جداسازی کاتیون‌ها مورد توجه بوده و در علم جداسازی اهمیت دارند. بنابراین این ترکیب به دلیل داشتن هر دو خاصیت مربوط به مولکول‌های فوتوکرومی و کرون اترها اهمیت ویژه‌ای دارد. ماده‌ی کریستالی 4SEB15-C-5 با مخلوط کردن ۴-ایمینو بنزو-۱۵-کرون-۵ با سالیسیل آلدهید در اتانول به دست می‌آید [۳۰] (شکل ۳-۱).

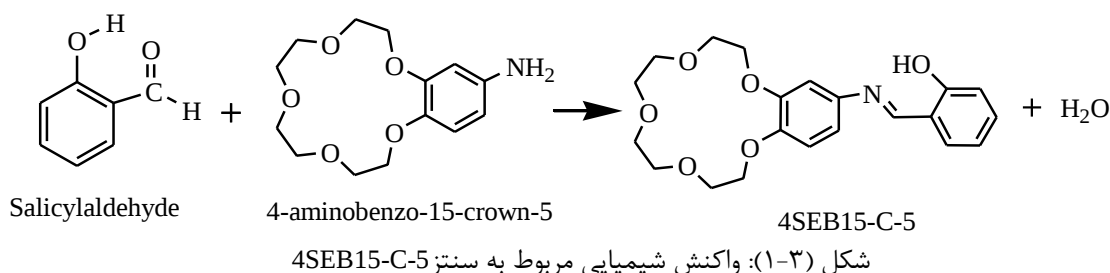
1- N-Salicylidene Aniline

2- Thermo-Chromism

3- photochromism

4- (4-salicylideneimino)benzo-15-crown-5

5- Resonance Assisted Hydrogen Bond



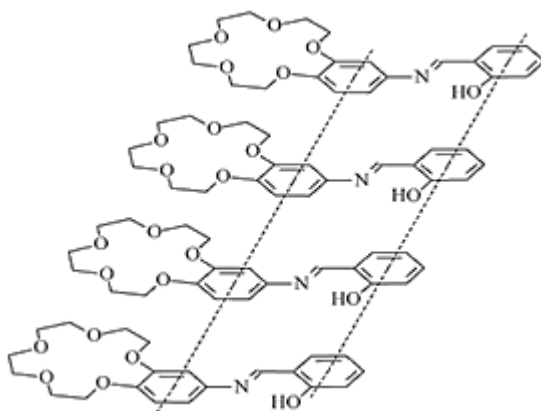
خصوصیات ترموکرومیکی این ماده در دو دمای ۲۹۸ و ۷۷ K بررسی شده است. نتیجه‌ی این بررسی در ترکیب 4SEB15-C-5، تغییر رنگی ناشی از یک تعادل گرمایی شامل یک انتقال پروتون بین یک شکل انولی بی رنگ و یک فرم سیس-کتو زرد رنگ نشان داده است. همچنین پرتو افکنی^۱ فرم‌های انولی و سیس-کتو، یک فرم نیم پایدار قرمز رنگ ترانس - کتو را ایجاد کرده است [۷۷-۸۰]. با بررسی ویژگی‌های نوری و طیفی در طیف بینی بازتاب نفوذی^۲، سه ناحیه‌ی طیفی برای ترکیب 4SEB15-C-5 گزارش شده است. محدوده‌ی اول باند پهن در ناحیه‌ی UV، متناظر با فرم انولی، ناحیه‌ی دوم در محدوده‌ی مرئی ۴۳۰ تا ۵۴۰ نانومتر مربوط به فرم سیس-کتو و محدوده‌ی سوم بالاتر از ۵۴۰ نانومتر فرم ترانس-کتو را نشان داده است. بررسی طیف مادون قرمز IR ثبت شده یک باند جذبی پهن در محدوده‌ی ۳۲۰۰-۲۲۵۰ cm⁻¹ و یک باند قوی پهن در ۲۹۰۰ cm⁻¹ را که مشخصه‌ی ارتعاشی کششی OH و NH می‌باشد را نشان داده است که پهن شدن قابل توجه باند طیفی نتیجه انتقال پروتون است [۸۱]. از جمله بررسی‌های تجربی دیگری که بر روی ترکیب 4SEB15-C-5 انجام شده است بررسی ساختار کریستالی آن با استفاده از روش طیف بینی پراش اشعه X ساختار کریستالی سر به سر را مطابق شکل (۳-۲) برای آن نشان داده است. در این ساختار توده‌ای، پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین یک اتم هیدروژن از گروه OH و اتم نیتروژن از گروه

ایمینی به صورت (O-H...N) ایجاد می‌گردد که با برهم‌کنش بین مولکولی توده‌ای $\pi\cdots\pi$ بین حلقه

1- Irradiation

2 -Diffuse reflectance spectroscopy

های آریل تثبیت شده است [۸۲].

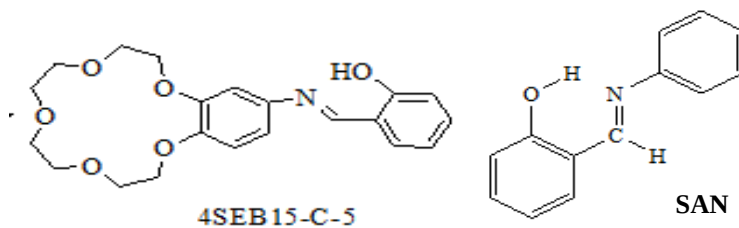


شکل (۳-۲): ساختارهای کریستالی سر به سر ترکیب 4SEB15-C-5 [۳۰]

بررسی‌های ما در مراجع علمی نشان می‌دهد که تنها مطالعه‌ی ساختار کریستالی و خواص فتوشیمی ترکیب 4SEB15-C-5 صورت گرفته است اما تا کنون مطالعه‌ای بر روی قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیب انجام نشده است. بنابراین در این پایان نامه هدف بررسی پارامترهای نشان دهنده‌ی قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب 4SEB15-C-5 با استفاده از داده‌های ساختاری و طیف بینی حاصل از محاسبات نظری حاصل از نظریه‌ی تابع چگالی (DFT) و نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول (QTAIM) و آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی^۱ (NBO) است.

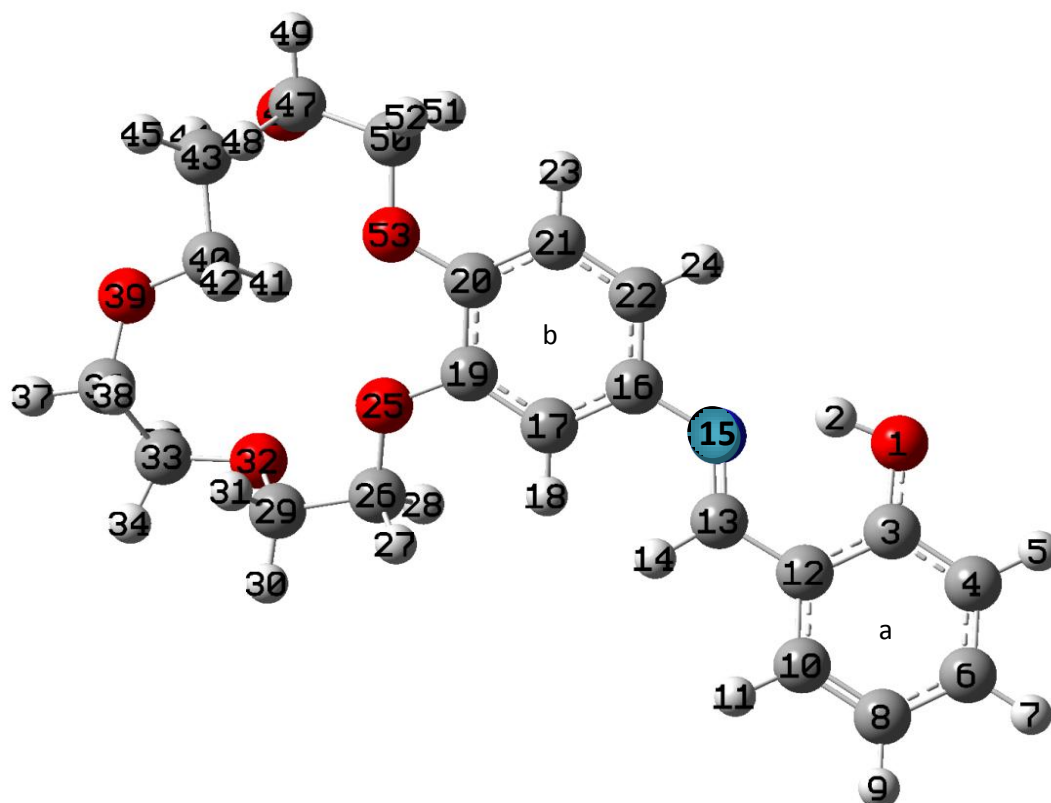
برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی، ترکیب 4SEB15-C-5 پارامترهای مورد نظر این ترکیب با ترکیب N-سالیسیلیدن‌آنیلین (SAN) مقایسه گردید. در شکل (۳-۳) ساختار کلی این ترکیبات نمایش داده شده است که R به ترتیب بنزو-۱۵-کرون-۵ (benzo-15-crown-5)، حلقه‌ی فنیل (Ph) است.

1 - Natural Bond Orbital



شکل (۳-۳): ساختار ترکیبات 4SEB15-C-5•SAN

ترکیب (۴-۳) سالیسیلیدین ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵ (4SEB15-C-5)، همراه با شماره گذاری آن در شکل (۴-۳) نشان داده شده است. این ترکیب دارای دو حلقه‌ی فنیلی a و b همراه با یک حلقه‌ی کرونی می‌باشد.



شکل (۴-۳): (۴-۳) سالیسیلیدین ایمینو) بنزو-۱۵-کرون-۵

۲-۳ نرم افزارها محاسباتی

تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار شامل بهینه‌سازی ساختار مولکولی و محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی و NMR توسط نرم افزار گوسین 09^۱ [۸۳] انجام شده است. با استفاده از تابع موج حاصل از محاسبات گوسین در برنامه‌ی AIMAll [۸۴]، چگالی الکترونی محاسبه شده و توپولوژی آن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از همین تابع در بسته‌ی نرم افزاری NBO5.0 [۸۵] محاسبات مربوط به تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی انجام شد. ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال^۲ ارتعاشی با نرم‌افزار GaussView 5.0 [۸۶] مشاهده شدند.

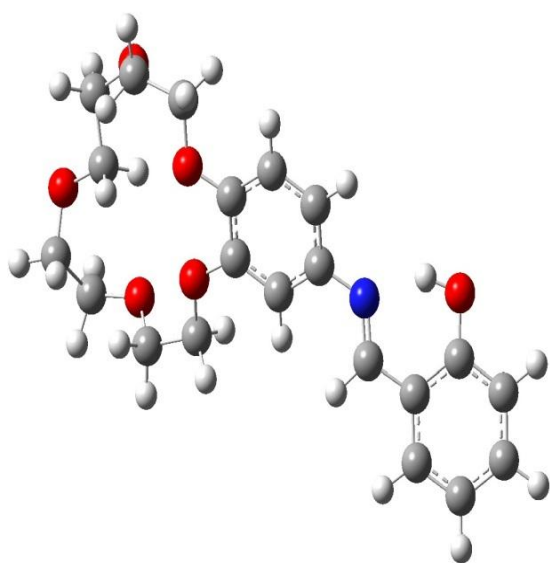
تمامی پیکربندی‌های مربوط به 4SEB15-C-5 در سطح B3LYP/6-311++G** و در فاز گازی بهینه شدند. سپس پایدارترین فرم در سطح B3LYP، با توابع پایه‌ی 6-31G** و 6-311G** و سطوح M062X و LC-WPBE با تابع پایه‌ی 6-311++G** محاسبه شد.

محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی برای پایدارترین کنفورمر 4SEB15-C-5 و دوتره آن در سطح B3LYP با تابع پایه 6-311++G** انجام شد. مرتبه‌ی پیوند، بار روی هر اتم، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E^2) و دافعه‌ی فضایی در سطح B3LYP/6-311++G** با استفاده از نرم‌افزار NBO و مقدار ثابت پوششی در NMR با استفاده از الگوریتم GIAO^۳ [۸۷] در همین سطح از تئوری محاسبه شد.

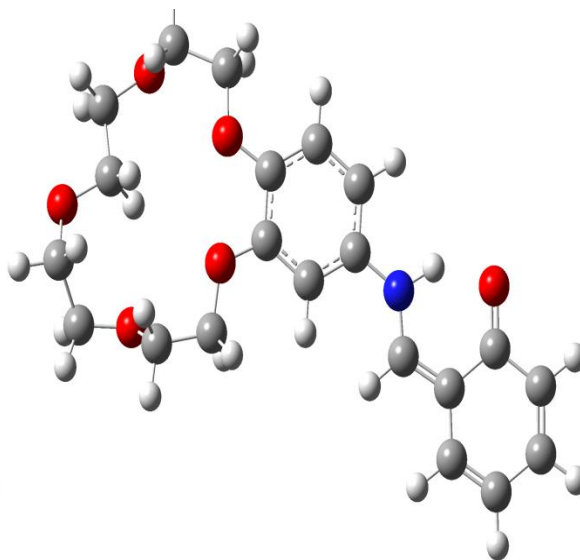
۳-۳ ساختار هندسی و پایداری نسبی

ساختار هندسی کنفورمرهای ترکیب 4SEB15-C-5 در سطح B3LYP/6-311++G** بهینه شد و انرژی پایداری آن‌ها نسبت به هم مقایسه شد.

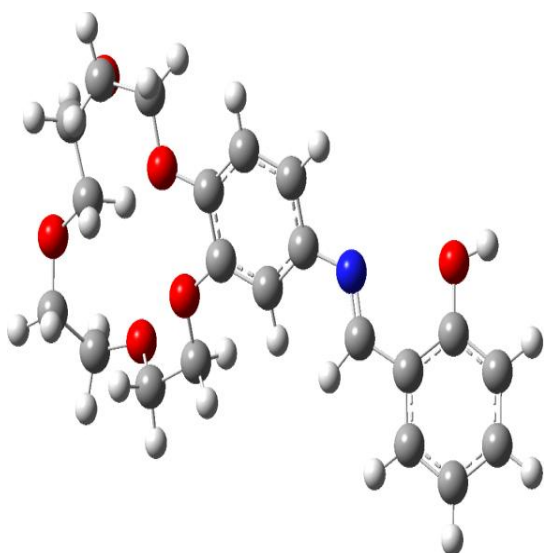
1-Gaussian09
2-Normal Modes
3- Gauge Including Atomic Orbital



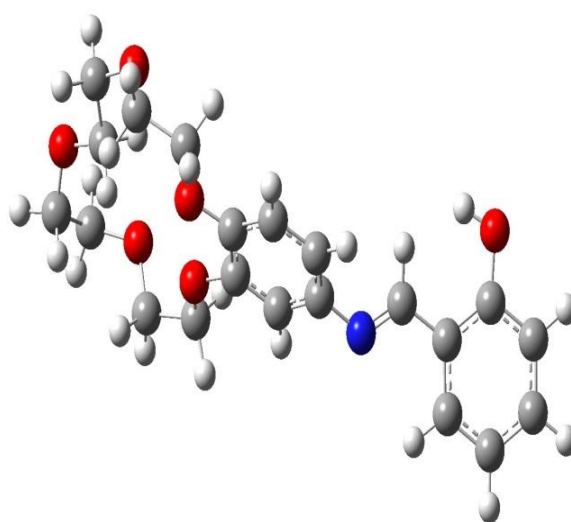
I (0.00)



II(4.68)



III (13.59)



IV(10.55)

شکل (۵-۳): ساختار هندسی کنفورمرهای ترکیب 4SEB15-C-5، اعداد داخل پرانتز انرژی‌های نسبی آن‌ها

برحسب kcal mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G** است

نمایش این کنفورمرها همراه با انرژی نسبی آن‌ها نسبت به پایدارترین کنفورمر در شکل در

شکل (۵-۳) نشان داده شده است.

کنفورمر (I) یا شکل انولی ترکیب 4SEB15-C-5 پایدارترین فرم است که پیوند هیدروژنی بین

اتم‌های $N^{\cdots}H-O$ تشکیل شده است این کنفورمر، فرم OH یا بسته‌ی حلقه‌ی کی‌لیتی است.

کنفورمر (II) یا فرم NH پیوند هیدروژنی بین اتم‌های $N-H^{\cdots}O$ تشکیل شده است که به اندازه $4/68 \text{ kcal mol}^{-1}$ نسبت به فرم OH ناپایدارتر است.

کنفورمر (III) فرم باز حلقه‌ی کی‌لیتی است که فاقد پیوند هیدروژنی درون مولکولی است و به اندازه‌ی $13/59 \text{ kcal mol}^{-1}$ از فرم بسته، ناپایدارتر است. تفاوت انرژی این دو کنفورمر $E_{HB} = E_{(II)} - E_{(I)}$ ، را می‌توان به عنوان انرژی پیوند هیدروژنی در نظر گرفت. با وجود این که در ترکیب (II) رزونانس حلقه‌ی فنیل a کاهش یافته است ولی این ترکیب در مقایسه با کنفورمر (III) به اندازه‌ی $8/91 \text{ kcal mol}^{-1}$ پایدارتر است. این موضوع اهمیت تشکیل پیوند هیدروژنی را در پایداری ترکیب نشان می‌دهد.

با چرخش حلقه‌ی فنیل b به همراه کرون حول پیوند C13-C12 و تغییر زاویه‌ی بین دو صفحه‌ی N15C13C12C10 از 180° به 10° ، کنفورمر (I) به کنفورمر (IV) تبدیل می‌شود که به اندازه‌ی $10/55 \text{ kcal mol}^{-1}$ از فرم (I) ناپایدارتر است.

زاویه‌ی بین دو صفحه‌ای در بر گیرنده دو حلقه‌ی فنیل a و b؛ یعنی زاویه C10C12C16C17، به ترتیب در کنفورمرهای (I)، (II)، (III) و (IV) برابر $26/38^\circ$ ، $9/54^\circ$ ، $32/76^\circ$ ، $133/15^\circ$ می‌باشد. این زاویه برای کنفورمر OH، ترکیب SAN به اندازه‌ی $35/95^\circ$ می‌باشد.

انرژی پایداری و انرژی نسبی کنفورمرهای OH و NH برای ترکیب 4SEB15-C-5 همراه با مقادیر انرژی در کنفورمرهای نظیر در ترکیبات SAN و 2IMP برای مقایسه در جدول (۳-۱) آورده شده است. در این جدول E انرژی پایداری هر مولکول است و ΔE ، اختلاف انرژی بین هر کنفورمر با پایدارترین حالت آن است.

جدول (۳-۱): انرژی پایداری (E) و انرژی نسبی (ΔE) مربوط ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN در سطح

B3LYP/6-311++G**

Energy ^a	4SEB15-C-5		SAN ^b		
	I (O-H)	II (N-H)	II (N-H)	I (O-H)	II(N-H)
E	-1321.69	-1321.68	-401.04	-632.15	-632.15
ΔE	0	4.68	3.77	0	3.71

a; E/HF, $\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$, b; From ref.[۸۸]

نتایج موجود در جدول (۳-۱) نشان می‌دهد که تاتومر OH این ترکیبات از تاتومرهای NH آنها پایدارتر است و با توجه به کنفورمر II در شکل (۳-۵) این موضوع ناشی از کاهش رزونانس الکترون π در حلقه‌ی فنیلی و در نتیجه، کاهش خصلت آروماتیکی حلقه‌ی فنیل، در تاتومر NH این ترکیب است.

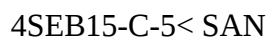
اختلاف در کنفورمرهای OH و NH در ترکیب 4SEB15-C-5 نسبت به ترکیبات SAN بیشتر است. بنابراین، پدیده ترموکرومیسم و تبدیل فرم OH به فرم NH در ترکیب 4SEB15-C-5 سخت تر انجام می‌شود.

۳-۴ پارامترهای ساختاری نشان دهنده‌ی قدرت پیوند هیدروژنی

پارامترهای ساختاری برای ترکیب بهینه شده‌ی 4SEB15-C-5 در سطوح LC-B3LYP، wPBE و M062X با توابع پایه‌ی 6-31G**، 6-311G** و 6-311++G** در جدول (۱) پیوست آورده شده است. پارامترهای ساختاری بهینه شده برای ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN در سطح B3LYP، با تابع پایه‌ی 6-311++G** در جدول (۳-۲) مقایسه شده است.

مقایسه‌ی داده‌های جدول (۳-۲) نشان می‌دهد برای ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN در سطح B3LYP با تابع پایه‌ی 6-311++G** به ترتیب مقادیر طول پیوند O-H برابر با $0.994 \text{ \AA}$ ، $0.993 \text{ \AA}$ است که طول پیوند O-H در ترکیب 4SEB15-C-5 نسبت به SAN بلندتر شده است. فاصله‌ی

$O\cdots N$ به ترتیب در این ترکیبات $2.633 \text{ \AA}$ ، $2.636 \text{ \AA}$ و فاصله‌ی $N\cdots H$ به ترتیب $1.740 \text{ \AA}$ ، $1.746 \text{ \AA}$ و $1.744 \text{ \AA}$ می‌باشد که طول پیوند و مقایسه بین مقادیر $O\cdots N$ و فاصله‌ی $N\cdots H$ در این ترکیبات به صورت زیر می‌باشد:



به این ترتیب، فاصله‌ی $O\cdots N$ در ترکیب 4SEB15-C-5 کوتاه‌تر شده و تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر می‌شود در نتیجه پیوند هیدروژنی در 4SEB15-C-5 به مقدار جزئی از SAN بیشتر است.

مقایسه‌ی زوایای $N-H-O$ در 4SEB15-C-5 و SAN به ترتیب با مقادیر $147/5^\circ$ و $147/2^\circ$ نشان می‌دهد که استخلاف حلقه‌ی کرون تغییر زیادی در زاویه‌ی $N-H-O$ ایجاد نکرده است.

جدول (۲-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در

ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN در سطح B3LYP، با تابع پایه‌ی 6-311++G**

	4SEB15-C-5	SAN
R(O-H) ($\text{\AA}$)	0.994	0.993
R($O\cdots N$)	2.633	2.636
R($H\cdots N$)	1.740	1.746
θ ($N15H2O1$) ($^\circ$)	147.2	147.5
ν_{OH} (cm^{-1})	3199	3220
ν_{OD} (cm^{-1})	2334	2349
γ_{OH} (cm^{-1})	857	848
γ_{OD} (cm^{-1})	630	622
δ_H (ppm)	13.13	12.86

۷: فرکانس کششی، ۸: فرکانس خمشی خارج از صفحه و ۹: جابه‌جایی شیمیایی پروتون است.

مقایسه‌ی ν_{OH} و ν_{OD} در ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN نشان می‌دهد که فرکانس این

دو ارتعاش در ترکیب 4SEB15-C-5 نسبت به SAN به ترتیب به اندازه‌ی 21 cm^{-1} و 15 cm^{-1}

کاهش یافته است. مقایسه‌ی مقدار جابه‌جایی شیمیایی پروتون، (δ_H)، طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ مقدار بیشتر جابه‌جایی پروتون را برای 4SEB15-C-5 نشان می‌دهد.

۳-۵ تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM

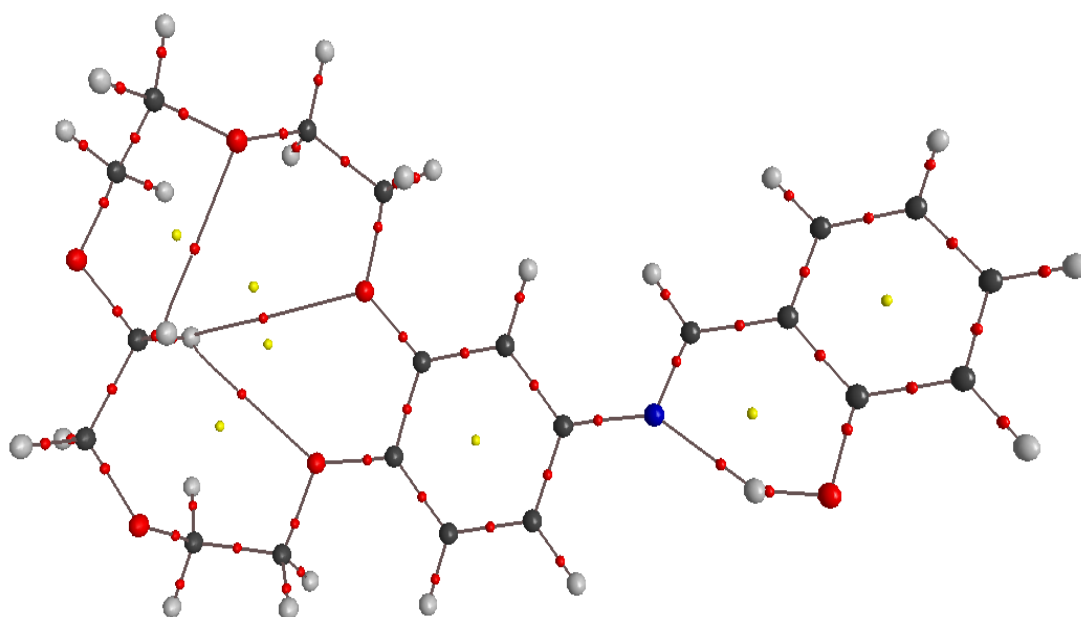
برهم‌کنش پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی به روش QTAIM مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که پیش از این گفته شد، اطلاعات نهفته در BCP یک پیوند، نمایانگر ماهیت آن پیوند است. بر این اساس تلاش می‌شود که با بررسی ویژگی‌های BCP، ماهیت پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی مشخص شود.

پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی در حلقه‌ی کی‌لیتی و حلقه‌ی کرون در ترکیب 4SEB15-C-5 در جدول (۳-۳) آمده است. بررسی داده‌های این جدول، چهار پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی برای ترکیب 4SEB15-C-5 را نشان می‌دهد. یک پیوند هیدروژنی بین هیدروژن شماره‌ی ۲، حلقه‌ی کی‌لیتی و اتم نیتروژن، $\text{N}\cdots\text{HO}$ ، مشاهده می‌شود. با توجه به مثبت بودن مشخصه‌ی توپولوژیکی $\nabla^2\rho_b$ و منفی بودن چگالی انرژی کل H_b در آن، طبق طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی روزاس قدرت پیوند هیدروژنی $\text{N}\cdots\text{H}$ متوسط است. با توجه به این‌که مقدار $-V_C/G_C$ برابر با $1/2427$ - می‌باشد که در گستره‌ی ۱ و ۲ است و مقدار H_b منفی می‌باشد پیوند دارای برهم‌کنش جزئی کووالانسی است. سه پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی بین اتم‌های هیدروژن ۴۱ و ۴۲ با اتم‌های اکسیژن ۲۵، ۳۲ و ۵۳ داخل حلقه‌ی کرون تشکیل می‌گردد. با توجه به این‌که برای هر سه پیوند هیدروژنی داخل حلقه‌ی کرون، مقدار $-V_C/G_C$ کمتر از یک و مقادیر H_b و $\nabla^2\rho_b$ برای آن‌ها مثبت است در نتیجه برهم‌کنش ضعیف هیدروژنی برای هر سه پیوند حلقه‌ی کرون مشخص می‌شود.

جدول (۳-۳): پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی (برحسب واحد اتمی) در ترکیب 4SEB15-C-5.

	N15...H2	O32...H41	O53...H42	O25...H42
ρ_{BCP} (a.u.)	0.0497	0.0086	0.0059	0.0034
$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ (a.u.)	0.1116	0.0312	0.0212	0.0138
V_{C} (a.u.)	-0.0458	-0.0057	-0.0037	-0.0020
G_{C} (a.u.)	0.0368	0.0068	0.0045	0.0027
$V_{\text{C}}/G_{\text{C}}$	-1.2427	-0.8382	-0.8222	-0.7407
H_{BCP} (a.u.)	-0.0089	0.0011	0.0008	0.0007
E_{HB} (kcalmol ⁻¹)	14.360	1.7800	1.1600	0.6400

مسیرهای پیوندی، پیوندهای هیدروژنی و نقاط بحرانی ترکیب 4SEB15-C-5 به دست آمده از محاسبات در برنامه AIM2000 در شکل (۳-۶) نمایش داده شده است. همان طور که در شکل (۳-۶) مشاهده می شود چهار حلقه از تشکیل پیوند هیدروژنی ایجاد می گردد که یکی از آن ها حلقه ی کی لیتی در ناشی از پیوند هیدروژنی بین N...H است و سه تایی دیگر آن حلقه های داخل حلقه ی کرون ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین O...H داخل حلقه ی کرون می باشد.



شکل (۳-۶): نمایش مسیرهای پیوندی، پیوندهای هیدروژنی و نقاط بحرانی ترکیب 4SEB15-C-5

پارامترهای محاسباتی در روش AIM مرتبط به نقطه‌ی بحرانی پیوند هیدروژنی $N\cdots H$ در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ در سه ترکیب 4SEB15-C-5 و SAN در جدول (۳-۴) مقایسه شده‌اند.

جدول (۳-۴): پارامترهای AIM مربوط به نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی $N\cdots H$ در ترکیبات 4SEB15-C-5.

2IMP و SAN در سطح B3LYP با پایه‌ی $6-311++G^{**}$

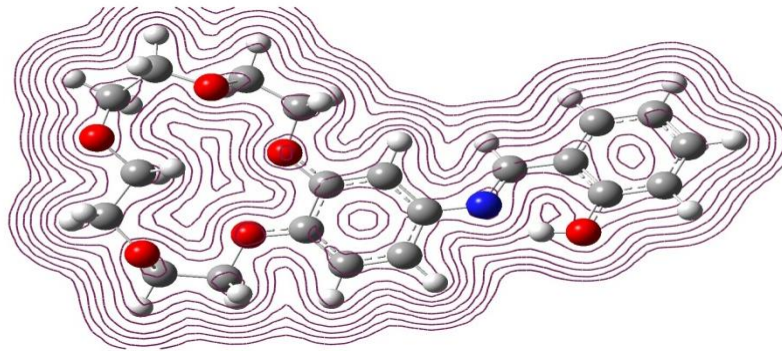
	4SEB15-C-5	SAN
$\rho_{BCP} (a.u.)$	0.0496	0.0487
$\nabla^2 \rho_{BCP} (a.u.)$	0.1116	0.1115
$V_C (a.u.)$	-0.0458	-0.0447
$G_C (a.u.)$	0.0368	0.0036
$-V_C/G_C$	1.2427	1.2315
$H_{BCP} (a.u.)$	-0.0089	-0.0084

مطابق با جدول (۳-۴) مقدار چگالی الکترونی، ρ_b ، در BCP پیوند $N\cdots H$ در ترکیبات SAN، 4SEB15-C-5 به ترتیب دارای مقادیر 0.0496 ، 0.0487 واحد اتمی است. این مقدار کم چگالی الکترونی در قلمرو برهم‌کنش‌های لایه بسته‌ی^۱ (هیدروژنی) قرار می‌گیرد.

از علامت لاپلاسی چگالی الکترون در BCP، $\nabla^2 \rho_b$ برای تشخیص نوع برهم‌کنش ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN استفاده می‌شود. همانطور که از جدول (۳-۴) مشاهده می‌شود علامت لاپلاسی برای هر دو ترکیب مثبت است که نشان دهنده‌ی لایه‌ی بسته (هیدروژنی) بودن این برهم‌کنش‌ها است. همچنین مقدار کوچک $\nabla^2 \rho_b$ نیز نشان از کوچک بودن اشتراک الکترون بین دو اتم در هر دو ترکیب است. نقشه کانتوری لاپلاسی چگالی الکترونی برای مولکول 4SEB15-C-5 در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. که توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی در اطراف پیوند هیدروژنی

1- Closed Shell Interactions

نشان دهنده تشکیل یک حلقه کیلیتی می باشد.



شکل (۳-۷): توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه مولکولی 4SEB15-C-5.

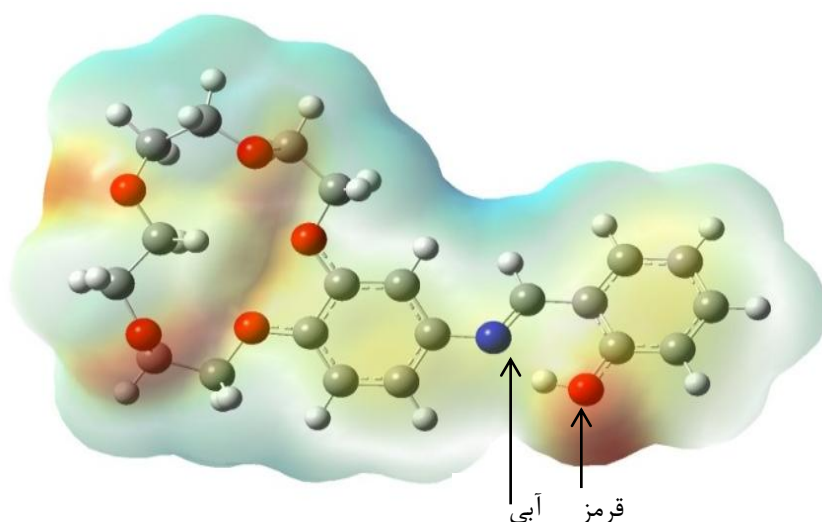
مقادیر چگالی انرژی کل در H_b , BCP، به صورت $H_b(r) = G(r) + V(r)$ تعریف می شود. با توجه به منفی بودن چگالی انرژی کل، H_b ، و مثبت بودن مشخصه توپولوژیکی، $\nabla^2 \rho_b$ ، در هر سه ترکیب، پیوند هیدروژنی متوسط مشاهده می شود.

مقادیر $-V_C/G_C$ موجود در جدول (۳-۴) تعیین میزان خصلت کووالانسی پیوند $N\cdots H$ را تعیین می کند. با توجه به این که این مقادیر برای هر سه ترکیب بین ۱ و ۲ قرار گرفته و مقدار H_b منفی است برهم کنش جزئی کووالانسی برای آن ها تشخیص داده می شود. مقدار $-V_C/G_C$ در ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN به ترتیب برابر ۱/۲۴۳، ۱/۲۳۱ واحد اتمی و مقدار H_b به ترتیب برابر ۰/۰۰۸۹، -۰/۰۰۸۴ واحد اتمی است. بنابراین، ترتیب کاهش ماهیت کووالانسی پیوند هیدروژنی در این ترکیبات عبارت است از: $4SEB15-C-5 > SAN$ ، که با نتایج به دست آمده از مقایسه پارامترهای ساختاری در نظریه DFT توافق بسیار خوبی را نشان می دهد.

۳-۶ بررسی با نظریه ی حفره - سیگما

شکل (۳-۸) پتانسیل الکتروستاتیک بر روی سطح مولکول 4SEB15-C-5 را نشان می دهد. بر روی سطح خارجی این مولکول نواحی با پتانسیل مثبت (که با رنگ آبی مشخص شده است)، که ناحیه ی

با تهی‌شدگی بار اتمی، مشاهده می‌شود. این نواحی مثبت همان حفره-سیگما می‌باشد که در اطراف اتم هیدروژن ۲ حلقه‌ی کی‌لیتی و هیدروژن‌های ۴۱ و ۴۲ حلقه کرون نشان داده شده است و می‌تواند با نواحی منفی (که با رنگ قرمز مشخص شده است) در اطراف اتم‌های اکسیژن حلقه‌ی کلیتی و اکسیژن ۲۵، ۳۲ و ۵۳ حلقه‌ی کرون از مولکول برهم کنش کرده و تشکیل پیوند هیدروژنی دهد.



شکل (۸-۳): نمایش پتانسیل الکتروستاتیک برای مولکول 4SEB15-C-5

نواحی مثبت (آبی) و منفی (قرمز)

بررسی پارامترهای توپولوژی در شکل (۶-۳) وجود چهار نقطه‌ی بحرانی و مسیرهای پیوندی مربوط به برهم‌کنش هیدروژنی برای 4SEB15-C-5 را نشان می‌دهد که مطابقت خوبی با مکان نواحی پتانسیل منفی حلقه‌ی کی‌لیتی و حلقه‌ی کرون در شکل (۸-۳) دارد. در تئوری حفره-سیگما نواحی با پتانسیل منفی، نواحی با تمرکز بار می‌باشند.

۷-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

در این بخش برهم‌کنش پیوند هیدروژنی ترکیب 4SEB15-C-5 با استفاده از روش تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی NBO از طریق بررسی مرتبه‌ی پیوند، انتقال بار، عدم استقرار الکترون و دافعه‌ی فضایی مطالعه می‌شود.

۱-۷-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

اثرات القایی با بررسی توزیع بار اتم‌های درگیر در پیوند هیدروژنی شامل H_2 ، O_1 و N_{15} در سه ساختار بهینه شده‌ی 4SEB15-C-5، SAN مطالعه می‌شود. توزیع بار بر روی این اتم‌ها در این ترکیبات در جدول (۳-۵) آمده است.

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

Atom	4SEB15-C-5	SAN
O1	-0.683	-0.681
H2	0.507	0.507
N15	-0.508	-0.529
C16*	0.123	0.134

* H16 For 2IMP

در این جدول مشاهده می‌شود H_2 درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب 4SEB15-C-5، SAN بار یکسان دارند و اتم اکسیژن در 4SEB15-C-5 به میزان ۰/۰۰۲ واحد بار از SAN منفی‌تر است. N_{15} اتم نیتروژن در ترکیب SAN، به اندازه‌ی ۰/۰۲۱ واحد بار نسبت به 4SEB15-C-5 منفی‌تر است. کاهش تراکم بار روی نیتروژن در ترکیبات 4SEB15-C-5 و SAN به دلیل وجود استخلاف‌های الکترون کشنده در مجاورت نیتروژن است.

۳-۷-۲ عدم استقرار الکترون و اثرات فضایی

انرژی پایداری انتقال بار بین اوربیتال‌های دهنده^۱ الکترون (پیوندی و یا غیر پیوندی) و اوربیتال‌های گیرنده^۲ الکترون، $E^{(2)}$ ، در روش NBO با نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم تخمین زده می‌شود. اثرات فضایی با $\Delta E(i,j)$ که انرژی‌های دافعه بین اوربیتال‌های مولکولی مستقر طبیعی i و j ، $NLMO(i,j)$ ، است نمایش داده می‌شود. مقادیر $E^{(2)}$ و $\Delta E(i,j)$ بر حسب کیلوکالری بر مول برای ترکیبات SAN، 4SEB15-C-5 در جدول (۳-۶) آورده شده است.

جدول (۳-۶): انرژی اختلال مرتبه دوم $E^{(2)}$ و انرژی تبدیلی فضایی متقابل، $\Delta E(i,j)$ ، (برحسب kcal mol^{-1}) در

سطح B3LYP/6-311++G**

Type	Donor	type	Acceptor	$E^{(2)}$	
				4SEB15-C-5	SAN
LP (1)	N15	LP*(1)	H 2	37.82	36.38
NLMO(i)		NLMO(j)		$\Delta E(i,j)$	
				4SEB15-C-5	SAN
LP (2)	O1	LP (1)	N15	19.35	18.6

مطابق این جدول انرژی برهم‌کنش انتقال بار (رزونانس) به دهنده‌گی الکترون از جفت الکترون تنها، $LP(1)$ ، N15 به جفت الکترون تنها ضدپیوندی، $LP(1)$ ، H2 مربوط می‌شود که مقدار آن در ترکیب 4SEB15-C-5 بیشتر از ترکیب SAN است.

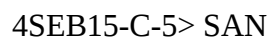
انرژی دافعه، $\Delta E(i,j)$ بین جفت الکترون تنها، $LP(2)$ ، O1 به جفت الکترون تنها، $LP(1)$ ، N15 مربوط می‌شود که مقدار آن در ترکیب 4SEB15-C-5 بیشتر از ترکیب SAN است. این افزایش دافعه ناشی از وجود گروه کرون با حلقه‌ی آنیلین است.

1 -Donor
2 -Acceptor
3 -Lvmpyr

با مقایسه‌ی اثر القایی، رزونانس و دافعه‌ی فضایی در سه ترکیب می‌توان نتیجه گرفت که گرچه اثر القایی کشندگی در ترکیب باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود ولی اثرات دافعه‌ی فضایی گروه کرون و استخلاف فنیل تا حدی باعث جبران اثر القایی شده است. در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 4SEB15-C-5 نه تنها کاهش نیافته بلکه نسبت به ترکیب SAN دیگر مقداری افزایش می‌یابد.

۳-۷-۳ مرتبه‌ی پیوند ویبرگ^۱

داده‌ها مربوط به مرتبه‌های پیوند ویبرگ برای 4SEB15-C-5، SAN در جدول (۷-۳) مقایسه شده‌اند. مقادیر موجود در این جدول کاهش مرتبه‌ی پیوند O-H در 4SEB15-C-5 نسبت به SAN نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی پارامترهای مرتبه‌ی پیوند $N^{\cdots}H$ و $O^{\cdots}N$ می‌توان نتیجه گرفت که ترتیب آن در این ترکیبات به صورت زیر می‌باشد.



همان‌طور که در جدول (۷-۳) برای پارامترهای ساختاری نظری نشان داده شد فاصله‌ی $O^{\cdots}N$ و $N^{\cdots}H$ به صورت $4SEB15-C-5 < SAN$ می‌باشد که این واقعیت در مرتبه‌ی پیوند نیز مشاهده شد.

جدول (۷-۳): مرتبه‌ی پیوند ویبرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Bond order	4SEB15-C-5	SAN
O1-H2	0.6387	0.6412
O1 $\cdots$ N15	0.0460	0.0436
N15 $\cdots$ H2	0.0878	0.0843

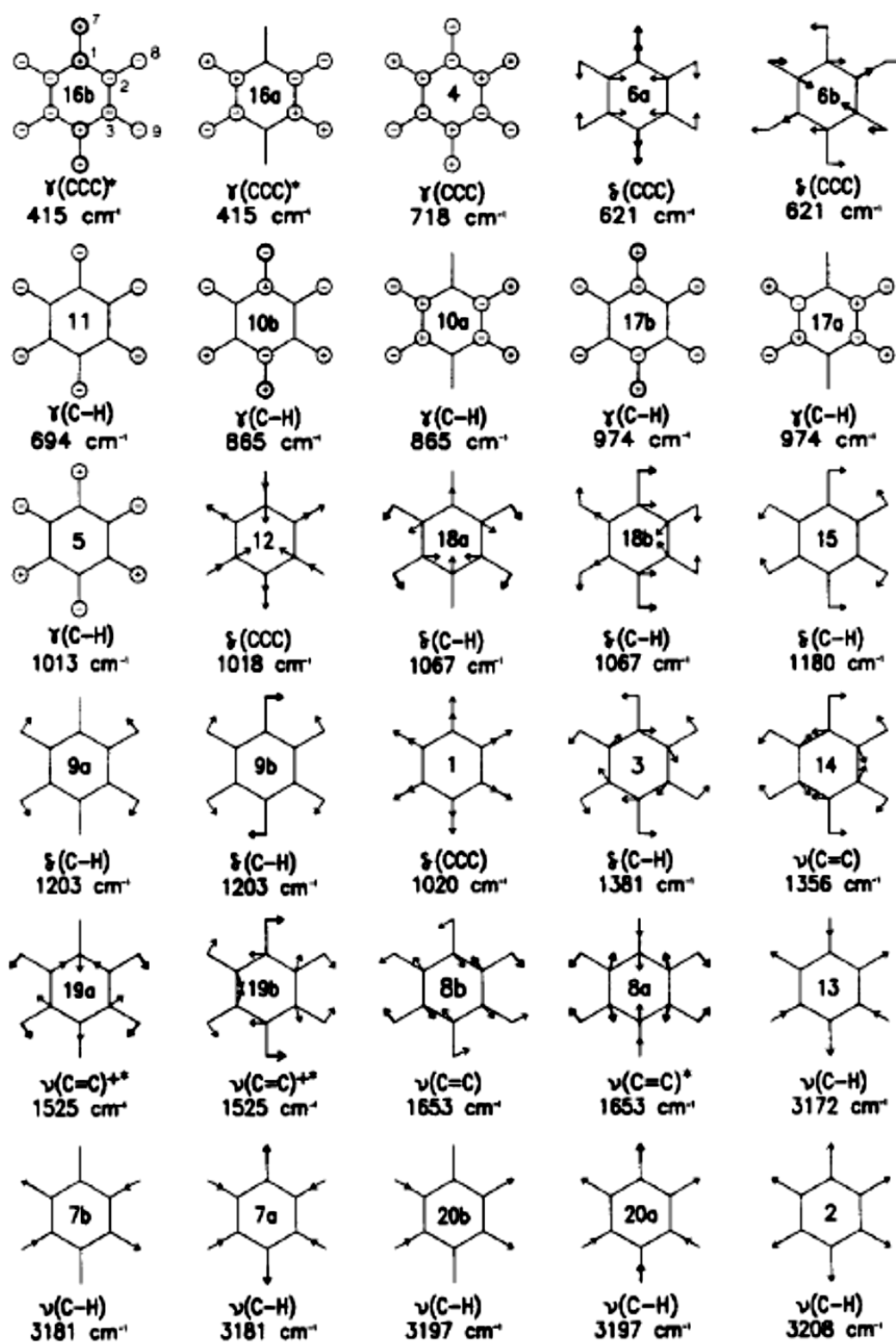
1- Wiberg Bond order

۳-۸ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی به کمک تجزیه و تحلیل طیف‌های ارتعاشی

برای این منظور فرکانس‌های ارتعاشی نظری 4SEB15-C-5 همراه با ترکیب دوتره آن در سطح B3LYP/6-311++G** به شیوه‌های ارتعاشی نرمال انتساب^۱ داده شد. شیوه‌های ارتعاشی^۲ شامل شیوه‌های ارتعاش کششی^۳ (v)، ارتعاش خمشی داخل صفحه^۴ (δ) و خارج صفحه (γ) است. برای انتساب حلقه‌های فنیلی از روش نام‌گذاری ویلسون^۵ [۸۹] استفاده شد. ویلسون شیوه‌های نرمال بنزن را مطابق شکل (۳-۶) شماره‌گذاری و نام‌گذاری کرده است. تقارن شیوه‌های ارتعاشی مربوط به حلقه بنزن، شامل تقارن a و b است که اولی معرف تقارن ارتعاش نسبت به عنصر تقارنی محور C₂ و دومی ضدتقارن^۶ نسبت به همین عنصر است [۸۸].

شیوه‌های ارتعاشی که، برای انتساب مدهای ارتعاشی حلقه‌ی کرون استفاده شد شامل مدهای جنبانه‌ای^۷ (W)، رقاصکی^۸ (T)، پیچشی^۹ (τ)، گهواره‌ای^{۱۰} (ρ)، تغییر شکل حلقه داخل صفحه^{۱۱} (Δ) و تغییر شکل حلقه خارج صفحه^{۱۲} (Γ) می‌باشد.

-
- 1-Assignment
 - 2- vibrational modes
 - 3- Stretching Vibration
 - 4- Bending Vibration
 - 5- Wilson
 - 6- Antisymmetry
 - 7- wagging
 - 8- Twisting
 - 9- Torsion
 - 10- Rocking
 - 11- The inside of the ring deformation
 - 12- Ring deformation of the page



شکل (۳-۹): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون [۸۹]، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح

B3LYP/6-31G** گزارش شده است [۹۰].

فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-311++G** و انتساب شیوه‌های ارتعاشی به آن‌ها
 برای ترکیب 4SEB15-C-5 در جدول (۳-۸) و برای مشتق دوتری آن در جدول (۲) پیوست آورده
 شده‌اند.

جدول (۳-۸): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری 4SEB15-C-5

NO.	F	IR.I	R.A	Assignment
1	3210	1	5	2(An)
2	3209	14	1	20b(An)
3	3199	531	1	vOH,20a(SA),20a(An)
4	3197	3	2	2(SA), vOH
5	3190	11	1	20a(SA),7b(An)
6	3190	38	1	7b(An),20a(SA),vOH
7	3170	14	1	7a(SA),vOH
8	3156	4	1	13(SA),vOH
9	3096	39	1	vas(CH2)crown
10	3086	29	2	vas(CH2)crown
11	3073	22	1	vas(CH2)crown
12	3059	34	1	vas(CH2)crown
13	3058	50	0	vas(CH2)crown
14	3050	34	0	vas(CH2)crown
15	3043	14	1	vas(CH2)crown
16	3034	55	6	vCH(im.)
17	3023	24	0	vas(CH2), vs(CH2) crown
18	3021	33	0	vs(CH2), vas(CH2)crown
19	3005	129	4	vs(CH2)crown
20	3000	41	0	vs(CH2)crown
21	2999	66	0	vas(CH2)crown
22	2988	3	2	vs(CH2)crown
23	2980	66	0	vs(CH2), vas(CH2)crown
24	2968	67	0	vs(CH2)crown
25	2963	15	7	vs(CH2)crown
26	1662	60	0	δOH,8a(SA),vC=N
27	1661	195	0	vC=N, 8a(An),8b(SA),δOH,δCH(im.)

NO.	F	IR.I	R.A	Assignment
28	1627	11	3	8a(An),8a(SA), δ OH, ν C=N
29	1615	53	0	8b(An), δ OH, ν C=N,8b(SA), δ (CH ₂)crown
30	1606	53	0	δ OH,8b(SA), ν C=N,8a(An)
31	1544	340	1	19a(An), δ OH,19a(sA), δ (CH ₂)crown, δ CH(im.)
32	1530	88	0	19a(SA), δ OH, 19a(An), δ (CH ₂)crown
33	1519	20	0	δ (CH ₂)crown
34	1505	3	2	δ (CH ₂)crown
35	1503	12	1	δ (CH ₂)crown
36	1497	29	1	δ (CH ₂)crown
37	1494	117	3	δ (CH ₂)crown
38	1491	47	1	19b(SA), ν Ph-OH, δ (CH ₂)crown, ν Ph-N
39	1491	2	1	δ (CH ₂)crown
40	1481	4	14	δ (CH ₂)crown
41	1478	5	0	δ (CH ₂)crown
42	1455	24	1	δ OH,19b(SA), ν Ph-C,19a(An)
43	1448	41	10	δ OH,19a(An), ν Ph-C,19b(SA), δ CH(im.), δ CH ₂
44	1445	2	0	ω (CH ₂)crown
45	1437	2	0	ω (CH ₂)crown
46	1425	6	3	ω (CH ₂)crown
47	1412	4	0	ω (CH ₂)crown
48	1408	23	0	ω (CH ₂)crown
49	1402	15	43	ω (CH ₂)crown
50	1399	44	0	δ CH(im.),3(SA)
51	1388	32	0	ω (CH ₂)crown
52	1362	4	15	ω (CH ₂)crown
53	1357	10	0	14(SA),14(An), δ CH(im)
54	1345	72	0	14(An),14(SA), δ CH(im)
55	1324	26	3	τ (CH ₂)crown
56	1320	9	1	τ (CH ₂)crown
57	1319	54	1	3(An),3(SA), δ CH(im.), ν Ph-O, τ (CH ₂)crown
58	1316	10	0	τ (CH ₂)crown, ν Ph-OH,3(SA),
59	1312	11	1	τ (CH ₂)crown, ν Ph-OH,3(SA)
60	1305	34	1	3(An), τ (CH ₂)crown, ν Ph-O
61	1289	374	6	τ (CH ₂)crown, ν Ph-O, ν Ph-N
62	1286	147	0	τ (CH ₂)crown, ν Ph-O, ν Ph-N

NO.	F	IR.I	R.A	Assignment
63	1278	13	0	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
64	1263	22	11	$\nu\text{Ph-C}, \nu\text{Ph-O}, 14\text{-}3(\text{SA}), \delta\text{CH}(\text{im.}), 9\text{b}(\text{An}), \tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
65	1259	78	0	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}, 9\text{b}(\text{SA}), 9\text{b}(\text{An})$
66	1255	138	1	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}, \nu\text{Ph-O}, 9\text{b}(\text{An}), 9\text{b}(\text{SA}), \nu\text{Ph-N}$
67	1251	9	99	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
68	1233	79	0	$\nu\text{Ph-O-C}, \nu\text{Ph-C}, 9\text{a}(\text{An}), 9\text{b}(\text{SA})$
69	1190	80	1	$\nu\text{Ph-N}, \nu\text{Ph-O-C}, 9\text{a}(\text{An}), 9\text{b}(\text{SA})$
70	1177	31	84	$15(\text{SA}), \nu\text{Ph-C}$
71	1175	95	0	$\text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
72	1162	217	0	$\text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
73	1153	68	3	$15(\text{An}), \text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
74	1151	83	1	$15(\text{An}), \text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}, \nu\text{Ph-N}$
75	1142	6	1	$\text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
76	1138	48	7	$9\text{b}(\text{SA}), \text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
77	1136	23	0	$9\text{b}(\text{SA}), \text{vas}(\text{COC})\text{crown}, 9\text{b}(\text{An})$
78	1105	79	0	$\text{vas}(\text{COC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
79	1097	17	10	$\text{vas}(\text{OCC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
80	1081	10	0	$\nu(\text{CO})\text{crown}, \nu(\text{CC})\text{crown}$
81	1077	41	1	$\nu(\text{CO})\text{crown}, \nu(\text{CC})\text{crown}$
82	1069	50	10	$\nu(\text{CO})\text{crown}, \nu(\text{CC})\text{crown}, 18\text{b}(\text{An})$
83	1057	33	0	$\nu(\text{CO})\text{crown}, \nu(\text{CC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
84	1052	7	0	$18\text{a}(\text{SA})$
85	1019	6	826	$\text{vas}(\text{CCOC})\text{crown}$
86	1013	65	0	$12(\text{An}), \gamma\text{CH}(\text{im.}), \nu(\text{CC})\text{crown}, \nu(\text{CO})\text{crown}$
87	992	18	0	$\gamma\text{CH}(\text{im.}), 5(\text{SA}), \text{An}$
88	983	4	273	$5(\text{SA}), \gamma\text{CH}(\text{im.})$
89	983	53	0	$\text{vas}(\text{CCOC})\text{crown}, 5(\text{SA}), \gamma\text{CH}(\text{im.})$
90	950	3	0	$17\text{b}(\text{SA}), \gamma\text{CH}(\text{im.})$
91	949	49	3	$\rho(\text{CH}_2)\text{crown}, \nu(\text{CCO})\text{crown}, 17\text{b}(\text{SA}), \gamma\text{CH}(\text{im.})$
92	935	7	1	$17\text{a}(\text{An}), \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$
93	924	34	1	$\rho(\text{CH}_2)\text{crown}, \nu(\text{OCC})\text{crown}, 1(\text{An}), \gamma\text{CH}(\text{im.}), \gamma\text{CH}(\text{ring})$
94	922	36	5	$\rho(\text{CH}_2)\text{crown}, \nu(\text{OCC})\text{crown}, 17\text{b}(\text{An}), \delta\text{Ph-CHN}, 12(\text{SA})$
95	902	1	1	$\rho(\text{CH}_2)\text{crown}, 12(\text{SA}), \nu(\text{OCC})\text{crown}, 1(\text{An})$
96	875	24	1	$10\text{b}(\text{SA}), \gamma\text{OH}, 17\text{b}(\text{An})$
97	873	3	7	$\nu(\text{OCC})\text{crown}, \rho(\text{CH}_2)\text{crown}$

NO.	F	IR.I	R.A	Assignment
98	859	87	1	10b(SA), γ OH, γ CH(im),17b(An)
99	856	10	1	γ OH,10b(SA),17b(An), ρ (CH ₂)crown
100	849	11	445	ρ (CH ₂)crown,17b(An), γ OH
101	829	3	0	ρ (CH ₂)crown,vs(OCC)crown,17b(An)
102	819	16	0	10b(An), ρ (CH ₂) crown
103	806	2	3	ρ (CH ₂)crown
104	803	6	0	1(SA),11(An), ρ (CH ₂)crown
105	796	15	0	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown,1(An)
106	767	2	4	12(An),1(SA), δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
107	763	69	1	11(SA)
108	748	1	1	4(SA),4(An), γ CH(im), γ OH
109	740	1	1	4(An),4(SA)
110	666	1	0	6a(An,SA), δ (COC)crown
111	643	9	1	16a(An), δ (COC)crown
112	625	9	14	6a(An,SA), δ (COC)crown
113	607	34	1	6a(An,SA), δ (OCC)crown
114	582	7	1	6a(An,SA), δ (OCC)crown
115	558	2	14	16b(SA), γ Ph-CHN , δ (COC)crown
116	552	7	1	16b(SA), ρ (CH ₂)crown , δ (COC)crown
117	536	1	1	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown,6a(SA,An)
118	508	13	51	δ (COC)crown
119	495	5	1	δ Ph-OH, δ Ph-NC, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
120	484	5	1	δ Ph-OH, δ Ph-NC, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
121	478	4	2	16a(An,SA)
122	465	1	1	16b(An),16b(SA), γ Ph-CHN
123	448	12	1	δ ph-OH, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
124	438	2	4211	δ ph-OH, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
125	402	5	0	γ (CO)crown, ρ (CH ₂)crown, Γ Rings, γ Ph-CN
126	381	2	1	Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
127	366	2	2043	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
128	334	7	0	Γ ring, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
129	331	1	0	Γ ring, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
130	328	2	141	Γ ring, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
131	313	3	0	γ CHN(im.), Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
132	289	4	1	τ (C ₂ H ₄)crown

NO.	F	IR.I	R.A	Assignment
133	272	3	112	τ Ph-CHN(im.), τ (C ₂ H ₄)crown
134	261	7	0	Δ (COC)crown, τ (C ₂ H ₄)crown, Γ Ring(An), τ CHN
135	238	2	0	τ (C ₂ H ₄)crown
136	221	3	67	τ CHN, γ Ring(SA)
137	214	9	0	Δ Ring(crown)
138	200	1	0	Δ Ring(crown), ν Ring(SA)... Ring(An)
139	195	1	89	Δ Ring(crown)
140	165	0	1	Δ Ring(crown)
141	157	1	1	ν Ring(SA)... Ring(An)
142	134	0	29	Δ Ring(crown)
143	125	1	1	Δ Ring(crown), Δ ph-CN
144	115	2	1	Δ Ring(crown)
145	97	2	72	Δ Rings
146	84	2	0	Δ Rings
147	78	1	0	Δ Rings
148	66	1	32	Δ Rings
149	53	1	0	Δ Rings
150	45	1	0	Δ Rings
151	36	0	170	Γ Ring(crown)
152	21	0	0	τ Ring(crown)
153	18	1	0	τ Ring(SA)

F (a), فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311++G** است. IR.I، شدت زیر قرمز؛ R.A، فعالیت رامان؛ SA

حلقه‌ی سالیسیلیدن؛ crown حلقه‌ی کرون و An حلقه‌ی آنیلین است.

۳-۸-۱ ارتعاشات مماسی^۱

۳-۸-۱-۱ ارتعاشات کششی C-C

ارتعاشات کششی C-C شامل یک شیوهی ارتعاشی ۱۴،۱۹ و ۸ است. ارتعاشات ۸b برای حلقه‌ی سالیسیلیدن (SA) و آنیلین (An) به ترتیب برای 4SEB15-C-5 در فرکانس‌های 1662 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} در SAN، به ترتیب در فرکانس‌های 1663 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. ارتعاش ۸a برای هر دو حلقه‌ی همزمان در ترکیب 4SEB15-C-5 در فرکانس 1627 cm^{-1} برای SAN، در فرکانس 1615 cm^{-1} ظاهر می‌شوند.

شیوهی ارتعاشی ۱۹a در حلقه‌ی SA و An برای ترکیب 4SEB15-C-5 به ترتیب در 1530 cm^{-1} و 1544 cm^{-1} ، برای SAN در 1532 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} ، ظاهر می‌شود، شیوهی ارتعاشی ۱۹b نیز برای 4SEB15-C-5 در 1491 cm^{-1} ، برای SAN در 1490 cm^{-1} پدیدار می‌شود. محاسبات تئوری نشان داد که ارتعاش ۱۴ در حلقه‌ی SA و An برای 4SEB15-C-5 به ترتیب در 1357 cm^{-1} و 1345 cm^{-1} ، در SAN در 1356 cm^{-1} و 1360 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

۳-۸-۲ ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H

با توجه به تجزیه و تحلیل درجات آزادی داخل صفحه‌ای در بنزن، شش شیوهی ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ای C-H در بین شیوه‌های ارتعاشی بنزن وجود دارد. این شش ارتعاش، شامل دو شیوهی ارتعاشی ناهم‌تراز ۳ و ۱۵ و دو جفت ۹ و ۱۸ است. شیوهی ارتعاشی ۳ در 4SEB15-C-5 برای حلقه‌ی SA و An به ترتیب در 1319 cm^{-1} و 1305 cm^{-1} و در SAN 1316 cm^{-1} و 1351 cm^{-1} مشاهده شده‌اند.

1-Tangential vibrations

نوارهای 1177 cm^{-1} در 4SEB15-C-5 و 1178 cm^{-1} در SAN به شیوه‌ی ارتعاشی ۱۵ نسبت داده شده است.

در ترکیب SEB15-C-5 ارتعاش ۹a و ۹b به ترتیب در 1233 cm^{-1} و 1138 cm^{-1} ظاهر می‌شود. و در ترکیب SAN ارتعاش ۹a و ۹b به ترتیب در 1192 cm^{-1} و 1138 cm^{-1} ظاهر می‌شود. شیوه‌ی ارتعاشی ۱۸ در هر سه ترکیب برای حلقه‌ی SA در فرکانس 1051 cm^{-1} ، مشاهده می‌شود.

۳-۸-۲ ارتعاشات اسکلتی شعاعی^۱

ارتعاشات اسکلتی شعاعی مشتقات بنزن به دو گروه تنفسی^۲ یا خمشی C-C-C و ارتعاشات کششی C-X تقسیم می‌شوند و ارتعاشات ۷، ۲۰، ۱۳، ۱۲، ۶ را در بر می‌گیرند. البته تشخیص این ارتعاشات به تنهایی به دلیل جفت‌شدگی آن‌ها با ارتعاشات دیگر به راحتی امکان‌پذیر نیست.

شیوه‌ی ارتعاشی ۱ تنها برای حلقه‌ی SA دیده شد که در ترکیب 4SEB15-C-5 در 803 cm^{-1} و در SAN در 796 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

شیوه‌ی ارتعاشی ۱۲ در ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN به ترتیب در فرکانس‌های 902 cm^{-1} ، 910 cm^{-1} ظاهر می‌شوند.

شیوه‌های ارتعاشی ۶a و ۶b در ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN به ترتیب، در فرکانس‌های 666 cm^{-1} ، 582 cm^{-1} و 672 cm^{-1} ، 672 cm^{-1} و 584 cm^{-1} ظاهر می‌شوند و شیوه‌های ارتعاشی ۲، ۷، ۱۳ و ۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H بنزن هستند و در ناحیه بالای 3000 cm^{-1} قرار می‌گیرند. شیوه‌ی ارتعاشی ۲ در محاسبات نظری، برای ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN در حلقه‌ی SA در فرکانس 3198 cm^{-1} و برای حلقه‌ی An برای ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN به ترتیب در فرکانس 3210 cm^{-1} و 3194 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

1-Radial skeletal vibration

2-breathing

شیوهی ارتعاشی γ_a در حلقه‌ی SA برای هر سه ترکیب در فرکانس 3170 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

شیوهی ارتعاشی γ_a در حلقه‌ی An برای 4SEB15-C-5 و SAN به ترتیب در فرکانس 3190 cm^{-1} و 3171 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

شیوهی ارتعاشی γ_a و γ_b در هر سه ترکیب برای حلقه‌ی SA به ترتیب در فرکانس 3191 cm^{-1} و 3157 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

۳-۸-۳ ارتعاشات خارج صفحه^۱

ارتعاشات خارج صفحه خمشی شامل ۴، ۵، ۱۰، ۱۱، ۱۶ و ۱۷ است که گستره‌ی فرکانسی بین $400-1000\text{ cm}^{-1}$ را برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو شامل می‌شوند. ارتعاش ۴ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-H است. این شیوهی ارتعاشی در ترکیب 4SEB15-C-5، SAN در فرکانس 748 cm^{-1} ، 745 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

شیوهی ارتعاشی دیگر ۱۶ است که مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-C است. شیوهی ارتعاشی γ_a و γ_b در ترکیب 4SEB15-C-5 در فرکانس‌های 558 cm^{-1} و 478 cm^{-1} ، 465 cm^{-1} ، 402 cm^{-1} و در ترکیب SAN در فرکانس‌های 534 cm^{-1} ، 499 cm^{-1} و 346 cm^{-1} ، 446 cm^{-1} مشاهده شدند این ارتعاشات با ارتعاشات دیگر از حلقه‌ها که در هر ترکیب متفاوت است جفت شده است.

شیوهی ارتعاشی γ_1 در بنزن در فرکانس 694 cm^{-1} گزارش شده است. در محاسبات نظری، این شیوهی ارتعاشی در ترکیب‌های 4SEB15-C-5، SAN در فرکانس‌های 763 cm^{-1} و 765 cm^{-1} مشاهده شد.

ارتعاش γ_{10} بنزن، در فرکانس 849 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۳۱]. این شیوهی ارتعاشی γ_{10} برای حلقه‌ی SA در ترکیبات 4SEB15-C-5، ترکیب SAN به ترتیب در فرکانس‌های 875 cm^{-1} ، 872 cm^{-1}

1- Out of Plane

مشاهده می‌شوند.

شیوه‌های ارتعاشی ۵ و ۱۷ در بنزن مایع در فرکانس‌های 990 cm^{-1} و 967 cm^{-1} ظاهر شدند. ارتعاش ۵ در ترکیب 4SEB15-C-5، SAN، در فرکانس‌های 983 cm^{-1} ، 988 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. ارتعاش ۱۷b برای حلقه‌ی SA در ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN به ترتیب، در فرکانس‌های 950 cm^{-1} ، 947 cm^{-1} ظاهر شد.

۹-۳ بررسی طیف‌های ارتعاشی

۹-۳-۱ ناحیه‌ی $1700-3500\text{ cm}^{-1}$

در این ناحیه νOH ، $\nu\text{CH(im.)}$ ارتعاش کششی متقارن CH_2 حلقه کرون $\nu\text{s(CH}_2\text{)}_{\text{crown}}$ و ارتعاش کششی نامتقارن CH_2 حلقه کرون $\nu\text{as(CH}_2\text{)}_{\text{crown}}$ دیده می‌شود. از بین حرکات فوق تنها موقعیت نوار کششی OH تعیین کننده قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیبات می‌باشد. طیف مادون قرمز و رامان برای ترکیب 4SEB15-C-5 به همراه طیف دوتره آن در سطح B3LYP/6-311++G** در شکل‌های (۳-۱۰) و (۳-۱۱) گزارش داده شده‌است.

همانطور که در طیف مادون قرمز 4SEB15-C-5 مشاهده می‌شود νOH در فرکانس 3199 cm^{-1} دیده می‌شود در اثر دوتره شدن از شدت این نوار کاسته شده نوار جدیدی در فرکانس 2334 cm^{-1} که به اندازه 865 cm^{-1} جابه‌جا شده مشاهده می‌شود.

نوار طیفی $\nu\text{as(CH}_2\text{)}_{\text{crown}}$ و $\nu\text{s(CH}_2\text{)}_{\text{crown}}$ به ترتیب در 3096 cm^{-1} تا 3043 cm^{-1} و 3023 cm^{-1} تا 2963 cm^{-1} دیده می‌شود. فرکانس 3034 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH ایمین، $\nu\text{CH(im.)}$ است که در ترکیب SAN ظاهر می‌شود.

۹-۳-۲ ناحیه‌ی $1700-1000\text{ cm}^{-1}$

نوارهای ارتعاشی مربوط به $\delta(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ ، $\nu_{\text{as(COC)}}_{\text{crown}}$ ، $\rho(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ ، $\tau(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$

δOH ، $\nu\text{C}=\text{N}$ ، $\omega(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ و فرکانس‌های کششی و خمشی مربوط به حلقه‌های فنیلی در این ناحیه دیده می‌شوند.

محاسبات نظری برای 4SEB15-C-5 نوار قوی در 1662 cm^{-1} نشان می‌دهد که این نوار مربوط به کشش $\text{C}=\text{N}$ است که با δOH جفت شده است. این نوار در SAN در فرکانس 1665 cm^{-1} ظاهر می‌شود که کاهش فرکانس $\nu(\text{C}=\text{N})$ در ترکیبات SAN و 4SEB15-C-5 به دلیل برهم‌کنش الکترون‌های $\pi \rightarrow \pi$ بین حلقه‌های آروماتیک از طریق پیوند $\text{CH}=\text{N}$ است، که باعث افزایش طول پیوند $\text{C}=\text{N}$ می‌شود. ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ی OH در 4SEB15-C-5 در فرکانس 1606 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که با دوتره شدن SAN این ارتعاش حدود 18 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد و در فرکانس 1588 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این ارتعاش با ارتعاشی مربوط به کشش $\text{C}=\text{N}$ و ۸ حلقه‌های فنیلی جفت شده است.

نوار مربوط به خمش داخل صفحه‌ی OH که با $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌ی فنیلی و $\nu\text{ph-C}$ و $\delta\text{CH}(\text{im.})$ جفت شده است در فرکانس 1455 cm^{-1} مشاهده می‌شود که با دوتره شدن این نوار حدود 410 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد و به فرکانس 1045 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود این نوار با ارتعاش ۱۸ حلقه‌های فنیلی جفت شده است.

فرکانس‌های 1544 cm^{-1} مربوط به شیوه‌ی ارتعاشی ۱۹a است که با $\nu\text{ph-N}$ ، δOH ، $\delta(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ و $\nu\text{ph-O}_{\text{crown}}$ جفت شده با دوتره شدن این نوار، به فرکانس 1530 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود.

طبق محاسبات نظری طیف IR یک نوار قوی در فرکانس 1319 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به $\nu\text{ph-O}$ است که با $\delta\text{CH}(\text{im.})$ ، $\delta(\text{C-H})$ و $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌های فنیلی جفت شده است. این نوار ارتعاشی در اثر دوتره شدن ترکیب حذف می‌شود و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 1290 cm^{-1} ظاهر می‌شود. نوار بسیار قوی در محاسبات نظری در فرکانس 1289 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات حلقه‌ی کرون شامل $\tau(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ ، Ph-O و ارتعاش $\nu\text{Ph-N}$ است.

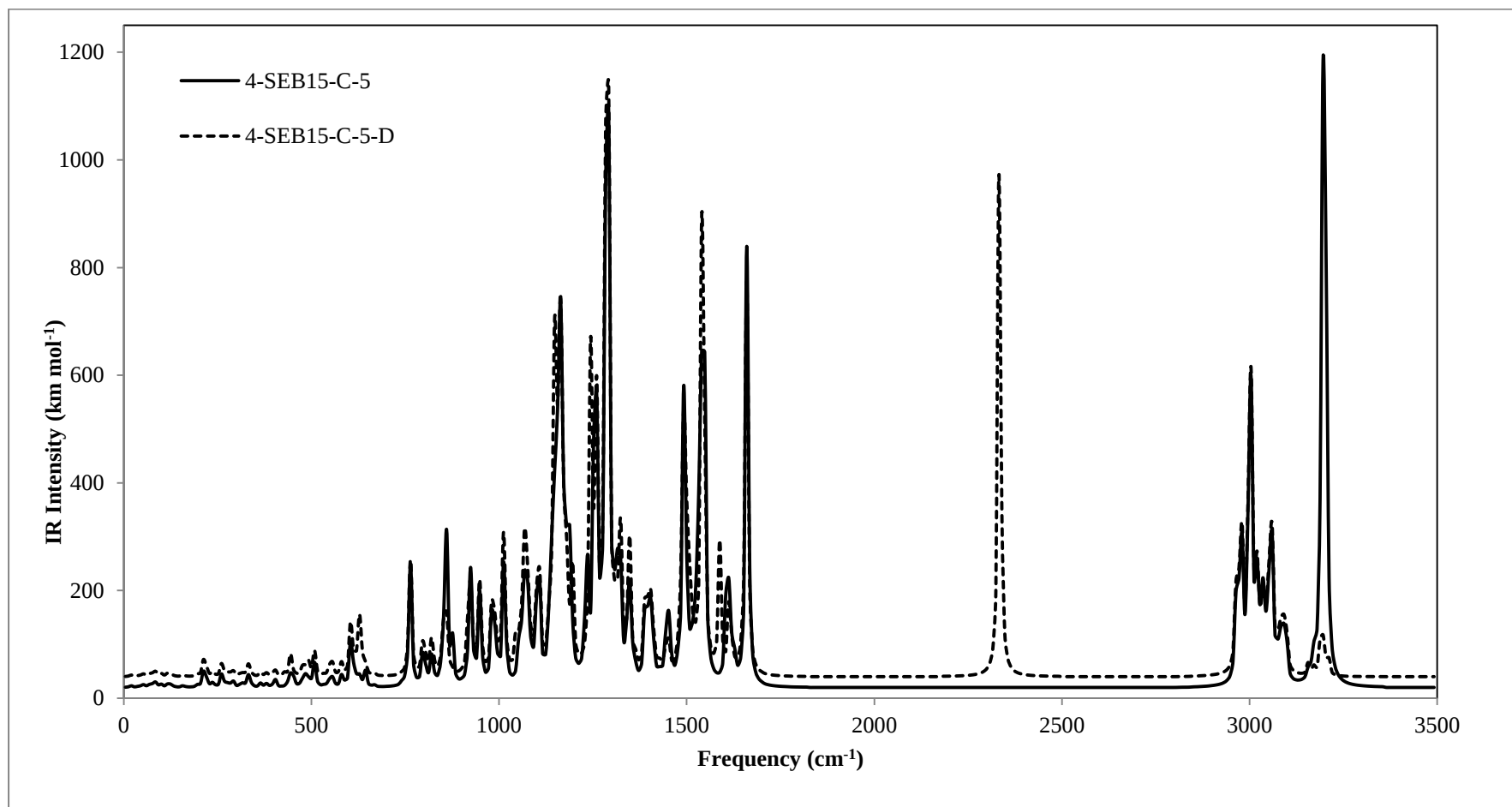
فرکانس‌های 1519 cm^{-1} تا 1478 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی داخل صفحه CH حلقه‌ی کرون، $\delta(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ ، و فرکانس‌های 1445 cm^{-1} تا 1362 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $\omega(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ و

فرکانس‌های 1324 cm^{-1} تا 1251 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $\tau(\text{CH}_2)_{\text{crown}}$ و در گستره‌ی فرکانس‌های 1175 cm^{-1} تا 1013 cm^{-1} ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن COC حلقه کرون و ارتعاش خمشی CH_2 این حلقه است که برخی از این نوارهای ارتعاشی با برخی از ارتعاشات حلقه‌های فنیلی جفت شده است.

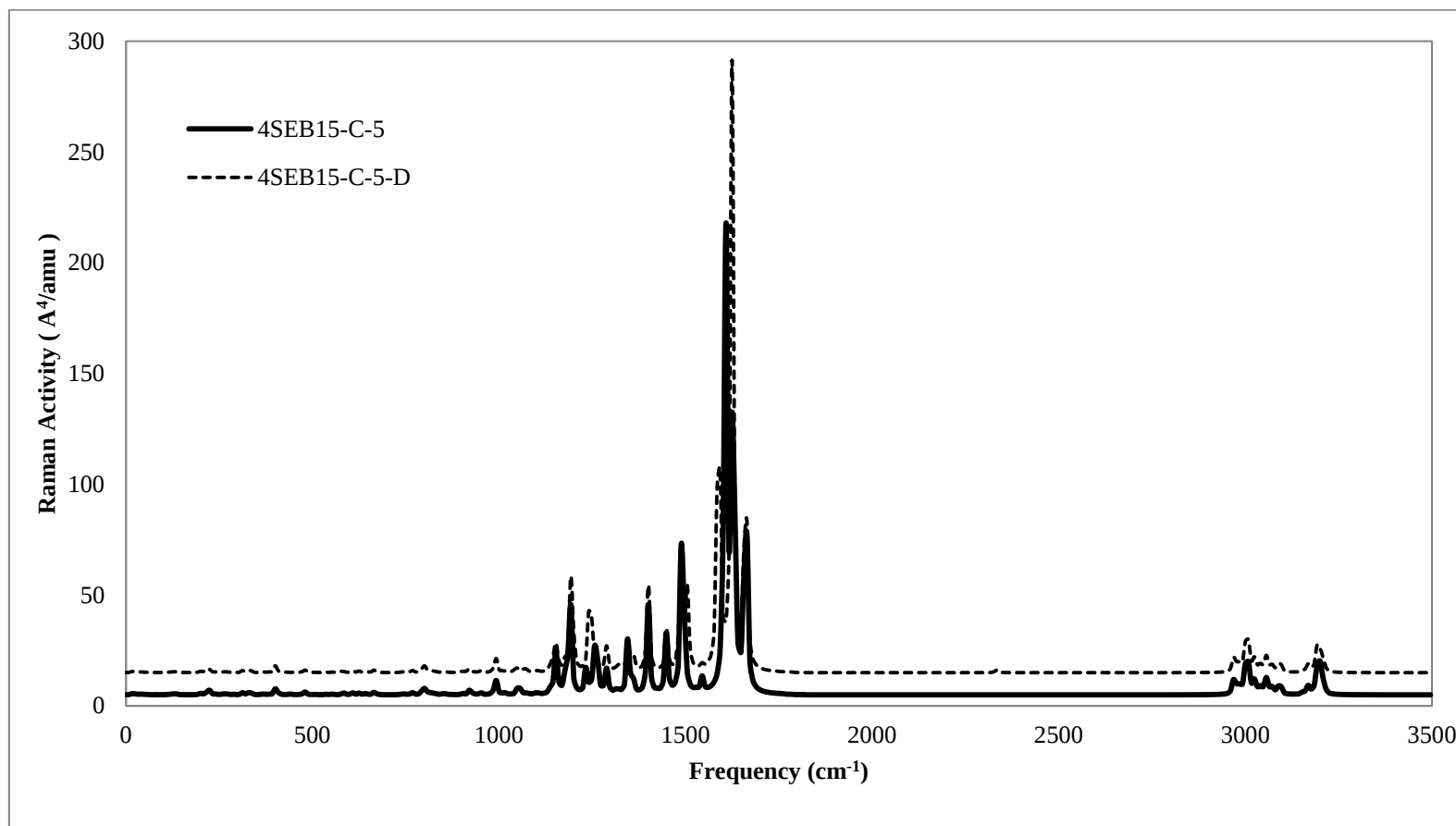
۳-۹-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه انتظار مشاهده نوارهای مربوط به حرکات ارتعاشی خمش خارج از صفحه^۱، گروه‌های OH و CH و نیز تغییر شکل^۲ داخل و خارج از صفحه و چرخش حلقه کیلیتی، و فنیلی را داریم. در طیف IR ترکیب 4SEB15-C-5، فرکانس 859 cm^{-1} به γOH نسبت داده شده است، که با دوتره کردن آن به فرکانس 630 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود بر طبق محاسبات نظری نوار γOH برای ترکیب SAN در فرکانس‌های 848 cm^{-1} ظاهر می‌شوند که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی، این نوار به فرکانس‌های 622 cm^{-1} جابه‌جا می‌شوند که در حدود 230 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهند. موقعیت ارتعاش کششی $\text{O}\cdots\text{N}$ برای ترکیب 4SEB15-C-5 در 438 cm^{-1} و برای SAN در 446 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

1- Out-Plane bending
2- Deformation



شکل (۳-۱۰): طیف زیرقرمز 4SEB15-C-5 و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G^{**}



شکل (۳-۱۱): طیف رامان 4SEB15-C-5 و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**

۳-۱۰ نتیجه گیری

در این پایان نامه یکی از برهم کنش های غیر کووالانسی، یعنی پیوند هیدروژنی درون مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ساختاری، انرژی و داده های طیف بینی پیوند هیدروژنی در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیب 4SEB15-C-5 محاسبه شدند و سپس مقادیر آنها با مقادیر ترکیب SAN مقایسه شدند. در نتیجه ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات به صورت: $4SEB15-C-5 > SAN$ است

این نتایج به وسیله $^1H NMR$ نیز تایید می گردد همچنین با نتایج بدست آمده از نظریه QAIM توافق بسیار خوبی را نشان می دهد. ماهیت پیوند هیدروژنی نیز با کمک ویژگی های نقطه BCP آنها بررسی شد. ویژگی هایی همچون مقدار چگالی الکترونی، لاپلاسی چگالی الکترونی و چگالی انرژی کل روی BCP نشان می دهد این پیوندها بیشتر ماهیت جزئی کووالانسی داشته و باید آنها را جزء برهم کنش های لایه بسته دسته بندی نمود.

بررسی پتانسیل الکتروستاتیک بر روی سطح مولکول 4SEB15-C-5 وجود ناحیه با پتانسیل مثبت (حفره-سیگما) را نشان می دهد. بنابراین می توان پیوندهای هیدروژنی در ترکیب 4SEB15-C-5 را جزء پیوندهای حفره-سیگما طبقه بندی نمود.

بررسی آنالیز اوربیتال مولکولی، NBO ترکیبات 4SEB15-C-5، SAN نشان داد استخلاف کرون و فنیل که به جای هیدروژن بر روی نیتروژن ایمنی قرار گرفته است. گرچه به عنوان یک گروه الکترون کشنده در ترکیب 4SEB15-C-5 وجود دارد و سهم رزونانس پیوند دوگانه $C=N$ در حلقه ی سالیسیلیدن و حلقه ی رزونانسی کیلیتی کمتر می شود، اما اثرات دافعه ی فضایی استخلاف حلقه فنیل همراه با کرون تا حدی باعث جبران اثر رزونانس و کشندگی این حلقه می شود، بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی به میزان زیادی تغییر نمی کند و حتی سبب افزایش جزئی قدرت پیوند در ترکیب 4SEB15-C-5 می شود.

۳-۱۱ آینده‌نگری

- انجام محاسبات نظری در حلال
- بررسی کمپلکس ترکیب 4SEB15-C-5 با کاتیون‌ها
- انجام محاسبات نظری در حالت‌های برانگیخته برای بررسی پدیده‌ی فوتوکرومی

پیوست

جدول (۱): مقایسه‌ی برخی از پارامترهای ساختاری نظری در ترکیبات SAN.4SEB15-C-5

	4SEB15-C-5						SAN	
	B3LYP			LC-WPBE	M062X	Exp. ^a	B3LYP	Exp. ^b
	A	B	C	A	A	X-ray	A	X-ray
Bond lengths(Å)								
O1-H2	0.999	0.993	0.994	0.990	0.985	0.821	0.993	1.020
N15...H2	1.719	1.738	1.740	1.731	1.772	1.900	1.746	1.715
N15...O1	2.622	2.632	2.633	2.618	2.647	2.627	2.636	2.615
C3-O1	1.340	1.339	1.341	1.333	1.337	1.348	1.341	1.352
C3-C4	1.404	1.401	1.341	1.394	1.398	1.391	1.400	1.390
C4-C6	1.389	1.386	1.341	1.377	1.384	1.367	1.387	1.379
C6-C8	1.389	1.401	1.401	1.394	1.398	1.374	1.401	1.388
C8-C10	1.386	1.384	1.385	1.376	1.382	1.383	1.384	1.376
C10-C12	1.409	1.407	1.407	1.397	1.402	1.382	1.408	1.402
C3=C12	1.424	1.422	1.421	1.405	1.412	1.395	1.421	1.419
C12-C13	1.449	1.450	1.450	1.454	1.456	1.450	1.450	1.455
C13=N15	1.293	1.289	1.289	1.274	1.280	1.269	1.288	1.280
C16-N15	1.406	1.406	1.407	1.412	1.411	1.418	1.409	1.428
C16-C17	1.412	1.410	1.410	1.399	1.405	1.404	1.403	1.391
C17-C19	1.390	1.387	1.388	1.380	1.385	1.377	1.392	1.391
C20-C21	1.393	1.391	1.391	1.380	1.386	1.379	1.395	1.385
C21-C22	1.397	1.395	1.396	1.391	1.395	1.377	-	-
C22-C16	1.395	1.392	1.392	1.377	1.385	1.373	-	-
C19-O25	1.363	1.360	1.361	1.351	1.354	1.362	-	-
C26-O25	1.421	1.423	1.424	1.411	1.414	1.431	-	-
C26-C29	1.515	1.512	1.513	1.504	1.507	1.492	-	-
C29-O32	1.414	1.414	1.416	1.403	1.406	1.426	-	-
C33-O32	1.423	1.423	1.425	1.412	1.415	1.409	-	-
C33-C36	1.529	1.528	1.528	1.518	1.522	1.486	-	-
C36-O39	1.413	1.413	1.415	1.403	1.405	1.422	-	-
C40-O39	1.427	1.428	1.429	1.415	1.419	1.425	-	-
C40-C43	1.528	1.526	1.526	1.516	2.143	1.487	-	-
C43-O46	1.421	1.422	1.424	1.411	1.413	1.415	-	-
C47-O46	1.417	1.418	1.42	1.407	1.410	1.413	-	-
C47-C50	1.518	1.516	1.516	1.507	1.510	1.495	-	-
C50-O53	1.424	1.426	1.427	1.412	1.416	1.420	-	-
C20-O53	1.361	1.359	1.359	1.352	1.353	1.362	-	-
Bond angles(°)								
H2O1C3	107.0	107.2	107.4	107.6	108.1	109.5	107.6	109.1
C12C13N15	122.2	122.4	122.4	122.4	122.5	122.7	122.5	121.6
N15H2O1	148.3	147.8	147.5	147.1	146.1	147.0	147.2	144.7
C4C3O1	118.8	118.7	118.7	118.6	118.4	118.6	118.6	119.4
C10C12C13	120.0	119.9	119.8	119.7	119.4	119.3	119.7	119.7

	4SEB15-C-5					SAN		
	B3LYP			LC-WPBE	M062X	Exp. ^a	B3LYP	Exp. ^b
	A	B	C	A	A	X-ray	A	X-ray
C22C16N15	117.7	117.8	117.8	118.8	118.3	117.4	118.0	118.6
C13N15C16	122.3	122.4	122.3	120.2	120.4	122.15	121.2	112.0
C16C17C19	120.7	120.8	120.8	120.5	120.3	120.61	120.2	120.0
C16C22C21	120.6	120.5	120.5	120.1	120.2	121.70	120.3	120.0
N15C16C17	123.3	123.3	123.2	121.5	122.1	124.26	122.8	121.5
C19C20C21	119.1	119.0	119.0	119.2	119.3	119.22	119.5	119.5
<u>Dihedral angles(°)</u>								
H2O1C3C12	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.6	0.5	2.3
O1C3C12C10	179.7	179.7	179.8	179.8	179.8	179.7	179.7	179.2
C17C16N15C13	26.7	27.6	28.1	42.0	35.8	10.9	38.5	47.7
C17O25C19C20	179.4	179.4	179.5	179.6	179.4	179.2	-	-
C20O53C50C47	170.5	169.6	169.3	168.0	169.2	165.7	-	-
O53C50C47O46	71.5	72.6	73.1	72.6	70.60	75.1	-	-
C19O25C26C29	178.3	177.5	176.4	176.1	179.2	173.2	-	-

الف) A، B و C به ترتیب با توابع پایه $6-311++G^{**}$ ، $6-311G^{**}$ و $6-31G^{**}$ به دست آمده‌اند.

ب) a [۳۰]، b [۷۹].

جدول (۲): طیف‌های IR و رامان نظری مشتق دوتره‌ی 4SEB15-C-5

NO.	freq.	ir int.	r.R.A	Assignment
1	3210	3	73	2(An)
2	3209	10	73	20b(An)
3	3197	15	382	20a(SA)
4	3190	14	157	2(SA),7b (An)
5	3190	7	41	20a(SA),7b(An)
6	3170	5	103	20a(SA)
7	3156	6	37	7a(SA)
8	3096	39	72	vas(CH ₂)crown
9	3086	29	88	vas(CH ₂)crown
10	3073	22	66	vas(CH ₂)crown
11	3059	34	29	vas(CH ₂)crown
12	3058	50	188	vas(CH ₂)crown
13	3050	34	21	vas(CH ₂)crown
14	3043	14	89	vas(CH ₂)crown
15	3034	38	45	vCH(im.)
16	3023	24	111	vas(CH ₂)crown
17	3021	33	67	vas(CH ₂), vs(CH ₂) crown
18	3005	128	458	vs(CH ₂)crown
19	3000	41	73	vs(CH ₂)crown
20	2999	66	112	vs(CH ₂)crown
21	2988	3	35	vas(CH ₂)crown
22	2980	66	141	vs(CH ₂)crown
23	2968	67	141	vs(CH ₂)crown
24	2963	15	13	vs(CH ₂)crown
25	2334	314	37	vOD
26	1660	212	2093	8a(An),8a(SA),vC=N,δOD,δCH(im.)
27	1650	17	15	vC=N, 8a(An),8b(SA),δOD,δCH(im.)
28	1625	3	4983	8a(An),8a(SA),δOD,vC=N
29	1614	48	20	8b(An),δCH(im.),δ(CH ₂)crown
30	1588	68	2974	δOD,8b(SA),vC=N,8a(An)
31	1543	366	31	19a(An),19a(sA),δ(CH ₂)crown, δCH(im.)
32	1519	19	1	δ(CH ₂)crown
33	1505	16	46	δ(CH ₂)crown,19a(sA)
34	1505	31	498	δ(CH ₂)crown,19a(sA)
35	1503	22	81	δ(CH ₂)crown,19a(sA)

NO.	freq.	ir int.	r.R.A	Assignment
36	1496	37	125	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
37	1494	123	17	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
38	1491	3	15	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
39	1486	32	840	19b(SA), $\nu\text{Ph-O}$, $\nu\text{C=N}$, $\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$, 19a(An),
40	1481	4	12	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
41	1478	5	7	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
42	1449	25	338	19a(An), $\nu\text{Ph-C}$, $\delta\text{CH(im.)}$, $\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
43	1445	2	2	$\delta(\text{CH}_2)\text{crown}$
44	1437	2	1	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
45	1425	6	17	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
46	1412	4	1	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
47	1408	23	4	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$, $\delta\text{CH(im.)}$
48	1402	15	4	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
49	1399	44	691	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$, $\delta\text{CH(im.)}$, 3(SA)
50	1388	32	2	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$, $\delta\text{CH(im.)}$
51	1362	4	34	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$, 14(An), 14(SA), $\delta\text{CH(im)}$
52	1361	5	80	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$, 14(An), 14(SA), $\delta\text{CH(im)}$
53	1347	78	303	14(SA), 14(An), $\delta\text{CH(im)}$, $\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
54	1324	21	10	$\omega(\text{CH}_2)\text{crown}$
55	1324	44	48	14(SA), 14(An), $\delta\text{CH(im)}$, $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
56	1320	9	4	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
57	1316	10	21	3(An), 3(SA), $\delta\text{CH(im.)}$, $\nu\text{Ph-O}$, $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
58	1313	12	7	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$, $\nu\text{Ph-OH}$, 3(SA), 3(An)
59	1306	18	7	3(An), $\delta\text{CH(im)}$, $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$, $\nu\text{Ph-OH}$, 3(SA)
60	1290	232	116	3(SA), $\nu\text{Ph-O}$, $\nu\text{Ph-CN}$, 3(An), $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
61	1289	139	39	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$, 3(SA), 3(An), $\nu\text{Ph-O}$, $\nu\text{Ph-N}$
62	1286	174	75	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$, 3(SA), 3(An), $\nu\text{Ph-O}$, $\nu\text{Ph-N}$
63	1278	13	4	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
64	1260	113	8	$\nu\text{Ph-C}$, $\nu\text{Ph-O}$, 14-3(SA), $\delta\text{CH(im.)}$, 9b(An), $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
65	1256	43	6	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$, 9b(SA), 9b(An), $\delta\text{CH(im.)}$, $\nu\text{Ph-C}$
66	1251	9	5	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
67	1244	163	833	$\nu\text{Ph-C}$, $\nu\text{Ph-O}$, 14-3(SA), $\delta\text{CH(im.)}$, 9b(An), $\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
68	1194	60	894	$\nu\text{Ph-O-C}$, $\nu\text{Ph-C}$, 9a(An), 9b(SA)
69	1177	23	69	$\nu\text{Ph-N}$, $\nu\text{Ph-O-C}$, 9b(SA)
70	1175	90	2	$\tau(\text{CH}_2)\text{crown}$
71	1162	214	10	$\nu\text{as(COC)crown}$, $\rho(\text{CH}_2)\text{crown}$

NO.	freq.	ir int.	r.R.A	Assignment
72	1156	15	66	15(An),15(SA), $\Delta\alpha\delta$
73	1152	33	33	15(An),vas(COC)crown,, ρ (CH ₂)crown,15(SA), δ OD
74	1149	158	206	15(An),vas(COC)crown, ρ (CH ₂)crown,15(SA), δ OD,vPh-N
75	1142	2	12	vas(COC)crown, ρ (CH ₂)crown
76	1136	44	26	9b(SA),vas(COC)crown, ρ (CH ₂)crown
77	1105	79	7	vas(COC)crown,9b(An)
78	1097	17	7	vas(COC)crown, ρ (CH ₂)crown,9b(An)
79	1081	10	1	vas(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown,9b(An)
80	1077	39	3	v(CO)crown,v(CC)crown,9b(An)
81	1069	47	7	v(CO)crown,v(CC)crown,18b(An)
82	1068	19	35	18b(SA), $\Delta\alpha\delta$
83	1057	33	2	v(CO)crown,v(CC)crown, ρ (CH ₂)crown
84	1045	17	46	18a(SA),18a(An), $\Delta\alpha\delta$
85	1019	6	3	v(CO)crown,v(CC)crown, ρ (CH ₂)crown
86	1011	74	12	12(An), γ CH(im.),v(CC)crown, δ OD,vPh-N
87	991	18	97	γ CH(im.),5(SA)
88	983	4	2	5(SA), γ CH(im.),vas(COC)crown
89	983	51	10	vas(COC)crown, 5(SA), γ CH(im.), ρ (CH ₂)crown
90	950	4	10	17b(SA), γ CH(im.)
91	949	49	3	vas(CC)crown,17b(SA), γ CH(im.)
92	935	6	1	17a(An), ρ (CH ₂)crown
93	924	38	8	vs(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown,17b-1(An), γ CH(im.)
94	918	31	26	vs(OCC)crown,17b(An), δ Ph-CHN,12(SA), ρ (CH ₂)crown
95	900	1	13	vs(OCC)crown,1(An), δ Ph-CHN,12(SA), ρ (CH ₂)crown
96	873	2	1	vs(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown,17b(An)
97	868	1	1	17b(An), γ CH(im.)
98	857	54	4	10b(SA), γ OD, γ CH(im),17b(An), ρ (CH ₂)crown
99	849	12	5	17b(An), ρ (CH ₂)crown, γ CH(im.)
100	829	4	6	vs(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown,17b(An)
101	819	19	15	vs(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown,17b(An)
102	806	2	4	10b(An),vs(OCC)crown, ρ (CH ₂)crown
103	802	7	28	δ Ph-CHN,12(SA),10b(An), ρ (CH ₂)crown
104	796	15	44	12(An), ρ (CH ₂)crown
105	766	2	14	δ Ph-CHN,12(SA),1(An), δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
106	763	65	1	1(SA)
107	749	0	3	4(SA),4(An), γ CH(im), γ OH

NO.	freq.	ir int.	r.R.A	Assignment
108	741	0	6	4(SA),4(An), γ CH(im), γ OH
109	666	1	20	6a(An,SA), δ Ph-CHN, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
110	644	5	11	γ CH(im), γ OH,6a(An,SA), δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
111	630	32	1	γ O Δ ,16a(An,SA), δ (COC)crown, γ CH(im)
112	624	13	9	6a(An,SA), dPh-CN, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
113	606	36	13	6a(An,SA), δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crow, γ OH, δ Ph-CN
114	580	7	14	6a(An,SA), ρ (CH ₂)crown
115	556	5	2	16b(SA), δ Ph-OH, δ Ph-CN , δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
116	551	7	2	16b(SA), ρ (CH ₂)crown
117	535	1	3	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown, δ Rings
118	508	13	2	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown, δ Rings
119	493	7	1	γ Ph-OH, δ Ph-NC, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
120	483	3	2	γ Ph-OH, δ Ph-NC, δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
121	478	5	18	16a(An,SA), ρ (CH ₂)crown
122	465	1	1	16b(An),16b(SA), γ Ph-CHN, δ ph-OD
123	445	13	1	δ ph-OD, γ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
124	428	2	4	δ ph-OD, γ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
125	401	5	45	Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown, δ ph-OD, δ Ph-CN
126	381	2	3	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
127	365	2	5	δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown, δ ph-OD, δ Ph-CN
128	334	7	7	Δ Rings, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
129	331	1	7	Δ Rings, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
130	328	2	5	Δ Rings, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
131	313	3	11	Δ Rings, Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown
132	289	4	2	ρ (CH ₂)crown, γ Rings
133	272	3	3	ρ (CH ₂)crown, τ Ph-CHN(im.)
134	261	7	6	Δ (COC)crown, ρ (CH ₂)crown, τ Ph-CHN(im.)
135	237	2	4	ρ (CH ₂)crown, τ Ph-CHN(im.)
136	220	3	36	τ CHN, γ Ring(SA), ρ (CH ₂)crown
137	213	9	6	Δ Ring(crown), ν Ring(SA)...Ring(An)
138	200	1	6	Δ Ring(crown), ν Ring(SA)...Ring(An)
139	195	1	1	Δ Ring(crown), ν Ring(SA)...Ring(An)
140	165	0	0	Δ Ring(crown), ν Ring(SA)...Ring(An)
141	157	1	0	ν Ring(SA)...Ring(An), Δ Ring(crown)
142	134	0	5	ν Ring(SA)...Ring(An), Δ Ring(crown)
143	124	1	6	Γ Ring(crown), Δ ph-CN, τ Ph-CHN(im.)

NO.	freq.	ir int.	r.R.A	Assignment
144	115	2	2	Γ Ring(crown), Δ ph-CN, τ Ph-CHN(im.)
145	97	2	0	ρ Rings, γ Ring(crown)
146	83	2	0	ρ Rings, γ Ring(crown)
147	78	1	1	ρ Rings, γ Ring(crown)
148	66	1	0	τ Ring(crown)
149	53	1	2	Γ Ring(crown), ρ Rings
150	45	1	2	Γ Ring(crown), ρ Rings
151	36	0	5	Γ Ring(crown), ρ Rings
152	21	0	5	Γ Ring(crown), ρ Rings
153	18	1	5	τ Ring(SA), Γ Ring(crown)

- [1]. Allen M.P. and Tildesley D.J. (1978) “ *Computer Simulation of Liquids*”, Oxford: Oxford University Press.
- [2]. Jeffrey G. A. (1997) “*An Introduction to hydrogen Bonding*”, New York: Oxford University Press.
- [3]. Latimer W. M. and Rodebush W.H. (1920) “ The Hydrogen Bond and Coordination. ” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 42, pp. 1419.
- [4]. Zeegers-Huyskens Th. and Luck, P. (1991) “ Effect of the fluctuations of the potential energy curves ruling the motions of atoms on the thermodynamics of liquids.” *J. Mol. Struct.*, Vol. 270, pp. 197.
- [5]. Bhat, R.G. and Gudihal, R. (2003) “potentials and exchange and correlation energy densities from one- and two-electron density matrices ” *Science.*, Vol. 85, pp. 839 .
- [6]. G. Gilli, F. belluci, V. Ferretti, and V. bertolesi; (1989) *J. Am. Chem. Soc.* , Vol. 111, pp.1023.
- [7]. Sa’ndorfy, (2004) “The hydrogen bonding and tautomerism of pyrimidine containing macrocycles. IR, UV and quantum chemical studies.” *Science.*, Vol. 708, pp. 3.
- [8]. Pidikiti Liu. R. Petersen C.E. Bhagavan, C.E. and Eckenhoff, R.G. (2002) “The role of electrostatic interactions in human serum albumin binding and stabilization by halothane.” *J. Biol Chem.* Vol. 27, pp. 36373.
- [9]. Sutor D. J (1962) “ Some theoretical aspects of C---H3. O bonding. ” *Chemical Physics Letters.*, Vol. 5, pp. 593.
- [10]. Sutor D. J. (1963) “The C-H.cntdot..cntdot..cntdot.O hydrogen bond in crystals: what is it? ” *Acc. Chem. Res.*, Vol. 24, pp. 290.
- [11]. Richardson T. B. ,Gala S. and Crabtree R. H. (1995) “Helical Supramolecular Assemblies of{2,4,6-[Cp*Rh(E₂-C₂B₁₀H₁₀)(NC₅H₄CH₂S)]₃ (triazine)} (E = S, Se) Shaped by Cp*-Toluene-Cp* π -Stacking Forces and BH-Pyridine Hydrogen Bonding.” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, pp. 12876.
- [12]. Pakiari A. H. and Jamshidi Z. (2004) “ INTRA-MOLECULAR DIHYDROGEN BOND IN THE AMINO ACID.” *J. Mol. Struct.*, Vol. 685, pp. 155.

- [13]. Kova'cs A. and Hargittai I. (1997) "Molecular geometry of 2-nitrotoluene from gas phase electron diffraction and quantum chemical study" *J. Quantum Chem.*, Vol. 62, pp. 645
- [14]. Kova'cs A. and Hargittai I. (1998) "Intramolecular Hydrogen Bonding in Fluorophenol Derivatives: 2-Fluorophenol, 2,6-Difluorophenol, and 2,3,5,6-Tetrafluorohydroquinone." *J. Mol. Struc., Theochem*, Vol. 455, pp. 229
- [15]. Berzelius J. J. (2002) "Intramolecular Hydrogen Bonds. Methodologies and Strategies for Their Strength Evaluation." *J. Biol. Chem.*, Vol. 277, pp. 36373.
- [16]. Josten M. D. and Schaad J. (2002) "Order-Disorder Transition Induced by the Hydroxylation of Homogeneous Polystyrene-block-polyisoprene Copolymer." *J. Macromolecules.*, Vol. 35, pp. 760.
- [17]. Schuster P. Zundel, G. (1976) "The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments." *J. Biol. Chem.*, Vol. 32, pp. 812.
- [18]. Tayyari. S. F. (1986). "Spectra of isomeric enols." . *J. Org. Chem.*, Vol. 51, pp. 2539.
- [19]. Coggeshall N. D. and Saier E. L. (1951) "Infra-red spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol, and t-butanol" *J. Spectrochimica Acta.*, Vol. 10, pp. 70
- [20]. Perchard C. and Novak A. (1968) "The infrared spectra of imidazole complexes of first transition series metal(ii) nitrates and perchlorates." *J. chem. Phys.*, Vol. 48, pp. 307.
- [21]. Lautie E. R. and Novak A. (1972) "Pressure and temperature Raman study of reorientational relaxation of propyne in hydrogen bonded complexes." *J. chem. Phys.*, Vol. 56, pp. 2479.
- [22]. Bratoz S. and Hadzi, D. (1957) "Detection of the hydrogen-bond stretching mode in the low-frequency Raman spectrum of catechol and catechol-D₂ ." *J. chem. Phys.*, Vol. 27, pp. 991.
- [23]. Davies M. Satherland A. (1938) " Hetero-dimerization of acetic and trichloroacetic acids in carbon tetrachloride solution." *J. chem. Phys.*, Vol. 6, pp. 755.
- [24]. Hall A. and Wood J. L. (1967) "The effect of solvent on the intermolecular vibration of a hydrogen bonded complex." *J. Spectrochim. Acta.*, Vol. 23, pp. 1257.
- [25]. Somrjai R.L. and Horing D. F. (1980) "Discretized path integral method and properties of a quantum system." *J. Chem. Phys.*, Vol. 36, pp. 1962.

- [26]. Davies M. Evans J. C. (1952) "Integrated absorption intensities of the carbonyl band in amides and anilides." *J.chem.Phys.*, Vol. 20, pp. 342.
- [27]. Haurie M. (1965) "Thermodynamic properties of oxygen compounds I. Vinyl acetate" *J.Spectrochim. Acta A*, Vol. 21, pp. 1217.
- [28]. Hadzi D. (1965) "Infrared spectra of strongly hydrogen-bonded systems." *J.Pure and Applied Chemistry*, Vol. 11, pp. 435.
- [29]. Latemir W. M. Rodesh W. H. (1920) "Molecular basis of biological specificity." *J.Am. Chem. Soc.*, Vol. 42, pp. 1419.
- [30]. Ramachandran K.L. Deepa G. Namboori, K. (2008) "Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications." *J.Am. Chem. Soc.*, Vol. 38, pp. 1019.
- [۳۱]. غلامی م.، (۱۳۹۱)، پایانامه ارشد، "بررسی نظری خواص ساختاری و الکترونی الیگوتیوفنهای بسته شده با فنیل ومشتقات آن"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [32]. Levine I. N. "Physical Chemistry". New York: (2002) fifth Edition.
- [33]. Langhoff and Davidson.(1989) "Influence of basis sets and electron correlation on theoretically predicted infrared intensities." *J. Phys. Chem.*, Vol. 93, pp. 4495.
- [34]. Jeziorski Moszynski R. and Szalewics, K. (1994) "Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complex" *J.Chem. Revs.*, Vol. 94, pp. 1887.
- [35]. Hehre W. J. Radom L. Schleyer P. V. R and Pople J. A. (1986) "Ab Initio Molecular Orbital Theory Additional standard bond lengths for use in ab initio molecular orbital calculations of neutral species" *Tetrahedron Letters*, Vol. 32, pp. 6069.
- [36]. Hameka H.F. (2004) "Quantum Mechanics: A Conceptual Approach." New Jersey: Published by John Wiley and Sons, Inc, Hoboken
- [37]. Poplier P.L.A. (2000) *Atoms in Molecules: An Introduction*. London: Prentic Hall, First Published.
- [38]. Szabo A. Ostlund N.S. (1989) "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory." New York: McGraw-Hill, INC.
- [۳۹]. لواین. ایران، (۱۳۸۴) "شیمی کوانتوم" جلد دوم، ویرایش پنجم، اسلامپور غ و جلیلی س، چاپ دوم، انتشارات علمی و فنی، تهران
- [40]. Hohenberg P. Kohn W. (1964) "Inhomogeneous Electron Gas." *J. PhysRew.*, Vol. 136, pp. 864.

- [41]. Levine I. N. (1991) *Quantum Chemistry*. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall.
- [42]. Young D. C. (2001) “*Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*”, John Wiley & Sons, New York.
- [43]. Ahlrichs R. Taylor P. R. (1981) *J. Chem. Phys.*, Vol. 78, pp. 315.
- [44]. Boys S. F. (1950) “*Electronic Wave Functions. II. A Calculation for the Ground State of Beryllium Atom*”. *J. Pros. Roy. Soc. London*. Vol. 542. PP. 200.
- [45]. Hegarty Van Der Velde G. (1983) “Integral Evaluation Algorithms and Their Implementation.” *J. Int. J. Quantum Chem.*, Vol. 23, pp. 1135.
- [46]. Miles M. J. Smith W. T. and Shapiro J. S. (2000) “Morphological Investigation by Atomic Forces Microscopy and Light Microscopy of Polymerized Polypyrrole Films”, *J. Polymer.*, Vol. 41, pp 3349.
- [47]. Dubios C. J. J. R. (2003) Dissertation of Doctorate, “*Donor-Acceptor Methodes For Band Gap Control In Conjugated Polymers*”, The Graduate School of University of Florida, University of Florida.
- [48]. Poplier P.L.A. (2000) *Atoms in Molecules: An Introduction*. London: Prentic Hall, First Published.
- [49]. Pakiari A.H. Eskandari K. (2007) “Closed Shell Oxygen-Oxygen Bonding Interaction Based on Electron Density Analysis.” *J. Mol. Struc.*, Vol. 806, pp. 7.
- [50]. Matta C. F. Hernandez-Trujilo, J. Tang, T. Bader R. F. W. (2003) “Hydrogen-Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals.” *J. Chem. Eur.*, Vol. 9, pp. 1940.
- [51]. Slawomir J. G. (2009). “Covalent Character of Hydrogen Bonds Enhanced by π -Electron Delocalization” *J. Croatica Chemica Acta* Vol. 82, pp.185.
- [52]. Bader R.F.W. (2010) “The Density in Density Functional Theory.” *J. Mol. Struct.*, Vol. 943, pp. 18.
- [53]. Bader R. F. W. (1998) “A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions.” *J. Chem. Phys. A.*, Vol. 102, pp. 7314.
- [54]. Bader R. F. W. (1990) *Atoms in Molecules: Quantum Theory*. Oxford, U. K: Oxford University Press.
- [55]. Matta C.F. Boyd R.J. (2007) “*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*.” Canada: Wiley-VCH.
- [56]. Matta C. F. Boyd, R. J. (2007) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. New York: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co.

- [57]. Li Q.Z. Li R. Guo P. Li H. Li W.Z. Cheng J.B. (2012) "Competition of Chalcogen Bond, Halogen Bond, and Hydrogen Bond in SCS-HOX and SeCSe-HOX (X=Cl and Br) Complexes." *Computational and Theoretical Chemistry*, Vol. 980, pp. 56.
- [58]. Matta C.F. (2006) "*Hydrogen-Hydrogen Bonding: The Non-Electrostatic Limit of Closed Shell Interaction between two Hydrogen Atoms. A Critical Review.*" Canada: Springer Netherlands, pp. 337.
- [59]. Wojtulewski S. Grabowski S.J. (2003) "DFT and AIM Studies on Tow-Ring Resonance Assisted Hydrogen Bonds." *J. Mol. Struct.*, Vol. 621, pp. 285.
- [60]. Poplier P.L.A. (2000) *Atoms in Molecules: An Introduction*. London: Prentic Hall, First Published.
- [61]. Bader R.F.W. (2010) "The Density in Density Functional Theory." *J. Mol. Struct.*, Vol. 943, pp. 18.
- [62]. Clark T. Hennmann M. Murray J.S. Politzer P. (2007) "Halogen Bonding: The σ -hole." *J. Mol. Model.*, Vol. 13, pp. 291.
- [63]. Duarte J.R. Saso G.L. Peruchena N.M. (2013) "Nature of Halogen Bonding. A Study Based on the Topological Analysis of the Laplacian of The Electron Charge Density and an Energy Decomposition Analysis." *J. Mol. Model.*, Vol. 19, pp. 2035.
- [64]. Politzer P. Murray J.S. (2013) "Halogen Bonding: An Interim Discussion." *J. Chem Phys Chem.*, Vol. 14, pp. 278.
- [65]. Politzer P. Riley K.E. Bulat F.A. Murray J.S. (2012) "Perspectives on Halogen Bonding and Other σ -hole Interactions." *J. Computational and Theoretical Chemistry*, Vol. 998, pp. 8.
- [66]. Murray J.S. Lane P. Clark T. Politzer, P. (2007) " σ -hole Bonding: Molecules Containing Group VI Atoms." *J. Mol. Model.*, Vol. 13, pp. 1033.
- [67]. Grabowski S.J. (2001) "A New Measure of Hydrogen Bonding Strenght – Ab initio and Atoms in Molecules Studies." *Chemical physical Letters*, Vol. 338, pp. 361.
- [68]. Matta C.F. (2006) "*Hydrogen-Hydrogen Bonding: The Non-Electrostatic Limit of Closed Shell Interaction between two Hydrogen Atoms. A Critical Review.*" Canada: Springer Netherlands, pp. 337.
- [69]. Pakiari A.H. Eskandari K. (2006) "The Chemical Nature of Very Strong Hydrogen Bonds in Some Categories of Compounds." *J. Mol. Struct.*, Vol. 759, pp. 51.

- [70]. Damir A. S, Koen R. and Yann G. (2012) "Crown ether-containing N-salicylidene aniline derivatives: synthesis, characterization and optical properties" *J. CrystEngComm.*, Vol. 14, pp. 5523
- [71]. Feringa B. L., Feringa W. F. and de Lange Tetrahedron B. (1993) *J. Chem* Vol. 49, PP.8267.
- [72]. Kawata S. and Kawata Y. (2000) *J. Chem. Rev* ,Vol. 100,pp. 1777.
- [73]. Feringa Acc B. L. (2001) *J. Chem. Res*, Vol.34 ,pp. 504.
- [74]. Matsuda K. and Irie M.(2002) , "Chemistry ofnanomolecular system - toward the realization of molecular" pp. 25.
- [75]. Hashimoto J. ,Yao K. and Fujishima A. Nature (1992) Vol. 355,pp. 624
- [76]. Bren V. A. Dubonosov A. D. Minkin V. I. Griбанova T. N. Rybalkin V. P ShepelenkoA. V. and Borisenko R. N. (2005) *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst*, pp. 431.
- [77]. Zio' łek M. and Sobczak Inclusion I. J. Phenom. (2008) *J. Macrocyclic Chem.*, pp. 63.
- [78]. Hadjoudis E. Verganelakis V. Trapalis C. and Kordas G. MolEng. (1999) ,Vol. 8, pp. 459.
- [79]. Robert F. Naik A. D. Tinant B. and Garcia Inorg Y. (2012) *J. Chim*, Vol.380, pp. 104.
- [80]. Robert F. Naik A. D. Tinant B. Robiette R. and Garcia Y. (2009) *J.Chem.– Eur.*, Vol. 15,pp. 4327.
- [81]. Hadjoudis E. Rontoyianni A. Ambroziak K. Dziembowska T. and Mavridis I. (2004) *J.Photochem. Photobiol*, Vol.162, pp. 521.
- [82]. Minacheva L. Kh. Ivanova I. S. Pyatova E. N. A. V. Dorokhov, A. V. Bicherov A. S. BurlovA. D. Garnovskii V. S. and A. Yu (2004) *J. Chem.*,Vol. 395,PP. 68.
- [83]. 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. "**Gaussian 09**", Inc. Wallingford CT, (2009).

[84]. AIM All, Version 10. 05. 04. Professional, Keith. T. A. (2010).

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

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

[87]. London F. (1937) *phys. Radium*, PP. 8397.

[۸۸]. داستانی ن.، (۱۳۹۱)، پایانامه ارشد، ”بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی

N-سالیسیلیدین آنیلین به عنوان یک ترکیب دارویی“، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

[89]. Wilson E. B. (1934) *Phys. Rev*, vol. 45, PP. 706.

[90]. Poirier R. Kari R. Csizmadia I.G. (1990) "*Handbook of Gaussian Basis Sets*", Elsevier Science, New York

Abstract

In this research, the strength of intramolecular hydrogen bonding of (4-salicylideneimino) benzo-15-crown-5 (4SEB15-C-5) was investigated by means of density functional theory (DFT) calculations, quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and the natural bond orbital (NBO) analysis.

4SEB15-C-5 optimized at the B3LYP/6-311++G** level of theory then the results of molecular structure, vibrational frequencies, the chemical shifts of ^1H NMR and the topology of in bond critical point of $\text{N}\cdots\text{H}$ were compared with the analogous parameters of N-salicylidenaniline (SAN).

From geometrical parameters, the main effect of 5-crown-5 ether substitution on nitrogen of aniline ring in 4SEB15-C-5 is slightly shortening of the $\text{N}\cdots\text{H}$ distance and lengthening of the O–H bond length in comparison with the corresponding values for SAN. The δ_{H} of proton of OH bond in 4SEB15-C-5 is downfield by 0.96 ppm from SAN. From AIM results for these compounds, the range of $-V_{\text{C}}/G_{\text{C}}$ ratios are between 1, 2 and the values of H_{BCP} are negative in critical point of $\text{N}\cdots\text{H}$ bond, so the interaction of $\text{N}\cdots\text{H}$ bond for these compounds is partially covalent in nature. Also, the laplacian of electron density, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, and the total energy density, H_{BCP} , in critical points of $\text{N}\cdots\text{H}$ bond of 4SEB15-C-5, SAN have positive and negative values, respectively, so these compounds are classified as the systems with medium hydrogen bond.

Comparison of the molecular structure, vibrational spectra and AIM results of 4SEB15-C-5 with those of SAN reveal the following trend in the hydrogen bond strength:

4SEB15-C-5 > SAN.

Keywords: (4-salicylideneimino)benzo-15-crown-5, Intramolecular hydrogen bonding, Density functional theory, Quantum Theory of Atoms in Molecules, Natural Bond Orbital.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

Investigation of vibrational spectroscopy and intramolecular hydrogen bonding in (4-salicylideneimino) benzo-15-crown-5 as photo optical switches

Khadijah Ghazipour

Supervisors:

Dr. Z. Moosavi

Dr. Z. Kalantar

February 2014