





دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۱۵-دی هیدروکسی آنتراکینون به عنوان پیش ماده تولید داروی ضد تومور

یکتا قاهری

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

بهمن ماه ۱۳۹۳

ب

پیوست شماره ۲

تقدیم به پدر و مادر عزیزم که:

لمظات ناب باور بودن،

لذت و غرور دانستن،

مسارت فواستن،

عظمت رسیدن

و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگی،

مدیون مضور سبز آنهاست.

تقدیم به خواهران و برادرانم که:

وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه‌ی آرامش من است.

من لم يشكر المخلوق، لم يشكر الفالق

ممد و سپاس یکتای بی همتا را که لطفش بر ما عیان است، ادای شکرش را هیچ زبان و دریای فضلش را هیچ کران نیست و اگر در این وادی هستیم، همه محبت اوست.

الهی ای مهربانتر از ما به ما، از تو می خواهم همه کسانی را که حتی ذره ای در انجام این امر مرا یاری نموده‌اند، در سایه‌ی لطف و محبت بی کرانت، سلامت، شادکام و موفق بداری.

با تشکر و سپاس فراوان از استاد راهنمای بزرگوارم سرکار خانم دکتر موسوی که در تمامی مراحل انجام این پایان نامه پیوسته در کمال صبر و مهربانی، راهنمای من بودند.

با سپاس از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر بافرد که مشاوره‌ی این پروژه را بر عهده داشتند. کمال تشکر از تمام دوستانی که در طول انجام این کار محبت‌هایشان به نمودی شامل مال من شده است به ویژه دوست بسیار عزیزم خانم بهنوش کیا.

نهایت سپاس و کمال قدردانی را به مهربانترین همراهان زندگیم، به پدر، مادر و خانواده‌ی عزیزم تقدیم می کنم که مضورشان در فضای زندگیم مصداق بی ریای سفاوت بوده است. همیشه نیازمند محبت، لطف و دعای خیر شما هستم.

تعهد نامه

اینجانب یکتا قاهری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی (۵-دی هیدروکسی آنتراکینون به عنوان پیش ماده‌ی تولید داروی ضد تومور تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون (1,5DHA)، با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، تئوری اتم‌ها در مولکول (AIM) و آنالیز اوربیتال طبیعی پیوند (NBO) مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی ساختارها و مشاهده‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-311++G** انجام شد.

نتایج ساختاری، فرکانس پیوند $O\cdots H$ ، جابه‌جایی شیمیایی پروتون انولی و خواص توپولوژیکی ترکیب 1,5DHA در نقطه‌ی بحرانی پیوند OH با پارامترهای مشابه ترکیبات ۱و۸-دی هیدروکسی آنتراکینون (1,8DHA)، ۱-هیدروکسی آنتراسن ۹(۱۰-H)-اون (1HA) و ۲-هیدروکسی بنزالدهید (2HB)، مقایسه شد.

خواص نوری غیر خطی (NLO)، ممان دو قطبی، قطبش پذیری، فوق قطبش پذیری و سطوح اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMOs) ترکیب 1,5DHA نیز محاسبه شده است.

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات AIM، پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیبات دارای ماهیت جزئی کووالانسی می‌باشد و این ترکیبات در دسته‌ی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی متوسط قرار می‌گیرند. مقایسه‌ی ساختارهای مولکولی، طیف‌های ارتعاشی و نتایج AIM در ترکیبات 1HA و 2HB، 1,8DAH، 1,5DAH روند زیر را در قدرت پیوند هیدروژنی آن‌ها نشان می‌دهد:

$$1HA > 1,5DHA > 1,8DHA > 2HB$$

پارامترهای مرتبط با خاصیت NLO نشان می‌دهد که مولکول 1,5DHA یک ترکیب مفید دارای خاصیت NLO به شمار نمی‌آید اما مولکول‌های 1,8DHA و 2HB ترکیبات خوبی در این زمینه محسوب می‌شوند.

بررسی اوربیتال‌های مولکولی مرزی نشان می‌دهد که نرمی ترکیبات 1HA, 1,8DHA, 1,5DHA و 2HB به ترتیب کاهش پیدا می‌کند. گپ انرژی کوچک مربوط به اوربیتال‌های HOMO و LUMO در ترکیبات ذکر شده نشان از واکنش‌پذیری بالای این ترکیبات دارد.

واژه‌های کلیدی: ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون (1,5DHA)، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO)، تئوری اتم‌ها در مولکول (AIM)، خاصیت نوری غیر خطی (NLO)، اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMOs).

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

A QTAIM Study of Intramolecular Hydrogen bond of 1,5-Dihydroxyanthraquinone.

هفدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، آبان ماه ۱۳۹۳
Vibrational Assignment and Structure of 1,5-Dihydroxyanthraquinone: A DFT Study.

هفدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، آبان ماه ۱۳۹۳

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
۱-۱- مقدمه	۳
۲-۱- تاریخچه ی پیوند هیدروژنی	۳
۳-۱- تقسیم بندی انواع پیوندهای هیدروژنی	۴
۴-۱- پیوند هیدروژنی از دیدگاه مکانیک کوانتومی	۵
۵-۱- شرایط و هندسه ی پیوند هیدروژنی	۶
۱-۵-۱- زاویه ی پیوندی (θ)	۷
۲-۵-۱- فاصله ی بین اتم های الکترونگاتیو	۷
۳-۵-۱- طول پیوند هیدروژنی $R(H \cdots B)$	۸
۴-۵-۱- طول پیوند $R(A-H)$	۸
۶-۱- روش های مطالعه ی پیوند هیدروژنی	۹
۱-۶-۱- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)	۹
۲-۶-۱- طیف سنجی ارتعاشی	۹
۳-۶-۱- تاثیرات ایزوتوپی H/D	۱۰
۷-۱- روش های نظری و محاسباتی برای پیش بینی قدرت پیوند هیدروژنی	۱۰

فصل دوم	۱۳
۱-۲- روش‌های از آغاز	۱۷
۳-۲- روش‌های تابعی چگالی (DFT)	۱۹
۴-۲- مجموعه‌های پایه	۲۰
۱-۴-۲- مجموعه‌ی پایه‌ی دارای توابع قطبی شده	۲۲
۲-۴-۲- مجموعه‌های پایه‌ی دارای توابع نفوذی	۲۳
۵-۲- اثرات مجموعه‌ی پایه در بررسی پیوند هیدروژنی	۲۴
۶-۲- محاسبات فرکانس	۲۵
۷-۲- تئوری اتم‌ها در مولکول (AIM)	۲۵
۱-۷-۲- قوانین AIM برای شناسایی پیوندهای هیدروژنی	۲۷
۲-۷-۲- طبقه‌بندی انواع پیوندها بر حسب تئوری AIM	۲۸
۳-۷-۲- رابطه‌ی اسپینوزا	۳۰
۸-۲- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی NBO	۳۱
۹-۲- بررسی پیوند هیدروژنی به کمک پارامتر λ و آروماتیسیته	۳۴
۱۰-۲- خاصیت NLO و محاسبه‌ی آن	۳۶
۱۱-۲- اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMOs)	۳۸
فصل سوم	۴۱
۱-۳- کینون‌ها	۴۳

۴۳	۲-۳- آنتراکینون‌ها.....
۴۴	۳-۳- هیدروکسی آنتراکینون‌ها.....
۴۵	۳-۴-۱ و ۵-دی‌هیدروکسی آنتراکینون.....
۴۵	۳-۵- مروری بر کارهای گذشته.....
۴۹	فصل چهارم.....
۵۱	۴-۱- نرم افزارهای محاسباتی.....
۵۲	۴-۲- ساختار هندسی و پایداری نسبی.....
۵۴	۴-۳- پارامترهای ساختاری نشان دهنده‌ی قدرت پیوند هیدروژنی.....
۵۷	۴-۴- تجزیه و تحلیل نتایج AIM.....
۵۹	۴-۵- تجزیه و تحلیل نتایج NBO.....
۵۹	۴-۵-۱- تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی.....
۶۰	۴-۵-۲- مرتبه‌ی پیوند ویبرگ.....
۶۱	۴-۵-۳- عدم استقرار الکترون.....
۶۳	۴-۶- بررسی شیوه‌های ارتعاشی.....
۶۶	۴-۶-۱- ارتعاشات مماسی.....
۶۷	۴-۶-۲- ارتعاشات اسکلتی شعاعی.....
۶۸	۴-۶-۳- ارتعاشات خارج صفحه.....
۶۸	۴-۷- بررسی طیف‌های ارتعاشی.....

۶۸	 ۱۷۰۰-۳۵۰۰ cm ⁻¹ ناحیه ۱-۷-۴
۶۹	 ۱۰۰۰-۱۷۰۰ cm ⁻¹ ناحیه ۲-۷-۴
۷۰	 ۱۰۰۰ cm ⁻¹ زیر ناحیه ۳-۷-۴
۷۳	 بررسی قدرت پیوند هیدروژنی توسط پارامتر λ ۸-۴
۷۴	 تجزیه و تحلیل نتایج NLO ۹-۴
۷۵	 تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMOs) ۱۰-۴
۷۸	 نتیجه‌گیری ۱۱-۴
۷۹	 آینده نگری ۱۲-۴
۸۱	 پیوست
۸۷	 منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (—) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و ترازهای ارتعاشی آنها ۶	۶
شکل ۱-۲: قطبی شدن اوربیتال‌ها با ترکیب اوربیتال‌های (الف) s و p و (ب) p و d ۲۳	۲۳
شکل ۲-۲: ساختار هندسی سیستم β -دی کتون ۳۴	۳۴
شکل ۱-۳: ساختار هندسی ۳ نمونه از مشتقات آنتراکینون ۴۵	۴۵
شکل ۱-۴: ساختار هندسی کنفورمرهای ترکیب 1,5DHA، اعداد داخل پرانتز انرژی هر ساختار برحسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G** است. ۵۲	۵۲
شکل ۲-۴: ساختار بهینه‌ی ترکیب ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون در سطح B3LYP/6-311++G** ۵۴	۵۴
شکل ۳-۴: ساختار هندسی ترکیبات 1HA و 2HB ۵۵	۵۵
شکل ۴-۴: الف) گراف مولکولی 1,5DHA. نقاط قرمز و زرد به ترتیب نشان دهنده‌ی نقاط بحرانی پیوند و حلقه هستند. ب) توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه‌ی مولکول 1,5DHA ۵۷	۵۷
شکل ۵-۴: طیف زیر قرمز 1,5DHA و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G** ۷۱	۷۱
شکل ۶-۴: : طیف زیر قرمز 1,5DHA و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G** ۷۲	۷۲
شکل ۷-۴: سطوح اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات 1HA، 1,8DHA، 1,5DHA و	

۷۶ 2HB

۸۶ شکل پ-۱: شیوه‌های نرمال بنزن با نماد گذاری ویلسون

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: برخی خواص پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف در ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی از نوع $O-H\cdots O$	۸
جدول ۱-۲: دسته‌بندی انواع پیوندها بر حسب علامت پارامترهای حاصل از بررسی نقاط بحرانی به روش AIM.....	۲۹
جدول ۱-۳: اطلاعات پایه‌ی ترکیب ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون [۷۱].....	۴۶
جدول ۱-۴: انرژی پایداری (E) و انرژی نسبی (ΔE) مربوط به کنفورمرهای مختلف ترکیب 1,5DHA در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$	۵۳
جدول ۲-۴: مقادیر محاسبه شده‌ی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB در سطح B3LYP، با تابع پایه‌ی 6-311++G ^{**}	۵۵
جدول ۳-۴: پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی (بر حسب واحد اتمی) در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB.....	۵۸
جدول ۴-۴: بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$	۵۹
جدول ۵-۴: مرتبه‌های پیوند و بزرگ انتخابی محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$	۶۰
جدول ۶-۴: انرژی‌های اختلال مرتبه‌ی دوم انتخابی، ($E^{(2)}$) بر حسب kcal/mol.....	۶۲
جدول ۷-۴: فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن نظری 1,5DHA در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$	۶۴
جدول ۸-۴: مقادیر d، Q و λ در محدوده‌ی پیوند هیدروژنی محاسبه شده در سطح	

۷۳.....B3LYP/6-311++G**

۷۴.....B3LYP/6-311++G** جدول ۹-۴: مقادیر μ ، α و β محاسبه شده در سطح

جدول ۱۰-۴: مقادیر انرژی اوربیتال‌های FMOs و برخی پارامترهای وابسته به آن در سطح

۷۷.....B3LYP/6-311++G**

جدول (پ-۱): پارامترهای ساختاری نظری ترکیب 1,5DHA در سطح

۸۳.....B3LYP/6-311++G**

جدول (پ-۲): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامن نظری مشتق دوتره‌ی 1,5DHA در

۸۴.....**B3LYP/6-311++G سطح

فصل اول

بررسی پیوند هیدروژنی

برهم‌کنش‌های بین مولکولی از اهمیت زیادی در شیمی و بیوشیمی برخوردار هستند. در این میان پیوند هیدروژنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پیوند هیدروژنی بدون شک یکی از مهم‌ترین و جالب‌ترین نیروهای برهم‌کنشی است. ساختار و خواص بسیاری از مولکول‌ها، از جمله یکی از ساده‌ترین آن‌ها (آب) تا پیچیده‌ترین آن‌ها (DNA) تحت تاثیر قدرت این پیوند است.

۱-۲- تاریخچه‌ی پیوند هیدروژنی

نام عمومی پیوند هیدروژنی برای اولین بار توسط لاتیمر^۱ و رودبوش^۲ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. آنها در سال ۱۹۲۰ ضمن انتشار اولین مقاله در مورد پیوندهای هیدروژنی و بررسی خواص آب بیان داشتند نیروی کافی برای تشکیل این نوع پیوند را الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن در مولکول‌های آب بر هیدروژن مولکول‌های مجاور اعمال می‌کنند. ایده‌ای که توسط هاگینس^۳ نیز تأیید شده است [۲-۴].

پائولینگ^۴ در سال ۱۹۴۰ با انتشار کتاب معروف خود تحت عنوان ماهیت پیوند شیمیایی^۵ این پیوند را چنین توصیف کرد [۵]: «تحت شرایط معینی اتم هیدروژن با نیرویی قوی، به جای یک اتم به دو اتم متصل می‌شود به طوری که به نظر می‌رسد پیوندی بین آن‌ها برقرار شده است. چنین پیوندی را پیوند هیدروژنی گویند». به عبارت دیگر پیوند هیدروژنی نوعی نیروی بین مولکولی است که بین دو قطبی‌های باردار شده‌ی قوی، واقع بر مولکول‌های متفاوت یا قسمت‌های مختلف یک مولکول بزرگ ایجاد می‌گردد. دزیراجو^۶ نیز تعریف دیگری را ارائه کرده است [۶]: «پیوند هیدروژنی، یک برهم‌کنش چهار الکترونی سه مرکزی، پایدار کننده و دارای جهت، با مشخصات طیفی معین و

1-Latimer

2-Rodebush

3-Huggins

4-Pauling

5-The Nature of the Chemical Bond

6-Desiraju

تکرارپذیری رخداد می‌باشد». این تعریف برای پیوندهای هیدروژنی قوی که خصلت کووالانسی دارند مناسب است. علاوه بر این، ویژگی‌های طیفی همیشه موجود نیستند. تعاریف مختلفی که برای پیوندهای هیدروژنی در منابع علمی پیشنهاد شده نشان می‌دهد که فرمولاسیون منحصر به فردی برای پیوند هیدروژنی وجود ندارد.

۱-۳- تقسیم‌بندی انواع پیوندهای هیدروژنی

پیوندهای هیدروژنی با توجه به هندسه، انرژی تشکیل و دیگر خصوصیاتشان به انواع گوناگونی تقسیم‌بندی می‌شوند و با توجه به تنوعی که در دسته‌بندی، ماهیت، هندسه، انرژی و دینامیک این پیوندها در هر نوع وجود دارد، ارائه‌ی یک تعریف کلی برای این پیوندها مشکل است. پیوندهای هیدروژنی بر حسب عوامل مختلف به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند:

- بر حسب ماهیت دهنده و پذیرنده:

- پیوندهای هیدروژنی متداول^۱ (متعارف یا کلاسیکی): در این نوع از پیوندهای هیدروژنی معمولاً گروه‌های O-H، N-H و S-H به عنوان دهنده‌های پیوند هیدروژنی و اتم‌های I، Cl، S، Se، P، N، O و Br به عنوان پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی می‌باشند.

- پیوندهای هیدروژنی نامتداول^۲ (غیر متعارف یا غیر کلاسیکی): در این دسته از پیوندهای هیدروژنی، گروه C-H معمولاً دهنده است و از میان پذیرنده‌های پیوندهای هیدروژنی نامتداول می‌توان ایزوسیانیدها، ایزونیتریل‌ها و کربانیون‌ها را نام برد.

- بر حسب اینکه موقعیت دهنده و پذیرنده در یک مولکول یا در مولکول‌های مختلف باشند:

1-Conventional hydrogen bonds

2-Unconventional hydrogen bonds

- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی^۱

- پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی^۲

• بر حسب هندسه:

- پیوند هیدروژنی خطی

- پیوند هیدروژنی خمیده

• بر حسب انرژی تشکیل پیوند:

- پیوند هیدروژنی ضعیف

- پیوند هیدروژنی متوسط

- پیوند هیدروژنی قوی

۱-۴- پیوند هیدروژنی از دیدگاه مکانیک کوانتومی

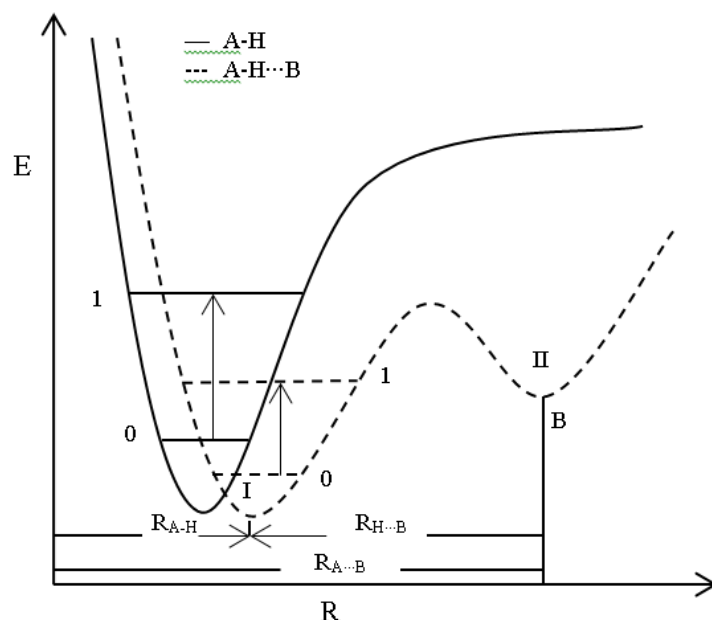
پیوند هیدروژنی، حالت خاصی از برهم‌کنش‌های بین مولکولی یا بین اتمی است. دو تک‌پار^۳ را در نظر بگیرید که هر کدام از آن‌ها اتم یا مولکولی است که با فاصله‌ی R نسبت به یکدیگر قرار دارند و R فاصله‌ی بین مرکز جرم آنهاست. زمانی که R به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد تک‌پارها همدیگر را جذب می‌کنند. با افزایش فاصله‌ی R ، تا حد معینی، جاذبه افزایش می‌یابد. با کوتاه‌تر شدن فاصله‌ی بین دو تک‌پار دو امکان وجود دارد. در بعضی موارد تک‌پارها در اثر واکنش شیمیایی تشکیل مولکولی جدید داده ولی در بیشتر موارد تک‌پارها همدیگر را دفع می‌کنند و این دافعه با کاهش فاصله‌ی R سریعاً افزایش می‌یابد. نیروهایی که بین دو تک‌پار عمل می‌کنند، نیروهای برون مولکولی نامیده می‌شوند. وقتی تک‌پار $A-H$ ، درگیر در برهم‌کنش برون مولکولی، از نوع پیوند هیدروژنی باشد، منحنی انرژی پتانسیل پهن‌تر شده و یک جفت کمینه به وجود می‌آید و ترازهای ارتعاشی کششی پیوند $A-H$ به هم

1-Intramolecular hydrogen bonds

2-Intermolecular hydrogen bonds

1-Monomer

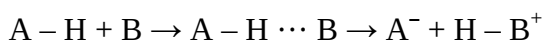
نزدیک‌تر می‌شود [۷]. نمودار سطح انرژی پتانسیل چنین حالتی در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۰: منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (—) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و ترازهای ارتعاشی آنها [۷].

۱-۵- شرایط و هندسه‌ی پیوند هیدروژنی

یک پیوند هیدروژنی مناسب زمانی تشکیل می‌شود که اتم‌های A و B الکترونگاتیویته‌ی زیادی داشته باشند. این اتم‌ها می‌توانند یک اتم یا قسمتی از یک مولکول بزرگ باشند. اگرچه پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری نیز با کلر و گوگرد و شاید تعداد کمی از عناصر دیگر تشکیل شوند. یک بیان مناسب برای پیوند هیدروژنی این است که H-A یک پروتون دهنده و B یک پذیرنده‌ی پروتون باشد، در نتیجه هرچه H-A اسید قوی‌تر و B باز قوی‌تری باشد، پیوند هیدروژنی قوی‌تر خواهد بود. مطابق رابطه‌ی زیر، پیوند هیدروژنی قوی منجر به یونش می‌شود:



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

۱-۵-۱- زاویه‌ی پیوندی (θ)

یک پیوند هیدروژنی زمانی مطلوب است که زاویه‌ی AHB نزدیک به 180° باشد. برای پیوندهای ضعیف‌تر اغلب انحراف از 180° مشاهده می‌شود. نکته‌ی مهم این است که برای پیوندهای هیدروژنی قوی زاویه‌ی AHB نباید کم‌تر از 165° باشد. در زاویه کم‌تر از 140° قدرت پیوند هیدروژنی به حداقل مقدار خود می‌رسد [۸]. در صورتی که A و B قسمتی از یک مولکول بزرگ‌تر باشند استرئوشیمی اهمیت پیدا می‌کند، چرا که جهت‌گیری از A-H به سمت B برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مشکل مواجه می‌شود. اگر از نظر استرئوشیمی امکان جهت‌گیری برای جفت الکترون آزاد B به سمت H وجود داشته باشد، پیوند هیدروژنی مطلوب‌تر خواهد بود [۹].

۱-۵-۲- فاصله‌ی بین اتم‌های الکترونگاتیو

علاوه بر زاویه‌ی پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی اتم‌ها (در پیوند درون مولکولی) یا بین مولکول‌ها (در پیوند برون مولکولی) در شکل‌گیری و قدرت این پیوند اهمیت ویژه‌ای دارد. برای تشکیل یک پیوند هیدروژنی، فاصله‌ی $A \cdots B$ باید از مجموع شعاع واندروالسی دو اتم A و B کم‌تر باشد. اصولاً پیوندهای هیدروژنی را از نظر فاصله‌ی $A \cdots B$ به ۳ گروه تقسیم می‌کنند [۱۰].

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

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

ج) پیوندهای خیلی قوی با فاصله ی $A \cdots B$ حدود $2/2-2/5 \text{ \AA}$

۱-۵-۳- طول پیوند هیدروژنی $R(H \cdots B)$

طول پیوند هیدروژنی $R(H \cdots B)$ معیار مناسبی برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی و ملاک تشکیل پیوند هیدروژنی به شمار می‌رود. هر جا که فاصله ی بین این دو اتم کم‌تر از مجموع شعاع واندروالسی آن‌ها باشد احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی وجود دارد [۱۱ و ۱۲]. مقدار $R(H \cdots B)$ با افزایش انرژی برهم‌کنش پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد.

۱-۵-۴- طول پیوند $R(A-H)$

همانند $R(H \cdots B)$ تغییرات $R(A-H)$ نیز می‌تواند به عنوان پارامتری جهت تعیین قدرت پیوند به کار گرفته شود. بدیهی است که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، طول پیوند $A-H$ افزایش می‌یابد [۱۳]. جدول (۱-۱) برخی خواص پیوندهای هیدروژنی را که شامل انرژی، خواص هندسی و طبقه‌بندی قدرت این پیوندها است، نشان می‌دهد [۱۰].

جدول ۱-۰: برخی خواص پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف در ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی از نوع $O-H \cdots O$

خیلی قوی	قوی	ضعیف	
۴۰ - ۱۵	۴-۱۵	$4 >$	انرژی پیوند هیدروژنی (kcal/mol)
$< 25\%$	$5-25\%$	$5 >$	جابجایی نسبی $\nu(OH)$ در IR
$H \cdots O \approx O-H$	$H \cdots O > O-H$	$H \cdots O >> O-H$	طول پیوند
$0.5-0.2$	$0.1-0.5$	$0.1 >$	بلند شدن (Å) O-H
$2/2-2/5$	$2/5-3/2$	$3/0-4/0$	گستره ی (Å) $R(O \cdots O)$
$1/2-1/5$	$1/5-2/2$	$2/0-3/0$	گستره ی (Å) $R(O \cdots H)$
$175-180$	$130-180$	$90-180$	گستره ی $\theta(O-H \cdots O)$ (°)
چشم‌گیر	ضعیف	وجود ندارد	کووالانسی
مشخص	غالب	متعادل	الکترواستاتیکی

۱-۶- روش‌های مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی

شناسایی و مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی تقریباً از طریق تمامی روش‌های شیمی فیزیکی، پراش و طیف‌سنجی امکان‌پذیر است. در این قسمت روش طیف‌سنجی به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد. روش‌های مختلف طیف‌سنجی از جمله طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و طیف‌سنجی ارتعاشی برای مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی کاربرد فراوانی دارند. هم‌چنین از مطالعه‌ی طیف‌های ترکیباتی که توسط ایزوتوپ‌های دیگر جایگزین شده‌اند، اطلاعات مفیدی به دست می‌آید.

۱-۶-۱- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

پروتون NMR برای مطالعات پیوند هیدروژنی از ابتدای پیدایش NMR اهمیت یافته است. این تکنیک در بررسی پیوند هیدروژنی از اهمیت خاصی برخوردار است. پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی مهم‌ترین عضو این سیستم است. بیشتر مطالعات به کمک رزونانس مغناطیسی هسته‌ی پروتون، ^1H -NMR، انجام می‌شود. مکان شیمیایی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی به سمت میدان‌های پایین جابه‌جا می‌گردد که ممکن است به ۲۰ ppm هم برسد. این امر نشان دهنده‌ی کاهش پوشش الکترونی پروتون در نتیجه‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی است. افزایش قدرت پیوند هیدروژنی که نتیجه‌ی آن کاهش فاصله‌ی $A \cdots B$ است، باعث ظاهر شدن تغییر مکان شیمیایی پروتون در میدان‌های پایین‌تر می‌گردد. عموماً سیگنال رزونانس پروتون $H-A$ در $A-H \cdots B$ به میدان پایین‌تر شیف‌ت می‌کند [۱۴].

۱-۶-۲- طیف‌سنجی ارتعاشی

از نظر تاریخی طیف‌سنجی ارتعاشی مهم‌ترین و رایج‌ترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی بوده و با حساسیتی که شیوه‌های ارتعاشی به تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، اهمیت ویژه‌ای پیدا

می‌کند. اولین تحقیقات در مورد این پیوندها نیز توسط همین تکنیک انجام شده است [۱۵]. اگرچه دو روش طیف‌سنجی رامان و زیرقرمز نتایج مشابهی می‌دهند، اما مبنای نظری آن‌ها با یکدیگر متفاوت است، به طوری که این دو روش مکمل یکدیگر می‌باشند. شیوه‌های ارتعاشی در ناحیه‌ی زیرقرمز و رامان نسبت به تشکیل پیوند هیدروژنی حساس‌اند. طیف‌بینی زیرقرمز (IR)، بهترین و مفیدترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی است [۱۶-۱۸]. با تشکیل پیوند هیدروژنی، تغییراتی در توزیع بار و ثابت‌های نیرو ایجاد می‌شود، که شیوه‌های ارتعاشی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از جمله این تغییرات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- افزایش فرکانس کششی $\nu(A \cdots B)$
- کاهش فرکانس کششی $\nu(A-H)$
- افزایش شدت و پهنای نوار کششی $\nu(A-H)$
- افزایش فرکانس خمشی داخل صفحه $\delta(A-H)$
- افزایش فرکانس خمشی خارج از صفحه $\gamma(A-H)$

۱-۶-۳- تأثیرات ایزوتوپی H/D

تأثیرات ایزوتوپی H/D موضوع بحث برانگیزی در زمینه‌ی پیوند هیدروژنی است. طول پیوندهای هیدروژنی تا اندازه‌ای به محض دوتریم‌دار کردن کاهش می‌یابد [۲۵]. تصور بر آن است که این پدیده در نتیجه‌ی انرژی ارتعاشی پایین‌تر O-D نسبت به پیوند O-H باشد که پیوند O-D را پایدارتر می‌سازد. در نتیجه، جدایی D از O سخت‌تر از جدایی H از O است و پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر هستند. تعویض ایزوتوپی گاهی اوقات منجر به تغییرات شدید ساختاری می‌گردد [۲۶].

۱-۷- روش‌های نظری و محاسباتی برای پیش‌بینی قدرت پیوند هیدروژنی

روش‌های تجربی گاهی از اندازه‌گیری قدرت پیوند هیدروژنی و یا به‌دست آوردن انرژی آن

ناتوان بوده و یا حداقل کاربرد گسترده‌ای ندارند. تنها روش باقیمانده برای انجام این کار، روش‌های نظری موجود است. قدرتمندترین روش تئوری برای مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی، روش شیمی کوانتومی^۱ می‌باشد که بر مبنای مکانیک کوانتوم استوار است. در شیمی کوانتوم تخمین قدرت، طول و دیگر خواص مربوط به یک پیوند هیدروژنی مستلزم محاسبه‌ی انرژی مولکول مورد مطالعه می‌باشد. محاسبه‌ی انرژی مولکول نیز مستلزم بهینه‌سازی مولکول مورد نظر است. این بحث به طور گسترده‌تر در فصل بعد مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

فصل دوم

شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی

پاپل^۱ شیمی فیزیک‌دان معروف قرن حاضر و برنده‌ی جایزه‌ی نوبل شیمی در سال ۱۹۹۸ به این سوال که «شیمی محاسباتی چیست؟» چنین پاسخ می‌دهد: «شیمی محاسباتی از حدود نیم قرن پیش با کارهای نظری که بر روی مولکول‌های کوچک انجام شده بود، شروع شد و سپس به سامانه‌های بزرگ و چندجزئی رسید. در حال حاضر، با توجه به قدرت و انعطاف‌پذیری بسیار زیاد رایانه‌ها، اصول اساسی مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم، به صورتی به کار برده می‌شود که مسائل مربوط به سامانه‌های مولکولی پیچیده، ساختار و عمل کرد آن‌ها قابل بررسی و تحلیل است» [۲۷].

شیمی محاسباتی عموماً با استفاده از اصول ریاضی و نظری به حل مسائل شیمیایی می‌پردازد. شیمی محاسباتی در تعیین ویژگی‌های ساختاری، واکنش‌پذیری و سایر خواص اتم‌ها و مولکول‌های کوچک، درشت مولکول‌ها، بسپارها، جامدات و یا سایر سامانه‌ها کاربرد دارد. با شیمی محاسباتی می‌توان ساختارهای شیمیایی، واکنش‌پذیری و سایر خواص مولکول‌ها را بر اساس قوانین فیزیک پیش‌بینی کرد.

با شناختن نیروهایی که اتم‌ها را در کنار یکدیگر نگه می‌دارند، می‌توان متوجه این مطلب شد که چرا و در چه شرایطی آرایش اولیه‌ی اتم‌ها به آرایش‌های جدید تغییر شکل پیدا می‌کند و یا می‌توان چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی را بررسی کرد. علاوه بر آن می‌توان به وسیله‌ی روش‌های مختلف در مورد ویژگی‌های ترمودینامیکی، منحنی انرژی پتانسیل، انرژی و ساختارهای حالات گذار، مسیر و مکانیسم واکنش‌ها، انرژی‌های پیوندی و انرژی‌های واکنش، قطبش‌پذیری و بار اتم‌ها، بسامدهای ارتعاشی و طیف‌های IR، رامان و NMR سامانه‌های مختلف، اطلاعات ارزشمندی به دست

1-Pople

آورد. اولین بار محاسبات نظری در شیمی توسط والتر هایترل^۱ و فریتز^۲ در سال ۱۹۲۷ در لندن صورت گرفت [۲۷]. از جمله دلایلی که باعث شد شیمی دان‌ها در سال‌های اخیر به سمت شیمی محاسباتی روی آورند، بهبود در فهم آسان‌تر مسائل شیمی، آزمایش سریع‌تر فرضیه‌ها و نظریات جدید در شیمی، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم و صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های تحقیقاتی، آزمایش‌های کم‌خطر بدون مواد و ضایعات پسماند و دستیابی به صحت بهتر در مقایسه با کارهای تجربی برای سامانه‌های کوچک می‌باشد [۲۸].

دو مبحث عمده و متفاوت در شیمی محاسباتی، نظریه‌ی مکانیک مولکولی و نظریه‌ی ساختار الکترونی است. روش‌های مکانیک مولکولی برای پیش‌بینی ساختار و خواص مولکول‌ها از قوانین فیزیک کلاسیک بهره می‌برند. در حالی که روش‌های ساختار الکترونی بر مبنای روابط بنیادی فیزیک کوانتومی بنا نهاده شده‌اند. مبنای محاسبات مولکولی برهم‌کنش میان هسته‌ها است و از رفتار الکترون‌ها در این گونه محاسبات صرف نظر می‌شود. انتخاب یک روش محاسبات خاص در تامین هر یک از امتیازات اشاره شده در بالا، بسیار حائز اهمیت است. در علم مکانیک کوانتومی خواص مولکولی به حرکت الکترون‌ها و برهم‌کنش‌های الکترون‌ها و هسته مربوط می‌شود. علاوه بر این دربرگیرنده‌ی عباراتی همچون بهینه‌سازی، حداقل‌سازی، شبیه‌سازی، بررسی‌های ساختاری و سایر روش‌هایی است که در درک و پیش‌بینی رفتار سامانه‌های مولکولی به کار می‌رود [۲۹ و ۳۰]. محاسبات زیر را توسط هر دو روش می‌توان انجام داد:

۱- محاسبه‌ی انرژی یک ساختار (ترتیب فیزیکی اتم‌ها، هسته‌ها و الکترون‌ها)، هم‌چنین خواص وابسته به انرژی نیز توسط بعضی از روش‌ها قابل پیش‌بینی است.

۲- انجام بهینه‌سازی ساختار که ساختار مولکولی با پایین‌ترین انرژی را در محدوده‌ی نزدیک به

1-Heitler

2-Fritz

ساختار اولیه پیدا می‌کند.

۳- محاسبه‌ی بسامدهای ارتعاشی مولکول‌ها که نتیجه‌ی حرکات بین اتمی در مولکول است. بسامد، وابسته به مشتق دوم انرژی است. همچنین توسط محاسبات بسامد می‌توان خواص دیگر مولکول را که وابسته به مشتق دوم انرژی است پیش‌بینی کرد. از جمله‌ی این خواص می‌توان به محاسبه‌ی ثابت‌های نیرو برای یک ساختار بهینه شده، پیش‌بینی طیف رامان و IR یک مولکول (بسامدها و شدت خطوط)، دستیابی به اطلاعات ترمودینامیکی و تشخیص ماهیت هریک از نقاط زینی واقع بر روی منحنی انرژی پتانسیل اشاره کرد.

انتخاب روش به عواملی شامل طبیعت مولکول، نوع اطلاعات خواسته شده، قابلیت دسترسی پارامترهای اندازه‌گیری شده‌ی تجربی مناسب و قابلیت دسترسی به منابع رایانه‌ای و زمان بستگی دارد. برای هر کاربردی هر روش یک سری مزیت‌ها و یک سری معایب دارد. روش‌های محاسباتی را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد:

۱- روش‌های از آغاز^۱

۲- روش‌های نیمه تجربی^۲

۳- روش‌های نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)^۳

۲-۱- روش‌های از آغاز

نام‌گذاری این روش‌ها از عبارت یونانی *ab initio* به معنای شروع از آغاز یا شروع از اساس گرفته شده است و برخلاف دیگر روش‌های مکانیک مولکولی یا روش‌های نیمه تجربی، در این روش‌ها

1-*ab initio*

2-Semi Empirical

3-Density Functional Theory

از هامیلتونی واقعی استفاده می‌شود و پارامترهای تجربی به کار گرفته نمی‌شوند [۳۰ و ۳۱].

روش‌های از آغاز، جزء روش‌های تمام کوانتومی^۱ هستند که صحت محاسبات در آن‌ها بسیار بالاست.

از بین کلیه روش‌های محاسباتی روش‌های از آغاز، مطمئن‌ترین و قابل اعتمادترین روش‌ها هستند زیرا بهترین تقریب‌های ریاضی برای سامانه‌های واقعی به کار گرفته می‌شوند [۳۰]. به عبارت دیگر، در این روش‌ها یک الگو برای تابع موج الکترونی انتخاب می‌شود و معادله‌ی شرودینگر به کمک تعداد معینی از ثابت‌های فیزیکی مثل جرم و بار الکترون‌ها و هسته‌های اتمی، مقادیر اساسی ثابت‌های فیزیکی مثل سرعت نور^۲ یا ثابت پلانک^۳ به عنوان تنها ورودی‌های معادله و بدون به‌کارگیری هیچ تقریبی حل می‌شوند. به وسیله‌ی این روش‌ها می‌توان محدوده‌ی وسیعی از خواص مهم فیزیکی و شیمیایی را تعیین کرد. برای مثال برای پیدا کردن سطح انرژی پتانسیل یک مولکول پایدار، امکان مشخص کردن ساختار تعادلی گونه‌ها از نظر طول و زوایای پیوند وجود دارد که خود متعاقباً امکان محاسبه‌ی بسامد شیوه‌های ارتعاشی و محاسبه‌ی ثابت‌های چرخشی را فراهم می‌آورد. اما از آن جایی که حل دقیق معادله‌ی شرودینگر تنها برای اتم‌های هیدروژن مانند، (اتم‌های دارای یک الکترون)، امکان‌پذیر است و حل دقیق آن برای مولکول‌ها ممکن نیست باید به دنبال روش‌های عددی و یا تقریبی برای حل این معادله بود.

۲-۲- روش‌های نیمه تجربی

روش‌های نیمه تجربی برای ساده‌سازی محاسبات از پارامترهای حاصل از داده‌های تجربی استفاده می‌کند. این روش‌ها، شکل تقریبی معادله‌ی شرودینگر را که به پارامترهای قابل دسترسی برای نوع سامانه‌ی شیمیایی تحت بررسی بستگی دارد، حل می‌کنند. به همین دلیل این روش‌ها جزء روش‌های کوانتومی هستند که در آن‌ها فقط از الکترون‌های پوسته‌ی ظرفیت استفاده می‌شود و

1-Full Quantum Mechanical Method

2-C=2.998×10⁸ ms⁻¹

3-h=6.62×10⁻³⁴ J.s

الکترون‌های پوسته‌ی داخلی به صورت یک پتانسیل مرکزی در نظر گرفته می‌شوند. زمان محاسبه در این روش‌ها کوتاه است اما صحت نتایج به دست آمده از آن‌ها محدود است. در این روش‌ها فقط از اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO)^۱ و مجموعه پایه‌ی حداقل یا کمینه^۲ برای توصیف اوربیتال‌های اتمی استفاده می‌شود [۳۲]. روش‌های نیمه تجربی، توانایی محاسبه‌ی آرایش الکترونی حالت پایه و برانگیخته، گشتاور دو قطبی، گرمای تشکیل و پتانسیل یونش را هم دارند. تعداد اندکی از این روش‌ها، طیف‌های الکترونی و جابه‌جایی‌های شیمیایی NMR را نیز محاسبه می‌کنند. طول پیوند هیدروژنی حاصل از محاسبات به وسیله‌ی این روش‌ها از مقدار واقعی بلندتر و انرژی آن از مقدار واقعی کم‌تر است.

۲-۳- روش‌های تابعی چگالی (DFT)

در سال‌های اخیر روش‌های محاسباتی عموماً بر پایه نظریه‌ی تابعی چگالی است. در این روش نظری تابع چگالی الکترونی به چند جز شامل انرژی سینتیکی، برهم‌کنش الکترون-هسته، دافعه‌ی کولنی و برهم‌کنش الکترون-الکترون تقسیم شده و به صورت مجزا بررسی می‌شود. روش‌های تابعی چگالی به طور کلی از روش‌های از آغاز سریع‌تر انجام می‌شوند. در روش‌های تابعی چگالی، روش حل معادلات دیفرانسیل برای به دست آوردن توابع موج همان روش میدان خودسازگار است، بنابراین از این نظر با روش هارتری-فاک شباهت دارند. اما اوربیتال‌هایی که در روش‌های تابعی چگالی به دست می‌آیند به طور مستقل هیچ معنی و مفهوم فیزیکی ندارند. تابع موج به دست آمده از روش‌های تابعی چگالی الکترونی یک دترمینان اسلیتر تشکیل شده از اسپین اوربیتال‌ها نیست. در واقع به طور صریح و محکم می‌توان گفت که تابع موجی که مربوط به الکترون‌ها باشد در نظریه‌ی DFT وجود ندارد.

در روش DFT کوششی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی

1-Slater Type Orbitals

2-Minimal

مولکول نمی‌شود، بلکه این روش مبتنی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن^۱ است که در سال ۱۹۶۴ اثبات شد [۳۳]. در این روش انرژی مولکولی حالت پایه، تابع موج و دیگر خواص الکترونی مولکولی در حالت پایه منحصرأً به وسیله چگالی احتمال الکترونی $\rho(x,y,z)$ که تابعی از تنها سه متغیر است تعیین می‌شوند. اولین قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن اثبات وجود یک رابطه، بین چگالی الکترونی حالت پایه و تابع موج حالت پایه‌ی یک سیستم چند ذره‌ای است. دومین قضیه‌ی هوهنبرگ-کوهن نشان داد که برای یک پتانسیل داده شده $V(r)$ ، که مربوط به حالت پایه‌ی $\Psi_0[\rho]$ با انرژی حالت پایه‌ی $E_0[\rho]$ است، کمینه مقدار انرژی تابعی $E_v[\rho]$ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = \int dr V(r) \rho(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_v[\rho] \geq E_0[\rho] \quad (۱-۲)$$

که $T[\rho]$ تابعی از انرژی سینتیک الکترونی و V_{ee} تابعی از انرژی برهم‌کنش الکترون-الکترون است. $\rho(r)$ نیز چگالی الکترونی است که مربع تابع موج بوده و با استفاده از توابع موج دقیق N الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۴]:

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

۲-۴- مجموعه‌های پایه^۲

به دلیل عدم وجود راه حلی دقیق برای معادله‌ی شرودینگر سامانه‌های چند الکترونی، از روش‌های تقریبی استفاده می‌شود. برای تامین این هدف، در تمام روش‌های از آغاز، تابع موج کل بر پایه‌ی یک مجموعه از توابع ریاضی نوشته می‌شود تا امکان بررسی ویژگی‌های بحرانی یک سامانه و حل معادلات دیفرانسیلی فراهم شود. بر اساس نظریه‌ی LCAO^۳، اوربیتال‌های مولکولی ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی هستند که به هر یک از این اوربیتال‌های اتمی توابع پایه گفته می‌شود و مجموع

1- Hohenberg-Kohn

2-Basis sets

3-Linear Combination of Atomic Orbitals

آن‌ها را مجموعه‌ی پایه می‌نامند. به عبارت دیگر، مجموعه‌ی پایه، ترکیبی از توابعی است که برای توصیف شکل اوربیتال‌ها در یک اتم به کار می‌روند.

اوربیتال‌های مولکولی و توابع موج کلی از ترکیب خطی توابع پایه حاصل می‌شوند. بسیاری از روش‌های نیمه تجربی از مجموعه‌های پایه‌ی از قبل تعیین شده استفاده می‌کنند. اما زمانی که از روش‌های DFT یا دیگر روش‌های از آغاز استفاده می‌شود باید مجموعه‌ی پایه‌ی مورد نظر ذکر شود. اگر چه می‌توان محاسبات را با مجموعه‌ی پایه‌ی متفاوتی اجرا کرد ولی اکثر محاسبات با استفاده از مجموعه پایه‌های موجود انجام می‌شوند. دو نوع عمومی از توابع پایه وجود دارد: اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) و اوربیتال‌های نوع گوسین (GTO)^۱. در اکثر تقریب‌های محاسباتی ساختارهای الکترون، یک ترکیب خطی از اوربیتال‌های STO یا GTO منظور می‌شود. به مجموعه‌ی پایه‌ای که از ترکیب اوربیتال‌های اصلی نوع گوسین، اوربیتال‌های نوع اسلیتر به وجود می‌آیند، مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه^۲ STO-nG گفته می‌شود [۳۵].

یکی از انواع مجموعه‌های پایه، مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیتی شکافته^۳ است. در مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیتی شکافته برای هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی ظرفیتی از دو تابع یا بیشتر و برای هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی داخلی تنها از یک تابع استفاده می‌شود. انواع مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیتی شکافته، به نسبت تعداد توابعی که برای اوربیتال‌های ظرفیت و اوربیتال‌های درونی منظور می‌شود از هم متمایز می‌شوند. این مجموعه‌های پایه نشان می‌دهند که هر اوربیتال اتمی پوسته‌ی داخلی با یک تابع مرکب که خود از L تابع اولیه‌ی GTO ساخته شده است توصیف می‌شود. در حالی که اوربیتال‌های لایه‌ی ظرفیت با X تابع مرکب توصیف می‌شوند. به عنوان مثال به کارگیری مجموعه‌ی اساسی 6-21G نشان می‌دهد که اوربیتال‌های اتمی پوسته‌ی داخلی شامل یک تابع گوسین منقبض شده است که از ترکیب

1-Gaussian Type Orbitals

2-Minimal Basis Set

3-Split Valence Basis Set

خطی شش تابع گوسین اولیه به دست آمده است و لایه‌ی ظرفیتی شامل یک تابع گوسین منقبض شده متشکل از دو تابع اولیه‌ی گوسین و یک تابع گوسین از نوع اولیه است.

نوع محاسبات و مجموعه‌ی پایه‌ی مورد نظر، دو عامل تعیین کننده در صحت نتایج هستند. با بزرگ شدن اندازه‌ی مجموعه‌های پایه، دقت نسبی نتایج حاصل افزایش می‌یابد. انتخاب مجموعه‌ی پایه، تاثیر زیادی بر روی زمان پردازشگر دارد. در کل زمان پردازشگر لازم برای محاسبات هارتری-فاک، N^4 است که N اندازه‌ی نسبی مولکول است. یعنی اگر مولکول دو برابر بزرگتر شود زمان محاسبه ۱۶ (2^4) برابر خواهد شد [۳۶]. در ادامه‌ی بحث به بررسی انواع مجموعه‌های پایه خواهیم پرداخت.

۲-۴-۱- مجموعه‌ی پایه‌ی دارای توابع قطبی شده^۱

در ساختار مولکول‌ها، اوربیتال‌های روی یک اتم، به علت جاذبه‌ی هسته‌های دیگر تغییر شکل می‌دهند. به هر حال واضح است که هسته‌های دیگر باعث قطبی شدن چگالی الکترون‌ها نزدیک هسته می‌شوند. در نتیجه به اوربیتال‌هایی نیاز است که شکل انعطاف‌پذیری را در یک مولکول نسبت به شکل‌های s ، p و d در اتم‌های آزاد داشته باشند [۳۱]. این نظر با افزودن توابع اساسی با عدد کوانتومی دارای گشتاور زاویه‌ای بالاتر، (تکانه‌ی زاویه‌ای افزایش می‌یابد)، برای پوسته‌ی ظرفیت انجام می‌شود. به این ترتیب که مثلاً اوربیتال گروه $1s$ می‌تواند با یک اوربیتال با تقارن p مخلوط شود به طوری که لپ^۲ مثبت در یک سمت مقدار اوربیتال را افزایش می‌دهد در حالی که لپ منفی در سمت دیگر مقدار اوربیتال را کاهش می‌دهد. در نتیجه اوربیتال $1s$ از پهلوی جابه‌جا شده و قطبیده می‌شود. به طور مشابه، می‌توان اوربیتال‌های p را با ترکیب با یک اوربیتال با تقارن d قطبی نمود (شکل (۲-۱)).

1-Polarized Functions

2-Lop



شکل ۱-۲: قطبی شدن اوربیتال‌ها با ترکیب اوربیتال‌های (الف) s و p و (ب) p و d

این توابع پایه‌ی اضافه شده توابع قطبی شده^۱ نام دارند که معمولاً به عنوان GTO اولیه به توابع قبلی اضافه می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان توابع قطبی شده را به مجموعه پایه‌ی 6-31G به شرح زیر اضافه کرد:

▪ 6-31G(d,p) یا 6-31G** یک دسته از توابع d تکی GTOs را به اتم‌های واقع در

ردیف‌های اول و دوم و یک مجموعه از توابع p را به اتم‌های H و He اضافه می‌کند.

شایان ذکر است اضافه کردن توابع قطبی شده‌ی p به اتم هیدروژن به ویژه برای

سامانه‌هایی که در آن‌ها هیدروژن به صورت پل واقع شده است بسیار ضروری است.

▪ 6-311G(3df,2df,p) علاوه بر توابع (۳۱۱) سه تابع d و یک تابع f به اتم‌های با

$Z > 11$ ، دو تابع d و یک تابع f به اتم‌های ردیف اول (Li-Ne) و یک تابع p به اتم‌های

He و H اضافه می‌شود [۳۷].

۲-۴-۲- مجموعه‌های پایه‌ی دارای توابع نفوذی^۲

در گونه‌هایی که چگالی الکترونی در آن‌ها به صورتی خاص و معمولاً خارج از مولکول توزیع

می‌شوند، باید از بعضی توابع اصلی که خودشان بیشتر به سمت خارج توزیع شده‌اند استفاده شود. این

گونه‌ها شامل (آنیون‌ها، مولکول‌های دارای جفت الکترون غیرپیوندی، مولکول‌های دارای پیوند

1-Polarized

2-Diffuse Functions

هیدروژنی درون مولکولی و حالت های برانگیخته) هستند [۳۸]. این توابع اصلی افزودنی، توابع نفوذی نامیده می شوند که به طور طبیعی به صورت GTOs اولیه و نه منقبض، اضافه می شوند. مجموعه های اساسی نفوذی معمولاً برای محاسبات الکترون خواهی، پروتون خواهی و سد انرژی های چرخش در آنیون ها استفاده می شوند. اضافه شدن توابع گوسین نفوذی از نوع s و p فقط به اتم های سنگین تر از هیدروژن با یک علامت (+) نشان داده می شوند مثل 6-31+G. افزودن توابع نفوذی بیشتر، هم به هیدروژن و هم به اتم های سنگین تر با (++) نشان داده می شود [۳۹].

۲-۵- اثرات مجموعه ی پایه در بررسی پیوند هیدروژنی

نتایج محاسبات نشان می دهد که انرژی پیوند هیدروژنی شدیداً به مجموعه ی پایه وابسته است. این موضوع را می توان با مقایسه ی نتایج محاسبات موروکوما^۱ با نتایج محاسبات آلن^۲ و کولمان^۳ نشان داد. بر طبق مطالعات موروکوما، مجموعه ی پایه ی STO-3G سهم انتقال بار را به طور اغراق آمیزی زیاد برآورد می کند که علت آن عدم انعطاف پذیری ذاتی در مجموعه ی پایه ی حداقل می باشد. همچنین مقدار انرژی برهم کنش برای مجموعه های پایه ی کوچک، زیاد و برای مجموعه های پایه ی بزرگ، ناچیز است.

عموماً با در نظر گرفتن توابع قطبی شده، مقادیر محاسبه شده برای گشتاور دوقطبی (μ)، کاهش و برای قطبش پذیری (α)، افزایش می یابد. بنابراین، سهم الکترواستاتیک در انرژی برهم کنش کاهش می یابد، ولی سهم قطبش به دلیل وابستگی به μ و α کم و بیش ثابت می ماند. طبق یافته های موروکوما، انتقال بار بسیار به گشتاور دوقطبی وابسته می باشد و در نتیجه سهم انتقال بار در انرژی برهم کنش به میزان زیادی کاهش می یابد. از این رو با توسعه ی مجموعه ی پایه به وسیله ی توابع قطبش، تغییرات بین مولکولی، سهم انرژی برهم کنش را کاهش خواهند داد. به طور کلی اگر توابع

¹-Morokuma

²-Allen

³-Kollman

اضافی در مجموعه‌ی پایه، تقارن مناسبی داشته باشند، محاسبات اوربیتال مولکولی اصلاح خواهد شد. از بهترین توابع پایه که برای محاسبات در ترکیبات با پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌توان نام برد، تابع پایه‌ی $G^{**++311-6}$ است [۴۰].

۲-۶- محاسبات فرکانس

محاسبات فرکانس به منظور دستیابی به چند هدف صورت می‌گیرد: اول این که بتوان به وسیله‌ی آن پیش‌بینی دقیق فرکانس و شدت طیف‌های IR و رامن و الگوی شکافتگی و جابجایی شیمیایی طیف NMR را انجام داد. دوم این که بتوان ساختار فضایی یک حالت ایستای^۱ به دست آمده را از یک ساختار حالت گذار^۲ کلی تشخیص داد. حالت گذار دارای یک فرکانس موهومی^۳ می‌باشد در حالی که فرکانس‌های حالت ایستا دارای علامت مثبت می‌باشند.

۲-۷- تئوری اتم‌ها در مولکول^۴ (AIM)

امروزه تئوری توان‌مند اتم‌ها در مولکول (AIM) [۴۱] یک ابزار مناسب جهت شناسایی و بررسی پیوند هیدروژنی در سیستم‌های مختلف درون مولکولی و برون مولکولی می‌باشد. یکی از مزیت‌های تئوری AIM این است که از طریق آن می‌توان اطلاعاتی در مورد تغییراتی که در نتیجه‌ی تشکیل پیوند یا کمپلکس در توزیع الکترون روی می‌دهد را به دست آورد. از طریق تئوری AIM، مطالعه‌ی مفهوم پیوند شیمیایی و قدرت پیوند بر حسب تابع توزیع چگالی الکترون^۵ امکان پذیر است. تئوری AIM با بهره برداری از خصوصیات توپولوژیکی^۶ چگالی الکترون، تعریف مناسبی برای تشکیل

¹-Stationary State

²-Transition State

³-Imaginary

⁴-Atoms In Molecule

⁵-Electron density distribution Function

⁶-Topological features

پیوند شیمیایی به واسطه‌ی مسیر پیوند^۱ (BP) و نقطه‌ی بحرانی پیوند^۲ (BCP) ارائه می‌دهد. در این روش تمام خواص ماده بر حسب توزیع بار و توپولوژی تشکیل پیوند بین اتم‌ها تعیین می‌شود. در یک حالت مقید، هسته‌های اتم‌های پیوند یافته از طریق خطی متصل شده‌اند که در امتداد آن چگالی الکترونی نسبت به هر خط مجاور بیشینه است. به عبارت دیگر، این تئوری مبتنی بر یک دیدگاه خودسازگار می‌باشد که مستقل از داده‌های کریستالوگرافی و طیف‌سنجی و دیگر داده‌های تجربی شیمی فیزیکی می‌باشد. تئوری AIM چگالی الکترون را به عنوان نقطه‌ی شروع در نظر می‌گیرد. در این مفهوم، تابع چگالی الکترون (ρ)، بیان گر یک تابع سه بعدی می‌باشد که به صورت $\rho(r)dr$ تعریف می‌شود. $\rho(r)dr$ احتمال یافتن یک الکترون در یک المان حجمی کوچک dr در نقاطی از فضا می‌باشد که با فاصله‌ی r مشخص شده است. کلید بررسی توپولوژی چگالی الکترونی (ρ)، بردار گرادیان^۳ ($\nabla\rho$) می‌باشد که بر سطح چگالی الکترونی ثابت، عمود است. یک توالی از بردارهای گرادیان بی‌نهایت کوچک، یک مسیر گرادیان^۴ را تشکیل می‌دهند. از آن جایی که بردارهای گرادیان جهت‌دار هستند، مسیرهای گرادیان نیز دارای جهت می‌باشند. مسیرهای گرادیان به سمت نقطه‌ای از فضا هدایت شده‌اند که جذب کننده^۵ نامیده می‌شود. مسیرهای گرادیان دارای یک نقطه‌ی آغاز و یک نقطه‌ی پایان هستند که آن هم می‌تواند بی‌نهایت یا یک نقطه‌ی خاص در مولکول باشد. تمام هسته‌ها نمایان گر جذب کننده‌ها می‌باشند و مجموعه‌ی مسیرهای گرادیان نیز یک حوزه‌ی اتمی^۶ (Ω) نامیده می‌شوند. یکی از نکات بسیار مهم در تئوری AIM، تعریف آن از یک پیوند شیمیایی می‌باشد که به آسانی از مفهوم مسیرهای گرادیان قابل برداشت است. در حقیقت برخی از مسیرهای گرادیان از بی‌نهایت شروع نمی‌شوند بلکه نقطه‌ی ویژه‌ی آغاز آن‌ها در جایی بین دو هسته قرار دارد که نقطه‌ی

1-Bond Path

2-Bond Critical Point

3-Gradient vector

4-Gradient path

5-Attractor

6-Atomic basin

بحرانی پیوند (BCP) نامیده می‌شود. نقاط بحرانی پیوند، دو کرانه‌ی چگالی الکترون را نشان می‌دهند و به این دلیل این نقاط در فضایی مستقر شده‌اند که در آن بردار گرادیان $(\nabla\rho)$ به صفر می‌رسد. به عبارت دیگر، نقطه‌ای از فضا که در آن بردار گرادیان به صفر می‌رسد، نقطه‌ی بحرانی^۱ (BC) نامیده می‌شود. بنابراین دو مسیر گرادیان نیز که هر یک از آن‌ها در نقطه‌ی بحرانی پیوند آغاز گردیده و در یک هسته خاتمه می‌یابند، خط برهم‌کنش اتمی^۲ (AIL) نامیده می‌شود. هنگامی که تمام نیروها بر روی تمام هسته‌ها به صفر می‌رسند، خط برهم‌کنش اتمی، نمایان‌گر یک مسیر پیوند (BP) خواهد بود. این خط، خطی است که دو هسته‌ی پیوند یافته را به یکدیگر متصل کرده و بدین وسیله تعریفی از یک پیوند را ارائه می‌دهد [۴۲]. بر اساس تعریف توپولوژیکال چگالی الکترون، این نقاط بحرانی و مسیرهای چگالی الکترونی بیشینه (خطوط برهم‌کنش اتمی)، یک گراف مولکولی^۳ را ایجاد می‌کنند که نمایش خوبی از برهم‌کنش‌های تشکیل پیوند می‌باشد.

۲-۷-۱- قوانین AIM برای شناسایی پیوندهای هیدروژنی

سرآغاز عصر توپولوژیکال^۴ بررسی‌های پیوند هیدروژنی با ظهور یک مقاله به وسیله‌ی کوچ^۵ و پاپلیر^۶ مشخص شده است [۴۳]. با کمک نظریه‌ی AIM و با استفاده از چگالی الکترونی می‌توان پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی و درون مولکولی را مورد بررسی قرار داد. اولین قدم، پیدا کردن BCP و مسیر پیوندی مرتبط با آن و سطوح بین اتمی است [۴۴]. دومین نکته این است که بار محاسبه شده در BCP باید در محدوده‌ی $0.01-0.35$ واحد اتمی^۷ (a.u.) باشد که کمتر از مقدار مشابه برای پیوند کووالانسی است. سوم آن که لاپلاسیان چگالی الکترونی باید مثبت و در محدوده‌ی $0.06-0.13$ a.u. باشد که نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش پوسته‌ی بسته است [۴۵]. چهارم آن که با

1-Critical point

2-Atomic interaction line

3-Molecular graph

4-Topological era

5-Koch

6-Popelier

7-Atomic Unit

مقایسه‌ی شعاع پیوندی و ناپیوندی می‌توان میزان نفوذ میان اتم هیدروژن و اتم A را محاسبه کرد. به عنوان مثال، حجم هیدروژن تحت تأثیر تشکیل کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد، بار آن مثبت‌تر می‌شود و انرژی آن بیشتر می‌شود که نشان دهنده‌ی ناپایدار شدن آن است.

۲-۷-۲- طبقه‌بندی انواع پیوندها بر حسب تئوری AIM

سه پارامتر مفید برای توصیف دقیق‌تر خواص BCP عبارتند از چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، $\nabla^2\rho(r)$ ، که به صورت رابطه $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ نوشته می‌شود (ماتریس مشتقات دوم دانسیته‌ی الکترونی ماتریس هسین^۱ است که می‌تواند قطری شود مقادیر ویژه λ_1, λ_2 و λ_3 ویژه مقادیر ماتریس قطری شده هسین می‌باشند.) و بیضوی^۲ (ϵ) که عبارت است از $\left[\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) - 1\right]$. بیضوی (ϵ) به عنوان معیاری از کاراکتر π پیوند می‌باشد [۴۶]. زمانی که ϵ بزرگ باشد با یک ساختار بیضوی مواجه هستیم که نشان دهنده‌ی بزرگ بودن کاراکتر π می‌باشد. اگر $\epsilon = 0$ باشد پیوند بیشتر استوانه‌ای^۳ است. ϵ را می‌توان برای تعیین مزدوج شدن نیز به کار برد. با مزدوج شدن پیوندهای دوگانه، مقدار ϵ کاهش و در مقابل ϵ پیوندهای ساده افزایش می‌یابد. پدیده‌ی فوق مزدوج شدن^۴ را نیز می‌توان با تغییرات ϵ تعیین کرد.

لاپلاسیان چگالی الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ با معادله‌ی ویرال زیر بیان می‌شود:

$$\left[\frac{\hbar^2}{4m}\right]\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (۳-۲)$$

$G(r)$ چگالی انرژی سینتیکی الکترونی و $V(r)$ چگالی پتانسیل الکترونی است. اگر $\nabla^2\rho(r) < 0$

باشد، بیان گر نوعی برهم‌کنش اشتراکی^۵ است که در آن بار در ناحیه‌ی بین هسته‌ای متمرکز شده

است. این برهم‌کنش بیشتر در ارتباط با پیوندهای کووالانسی و پیوندهای قطبی است. اگر $\nabla^2\rho(r) > 0$

1- Hessian Matrix

2-Ellipticity

3-Cylindrical

4-Hyperconjugation

5-Shared Interaction

باشد، برهم کنش پوسته بسته^۱ بین دو هسته وجود دارد که در آن‌ها بار کاهش یافته است [۴۱].
برهم کنش پوسته بسته در پیوندهای یونی، هیدروژنی، گازهای نادر و پیوندهای واندروالسی مشاهده می‌شود.

هامیلتونی چگالی الکترونی، $H(r)$ ، به صورت رابطه‌ی $H(r)=G(r)+V(r)$ تعریف می‌شود. اگر $H(r) < 0$ باشد نشان دهنده‌ی این است که تراکم بار در نقطه‌ی r به عنوان عامل پایدارکننده عمل کرده و اگر $H(r) > 0$ باشد این تراکم بار در نقطه‌ی مورد نظر به عنوان عامل ناپایدارکننده عمل می‌کند [۴۷]. درنهایت، ماهیت پیوند با استفاده از نسبت $-G(r)/V(r)$ مشخص می‌شود. اگر $-G(r)/V(r) > 1$ باشد پیوند غیر کووالانسی و اگر $-G(r)/V(r) < 1$ باشد پیوند نسبتاً کووالانسی است. همان گونه که از نتایج ارائه شده در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود، با مشخص بودن علامت هر یک از پارامترهای حاصل از روش اتم در مولکول می‌توان مشخصات و ماهیت پیوند را تعیین کرد [۴۸].

جدول ۱-۲: دسته‌بندی انواع پیوندها بر حسب علامت پارامترهای حاصل از بررسی نقاط بحرانی به روش

AIM			
توصیف‌گر	پوسته بسته اشتراکی (قطبی، کووالانسی)	میان	پوسته بسته (یونی، هیدروژنی، واندروالسی)
$\nabla^2\rho(r)$	$<< 0$	> 0	> 0
$H(r)$	< 0	< 0	> 0
$H(r)/\rho(r)$	$<< 0$	< 0	> 0
$V(r)/G(r)$	> 2	$< 2, > 1$	< 1

روزاس^۲ یک روش طبقه‌بندی برای قدرت پیوند هیدروژنی براساس پارامترهای توپولوژیکی

نظریه‌ی AIM به صورت زیر ارائه کرد [۴۷]:

(۱) پیوند هیدروژنی قوی $\nabla^2\rho < 0, H(r) < 0$

(۲) پیوند هیدروژنی متوسط $\nabla^2\rho > 0, H(r) < 0$

1-Closed-Shell Interaction

2-Rozas

(۳) پیوند هیدروژنی ضعیف $\nabla^2\rho > 0, H(r) > 0$

۲-۷-۳- رابطه‌ی اسپینوزا^۱

اسپینوزا و هم‌کارانش [۴۹] خواص توپولوژیکال BCP تجربی را در ۸۳ پیوند هیدروژنی $X-H\cdots O$ ($X=O, N, C$) مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، هم‌بستگی‌های انرژی در برابر فاصله مورد بررسی قرار گرفت. به واسطه‌ی تئوری ویرال محلی^۲ [۵۰]، لاپلاسیان تابع چگالی با چگالی انرژی جنبشی الکترونی^۳ $G(r)$ و چگالی انرژی پتانسیل الکترونی^۴ $V(r)$ از طریق معادله‌ی زیر وابسته است:

$$\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + \frac{1}{4}V(r) \quad (۴-۲)$$

هم‌چنین آبراموف^۵ [۵۱] بر مبنای توزیع چگالی‌های بار تجربی $\rho(r)$ ، رابطه‌ی زیر را برای تخمین چگالی انرژی جنبشی الکترونی محلی $G(r)$ برای برهم‌کنش‌های لایه بسته پیشنهاد کرده است:

$$G(r) = \nabla^2\rho(r) \frac{1}{6} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} + \frac{3}{10} \quad (۵-۲)$$

اسپینوزا و هم‌کارانش در این بررسی، چگالی انرژی جنبشی را با استفاده از داده‌های توپولوژیکال ساختاری حاصل از آزمایش‌های پراش اشعه‌ی ایکس و از طریق معادله‌ی آبراموف محاسبه نمودند و سپس مقادیر $G(r)$ حاصل از معادله‌ی (۵-۲) را در برابر فاصله‌ی $H\cdots O$ متناظر رسم کردند. هم‌چنین آنها مقادیر چگالی انرژی پتانسیل الکترونی محلی، $V(r)$ ، نیز با استفاده از تئوری ویرال محلی (۴-۲) و مقادیر $G(r)$ محاسبه کردند. مقادیر $V(r)$ به دست آمده برای ۸۳ پیوند هیدروژنی به صورت تابعی از فاصله‌ی $H\cdots O$ مشخص شد که پس از ترسیم هر دو کمیت $G(r)$ و

1-Espinosa's relationship

2-Local virial theorem

3-Electronic kinetic energy density

4-Electronic potential energy density

5-Abramov

$V(r)$ از یک وابستگی نمایی نسبت به فاصله $H\cdots O$ تبعیت می‌کنند. همچنین آنها بر مبنای شرط محدود کننده برهم‌کنش‌های لایه بسته ($2G(r)=V(r)$ و $\nabla^2\rho = 0$)، یک کرانه بین پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف ترسیم نمودند. این کرانه در $G_0=320 \text{ kJ/mol}$ و $R_0=1.33 \text{ \AA}$ قرار دارد. نمونه‌ای از داده‌های D_e (انرژی تفکیک) که از طریق محاسبات آغازین بر روی دی‌مرهای مجزا حاصل شده‌اند نیز یک رفتار نمایی به صورت تابعی از R نشان می‌دهند. با به دست آوردن معادلات مربوط به این وابستگی‌ها نهایتاً رابطه‌ی طلایی و بسیار ساده‌ای بین انرژی پیوند هیدروژنی و $V(r)$ به صورت زیر ارائه نمودند:

$$E_{HB} = 1/2 V(r) \quad (۶-۲)$$

مطالعات نشان داده‌اند که این معادله، رابطه‌ای توانمند و مفید در محاسبه‌ی E_{HB} انواع مختلفی از پیوندهای هیدروژنی است [۵۲].

۲-۸- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی^۱ NBO

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

تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی توسط وینهلد^۲ و همکارانش توسعه یافته است [۵۳]. این تجزیه و تحلیل NBO، بر پایه‌ی روشی است که تابع موج را به شکل مستقر آن تبدیل می‌کند. در این روش،

1-Natural Bond Orbital analysis

2-Weinhold

اوربیتال‌های اتمی طبیعی^۱، اوربیتال‌های طبیعی هیبریدی^۲، اوربیتال‌های طبیعی پیوندی و اوربیتال‌های طبیعی مولکولی مستقر^۳ تعیین شده و از آن‌ها در تحلیل جمعیت و تحلیل وابسته به انرژی NBO استفاده می‌شود.

اوربیتال‌های طبیعی پیوندی که بالاترین عدد اشغال را دارند، تقریباً همه‌ی چگالی الکترونی را در بر داشته و تصویر دقیقی از چگالی در مدل ساختار لوئیس ارائه می‌دهند، اما اوربیتال‌های طبیعی غیر پیوندی باقی‌مانده‌ی غیر لوئیس (اوربیتال‌های ضد پیوندی و ریدبرگ)، شامل کسر کوچکی از چگالی الکترونی هستند. مجموعه‌ی کاملی از اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوئیس (دهنده) و غیر لوئیس (گیرنده) نیاز است تا توزیع چگالی الکترونی، به شکل کامل توصیف شود.

برهم‌کنش‌های غیر مستقر دهنده-گیرنده بین اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوئیس و غیر لوئیس انرژی را نسبت به اوربیتال‌های مولکولی پر شده کاهش می‌دهد. این امر منطبق با اثرات شیمیایی است که از پایداری رزونانس انتظار می‌رود.

استراتژی NBO، اختصاص دادن اوربیتال‌های جداگانه به اسپین‌های متفاوت است و در مولکول‌هایی که لایه باز هستند، دو مجموعه‌ی جداگانه برای الکترون‌های با اسپین آلفا و بتا تشکیل می‌شود.

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

1-NAOs
2-NHOs
3- NLMOs

معمولی مولیکن به دلیل توصیف بهتر و دقیق تر توزیع الکترون در ترکیبات یونی می باشد.

در این روش اطلاعاتی در مورد بار الکترونی، نوع پیوند، مرتبه ی پیوند، جهت هیبرید، دافعه ی فضایی و اثرات رزونانس، به صورت داده هایی در جدول های جداگانه آورده می شود. در این جداول، (CR)، نشان دهنده هسته ی اتم، (BD) پیوند، (LP) جفت الکترون ظرفیت و (RY) اوربیتال های غیر لایه ی ظرفیت است که برای اوربیتال های غیر پیوندی از (*) استفاده می شود. NBO برای پیوند مستقر بین اتم های A و B به صورت زیر تعریف می شود [۵۳]:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (۷-۲)$$

که در آن h_A و h_B هیبریدهای طبیعی روی اتم های A و B می باشند و c_A و c_B نیز ضرایب قطبش پذیری می باشند. در حد کووالانسی $c_A = c_B$ و اگر الکترونگاتیویته ی A از B بیشتر باشد، در حد یونی $c_A \gg c_B$ می باشد. باید هر NBO پیوندی با یک NBO پاد پیوندی^۵ مربوط زوج شود:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (۸-۲)$$

در تحلیل NBO همه ی برهم کنش ها بین NBO های پر شده ی نوع لوئیس (دهنده) و NBO های خالی غیر لوئیس (گیرنده) در نظر گرفته می شود و سپس انرژی آن ها به وسیله ی نظریه ی اختلال مرتبه ی دوم محاسبه می شود. برای هر NBO دهنده ی i و گیرنده ی j، انرژی پایداری (E) مربوط به غیر مستقر شدن $i \rightarrow j$ یا $\sigma \rightarrow \sigma^*$ به وسیله ی معادله ی زیر حاصل می شود [۵۴]:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (۹-۲)$$

که در آن q_i عدد اشغال اوربیتال دهنده ی i ام، ϵ_i و ϵ_j عناصر قطری (انرژی اوربیتال ها) و F_{ij} عناصر غیر قطری ماتریس فوک می باشند. بین انرژی پایداری $E_{ij}^{(2)}$ و انتقال بار $q_{i \rightarrow j}$ مانند انتقال بار

1-Core
2-Bond
3-Lone pair
4-Rydberg
5-Anti bonding

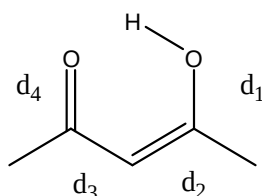
اوربیتال های $\sigma \rightarrow \sigma^*$ رابطه‌ی زیر برقرار است:

$$E_{ij}^{(2)} = (\epsilon_i - \epsilon_j) q_{i \rightarrow j} \quad (10-2)$$

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

۹-۲- بررسی پیوند هیدروژنی به کمک پارامتر λ و آروماتیسیته^۱

با وجود این‌که آروماتیسیته یک کمیت مشاهده‌پذیر نیست، اما به طور وسیعی در شیمی فیزیک آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق تعریف شایر^۲ و هم‌کارانش، آروماتیسیته جلوه‌ای از عدم استقرار الکترون در حوزه‌های بسته است که منجر به کاهش انرژی می‌شود. البته مشکل اصلی این است که عدم استقرار به راحتی قابل اندازه‌گیری نیست [۵۵]. پیوندهای هیدروژنی در سیستم‌هایی که دارای عدم استقرار الکترون π می‌باشند، پیوند هیدروژنی تقویت شده‌ی رزونانسی^۳ (RAHB) نامیده می‌شوند. رده بندی این پیوندها به طور مفصل توسط جیلی^۴ و هم‌کارانش انجام شده است [۵۶] و [۵۷]. بر اساس بیان جیلی و هم‌کارانش خصوصیات RAHB‌های $O-H \cdots O$ درون مولکولی برای سیستم‌های β -دی‌کتون‌ها (شکل ۲-۲) به صورت زیر است:



شکل ۲-۲: ساختار هندسی سیستم β -دی‌کتون

(۱) برابری طول پیوندهای $C=O$ و $C-O$ (به ترتیب d_4 و d_1)

1-Aromaticity

2-Schleyer

3-Resonance-Assisted H-Bond

4-Gilli

(۲) برابری طول پیوندهای C-C و C=C (به ترتیب d_3 و d_2)

(۳) کاهش فاصله‌ی O...O تا $2/4 \text{ \AA}$ یا حتی کوتاه‌تر

(۴) افزایش قدرت پیوند هیدروژنی

(۵) جابه‌جایی پروتون به سمت مرکز فاصله‌ی O...O

در حالت حدی پروتون به سمت مرکز فاصله‌ی O...O حرکت کرده و با رسیدن این فاصله به

$2/4 \text{ \AA}$ موجب برابری اتصال H...O و پیوند O-H می‌گردد.

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که در این سیستم‌ها، انرژی پیوند هیدروژنی اساساً به عدم استقرار الکترون π وابسته است. بنابراین با توجه به تغییرات هندسی و انرژی که در نتیجه‌ی این عدم استقرار الکترون به وجود می‌آید، وجود پارامترهایی که توصیف‌کننده‌ی میزان این عدم استقرار باشند از اهمیت خاصی برخوردار است. برای این منظور پارامترهای بسیاری تعریف شده است. از جمله پارامتر λ و Q . پارامتر λ یکی از پارامترهایی است که جهت توصیف میزان رزونانس در سیستم‌های β -دی کتون، به وسیله‌ی جیلی و هم‌کارانش ارائه شده است [۵۶]. این پارامتر به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\lambda = 1 - Q/Q_0 \quad (11-2)$$

$$Q = q_1 + q_2 \quad (12-2)$$

$$q_1 = d_1 - d_4 \quad (13-2)$$

$$q_2 = d_3 - d_2 \quad (14-2)$$

روش محاسبه‌ی Q_0 نیز مانند Q است و با استفاده از مقادیر طول پیوند استاندارد ($d_4 = 1/20 \text{ \AA}$)

و $d_3 = 1/48 \text{ \AA}$ و $d_2 = 1/33 \text{ \AA}$ و $d_1 = 1/37 \text{ \AA}$ ، برای آن مقدار $0/320 \text{ \AA}$ به دست آمده است [۵۷]. در

این جا $\lambda=0$ به معنی استقرار کامل و $\lambda=1$ به معنی عدم استقرار کامل الکترون π می‌باشد. Q نیز مانند λ می‌تواند به عنوان پارامتر توصیف کننده‌ی میزان عدم استقرار الکترون π مورد استفاده قرار بگیرد. هر چه مقدار این پارامتر کمتر باشد، الکترون‌های π نامستقرتر و پیوند هیدروژنی قوی‌تر خواهد بود [۵۲].

۲-۱۰- خاصیت NLO^۱ و محاسبه‌ی آن

زمانی که یک ماده در یک میدان نوری با فرکانس خاص قرار می‌گیرد، الکترون‌های آن در پاسخ به میدان نوسان خواهند کرد. در یک فرایند جذب خطی، این نوسان با نور تابشی هماهنگ خواهد بود و انرژی جذب شده می‌تواند مجدداً به عنوان نور ثانویه با همان فرکانس، ساطع شود. در روند غیر خطی، نوسان الکترون‌ها ناموزون خواهد بود و نور ساطع شده می‌تواند دارای فرکانس و دامنه‌ی متفاوتی باشد [۵۸].

جذب و نشر غیر خطی نور توسط ترکیبات آلی و آلی فلزی در زمینه‌ی فن‌آوری‌های فوتونی نو ظهور، بسیار مورد توجه است. حفاظت چشم‌ها و انواع مختلفی از حس‌گرهای نوری از پالس‌های لیزر زمینه ساز جستجو برای ترکیباتی است که در شدت کم نور (نور طبیعی) شفاف و در شدت‌های بالا (لیزر) غیر شفاف باشند. این نوع حفاظت توسط مواد آلی که خواص نوری غیر خطی نمایش می‌دهند به دست می‌آید. مزیت استفاده از این مواد در این است که این ترکیبات بدون نیاز به کنترل خارجی، محدوده‌ی نوری مورد نظر را فراهم می‌کنند [۵۸].

در حضور یک میدان الکتریکی اعمال شده، انرژی یک سیستم تابعی از میدان الکتریکی است. فوق قطبش پذیری مرتبه‌ی اول^۲، β ، یک ماتریس مرتبه‌ی ۳ است که با $3 \times 3 \times 3$ آرایه توصیف می‌شود.

1-Nonlinear Optical
2-First order hyper polarizability

این ۲۷ عنصر با استفاده از تقارن کلینمن^۱ به ۱۰ عنصر کاهش پیدا می‌کنند. عناصر β به عنوان ضرایب در بسط سری تیلور^۲ انرژی در حضور میدان الکتریکی اعمال شده به کار می‌روند. زمانی که میدان الکتریکی اعمالی ضعیف و یک‌نواخت باشد این بسط به صورت معادله‌ی (۲-۱۵) بیان می‌شود [۶۲-۵۹]:

$$E = E^{\circ} - \mu_{\alpha} F_{\alpha} - 1/2 \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - 1/6 \beta_{\alpha\beta\gamma} \dots \quad (2-15)$$

در این معادله E° نشان دهنده‌ی انرژی مولکول، F_{α} میدان اصلی و μ_{α} ، $\alpha_{\alpha\beta}$ و $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ به ترتیب ممان دو قطبی^۳، قطبش پذیری^۴ و قطبش پذیری اضافی^۵ هستند. ممان دو قطبی کل مولکول، قطبش پذیری متوسط و فوق قطبش پذیری مرتبه‌ی اول کل مولکول با استفاده از روابط زیر قابل محاسبه می‌باشند.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2-16)$$

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2-17)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (2-18)$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2-19)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \quad (2-20)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (2-21)$$

باید توجه داشت که مقادیر α و β در فایل خروجی گوسین بر حسب واحد اتمی و μ بر حسب واحد دبای^۶ گزارش شده‌اند.

1-Kleinman
2-Taylor series
3-Dipole moment
4-Polarizability
5-Hyperpolarizability
6-Debye

در مبحث بررسی NLO، اوره به عنوان ترکیب استاندارد است که مکرراً به عنوان مقیاس آستانه‌ای این خاصیت به کار برده شده است. ترکیباتی که مقدار فوق قطبش پذیری آن‌ها بیشتر از اوره باشد ترکیبات مفیدی در این زمینه به شمار می‌روند (مقدار فوق قطبش پذیری اضافی برای ترکیب اوره، محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G** بر حسب واحد esu برابر با $10^{-30} \times 0.7803$ می‌باشد).

NLO در مطالعات اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا ترکیبات دارای این خاصیت کاربردهای کلیدی در زمینه‌های مختلف از جمله سوئیچ‌های نوری، پردازش‌گرهای سیگنال، ذخیره سازی اطلاعات و ارتباطات دور برد دارند.

۲-۱۱- اوربیتال‌های مولکولی مرزی^۱ (FMOs)

بالترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۲، (HOMO)، و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۳، (LUMO)، اوربیتال‌های مولکولی مرزی نامیده می‌شوند. اوربیتال‌های مولکولی مرزی یا همان FMOها نقش مهمی در خواص نوری و الکتریکی، هم‌چنین در شیمی کوانتوم و طیف‌های UV-vis ایفا می‌کنند [۶۰]. انرژی این اوربیتال‌ها تعیین کننده‌ی توانایی پذیرش الکترون است. زمانی که با برهم‌کنش اوربیتال‌های مولکولی سروکار داریم، جفت اوربیتال‌های مرزی ترکیب، اوربیتال‌های تعیین کننده هستند که قوی‌ترین برهم‌کنش‌ها را ایجاد می‌کنند. این اوربیتال‌ها از این رو اوربیتال‌های مرزی نامیده می‌شوند که در خارجی‌ترین مرز الکترونی ترکیب جای گرفته‌اند. فاصله‌ی بین این اوربیتال‌ها که گپ^۴ انرژی نامیده می‌شود، عامل تعیین کننده در رابطه با فعالیت شیمیایی و پایداری سینتیکی ترکیبات به حساب می‌آید. مولکولی که گپ انرژی کمتری داشته باشد، دارای فعالیت شیمیایی بیشتر و در مقابل پایداری سینتیکی^۵ کمتری خواهد بود و بر عکس، گپ انرژی بیشتر نشان دهنده‌ی فعالیت

1-Frontier Molecular Orbitals

2-The Highest Occupied Molecular Orbital

3-The Lowest Unoccupied Molecular Orbital

4-Gap

5-Kinetic stability

شیمیایی کمتر و از لحاظ سینتیکی پایدارتر است. این دو دسته از مولکول‌ها به ترتیب مولکول‌های نرم^۱ و سخت^۲ نامیده می‌شوند.

محاسبات شیمی کوانتومی به منظور تعیین الکترونگاتیویته‌ی حالت‌های s، p و d خالص به کار گرفته می‌شوند. سپس برای تعیین الکترونگاتیویته‌ی اتم، با توجه به سهم هر کدام در اوربیتال‌های هیبریدی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. مولیکن^۳ فرمولی ارائه کرده است [۶۲] که به کمک آن می‌توان مفهوم الکترونگاتیویته را برای مولکول‌ها بسط داد. این فرمول بر پایه‌ی دو خاصیت تناوبی دیگر شامل پتانسیل یونیزاسیون^۴ و الکترون‌خواهی^۵ است. در یک ساختار هندسی بهینه، انرژی یونیزاسیون (I) و الکترون‌خواهی (A) طبق روابط $I = -E_{\text{HOMO}}$ و $A = -E_{\text{LUMO}}$ محاسبه می‌شوند. الکترونگاتیویته‌ی مولیکن، χ ، از رابطه‌ی $\chi = (I + A)/2$ به دست می‌آید. شاخص الکترون دوستی^۶، ω ، میزان الکترون دوستی یک ترکیب را نشان می‌دهد و رابطه‌ی $\omega = -\chi^2/2\eta$ برای آن برقرار است. سختی^۷ مولکول را می‌توان از رابطه‌ی $\eta = (I - A)/2$ محاسبه نمود. نرمی^۸ خاصیتی است که میزان فعالیت شیمیایی یک مولکول را نشان می‌دهد و با سختی رابطه‌ی عکس دارد [۶۵-۶۰].

1-Soft molecules

2-Hard molecules

3-Mulliken

4-Ionization potential

5-Electron affinity

6-The electrophilicity index

7-Hardness

8-Softness

فصل سوم

آنتراکینون‌ها

۳-۱- کینون‌ها^۱

کینون‌ها نوع خاصی از کتون‌های اشباع نشده می‌باشند و یا به عبارتی نوعی از دی کتون‌های حلقوی هستند. کینون‌ها از ترکیبات آلی مانند بنزن^۲، نفتالن^۳ و آنتراسن^۴ مشتق می‌شوند. عضو اصلی این ترکیبات آلی، ۱-بنزوکینون^۵ است که از بنزن مشتق شده است. از ترکیبات دیگر این دسته می‌توان نفتوکینون‌ها و آنتراکینون‌ها را مثال زد که به ترتیب از نفتالن و آنتراسن مشتق شده‌اند.

۳-۲- آنتراکینون‌ها^۶

آنتراکینون‌ها یک طبقه‌ی آلی از ترکیبات آروماتیک هستند که از آنتراسن مشتق شده‌اند. عضو اصلی این گروه ۹ و ۱۰-آنتراکینون است که آنتراکینون نامیده می‌شود. در آنتراکینون‌ها گروه‌های کتو روی حلقه‌ی مرکزی قرار گرفته‌اند. آنتراکینون‌ها می‌توانند با استخلاف‌هایی مانند هیدروکسیل، آلکیل و آمین وجود داشته باشند. این استخلاف‌ها ممان دو قطبی را در حالت پایه و برانگیخته تغییر می‌دهند [۶۶]. آنتراکینون‌ها ترکیبات رنگی پایدار نسبت به نور، هوا و گرما هستند. در اکثر حلال‌های آبی و آلی نامحلول و تنها کمی در DMSO و CHCl_3 حل می‌شوند [۶۷].

آنتراکینون‌ها نقش عمده‌ای در مداوای یبوست دارند. از گیاهان حاوی آنتراکینون‌ها می‌توان به سنا، هندوانه و آلوئه‌ورا اشاره کرد. این ترکیبات سبب دل پیچه می‌شوند و به هنگام استفاده باید از گیاهان ضد دل پیچه مانند رازیانه و زیره استفاده کرد. ژل گیاه آلوئه‌ورا در اکثر موارد زرد رنگ است که ناشی از وجود آنتراکینون‌ها است. آنتراکینون‌ها را ماده‌ی اصلی ژل آلوئه‌ورا می‌دانند و بسیاری از خواص ژل را به آن نسبت می‌دهند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که خاصیت ضد زخم، ضد التهاب و ضد آرتروزی آلوئه‌ورا به آنتراکینون‌ها مربوط است. مشتقات جدیدی از آنتراکینون‌ها به نام آمینو

1-Quinones
2-Benzene
3-Naphthalene
4-Anthracene
5-1,4-benzoquinone
6-Anthraquinone

آنتراکینون ها با مکانیسم ایجاد رادیکال آزاد هیدروکسیل در درمان سرطان سینه موثر است. آنتراکینون ها با توجه به کاربردهای مهم صنعتی، بیولوژیکی و داروسازی به طور گسترده‌ای مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. استفاده در تولید رنگ‌های طبیعی و مصنوعی، رنگ‌دانه‌ها، شب رنگ‌ها، مواد فعال بیولوژیکی و داروها، مواد شیمیایی برای ذخیره سازی و پردازش اطلاعات، کاتالیزور و مهار کننده در فرآیندهای مهم شیمیایی و ... از جمله کاربردهای این دسته از ترکیبات است [۶۸].

۳-۳- هیدروکسی آنتراکینون‌ها

هیدروکسی آنتراکینون‌ها از اهمیت تکنیکی قابل توجه برخوردار هستند چراکه علاوه بر داشتن خواص با ارزش، به عنوان ماده‌ی آغازی در سنتز بسیاری از مشتقات آنتراکینونی دیگر نیز به شمار می‌روند [۶۹].

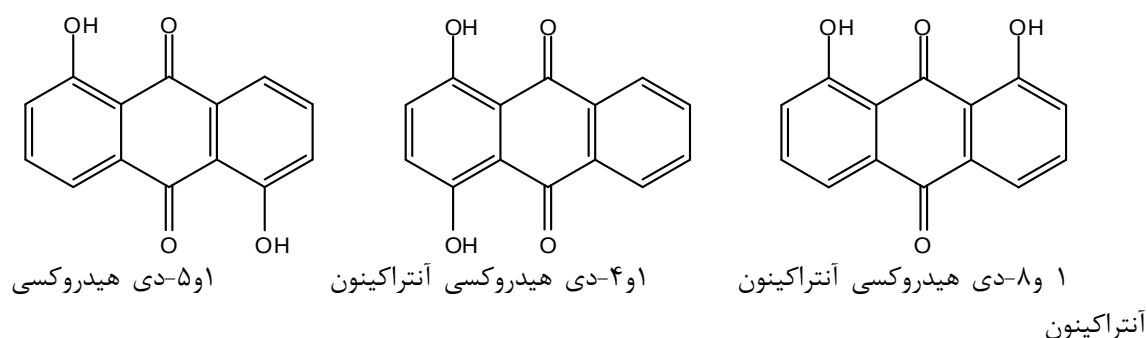
مشتقات دی هیدروکسی آنتراکینون‌ها از جنبه‌های مختلفی مورد توجه هستند. آن‌ها جزء دسته‌ای از رنگ‌دانه‌ها هستند که از زمان‌های باستان در هنر و صنعت به کار گرفته شده‌اند. اخیراً خواص ضد میکروبی و پاد زهری این مواد نیز کشف شده است و در درمان تومور و بیماری‌های ویروسی مورد استفاد قرار گرفته‌اند. آلizarin^۱ (۱و۲-دی هیدروکسی-۹و۱۰-آنتراکینون^۲) که از ریشه گیاه روناس استخراج می‌شود نخستین رنگ طبیعی بوده که از قطران ذغال سنگ به دست می‌آید [۶۹].

کاربرد دی هیدروکسی آنتراکینون‌ها در صنعت رنگ و دارو، به علت خاصیت آن‌ها در تعامل با نور است [۷۰]. بنابراین امروزه بررسی خواص نوری این ترکیبات از طریق تجربی و محاسباتی مورد توجه قرار گرفته است.

1-Alizarin
2-1,2dihydroxy-9,10-anthraquinone

۳-۴- ۵-دی هیدروکسی آنتراکینون^۱

ترکیب ۱-۵-دی هیدروکسی آنتراکینون (1,5DHA) با نام صنعتی آنتراروفین^۲ یکی از مشتقات آنتراکینون است. این ترکیب دارای دو گروه هیدروکسیل روی حلقه‌های جانبی است که امکان برقراری پیوند هیدروژنی را با گروه کربونیل حلقه‌ی وسط فراهم می‌کند. این پیوند منشاء خواص ویژه و کاربردی این ترکیب است. 1,5DHA در حوزه‌های متفاوت زیست‌شناسی و صنعتی مورد توجه است اما علی‌رغم کاربردهای فراوان، نسبت به بعضی از مشتقات دیگر آنتراکینون‌ها، از جمله ۱-۸-دی هیدروکسی آنتراکینون^۳ و ۱-۴-دی هیدروکسی آنتراکینون^۴، کمتر مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در شکل (۳-۱) ساختار هندسی این ترکیبات نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: ساختار هندسی ۳ نمونه از مشتقات آنتراکینون

۳-۵- مروری بر کارهای گذشته

اطلاعات مربوط به ساختار بلوری 1,5DHA در جدول (۳-۱) آورده شده است. برهم‌کنش بین

1-1,5-dihydroxyanthraquinone
2-Anthrufin
3-1,8-dihydroxyanthraquinone
4-1,4-dihydroxyanthraquinone

مولکولی در کریستال 1,5DHA بسیار ضعیف است، بنابراین مولکول‌ها با برهم‌کنش‌های لبه به وجه^۱ در کنار هم قرار می‌گیرند [۷۱].

جدول ۱-۳: اطلاعات پایه‌ی ترکیب ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون [۷۱].

وزن مولکولی	۲۴۰/۲
نقطه‌ی ذوب	۵۴۱ K
سیستم	مونوکلینیک
A	$1/5755 \pm 0/0010 \text{ nm}$
B	$0/5308 \pm 0/0005 \text{ nm}$
C	$0/6003 \pm 0/0005 \text{ nm}$
تعداد مولکول در سلول واحد	۲
حجم سلول واحد	$0/5010 \text{ nm}^3$
چگالی	$1/570 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$
گروه فضایی	C_{2h}^5

A, B و C ابعاد سلول واحد هستند

بررسی‌های طیف جذب الکترونی 1,5DHA یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی غیر حساس به حلال را برای این ترکیب نشان می‌دهد [۷۲]. این موضوع را با تشکیل یک حلقه‌ی شبه آروماتیکی در ترکیب 1,5DHA در اثر یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروه کربونیل و گروه OH تفسیر می‌شود [۷۳]. ترکیب 1,5DHA دو فلورسانس ناشی از ساختار اصلی و ساختار توتومری نشان می‌دهد. این مدل از فلورسانس، فلورسانس ذاتی دوگانه^۲ نامیده می‌شود [۷۴]. مطالعات انجام شده روی مشتقات دی هیدروکسی آنتراکینون‌ها نشان دهنده‌ی این موضوع است که میزان جابه‌جایی قرمز فلورسانس در حالت ¹S (اولین حالت برانگیخته‌ی یکتایی) برای ۱و۴-دی هیدروکسی آنتراکینون، دو برابر ۱-هیدروکسی آنتراکینون است، در حالی که این جابه‌جایی برای ۱و۸-دی هیدروکسی آنتراکینون

1-Edge to face

2-Dual intrinsic fluorescenc

و ۵۱-دی هیدروکسی آنتراکینون بسیار نزدیک به ۱-هیدروکسی آنتراکینون است. به عبارت دیگر اثر دو گروه OH در ترکیب ۱ و ۴-دی هیدروکسی آنتراکینون به هم اضافه شده است زیرا هر دو روی یک حلقه قرار گرفته‌اند اما زمانی که دو گروه OH روی دو نیمه‌ی مختلف مولکول قرار می‌گیرند، اضافه شدن دومین گروه هیدروکسیل کما بیش بی‌تاثیر می‌شود [۷۴]. از بررسی مطالعات انجام شده بر روی کینون‌های استخلاف شده استنباط می‌شود که رفتار فتوفیزیکی 1,5DHA و 1,8DHA به طور برجسته‌ای نسبت به 1,4DHA متفاوت است. برای مثال بازده کوانتومی فلورسانس و طول عمر فلورسانس 1,5DHA خیلی کوتاه‌تر از 1,4DHA است و انتقال پروتون در حالت برانگیخته در 1,5DHA و 1,8DHA قابل انجام است اما در مورد ترکیب 1,4DHA این انتقال دیده نشده است [۷۵]. این اختلاف رفتار فتوفیزیکی به نوع و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیبات وابسته است.

بررسی‌ها در مراجع علمی نشان می‌دهد تا کنون مطالعه‌ای بر روی قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب 1,5DHA انجام نشده است و تنها مطالعاتی بر روی ساختار کریستالی و برخی خواص فتوشیمیایی آن صورت گرفته است. بنابراین هدف ما بررسی پارامترهای ساختاری و داده‌های طیف بینی حاصل از مطالعات نظری با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و آنالیز پیوند طبیعی (NBO) و نظریه‌ی کوانتومی اتم‌ها در مولکول (AIM) است.

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- نرم افزارهای محاسباتی

محاسبات با استفاده از نرم افزارهای Gaussian 09 [۷۶] و NBO 5.0 [۷۷] انجام و با نرم افزار GaussView 5.0 [۷۸] ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال ارتعاشی^۱ مشاهده شد. بهینه‌کردن ساختار و محاسبه‌ی فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP با تابع 6-311++G** انجام شد. ماهیت پیوند های هیدروژنی درون مولکولی به وسیله‌ی نظریه‌ی اتم‌ها در مولکول، (AIM)، با استفاده از نرم افزار AIM 2000 [۷۸] مطالعه شد. نرم افزار گوسین 09 می‌تواند بسیاری از خواص مولکول‌ها و واکنش‌ها را پیش‌گویی کند که این خواص شامل انرژی‌های مولکولی و ساختارها، انرژی حالت گذار، فرکانس‌های ارتعاشی و شدت آن‌ها در طیف‌های IR و Raman، خواص ترمودینامیکی، اوربیتال‌های مولکولی، بارهای اتمی و هستند. برای توصیف سیستم مورد مطالعه و محاسبات گوسین، به یک فایل ورودی شامل تعریف حدسی از ساختار مولکولی، سطح نظری و سری پایه‌ی آن و بار مولکول نیاز است که برنامه پس از انجام محاسبات نتایج را در فایل خروجی ذخیره می‌نماید.

محاسبه‌ی مرتبه‌ی پیوند، بار روی هر اتم و انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E^2) در سطح B3LYP/6-311++G** با استفاده از NBO انجام و مقدار ثابت پوششی هیدروژن، δ_H ، در NMR با روش الگوریتم GIAO^۲ در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شد. محاسبات، مقدار مطلق ثابت پوششی همسان‌گرد (σ_H) را می‌دهد. مقدار مطلق ثابت پوششی همسان‌گرد پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، $\delta_H(\text{ppm})$ ، با استفاده از مقدار مطلق ثابت پوششی تترا متیل سیلان، TMS، محاسبه شده در این سطح نظری و با رابطه‌ی $\delta_H(\text{ppm}) = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_H(\text{ppm})$ به دست آمد.

پارامترهای مربوط به NLO شامل ممان دو قطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری از خروجی مربوط به محاسبات قطبش در نرم افزار گوسین و در سطح B3LYP/6-311++G** به دست

1- Normal Modes

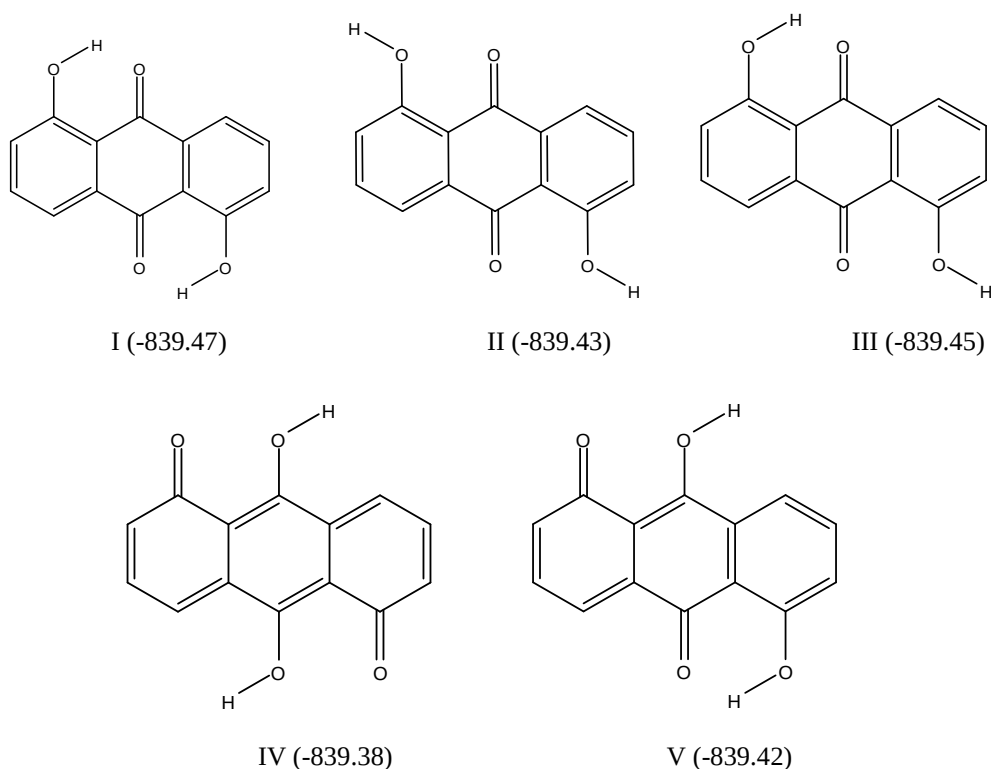
2- Gauge Including Atomic Orbital

آمده‌اند. خروجی گوسین، μ را بر حسب واحد دبی و α و β را بر حسب واحد اتمی گزارش می‌کند.

انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO توسط نرم افزار Gaussian 09 در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه و شکل اوربیتال‌ها توسط نرم افزار GaussView 5.0 به دست آمده است.

۴-۲- ساختار هندسی و پایداری نسبی

ساختار هندسی پیکربندی‌های ترکیب 1,5DHA در سطح B3LYP با مجموعه‌ی پایه‌ی 6-311++G** بهینه و انرژی پایداری آن‌ها نسبت به هم مقایسه شد. نمایش این پیکربندی‌ها همراه با انرژی آن‌ها بر حسب هارتری فاک در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: ساختار هندسی پیکربندی‌های ترکیب 1,5DHA، اعداد داخل پرانتز انرژی هر ساختار بر حسب HF در سطح B3LYP/6-311++G** است.

مقادیر مربوط به انرژی پایداری، E، پیکربندی‌های ترکیب 1,5DHA و انرژی نسبی هر پیکربندی نسبت به پایدارترین حالت، ΔE ، در جدول (۴-۱) آورده شده است ($1 \text{ HF}=627.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

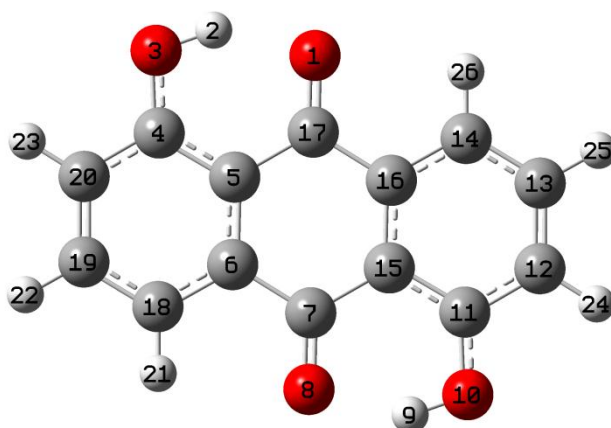
جدول ۴-۱: انرژی پایداری (E) و انرژی نسبی (ΔE) مربوط به پیکربندی‌های مختلف ترکیب 1,5DHA در سطح

B3LYP/6-311++G**					
Energy	I	II	III	IV	V
E/HF	-839.47	-839.43	-839.45	-839.38	-839.42
$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$	0	26.12	13.15	59.34	30.28

با توجه به شکل و جدول (۴-۱)، پیکربندی I ترکیب 1,5DHA پایدارترین فرم است که در آن جهت‌گیری هر دو گروه هیدروکسیل به گونه‌ای است که دو پیوند هیدروژنی شکل می‌گیرد. در پیکربندی II هیچ یک از گروه‌های OH تشکیل پیوند هیدروژنی نمی‌دهند و این ترکیب به میزان $26/15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ از پیکربندی I ناپایدارتر است. پیکربندی III تنها یک پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد که در مقایسه با پیکربندی I یک پیوند هیدروژنی کمتر دارد در نتیجه $13/15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ناپایدارتر است و نسبت به پیکربندی II یک پیوند هیدروژنی بیشتر دارد و به اندازه‌ی $59/34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ پایدارتر شده است. این اختلاف پایداری بین پیکربندی‌های I، II و III را می‌توان به تشکیل پیوند هیدروژنی نسبت داد. به طوری که اختلاف انرژی در تشکیل دو پیوند هیدروژنی (پیکربندی‌های I و II) به میزان $26/13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ و اختلاف انرژی در تشکیل یک پیوند هیدروژنی، (پیکربندی I با III و پیکربندی II با III) تقریباً نصف حالت قبل است. بنابراین تشکیل هر پیوند هیدروژنی، حدود 13 kcal.mol^{-1} پایداری در این ترکیب ایجاد می‌کند.

با انتقال پروتون از گروه‌های هیدروکسیل به کربنیل و تغییر زاویه بین صفحه‌ای C-C-O-H از صفر به 180° ، پیکربندی I به IV تبدیل می‌شود که فاقد پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. این

پیکربندی به اندازه‌ی $59/34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ناپایدارتر شده است. در صورتی که با انتقال پروتون و تغییر همین زاویه تنها برای پروتون یک گروه هیدروکسیل، پیکربندی V حاصل می‌شود که kcal.mol^{-1} $30/28$ ناپایدارتر از پیکربندی I است. ساختار بهینه‌ی ترکیب 1,5DHA همراه با شماره گذاری اتم‌ها در شکل (۲-۴) نشان داده شده است.

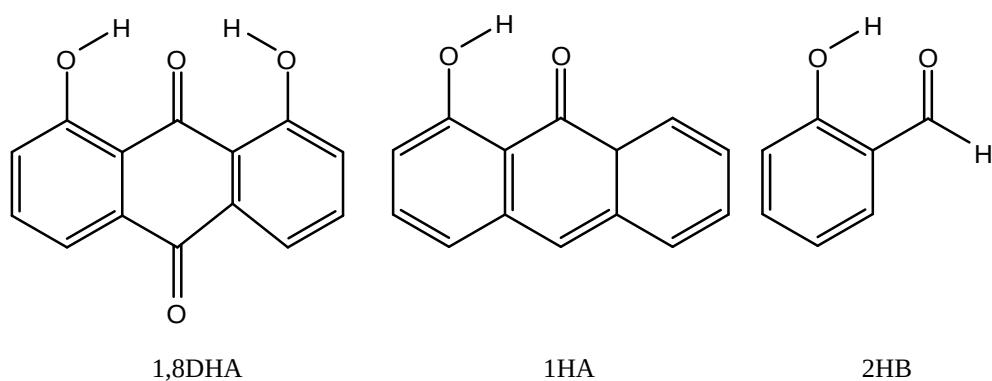


شکل ۲-۴: ساختار بهینه‌ی ترکیب ۱-۵ دی هیدروکسی آنتراکینون در سطح $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$

۳-۴ - پارامترهای ساختاری نشان دهنده‌ی قدرت پیوند هیدروژنی

برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 1,5DHA، پارامترهای مورد نظر این ترکیب با ترکیبات ۱-۸ دی هیدروکسی آنتراکینون، (1,8DHA)، ۱-هیدروکسی آنتراسن ۹(۱۰H)-اون^۱، (1HA) و ۲-هیدروکسی بنزآلدهید^۲، (2HB)، مقایسه شده است. در شکل (۳-۴) ساختار هر یک از این ترکیبات نشان داده شده است.

1-1-Hydroxyanthracen-9(10H)-one
2-2-Hydroxybenzaldehyde



شکل ۳-۴: ساختار هندسی ترکیبات 1,8DHA، 1HA و 2HB

پارامترهای ساختاری برای ترکیب بهینه شدهی 1,5DHA در سطح B3LYP/6-311++G** در جدول (پ-۱) پیوست آورده شده است. پارامترهای ساختاری بهینه شدهی مربوط به پیوند هیدروژنی برای ترکیبات 1,8DHA، 1HA و 2HB در سطح B3LYP، با تابع پایهی 6-311++G** در جدول (۲-۴) نمایش داده شده است.

جدول ۲-۴: مقادیر محاسبه شدهی برخی پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB در سطح B3LYP، با تابع پایهی 6-311++G**

	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB
R(O-H) (Å)	0.989	0.985	0.996	0.949
R(H...O) (Å)	1.690	1.702	1.656	1.902
R(O...O) (Å)	2.570	2.580	2.560	2.640
ν_{OH} (cm ⁻¹)	3323	3411	3188	4011
ν_{OD} (cm ⁻¹)	2423	2487	2326	2490
γ_{OH} (cm ⁻¹)	832	773	871	678
γ_{OD} (cm ⁻¹)	589	566	632	532
δ_H (ppm)	13.19	12.48	14.34	11.76

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

مقایسه‌ی داده‌های جدول (۲-۴) نشان می‌دهد فاصله‌ی (O...O) در ترکیب 1,5DHA به اندازه‌ی ۰/۱۰ Å بلندتر از 1HA و به ترتیب به میزان ۰/۱۰ Å و ۰/۷۰ Å کوتاه‌تر از 1,8DHA و

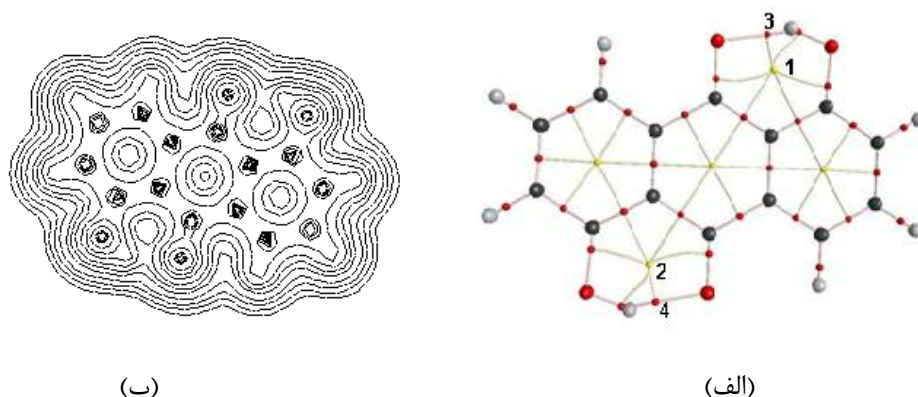
2HB است. هر چه مقدار این فاصله بیشتر باشد، پروتون نزدیک‌تر به اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل است و در مقابل هر چه این مقدار کم‌تر باشد نشان دهنده‌ی جابه‌جایی پروتون به سمت گروه کربونیل است. در نتیجه با کاهش فاصله‌ی (O...O)، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد. واضح است که با افزایش طول پیوند (O-H)، این پیوند سست‌تر شده و قدرت آن کاهش می‌یابد در مقابل قدرت پیوند هیدروژنی در حال تشکیل افزایش پیدا می‌کند. کاهش فاصله‌ی (H...O) نیز نشان دهنده‌ی شکل‌گیری پیوند هیدروژنی قوی‌تری است. بررسی داده‌های جدول نشان می‌دهد در 1HA، 1,5DHA، 1,8DHA و 2HB به ترتیب با کاهش طول پیوند (O-H) و افزایش فاصله‌ی (H...O)، قدرت پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد.

همان‌طور که پیش از این ذکر شد، با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی جابه‌جایی شیمیایی پروتون به سمت میدان‌های پایین‌تر افزایش می‌یابد. مقایسه‌ی مقادیر مربوط به δ_H هم تاییدی بر قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی 1,5DHA نسبت به 1,8DHA و 2HB و قدرت بالاتر این پیوند در 1HA نسبت به هر سه این ترکیبات است.

با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، فرکانس کششی OH، (ν_{OH}) کم‌تر شده و ν_{OD} کاهش پیدا می‌کند. هر چه پیوند هیدروژنی قوی‌تر باشد با تعویض H با D فرکانس به سمت فرکانس‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. هم‌چنین با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی فرکانس خمشی خارج از صفحه‌ی OH، (γ_{OH}) افزایش یافته و با تعویض H با D، γ_{OD} به سمت فرکانس‌های پایین‌تری جابه‌جا می‌شود. ν_{OH} در 2HB، 1,8DHA، 1,5DHA و 1HA به ترتیب برابر ۴۰۱۱، ۳۴۱۱، ۳۳۲۳ و 3188 cm^{-1} است و دارای روند کاهشی است. فرکانس γ_{OH} برای این ترکیبات به ترتیب برابر با ۶۷۸، ۷۷۳، ۸۳۲ و 871 cm^{-1} است و روند افزایشی نشان می‌دهد. بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی در 1,5DHA به ترتیب بیشتر از 1,8DHA و 2HB و کم‌تر از 1HA است.

۴-۴- تجزیه و تحلیل نتایج AIM

مسیرهای پیوندی، پیوندهای هیدروژنی و نقاط بحرانی به همراه طرح کانتوری ترکیب 1,5DHA، بدست آمده از محاسبات در برنامه AIM2000 در شکل (۴-۴) نمایش داده شده است. همان طور که در شکل (۴-۴) مشاهده می شود نقاط RCP با رنگ زرد نشان دهنده ی تشکیل حلقه است بنابراین ۵ حلقه در این ترکیب قابل مشاهده است که ۳ حلقه در آن ناشی از حلقه های آروماتیک و ۲ حلقه ی کیلیتی ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی است (نقاط ۱ و ۲). نقاط ۳ و ۴ که نقاط بحرانی پیوند هستند، مؤید تشکیل پیوند هیدروژنی هستند. در شکل (۴-۴) ب مسیرهای دارای بیشترین چگالی الکترونی نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: (الف) گراف مولکولی 1,5DHA. نقاط قرمز و زرد به ترتیب نشان دهنده ی نقاط بحرانی پیوند و حلقه هستند.

(ب) توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه ی مولکول 1,5DHA

برای توصیف ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی $O-H \cdots O$ از نتایج محاسباتی حاصل از روش AIM شامل چگالی بار، ρ ، مشتق دوم آن، $\nabla^2 \rho$ ، چگالی انرژی کل الکترون ها، H_{BCP} و انرژی پیوند هیدروژنی محاسبه شده با این روش، E_{HB} ، در نقطه ی بحرانی $H \cdots O$ در سطح B3LYP/6-311++G** استفاده شد. این نتایج برای 1,5DHA در جدول (۴-۳) ارائه و با 1,8DHA

2HB و 1HA مقایسه شده است. در این جدول انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب kcal.mol^{-1} و چگالی انرژی کل الکترون‌ها و مشتق دوم چگالی بر حسب واحد اتمی (a.u.) گزارش شده است.

جدول ۳-۴: پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی (بر حسب واحد اتمی) در ترکیبات 2HB و 1HA، 1,8DHA، 1,5DHA

AIM parameters	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB
ρ_{bcp} (a.u.)	0.0494	0.0475	0.0539	0.0413
$\nabla^2 \rho_{\text{bcp}}$ (a.u.)	0.1440	0.1454	0.1466	0.1272
V_{bcp} (a.u.)	-0.0483	-0.0466	-0.0538	-0.0372
G_{bcp} (a.u.)	0.0421	0.0415	0.0452	0.0345
$-V_{\text{bcp}}/G_{\text{bcp}}$	1.1454	1.1230	1.1899	1.0784
H_{bcp} (a.u.)	-0.0061	-0.0051	-0.0086	-0.0027
$E_{\text{HB}}/\text{kcalmol}^{-1}$	15.14	14.61	16.88	11.67

$E_{\text{HB}}=1/2V_{\text{bcp}} [\text{eV}]$

با توجه به مثبت بودن مشخصه توپولوژیکی $\nabla^2 \rho_{\text{bcp}}$ و منفی بودن چگالی انرژی کل H_{bcp} ، بر طبق طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی روزاس و هم‌کارانش، پیوند هیدروژنی در مولکول 1,5DHA از نوع پیوندهای هیدروژنی متوسط گزارش می‌شود. از مقادیر $-V_{\text{bcp}}/G_{\text{bcp}}$ موجود در جدول (۳-۴) برای تعیین میزان خصلت کووالانسی پیوند $\text{O}\cdots\text{H}$ استفاده می‌شود. با توجه به اینکه این مقادیر برای هر چهار ترکیب بین ۱ و ۲ قرار دارد و مقدار H_{bcp} منفی است برهم‌کنش جزئی کووالانسی برای تمام ترکیبات موجود در جدول وجود دارد. مقدار $-V_{\text{bcp}}/G_{\text{bcp}}$ در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB به ترتیب برابر ۱/۱۴۵۴، ۱/۱۲۳۰، ۱/۱۸۹۹ و ۱/۰۷۸۴ واحد اتمی و مقدار H_{bcp} به ترتیب برابر ۰/۰۰۶۱، ۰/۰۰۵۱، ۰/۰۰۸۶ و ۰/۰۰۲۷ واحد اتمی است بنابراین ترتیب کاهش ماهیت کووالانسی پیوند هیدروژنی در این ترکیبات عبارت است از: $1\text{HA} > 1,5\text{DHA} > 1,8\text{DHA} > 2\text{HB}$ ، که با نتایج محاسباتی بدست آمده از مقایسه‌ی پارامترهای ساختاری توافق بسیار خوبی را نشان می‌دهد.

۴-۵- تجزیه و تحلیل نتایج NBO

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

۴-۵-۱- تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

توزیع بار به کمک روش NBO برای ساختارهای بهینه شده‌ی 1HA، 1,8DHA، 1,5DHA و 2HB در جدول (۴-۴) آمده است.

جدول ۴-۴: بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Atom	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB
C*	0.544	0.545	0.504	0.417
O*	-0.607	-0.674	-0.638	-0.588
H	0.504	0.506	0.505	0.504
O	-0.661	-0.661	-0.664	-0.666
C	0.388	0.385	0.392	0.390

*: مربوط به گروه کربونیل

در این جدول مشاهده می‌شود که اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب 1HA نسبت به ترکیب 1,5DHA به میزان جزئی مثبت‌تر و اتم اکسیژن گروه کربونیل به مقدار ۰/۰۳۱ واحد بار منفی‌تر است. بنابراین پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، در ترکیب 1HA، از پروتون 1,5DHA اسیدی‌تر است. اکسیژن گروه کربونیل در ترکیب 1,8DHA نسبت به ترکیب 1,5DHA به میزان ۰/۰۶۷ واحد بار منفی‌تر است. علت منفی‌تر شدن بار اتم اکسیژن در این ترکیب نسبت به ترکیب 1,5DHA را می‌توان این گونه توضیح داد که به دلیل مجاورت دو پروتون گروه هیدروکسیل در کنار اکسیژن کربونیل در ترکیب 1,8DHA، اتم اکسیژن در این ترکیب الکترون‌ها را از دو اتم هیدروژن

مجاور به سمت خود می‌کشد و در نتیجه این اتم اکسیژن نسبت به 1,5DHA منفی‌تر شده است. اتم اکسیژن گروه کربونیل در ترکیب 2HB به مقدار ۰/۰۱۹ واحد بار نسبت به ترکیب 1,5DHA مثبت‌تر شده است.

در ترکیب 2HB اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل مقداری از بار پروتون را به سمت خود می‌کشد که باعث مثبت‌تر شدن پروتون این ترکیب از مقدار مورد انتظار می‌شود. در میان چهار ترکیب ذکر شده، ترکیب 2HB دارای کم‌ترین بار مثبت بر روی اتم هیدروژن و کم‌ترین بار منفی بر روی اتم اکسیژن است، در نتیجه پیوند هیدروژنی ضعیف‌تری نسبت به ترکیبات دیگر تشکیل می‌دهد.

۴-۵-۲- مرتبه‌ی پیوند ویبرگ^۱

در جدول (۴-۵) نتایج مربوط به مرتبه‌های پیوند ویبرگ برای 1HA، 1,8DHA، 1,5DHA و 2HB مقایسه شده‌اند.

جدول ۴-۵: مرتبه‌های پیوند ویبرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Bond order	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB
C=O	1.603	1.492	1.524	1.701
C-C	1.098	1.111	1.134	1.133
C=C	1.292	1.287	1.290	1.266
C-O	1.110	1.114	1.127	1.107
O-H	0.653	0.661	0.638	0.668
H...O	0.079	0.068	0.093	0.063
O...O	0.041	0.036	0.044	0.034

با توجه به جدول، مرتبه‌ی پیوند O...H و O...O در ترکیب 1HA به ترتیب به مقدار ۰/۰۱۴ و ۰/۰۰۳ بیشتر از ترکیب 1,5DHA است. همان‌طور که در جدول (۴-۲) نشان داده شد، فاصله‌ی

1-Wiberg Bond order

$O^{\bullet\bullet}H$ و $O^{\bullet\bullet}O$ در ترکیب 1HA، کوتاه‌تر از ترکیب 1,5DHA است که این واقعیت در مرتبه‌ی پیوند نیز مشهود است. مرتبه‌ی پیوند $O-H$ در دو ترکیب 1,8DHA و 2HB به ترتیب به اندازه‌ی ۰/۰۸ و ۰/۰۱۵ نسبت به 1,5DHA افزایش یافته و در مقابل مرتبه‌ی پیوند $O^{\bullet\bullet}H$ به ترتیب به میزان ۰/۰۱۶ و ۰/۰۰۵ کاهش یافته است. مرتبه‌ی پیوند $O^{\bullet\bullet}O$ نیز در ترکیبات 1,8DHA و 2HB نسبت به 1,5DHA به ترتیب ۰/۰۰۷ و ۰/۰۰۵ کاهش پیدا کرده است که بیان کننده‌ی کاهش قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیبات نسبت به 1,5DHA است.

با توجه به جدول، افزایش قدرت پیوند هیدروژنی و افزایش رزونانس در حلقه به طور مستقیم با هم در ارتباطند. استثناء در این جدول، کاهش مرتبه‌ی پیوند $C=O$ در ترکیب 1,8DHA با قدرت پیوند هیدروژنی ضعیف تر نسبت به ترکیب 1,5DHA است. مرتبه‌ی این پیوند در 1,8DHA نسبت به 1,5DHA به میزان ۰/۱۱۱ کاهش، یعنی طول پیوند $C=O$ در این ترکیب افزایش یافته است. این موضوع را می‌توان این گونه توضیح داد که در ترکیب 1,8DHA گروه $C=O$ از دو سمت در رزونانس حلقه‌های آروماتیک شرکت کرده است که این موضوع باعث افزایش طول پیوند $C=O$ و کاهش بیشتر مرتبه‌ی این پیوند شده است.

۴-۵-۳-عدم استقرار الکترون

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

در جدول (۴-۶) مهم‌ترین انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم، $E^{(2)}$ ، محاسبه شده بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در ترکیب 1,5DHA و 2HB نشان داده شده است.

جدول ۴-۶: انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ بر حسب kcal/mol

در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیبات 1,5DHA و 2HB

Type	Donor	Type	Acceptor	1,5DHA	2HB
π	C4-C5	π^*	O1-C17	26.86	26.43
LP(1)	O3	σ^*	C4-C5	6.95	6.7
LP(2)	O3	π^*	C4-C5	38.96	37.6
σ	O3-C4	LP*(1)	H2	17.36	16.59
LP(2)	O1	LP*(1)	H2	32.50	24.67

با توجه به این جدول بیش‌ترین مقدار برهم‌کنش در ترکیب 1,5DHA مربوط به دهنده‌گی الکترون از جفت الکترون تنهای اکسیژن هیدروکسیل، LP(2)O3، به اوربیتال ضد پیوندی C4-C5، π^*_{C4-C5} با مقدار $38.96 \text{ kcal mol}^{-1}$ است. این برهم‌کنش در 1,5DHA نسبت به 2HB به میزان $1/36 \text{ kcal mol}^{-1}$ بیش‌تر است.

برهم‌کنش مهم بعدی مربوط به دهنده‌گی الکترون از جفت الکترون تنهای اکسیژن کربونیل، O1 LP(2)، به اربیتال ضد پیوندی هیدروژن، LP*(1) H2 ترکیب 1,5DHA با مقدار $32.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که به اندازه‌ی $7/83 \text{ kcal mol}^{-1}$ از همین برهم‌کنش در ترکیب 2HB بیشتر است. برهم‌کنش دیگر متعلق به دهنده‌گی الکترون از اوربیتال π پیوند C4-C5 به اوربیتال π^* پیوند O1-C17 با مقدار $26.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که به مقدار جزئی $0/43 \text{ kcal mol}^{-1}$ بیشتر از همین برهم‌کنش در ترکیب 2HB است. اختلاف انرژی برهم‌کنش‌های مربوط به دهنده‌گی الکترون از اوربیتال پیوندی σ پیوند O3-C4 به LP*(1) H2 در ترکیب 1,5DHA و 2HB برابر با $0/77$ و اختلاف انرژی مربوط به دهنده‌گی الکترون از LP(1) متعلق به O3 به اوربیتال ضد پیوندی σ^* پیوند C4-C5 برابر با $0/25$ می‌باشد.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که در ترکیب 1,5DHA، انتقال بار از جفت الکترون تنهای اکسیژن گروه کربونیل به اوربیتال ضد پیوندی هیدروژن راحت‌تر صورت می‌گیرد. این موضوع باعث بلند شدن پیوند O-H و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 1,5DHA نسبت به 2HB شده

است.

۴-۶- بررسی شیوه‌های ارتعاشی

پس از محاسبه‌ی فرکانس‌های نظری با پتانسیل هماهنگ در سطح مورد نظر، فرکانس‌های ارتعاشی به شیوه‌های نرمال آن‌ها منتسب شد. برای این انتساب از روش نام‌گذاری ویلسون^۱ برای شیوه‌های نرمال [۷۹ و ۸۰]، شکل (پ-۱) پیوست، استفاده شد. تقارن شیوه‌های ارتعاشی ویلسون مربوط به ارتعاشات بنزن، شامل تقارن a و b است که اولی معرف تقارن ارتعاش نسبت به عنصر تقارنی محور C₂ و دومی ضدتقارن^۲ نسبت به همین عنصر را نمایش می‌دهد.

شیوه‌های نرمال ارتعاشی دیگر شامل ارتعاش کششی^۳ (v) و ارتعاش خمشی^۴ داخل صفحه (δ) و خارج صفحه (γ و Γ) است.

فرکانس‌های مادون قرمز و رامان 1,5DHA همراه با شدت‌های محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G** و انتساب شیوه‌های ارتعاشی^۵ به آن‌ها در جدول (۷-۴) آورده شده است. فرکانس‌های مادون قرمز و رامان مشتقات دوتره شده‌ی آن به همراه شدت‌های محاسبه شده در همین سطح و مجموعه‌ی پایه در جدول (پ-۲) آورده شده است.

1-Wilson
2-Antisymmetry
3-Stretching Vibration
4-Bending Vibration
5-Assignment

جدول ۴-۷: فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری 1,5DHA در سطح B3LYP/6-311++G**

NO.	Freq.	IR.I	R.A	Assignment
1	3330	425	73	vOH
2	3323	67	473	vOH
3	3212	0	246	2
4	3212	4	1	2
5	3199	2	350	20a
6	3199	6	94	20a
7	3178	1	210	7a
8	3178	15	19	7a
9	1683	0	222	8b,vCOδOH(i.p)
10	1667	402	0	vC=O,(vC-C, δC-H)
11	1641	203	0	8a,δOH,vC=O
12	1617	0	428	8a,δOH
13	1609	98	0	8a,δOH
14	1605	0	305	8b,vCO,δCCC(II),δOH(
15	1512	0	34	vCC(II),vC=O,δOH,(δCH)
16	1505	221	0	vC-C(II),vC=O,δOH,(δCH)
17	1488	0	18	19a, vC-O,δOH
18	1484	134	0	19a,vC-O,δOH
19	1412	0	54	19b,δOH,vC-C(II)
20	1394	146	0	14,δOH
21	1378	1	52	vC-C(II),δOH,14
22	1370	426	0	vC-C(II),δOH
23	1348	0	340	3, δOH
24	1332	72	0	3,
25	1283	673	0	vCC(II),δOH,(δCH)
26	1265	0	54	δOH,δCH
27	1218	0	177	δ(CH),δCCC(II)
28	1195	176	0	(δCH),δOH
29	1188	2	0	9b
30	1181	0	61	9b
31	1102	21	0	18b,δOH
32	1077	0	60	18a
33	1068	28	0	18b
34	1005	0	1	5
35	1003	1	0	5
36	987	0	96	δCCC(II),(vCO,δCCC)
37	933	0	0	17b
38	933	0	0	17a
39	918	0	0	12,δC=O,(vCO)
40	882	58	0	1,CO,(vCO)
41	832	4	0	11,γOH
42	828	0	1	11,γOH
43	805	202	0	11,γOH
44	804	69	1	11,γOH
45	785	15	0	6a

46	765	13	0	$\gamma\text{C}=\text{O}, (\gamma\text{CO}, \gamma\text{CH})$
47	752	0	0	11, $\gamma\text{CCC}(\text{II})$
48	714	0	20	6a, δCO
49	704	24	0	4
50	676	0	1	4
51	626	0	0	6b, $\delta\text{CCC}(\text{II})$
52	597	0	31	Δb
53	564	0	1	16b
54	539	4	0	16b
55	535	11	0	6a
56	513	0	55	δCCO
57	477	1	0	16b
58	465	10	0	δCOH
59	456	0	16	$\delta\text{CCC}(\text{II})$
60	440	43	0	$\delta\text{C}=\text{O}, \delta\text{OH}$
61	429	0	1	$\gamma\text{CCC}(\text{II}), \gamma\text{CC}$
62	398	0	4	$\nu\text{O}\dots\text{O}$
63	355	0	8	$\delta\text{C}-\text{C}-\text{CO}$
64	304	0	7	$\nu\text{O}\dots\text{O}$
65	266	0	2	Γ
66	241	0	0	Γ
67	210	0	0	Γ
68	202	0	4	Γ
69	173	0	0	$\Gamma, \gamma\text{C}=\text{O}$
70	127	0	1	$\Gamma, \gamma\text{C}=\text{O}$
71	81	1	0	Γ
72	50	3	0	Γ

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

در ادامه ابتدا ارتعاشات حلقه‌ی بنزن توضیح داده خواهد شد و سپس به تجزیه و تحلیل نواحی

ارتعاشی مربوط به ترکیب 1,5DHA خواهیم پرداخت.

تفاوت مشاهده شده در فرکانس‌های مربوط به حلقه‌ی بنزن با فرکانس‌های مشاهده شده در

ترکیب 1,5DHA به این علت است که در مقالات مقادیر مربوط به بنزن به صورت تجربی به دست

آمده‌اند اما فرکانس‌های ترکیب 1,5DHA به صورت نظری محاسبه شده‌اند.

۴-۶-۱- ارتعاشات مماسی^۱

۴-۶-۱-۱- ارتعاشات کششی C-C

در بنزن زوج هم‌تراز ۸a و ۸b از 1585 cm^{-1} تا 1606 cm^{-1} در IR تجربی ظاهر می‌شوند [۸۱]. محاسبات فرکانس برای ترکیب 1,5DHA، ۸a را در 1641 cm^{-1} و ۸b را در 1683 cm^{-1} نشان می‌دهد.

در فاصله‌ی 1400 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} سه نوار برای حلقه‌ی بنزن مشاهده شده است که آن را به ترتیب افزایش فرکانس به ارتعاشات ۱۴، ۱۹a و ۱۹b اختصاص داده‌اند. وارسانی^۲ گستره‌ی 1402 cm^{-1} تا 1480 cm^{-1} را برای ۱۹b و فرکانس 1518 cm^{-1} را به ۱۹a نسبت داده است [۸۲]. محاسبات ۱۹a و ۱۹b در ترکیب 1,5DHA را به ترتیب در 1488 cm^{-1} و 1412 cm^{-1} نشان می‌دهد.

در شیوه‌ی ارتعاشی ۱۴ حرکت کربن‌ها از حرکت هیدروژن‌ها مهم‌تر است. هرزفلد^۳ و همکاران [۸۳] فرکانس 1311 cm^{-1} را برای ارتعاش ۱۴ در نظر می‌گیرند. این ارتعاش در 1,5DHA با ارتعاش δOH ترکیب شده و در 1394 cm^{-1} ظاهر می‌گردد.

۴-۶-۱-۲- ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H

فرکانس ارتعاش خمشی داخل صفحه‌ی CH معمولاً پایین‌تر از 500 cm^{-1} قرار می‌گیرد و به دلیل جفت شدن با ارتعاشات داخل صفحه‌ی حلقه‌ی بنزن این ارتعاش ضعیف است. شش شیوه‌ی خمشی داخل صفحه‌ی CH در بین شیوه‌های ارتعاشی بنزن وجود دارد. غیر از این شش ارتعاش، دو شیوه‌ی ارتعاشی ناهم‌تراز ۳ و ۱۵ و دو جفت هم‌تراز ۹ و ۱۸ هم مشاهده می‌شود.

شیوه‌ی ارتعاش ۱۵ در بنزن در 1147 cm^{-1} مشاهده می‌شود. این ارتعاش در 1,5DHA مشاهده

1-Tangential vibrations

2-Varasanyi

3-Herzfeld

نمی‌گردد. برای ارتعاش ۳ بنزن فرکانس 1258 cm^{-1} را اختصاص داده‌اند که این ارتعاش برای 1,5DHA در 1348 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش ۹ در 1177 cm^{-1} گزارش شده است. این حرکت دارای دو زوج ۹a و ۹b می‌باشد. ارتعاش ۹a در 1,5DHA مشاهده نمی‌گردد و ۹b در فرکانس 1188 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

یکی از قوی‌ترین نوارها در طیف IR بنزن ارتعاش ۱۸ است که این ارتعاش را در 1030 cm^{-1} گزارش داده‌اند. این ارتعاش دارای دو زوج هم‌تراز ۱۸a و ۱۸b است. ترکیب 1,5DHA ارتعاش ۱۸a را در 1077 cm^{-1} و ۱۸b را در 1102 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۴-۶-۲- 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 ۱، ۲، ۶، ۷، ۱۲، ۱۳ و ۲۰ را در بر می‌گیرند. البته تشخیص این ارتعاشات به تنهایی به دلیل جفت‌شدگی آن‌ها با ارتعاشات دیگر به راحتی امکان‌پذیر نیست.

شیوه‌ی ارتعاشی ۱ و ۱۲ در ترکیب 1,5DHA به ترتیب در 882 cm^{-1} و 918 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. شیوه‌های ارتعاشی ۶a و ۶b در ترکیب 1,5DHA به ترتیب، در فرکانس‌های 714 cm^{-1} و 626 cm^{-1} دیده می‌شوند. شیوه‌های ارتعاشی ۲، ۷، ۱۳ و ۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H بنزن هستند و در ناحیه‌ی بالای 3000 cm^{-1} قرار می‌گیرند.

شیوه‌های ارتعاشی ۲، ۷a و ۲۰a در محاسبات نظری، برای ترکیبات 1,5DHA به ترتیب در فرکانس‌های 3212 cm^{-1} ، 3178 cm^{-1} و 3199 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. شیوه‌های ارتعاشی ۱۳، ۷b و ۲۰b برای ترکیب 1,5DHA مشاهده نشده است.

5-Radial skeletal vibration
6-breathing

۴-۶-۳- ارتعاشات خارج صفحه^۱

ارتعاشات خمشی خارج صفحه شامل ۴، ۵، ۱۰، ۱۱، ۱۶ و ۱۷ است. ارتعاش ۴ مربوط به ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ی C-H است [۸۲]. برای بنزن این ارتعاش در 703 cm^{-1} [۸۳] و برای 1,5DHA در 704 cm^{-1} دیده شده است. شیوه‌ی ارتعاشی دیگر ۱۶ است که مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ی C-C است. این شیوه‌ی ارتعاشی در بنزن در فرکانس 406 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۸۳] برای 1,5DHA ارتعاش ۱۶b در 564 cm^{-1} دیده شده است.

شیوه‌های ارتعاشی ۵ و ۱۷ در بنزن در فرکانس‌های 990 cm^{-1} و 967 cm^{-1} ظاهر شدند [۸۲]. ارتعاش ۱۷ و ۵ برای 1,5DHA به ترتیب در 933 cm^{-1} و 1005 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش ۱۰ بنزن، در فرکانس 849 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۸۳] که برای 1,5DHA مشاهده نشده است. شیوه‌ی ارتعاشی ۱۱ در بنزن در ناحیه 616 cm^{-1} گزارش شده است [۸۳]. برای 1,5DHA این ارتعاش در 832 cm^{-1} مشاهده می‌شود. شیوه‌های ارتعاشی ۱۶a نیز برای این ترکیب دیده نشده است.

۴-۷- بررسی طیف‌های ارتعاشی

۴-۷-۱- ناحیه‌ی $1700-3500\text{ cm}^{-1}$

در این ناحیه فرکانس‌های کششی CH و OH مشاهده می‌شود. توصیف نظری ارتعاشات اصلی OH در این ناحیه‌ی به طور دقیق امکان پذیر نیست. به عنوان مثال پهن بودن نوار ارتعاش کششی OH، که خصوصیت ویژه‌ی پیوند هیدروژنی درون مولکولی کیلیت شده است، در محاسبات مشاهده نمی‌شود. همچنین محاسبات، فرکانس کششی OH را بالاتر از مقادیر تجربی پیشنهاد می‌کند که این موضوع به دلیل ارتعاش بسیار ناهماهنگ ν_{OH} است در حالی که در محاسبات از پتانسیل هماهنگ برای تعیین فرکانس‌ها استفاده شده است.

1-Out of Plane

طبق محاسبات نظری که برای ترکیب 1,5DHA در سطح B3LYP/6-311++G** گزارش شده است، نوار νOH در فرکانس 3330 cm^{-1} ظاهر می‌شود، که با دوتره کردن ترکیب 1,5DHA، این نوار ناپدید شده و یک نوار ارتعاشی در فرکانس 2428 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

۴-۷-۲- ناحیه $1700-1000\text{ cm}^{-1}$

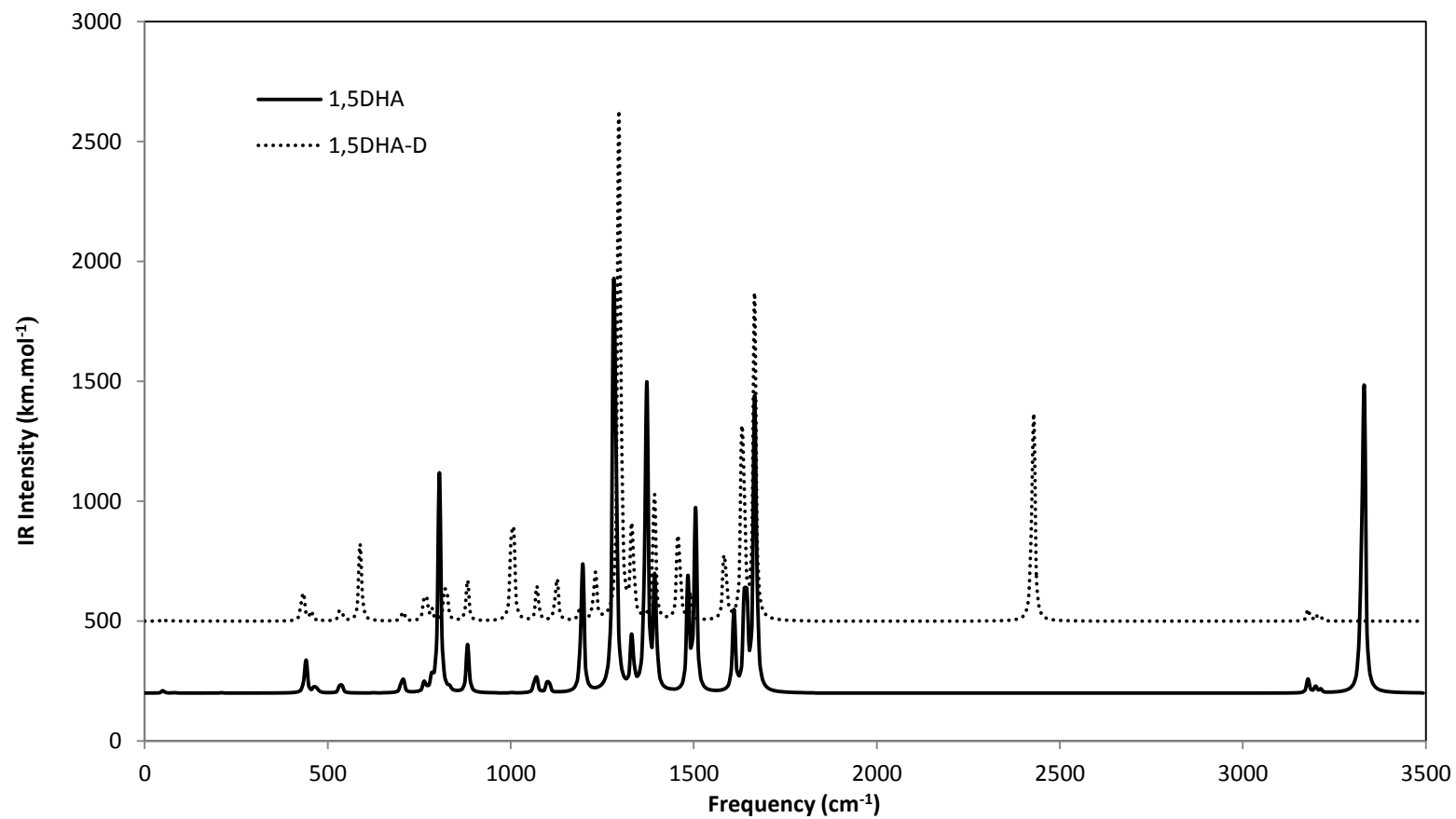
علاوه بر شیوه‌های کششی C-C و خمشی C-H گروه فنیل، نوارهای کششی C=O، C-O، C=C، و حرکت خمشی داخل صفحه‌ی O-H در این ناحیه مشاهده می‌شود.

طیف IR در این ناحیه یک نوار قوی در فرکانس 1667 cm^{-1} نشان می‌دهد. این نوار مربوط به کشش نامتقارن C=O است که با کشش C-C و δCH حلقه جفت شده است. فرکانس 1641 cm^{-1} مربوط به کشش C=O حلقه‌ی فنیلی و خمشی داخل صفحه‌ی OH به همراه جفت شدگی با شیوه‌ی ارتعاشی 8a است. این نوار در اثر دوتره شدن به فرکانس 1634 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. فرکانس 1605 cm^{-1} به صورت یک نوار قوی در رامان دیده می‌شود که مربوط به کشش C=O، خمشی متقارن داخل صفحه‌ی CCC مربوط به حلقه‌ی وسط و خمشی داخل صفحه‌ی OH است که با شیوه‌ی ارتعاشی 8b جفت شده است. با دوتره کردن ترکیب این ارتعاش به اندازه 20 cm^{-1} به سمت فرکانس پایین‌تر جابه‌جا می‌شود (1585 cm^{-1}).

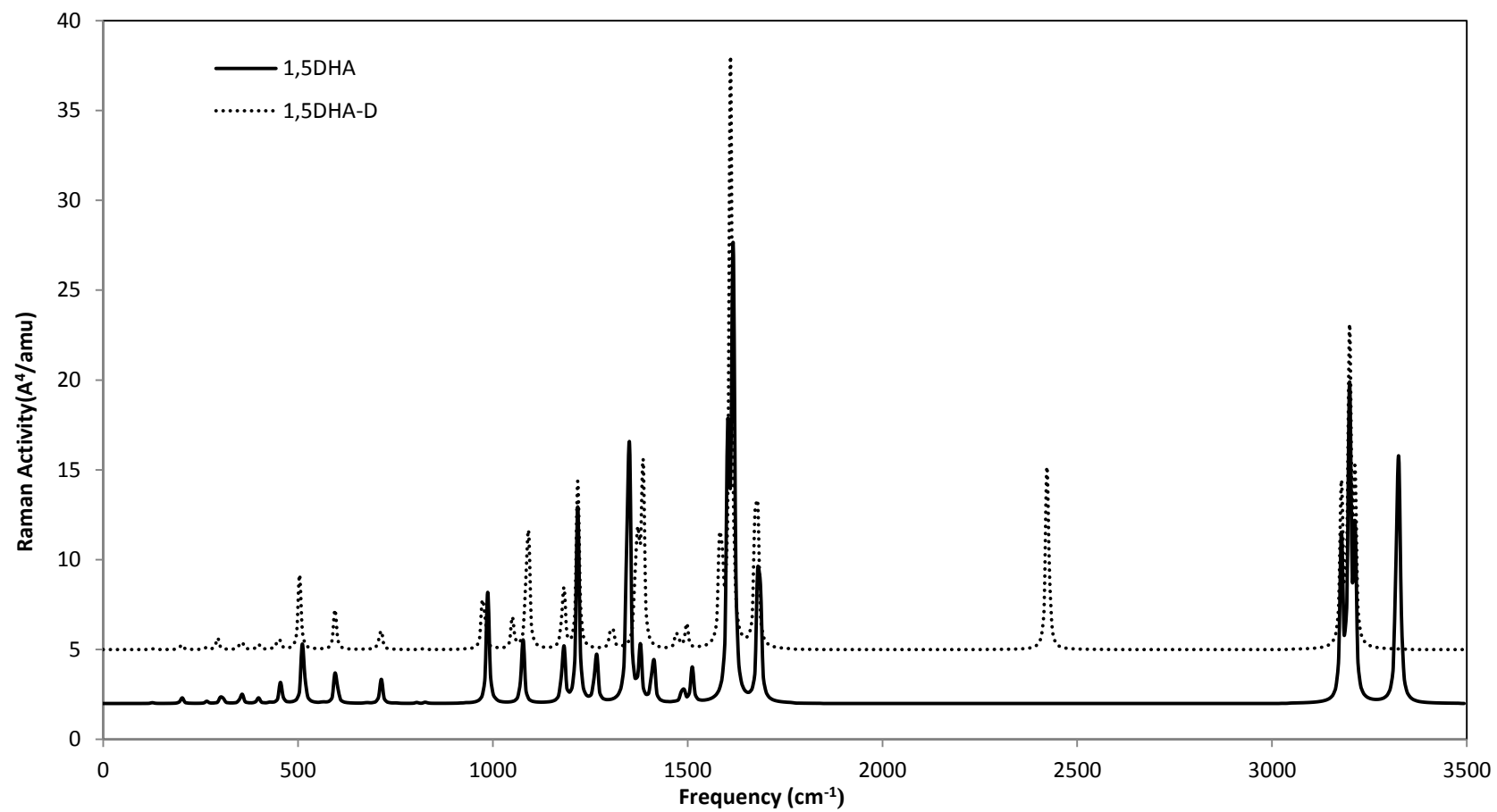
فرکانس 1505 cm^{-1} به صورت یک نوار قوی در IR مشاهده می‌شود که در آن δCH با ارتعاش کششی نامتقارن C=O و ارتعاش کششی C-C حلقه‌ی وسط جفت شده است. نوار 1484 cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه‌ی فنیل است که با δOH و $\nu\text{C=O}$ جفت شده است و در اثر دوتره شدن 25 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد. یک نوار قوی در 1283 cm^{-1} به شیوه‌ی ارتعاشی δOH به همراه νCC حلقه‌ی وسط منتسب شده است که در ترکیب دوتره به فرکانس 1230 cm^{-1} جابه‌جا شده است.

۴-۷-۳- ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه حرکت‌های خمشی خارج از صفحه‌ی γOH ، γCH و حرکت‌های پیچشی حلقه‌های کیلیتی و فنیلی مشاهده می‌شود. در طیف IR ترکیب 1,5DHA فرکانس 805 cm^{-1} به γOH نسبت داده شده است. با دوتره کردن ترکیب 1,5DHA این نوار ناپدید شده و نوار جدیدی در فرکانس 589 cm^{-1} ظاهر می‌شود که در حدود 216 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵: طیف زیر قرمز 1,5DHA و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**



شکل ۴-۶: طیف زیر قرمز 1,5DHA و مشتق دوتره‌ی (...) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**

۸-۴- بررسی قدرت پیوند هیدروژنی توسط پارامتر λ

همان طور که پیش از این ذکر شد، با افزایش آروماتیسیته و عدم استقرار الکترون‌های π ، پیوند هیدروژنی قوی‌تری حاصل می‌شود. پارامتر λ مقادیر صفر تا یک را دارا می‌باشد. $\lambda=0$ استقرار کامل و $\lambda=1$ عدم استقرار کامل الکترون‌ها را نشان می‌دهد. پس با افزایش مقدار λ انتظار می‌رود قدرت پیوند هیدروژنی افزایش پیدا کند.

در جدول (۸-۴) مقادیر طول پیوندهای مورد نظر در محدوده‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی طبق شکل (۲-۲)، هم‌چنین مقدار پارامترهای λ و Q محاسبه شده طبق معادلات (۲-۹) تا (۲-۱۰) ارائه شده است.

جدول ۸-۴: مقادیر d ، Q و λ در محدوده‌ی پیوند هیدروژنی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	$d_1/\text{\AA}$	$d_2/\text{\AA}$	$d_3/\text{\AA}$	$d_4/\text{\AA}$	Q	λ
1,5DHA	۱/۳۳۶۹	۱/۴۱۶۳	۱/۴۶۵۱	۱/۲۳۹۶	۰/۱۴۶۰	۰/۵۴۳۷
1,8DHA	۱/۳۳۸۷	۱/۴۱۸۰	۱/۴۶۱۱	۱/۲۵۹۳	۰/۱۰۰۹	۰/۶۸۴۷
1HA	۱/۳۳۵۲	۱/۴۱۵۳	۱/۴۵۵۹	۱/۲۵۲۲	۰/۱۲۳۷	۰/۶۱۳۵
2HB	۱/۳۴۰۸	۱/۴۱۸۹	۱/۴۵۳۷	۱/۲۲۸۱	۰/۱۴۷۴	۰/۵۳۹۲

مقایسه‌ی داده‌های جدول نشان می‌دهد مقدار λ در ترکیبات 1,5DHA، 1HA، 1,8DHA و 2HB به ترتیب برابر با ۰/۶۸۴۷، ۰/۶۱۳۵، ۰/۵۴۳۷ و ۰/۵۳۹۲ است. بنابراین میزان عدم استقرار الکترون در این ترکیبات به همین ترتیب کاهش پیدا می‌کند و به دنبال آن کاهش قدرت پیوند هیدروژنی نیز مورد انتظار است.

در رابطه با ترکیبات 1HA، 1,5DHA و 2HB نتیجه‌ی مشاهده شده با نتایج به دست آمده از مطالعات ژئومتری، AIM و NBO مطابقت دارد. اما در مورد ترکیب 1,8DHA انتظار می‌رود λ مقداری بین ۰/۵۴۳۷ و ۰/۵۳۹۲ داشته باشد (کم‌تر از λ مربوط به 1,5DHA و بیش‌تر از 2HB) ولی با افزایش این پارامتر نسبت به هر سه ترکیب دیگر مواجه هستیم. در ترکیب 1,8DHA پیوند C=O از دو سمت در رزونانس شرکت می‌کند. در نتیجه طول این پیوند (d_4) به طور قابل ملاحظه‌ای حتی نسبت به 1HA هم افزایش می‌یابد و باعث افزایش آروماتیسیته این ترکیب می‌گردد.

۹-۴- تجزیه و تحلیل نتایج NLO

محاسبات مربوط به ممان دو قطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری ترکیبات به منظور بررسی خواص نوری غیر خطی آن‌ها، در سطح B3LYP/6-311++G** صورت گرفته است.

مقادیر μ ، α و β با استفاده از معادلات (۲-۱۴) تا (۲-۱۹) محاسبه و نتایج در جدول (۴-۹) نشان داده شده است و با مقادیر مربوط به اوره در همین سطح از تئوری [۸۴] مقایسه شده است.

جدول ۹-۴: مقادیر μ ، α و β محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB	Urea[۸۴]
μ (Deby)	۰/۰۰۳۴	۰/۶۷۸۴	۴/۲۹۹۷	۳/۳۳۶۷	۱/۵۲۵۷
α (esu)	$۲۷/۸۱۶۹ \times ۱۰^{-۲۴}$	$۲۷/۸۲۲۰ \times ۱۰^{-۲۴}$	$۲۸/۴۶۸۲ \times ۱۰^{-۲۴}$	$۱۳/۲۶۷۸ \times ۱۰^{-۲۴}$	$۵/۰۴۷۸ \times ۱۰^{-۲۴}$
β (esu)	$۰/۰۰۸۰ \times ۱۰^{-۳۰}$	$۴/۳۷۸۲ \times ۱۰^{-۳۰}$		$۶/۴۸۰۶ \times ۱۰^{-۳۰}$	$۰/۷۸۰۳ \times ۱۰^{-۳۰}$

اوره به عنوان مقیاس استاندارد NLO در نظر گرفته می‌شود و ترکیبات دیگر با آن مقایسه می‌شوند. در ترکیب 1,5DHA ممان دو قطبی مولکول نسبت به اوره خیلی کوچکتر، قطبش پذیری ۵/۵ برابر بیشتر از اوره و فوق قطبش پذیری $۱۰^{-۳}$ برابر اوره است. ممان دو قطبی ترکیب 1,8DHA

تقریباً نصف ممان دوقطبی اوره است. اما قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری آن به ترتیب ۵/۵ و ۵/۶ برابر اوره است.

در ترکیب 2HB ممان دوقطبی بسیار بزرگتر از اوره (تقریباً ۲/۲ برابر) است. قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری این ترکیب به ترتیب هر کدام ۲/۶ و ۸/۳ برابر بزرگتر از اوره می باشد.

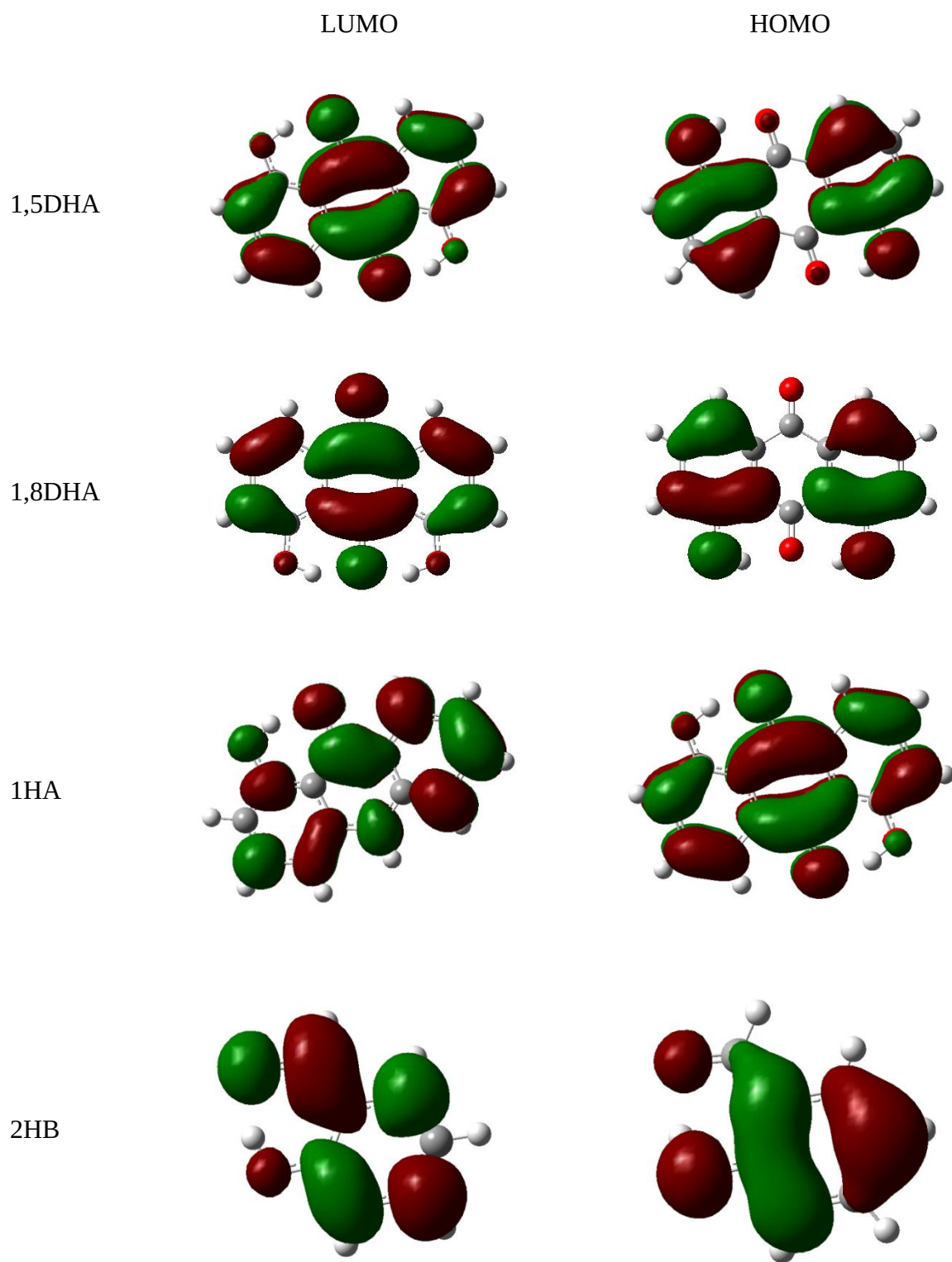
در ترکیب 1HA ممان دو قطبی و قطبش پذیری به ترتیب ۲/۸ و ۵/۶ برابر اوره است. اما به علت بروز خطا در محاسبه ی فوق قطبش پذیری ، مقدار این پارامتر ذکر نشده است.

بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، ترکیب 1,5DHA ترکیب NLO خوبی نیست اما ترکیبات 1,8DHA و 2HB ترکیبات بسیار موثری در رابطه با این خاصیت می باشند.

۴-۱۰- تجزیه و تحلیل اوربیتال های مولکولی مرزی (FMOs)

سطوح انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO مربوط به ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB همگی در سطح B3LYP/6-311++G**، در شکل (۴-۷) نشان داده شده است.

همان طور که در شکل مشاهده می شود، در ترکیب 1,5DHA حلقه ی وسط بیشترین سهم اوربیتال های LUMO را به خود اختصاص داده است و اوربیتال های HOMO روی حلقه های جانبی قرار دارند. در نتیجه انتقال باری که از گپ انرژی باریک این ترکیب مورد انتظار است، از سمت حلقه های جانبی به حلقه ی وسط صورت می گیرد.



شکل ۴-۷: سطوح اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB در سطح B3LYP/6-311++G**

از آن جایی که در هر چهار ترکیب مورد بحث، فاصله‌ی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده کوچک است، در نتیجه انتقال بار به راحتی صورت می‌پذیرد. از این رو ترکیبات 1HA، 1,8DHA، 1,5DHA و 2HB از جمله ترکیبات فعال شیمیایی و دارای پایداری سینتیکی پایین به شمار می‌روند و در اصطلاح ترکیبات نرم نامیده می‌شوند.

در جدول (۴-۱۰) برخی خواص وابسته به انرژی اوربیتال‌های مرزی این ترکیبات گزارش شده است.

جدول ۴-۱۰: مقادیر انرژی اوربیتال‌های FMOs و برخی پارامترهای وابسته به آن در سطح B3LYP/6-311++G**

/ev	1,5DHA	1,8DHA	1HA	2HB
E _{HOMO}	-۶/۹۰	-۶/۹۰	-۵/۵۳	-۸/۹۹
E _{LUMO}	-۳/۵۲	-۳/۵۰	-۲/۰۷	-۰/۹۱
Energy Gap	۳/۳۸	۳/۳۹	۳/۴۷	۸/۰۸
I	۶/۹۰	۶/۹۰	۵/۵۳	۸/۹۹
A	-۳/۵۲	-۳/۵۰	-۲/۰۷	-۰/۹۱
χ	۵/۲۲	۵/۲۰	۳/۸۰	۴/۹۶
η	۱/۶۹	۱/۷۰	۱/۷۳	۴/۰۴
S	۰/۵۹	۰/۵۹	۰/۵۸	۰/۲۴
ω	-۸/۰۵	-۷/۹۸	-۴/۱۶	-۳/۰۴

همان‌طور که ملاحظه می‌شود گپ انرژی در ترکیبات 1,8DHA و 1,5DHA تقریباً یکسان است و در ترکیبات 1HA و 2HB به ترتیب افزایش می‌یابد. سختی (η) مقدار مقاومتی است که ترکیب در مقابل انتقال بار از خود نشان می‌دهد. طبیعی است که با افزایش گپ انرژی، این پارامتر افزایش می‌یابد. نرمی (S) معیاری از قابلیت یک ترکیب برای دریافت یک الکترون است و با افزایش گپ انرژی کاهش می‌یابد. در ترکیبات 1,8DHA، 1,5DHA، 1HA و 2HB به ترتیب سختی افزایش و نرمی کاهش می‌یابد. بنابراین به همین ترتیب با افزایش سختی پایداری سینتیکی ترکیبات نسبت به هم افزایش یافته و با کاهش نرمی فعالیت شیمیایی نسبت به یک‌دیگر کم می‌شود.

انرژی یونیزاسون میزان انرژی مورد نیاز برای جدا کردن یک مول الکترون از ترکیب در فاز گازی است که در ترکیب 1HA از همه کم تر و در 2HB بیش تر از ترکیبات دیگر است. زیرا سطح انرژی اوربیتال های HOMO در ترکیبات 2HB، 1,8DHA و 1,5DHA و 1HA به ترتیب افزایش می یابد و به همین ترتیب انرژی یونیزاسیون کاهش پیدا می کند. الکترون خواهی میزان انرژی است که در نتیجه ی اضافه شدن یک الکترون به ترکیب آزاد می شود و در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB به ترتیب کاهش می یابد. الکترون گاتیویته پارامتری است که هم به انرژی یونیزاسیون و هم به الکترون خواهی وابسته است و بیان کننده ی قدرت یک ترکیب برای کشیدن الکترون ها به سمت خود است. در بین ترکیبات مورد بحث، 1,5DHA بیش ترین میزان این خاصیت را دارد. @ شاخص الکترون دوستی تمایل یک گونه ی شیمیایی برای پذیرش الکترون را نشان می دهد و در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB به ترتیب دارای مقادیر $-۸/۵۰$ ، $-۷/۹۸$ ، $-۴/۱۶$ و $۳/۰۴$ می باشد. نتیجه ی دیگری که می توان گرفت این است که موقعیت گروه های OH تغییر قابل ملاحظه ای در سطح انرژی اوربیتال های مرزی و به دنبال آن در خواص الکترونی ترکیبات 1,5DHA و 1,8DHA ایجاد نمی کند اما تعمیم این موضوع به ترکیبات دیگر نیازمند مطالعات وسیع تر می باشد.

۴-۱۱- نتیجه گیری

پارامترهای ساختاری، انرژی و داده های طیف بینی پیوند هیدروژنی در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیب 1,5DHA محاسبه شدند و سپس مقادیر آن ها با مقادیر مربوط به ترکیبات 1,8DHA، 1HA و 2HB مقایسه شدند. در نتیجه ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات عبارت است از:

$$1HA > 1,5DHA > 1,8DHA > 2HB$$

این نتایج بوسیله $^1\text{HNMR}$ و محاسبه ی مقدار عدم اسقرار الکترون های π نیز تایید می گردد. همچنین با نتایج بدست آمده از آنالیز اوربیتال مولکولی و تئوری AIM توافق بسیار خوبی را نشان

می‌دهد. ماهیت پیوند هیدروژنی نیز با کمک ویژگی‌های نقطه BCP بررسی شد. ویژگی‌هایی همچون مقدار چگالی الکترونی، لاپلاسی چگالی الکترونی و چگالی انرژی کل روی BCP نشان می‌دهد پیوند هیدروژنی در هر چهار ترکیب از نوع پیوند هیدروژنی متوسط است و از ماهیت جزئی کووالانسی برخوردار می‌باشد.

ممان دو قطبی در ترکیبات 1,5DHA، 1,8DHA، 2HB و 1HA به ترتیب افزایش پیدا می‌کند. قطبش پذیری به ترتیب 2HB، 1,5DHA، 1,8DHA و 1HA بیشتر می‌شود و قطبش پذیری اضافی در 2HB بیشتر از 1,8DHA و در هر دو بیش‌تر از اوره است اما در ترکیب 1,5DHA بسیار کمتر از اوره می‌باشد. محاسبات مربوط به قطبش پذیری نشان از غیر مؤثر بودن ترکیب 1,5DHA در رابطه با خاصیت NLO دارد در صورتی که فعالیت NLO در هر دو ترکیب 1,8DHA و 2HB چندین برابر اوره است و این دو ترکیب، ترکیبات بسیار قوی در این زمینه به شمار می‌روند.

تجزیه و تحلیل انرژی اوربیتال‌های مرزی ترتیب نسبی کاهش نرمی و افزایش سختی را به صورت 1,5DHA، 1,8DHA، 1HA و 2HB نمایش می‌دهد و گپ انرژی کوچک برای هر چهار ترکیب نشان از واکنش‌پذیری بالای این ترکیبات دارد.

۴-۱۲- آینده نگری

- بررسی اثر استخلافات الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیبات
- بررسی اثر حلال بر روی قدرت پیوند هیدروژنی
- بررسی اثر استخلاف بر روی فعالیت NLO
- بررسی اثر موقعیت استخلافات دهنده و کشنده بر روی سطوح انرژی FMOs و خواص وابسته به آن‌ها

پیوست

جدول (پ-۱): پارامترهای ساختاری نظری ترکیب 1,5DHA در سطح B3LYP/6-311++G**

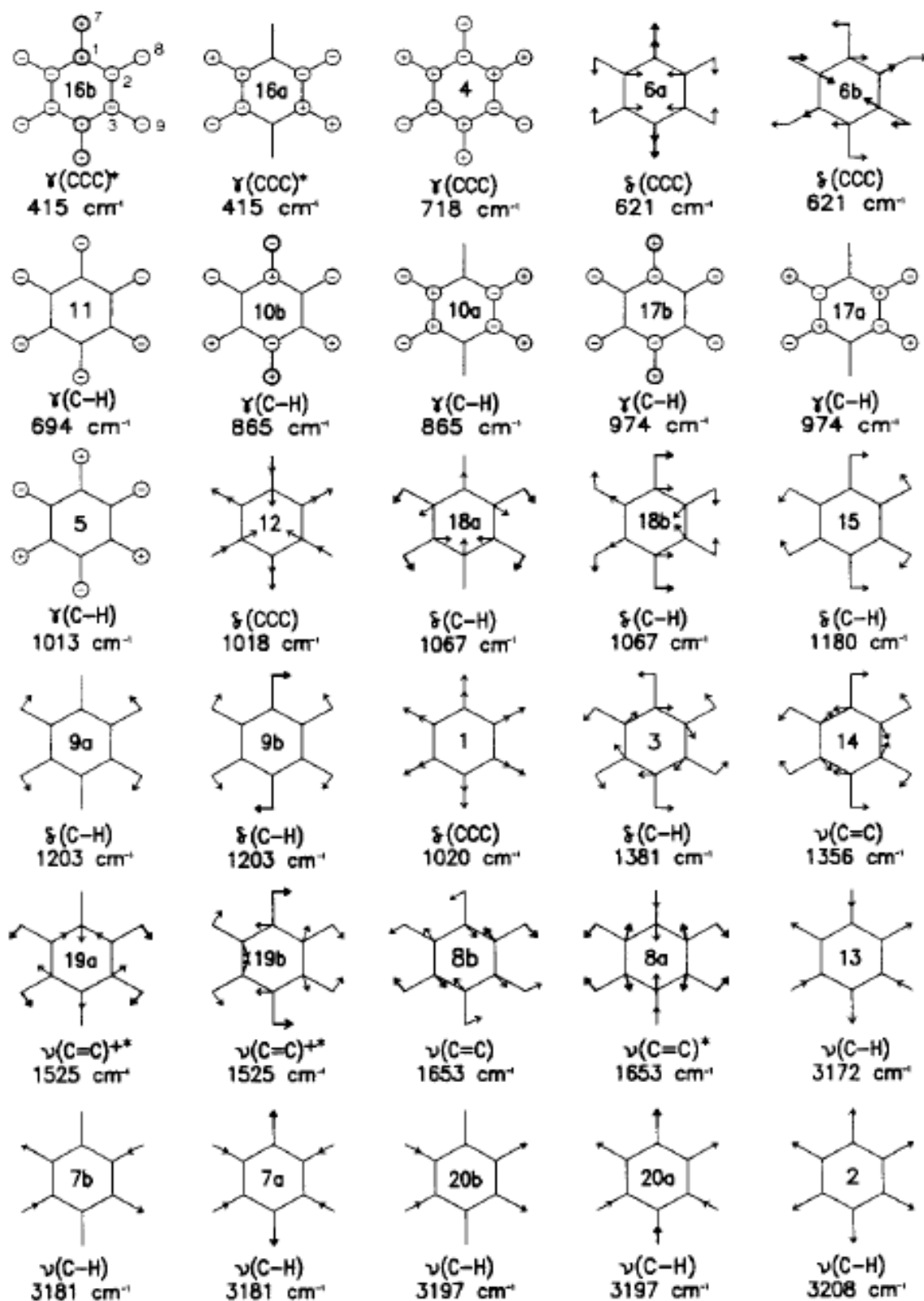
<u>Bond lengths(Å)</u>	<u>B3LYP/6-311++G**</u>	<u>Bond lengths(Å)</u>	<u>B3LYP/6-311++G**</u>
O1=C17	1.240	C13=C12...C11	120.225
O1=C18	1.240	C12...C11...O10	117.948
O10-H9	0.989	C12...C11...C15	119.580
O3-H2	0.988	O10...C11...C15	122.472
O3...C4	1.337	H9-O10...C11	107.119
O10...C11	1.337	O8...H9-O10	146.704
O1...H2	1.691	H9...O8=C7	102.732
O8...H9	1.689	C11...C15-C7	119.846
C4-C5	1.416	C15-C7=O8	121.126
C4-C20	1.405	O8=C7-C6	120.333
C17-C5	1.465	C6...C18...C19	119.604
C17-C16	1.486	C18...C19=C20	120.929
C11-C12	1.405	C19=C20...C4	120.227
C11-C15	1.416	C20...C4...O3	117.908
C15-C7	1.465	H2...O1=C17	102.717
C7-C6	1.486	C4...C5...C6	118.984
C14-H26	1.082	C18...C6...C5	120.650
C18-H21	1.082	C5...C6-C7	120.337
C18-C6	1.388	C6...C5-C17	121.138
C19-C18	1.400	C17-C16-C15	120.340
C14-C16	1.388	C16...C15-C7	121.130
C14-C13	1.400	C14...C16...C15	120.622
C19=C20	1.384	C16...C15...C11	119.024
C13=C12	1.384	<u>Dihedral angles(°)</u>	
C5...C6	1.416	H2O3C4C5	0
C16...C15	1.416	H2O3C4C20	180
C18-H21	1.082	H23C20C4O3	0
C14-H26	1.082	H23C20C19H22	0
<u>Bond angles(°)</u>		O3C4C20C19	180
H2-O3...C4	107.154	O1C17C5C6	180
O3...H2-O1	146.637	O1C17C16C15	180
O3...C4-C5	122.487	C16C15C7O8	-180
C4-C5-C17	119.878	O8C7C6C5	-180
C5-C17=O1	121.127	O8C7C15C11	0
O1=C17-C16	120.359	O8C7C6C18	0
C17-C16-C14	119.038	H9O10C11C12	-180
C16...C14...C13	119.602	H9O10C11C15	0.001
C14...C13=C12	120.947	O10C11C15C16	-180

جدول (پ-۲): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری مشتق دوتره‌ی 1,5DHA در سطح B3LYP/6-311++G**

NO.	Freq.	IR.I	R.A	Assignment
1	3212	0	248	2
2	3212	5	1	2
3	3199	1	376	20a
4	3199	6	75	20a
5	3178	3	181	7a
6	3178	11	46	7a
7	2428	247	32	vOD,δOD
8	2423	38	214	vOD,δOD
9	1677	0	250	8b,vC=O,vC...O
10	1666	391	0	vC=O,(vC-C, δC-H,vOD)
11	1634	330	0	8a,vC=O
12	1611	0	596	8a,vC=O
13	1585	6	152	8b,vC=O,δCCC(II)
14	1585	103	8	8a,vCO,δOD
15	1497	0	25	19b,vCO,vC...O,δCH
16	1491	32	0	19b,vC=O,vC...O,vCC(II)
17	1473	0	20	19b,vCC(II),vC...O
18	1458	140	0	19b,vC...O,vC=C,,δOD
19	1391	175	0	14,,vC...O
20	1384	0	210	14,vC...O,δOD,γCCC(II)
21	1369	0	135	vCC(II),vC...O
22	1332	135	0	3
23	1306	0	30	3,δCCC(II)
24	1297	719	0	3,vC...O,δOD,δCCC(II)
25	1230	67	0	vCC(II),δOD,δCH
26	1218	0	154	δ(CH),δCCC(II)
27	1189	17	0	9b
28	1181	0	65	9b
29	1125	62	0	18a,δOD
30	1090	0	143	18a,δOD
31	1072	47	0	18b,δOD
32	1051	0	28	18b,vCC(II),Δod
33	1005	0	1	5
34	1005	188	0	18b,vCC(II),δOD
35	1003	1	0	5
36	976	0	61	δCCC(II),(vCO,δCCC),δOD
37	933	0	0	17b
38	932	0	0	17b
39	905	0	0	12,δC=O,vC...O,δOD
40	882	49	0	1,δCO,(vCO)
41	822	63	0	11
42	818	0	1	11

43	784	13	0	6a
44	767	49	0	$\gamma\text{C}=\text{O}, (\gamma\text{CO}, \gamma\text{CH})$
45	753	0	0	11, $\gamma\text{CCC}(\text{II})$
46	712	0	19	6a, δCO
47	705	14	0	4
48	676	0	1	4
49	622	1	0	6b, $\delta\text{CCC}(\text{II})$
50	604	0	1	$\gamma\text{CH}, \gamma\text{OD}$
51	595	0	31	Δb
52	589	98	0	γOD
53	550	0	0	16b, γOD
54	538	7	0	16b
55	532	10	0	6a
56	504	0	58	δCCO
57	476	2	0	16b
58	454	11	0	$\delta\text{COH}, \delta\text{DOH}$
59	451	0	12	$\delta\text{CCC}(\text{II})$
60	431	46	0	$\delta\text{C}=\text{O}, \delta\text{OH}, \delta\text{OD}$
61	429	0	1	$\gamma\text{CCC}(\text{II})$
62	398	0	4	$\nu\text{O}\dots\text{O}$
63	354	0	8	$\delta\text{C}-\text{C}-\text{CO}$
64	294	0	9	$\nu\text{O}\dots\text{O}$
65	265	0	2	Γ
66	239	0	0	Γ
67	206	1	0	Γ
68	201	0	4	Γ
69	173	0	0	$\Gamma, \gamma\text{C}=\text{O}$
70	127	0	1	$\Gamma, \gamma\text{C}=\text{O}$
71	80	0	0	Γ
72	50	3	0	Γ

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



شکل (پ-۱): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح

B3LYP/6-31G** گزارش شده است [۷۹ و ۸۰].

منابع

- [1] Latimer W. M. and Rodebush W.H. (1920) *J. Am. Chem. Soc.*, 42, pp 1419.
- [2] Huggins M. L. (1922) *Science.*, 55, pp 459.
- [3] Huggins M. L. (1922) *J. Phys. Chem.*, 26, pp 601.
- [4] Huggins M. L. (1922) *Phys. Rev*, 19, pp 346.
- [5] Pauling L. (1960), *"The nature of the chemical Bond and the Stricture of Molecules and Crystals"*, Cornell Univercity Press, New York, 3nd Ed.
- [6] Desiraju G. R. (2000) *J. Chem. Soc.*, pp 3745.
- [7] Novak A. (1974) *Struct. Bonding*, pp 18111.
- [8] Hamilton W. C. (1962) *Ann. Rev. Chem.*, pp 1319.
- [9] Clare Speakman J. (1975), *"The Hydrogen Bond and Other Inter-Molecular Force"*, *the chemical society*.
- [10] Jeffry G. A. Saenger W. (1990), *"Hydrogen bonding in Biological Structures"*, spring-valerg, Berlin, Germany.
- [11] Iijima K., Ohnogi K. and Shibata S. (1987) *J. Mol. Struct.*, 156, pp 111.
- [12] Taylor R. and Kennard O. (1982) *J. Am. Chem. Soc.*, 104, pp 5063.
- [13] Badger R. M. (1935) *J. Chem. Phys.*, 3, pp 710.
- [14] Popel J. A., Schneider and Bernstein H. J. (1959), *"High Resolution nuclear Maganetic resource"*, New York, Chap 15.
- [15] Schuster P., zundle G. and sandorfy (1976), *The Hydrogen Bond* . North Holand pub. Co. Amesterdam.
- [16] Tichy M. (1965) *Adv. Inorg. Chem.*, 5, pp 117.
- [17] Arson H. (1979) *Topics in Stereochemistry*, 11, pp 1.

- [18] Josten M. D. and Schad Y. (1974), "*Hydrogen Bonding*" Marcel Becker, Inc. New York.
- [19] Hamilton W. C. and Ibers J. A. (1968), "*Hydrogen Bonding in Solid*", Benjamin. New York.
- [20] van Duijneveldt F. B. (1984) *J. Mol. Struct.*, 109, pp 331.
- [21] Skolv N. and Savlov B. (1997) *Teort. Ekspeiem. Khim.*, 14, pp 29.
- [22] Logansen A. V. (1999) *Spectrochim, Acta.*, 55A, pp 1585.
- [23] Hadzi D. (1959), "*Hydrogen Bonding Papers presented at the Symposium on Hydrogen Bonding held at Ljubljana*", Pergamon Press, New York.
- [24] Novak A. (1974) *Struct. Bond.*, 18, pp177.
- [25] Ubbelohde A. R. and Gallagher K. J. (1955) *Acta Crystallogr.*, 8, pp 7.
- [26] Mootz D. and Schilling M. J. (1992) *Am. Chem. Soc.*, 114, pp 7435.
- [27] Hehre W., Radom J., Schleyer L. and Pople P. (1986), *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York.
- [28] Leach R. (1997), "*Molecular Modeling*", Longman, Singapore.
- [29] Schlick T. (2002), "*Molecular Modeling and Simulation*", Springer.
- [30] Jensen F. (1999), "*Introduction to computational chemistry*", Wiley-Chichester, U.K.
- [31] Foresman J. B. and Fish E. (1993), "*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, A Guide to Using Gaussian*", Gaussian Inc.
- [32] Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G. and Schleyer R. (1983) *J. Comp. Chem.*, 4, pp 294.
- [33] Hohenberg P. and Kohn W. (1964) *Phys Rev.*, 136, pp B864-B871.

- [34] Levine I. N. (1991), "*Quantum Chemistry*". 4th ed, New Jersey, Prentice Hall.
- [35] Hehre W. J., Stewart R. F. and Pople J. A. (1969) *J. Chem. Phys.*, 51, pp 2657.
- [36] Szabo A. and Ostlund N. S. (1989), "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*", McGraw-Hill, New York.
- [37] 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.
- [38] McWeeny R. and Dierksen (1968) *J. Chem. Phys.*, 49, pp 4852.
- [39] Frisch M. J., Pople J. A. and Binkley J. S. (1984) *J. Chem. Phys.*, 80, pp 3265.
- [۴۰] صفائی ذ، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی عدم استقرار الکترون در پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی"، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد شاهرود.
- [41] Bader R. F. W. (1990), "*Atomes in Molecules: A Quantum Theory*", Clarendon, Oxford.
- [42] Popelier P. L. A. (1998) *J. Chem. Phys.*, 102, pp 1873.
- [43] Koch U. and Popelier P. L. A. (1995) *J. Phys. Chem.*, 99, pp 9747.
- [44] Huang Zh. and Lin Z. (2006) *J. Mol. Struct.*, 801, pp 7.
- [45] Popelier P. L. A. (2000), "*Atoms in Molecules. An Introduction*", Prentice Hall, Harlow, UK.
- [46] Bader R. F. W. (1991) *Chem. Rev.*, 91, pp 893.
- [47] Bader R. F. W. (2010) *J. Mol. Struct.*, 943, pp 18.
- [48] Arnold W. D. and Oldfield E. (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, 122, pp 1283.
- [49] Espinosa E., Molins E. and Lecomte C. (1998) *J. Chem. Phys.*, 285, pp 170.

- [50] Slater J. C. (1933) *J. Chem. Phys.*, 1, pp 687.
- [51] Abramov Yu. A. (1997) *Acta Cryst.*, A53, pp 264.
- [52] Grabowski S. J. (2006), *Hydrogen bonding-new insights*, in: Leszczynski, J. (Ed.), *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*", Vol. 3, Springer, Berlin.
- [53] Reed A. E., Weinstock R. B. and Weinhold F. (1985) *J. Chem. Phys.*, 83, pp 735.
- [54] Reed A. E. and Weinhold F. (1983) *J. Chem. Phys.*, 78, pp 4066.
- [55] Mohajeri A. and Ashrafi A. (2008) *J. Chem. Phys.*, 128, pp 378.
- [56] Gilli G., Bellucci F., Ferrutti V. and Bertolasi V. (1989) *J. Am. Chem. Soc.*, 111, pp 1023.
- [57] Bertolasi V., Gilli P., Ferretti V. and Gilli G. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113, pp 4917.
- [58] Lind P. (2007), *"Organic Chemistry, Umeå University"*, SE – 901 87, Umea, Sweden, pp 11.
- [59] Demircioglu Z., Albayrak C. and Buyukgungor O. (2014) *J. Mol. Struct.*, 1065-1066, pp 210.
- [60] Coe B. J., Harris J. A., Jones L. A., Brunschwig B. S., Song K., Clays K., Garin J., Orduna J., Coles S. J. and Hursthouse M. B. (2005) *J. Am. Chem. Soc.*, 127, pp 4845.
- [61] Karaer H. and Gumrukcuoglu I. E. (1999) *Turk. J. Chem.*, Cryst. 23, pp 61.
- [62] Sun Y. X., Hao Q. L., Wei W. X., Wang X. and Wang Y.S. (2009) *J. Mol. Struct.* 904, pp 74.
- [63] Avvakumov E., Senna M. and Kosova N. (2002), *"Soft Mechanochemical Synthesis a Basis for New Chemical Technologies"*, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

- [64] Chermette H. (1999) *J Chem.*, 20, pp 129.
- [65] Parr R. G. and Yang W. (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, 106, pp 4049.
- [66] Zakerhamidia M. S., Ghanadzadeha A. and Moghadam M. (2011) *Spectrochimica Acta Part, A* 79, pp 74.
- [67] Valla V. and Bakola-Christianopoulou M. (2007) *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* ,37, 1, pp 41.
- [68] Fain V. Y., Zaitsev B. E. and Ryabov M. A. (2009) *J. Organicheskoi Khimii.*, 45, 10, pp 1462.
- [۶۹] دهقان نژاد س، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی کینیزارین"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س).
- [70] Fain V. Y., Zaitsev B. E. and Ryabov M. A. (2006) *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 42, 11, pp 1674.
- [71] Namsray N. and Yoshinari T. (2007) *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75, 4, pp 044703.
- [72] Mawinghe P. A. B. and gillIspie G. D. (1989) *J. Chem. Phys.*, 136, pp 249.
- [73] Mario R. and Juana J. (1993) *Spertrorhimira Acta.*, 4, 7, pp 903.
- [74] Diaz A. N. (1990) *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 53, pp 141.
- [75] Pal H., Palit D. K., Mukherjee T. and Mittal J. P. (1991) *J. Chem. Soc.*, 87, 8, pp 1109.
- [76] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr J. A., reven T., Kudin N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E.,

Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J. (2009), "*Gaussian 09*", Inc. Wallingford CT.

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

[78] Blegler-Koning F. and Bayles D. (2001) *J. Am. Chem. Soc.*, 22, pp 545.

[79] Wilson E. B. (1934) *J. Phys. Rev.*, 45, pp 706.

[80] Palafox M. A. (2000) *J. Quant. Chem.*, 77, pp 661.

[81] Herzfeld N., Ingom C. K. and Pwle H. G. (1946) *J. Chem. Soc.*, pp 316.

[82] Varsanyi G. (1960), "*Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*", Academic Press, Newyork and London.

[83] Herzfeld N., Ingom C. K. and Pwle H. G. (1946) *J. Chem. Soc.*, pp 316.

[84] Kosar B. and Albayrak C. (2011) *J. Spectrochim*, 78A, pp 160.

Abstract

In this research, the strength of intramolecular hydrogen bonding of 1,5-dihydroxyanthraquinone (1,5DHA) was investigated by means of density functional theory (DFT) calculations, the quantum theory of atoms in molecules (AIM), and the natural bond orbital (NBO) analysis. 1,5DHA was optimized and the vibrational frequencies were calculated at the B3LYP/6-311++G** level of theory.

The results of molecular structure, the frequencies of OH bond, the chemical shifts of enolic proton, and the topology of 1,5DHA in the bond critical point of O··H were compared with the analogous parameters of 1,8-dihydroxyanthraquinone (1,8DHA) 2-hydroxybenzaldehyde (2HB) and 1-hydroxyanthracen-9(10H)-one (1HA).

The nonlinear optical (NLO) property, dipole moment, polarizability, hyperpolarizability and frontier molecular orbital surfaces (FMOs) of 1,5DHA were also calculated.

From AIM result, the interaction of intramolecular hydrogen bonding of these compounds is partially covalent in nature and these compounds are classified as the systems with medium hydrogen bonds. Comparison of the molecular structure, vibrational spectra and AIM results of 1,5DHA with those of 1,8DHA, 2HB, and 1HA revealed the following trend in the hydrogen bond strength: 1HA > 1,5DHA > 1,8DHA > 2HB.

The parameters related to NLO property showed that 1,5DHA is not a good NLO material but 1,8DHA and 2HB are good ones. FMOs analysis indicated that the softness decreases in 1,5DHA, 1,8DHA, 1HA and 2HB, respectively. The small HOMO-LUMO energy gap for the title compounds indicates that these molecules are very chemical reactive.

Keywords: 1,5-dihydroxyanthraquinone (1,5DHA), Intramolecular hydrogen bonding, Density functional theory (DFT), Natural Bond Orbital (NBO), Theory of atoms in molecules (AIM), Nonlinear optical property (NLO), Frontier molecular orbital (FMOs).



University of Shahrood

Faculty of chemistry

Investigation of vibrational spectroscopy and intermolecular hydrogen bonding
of 1,5-dihydroxyanthraquinone as a presubstance to produce antitumor drug

Yekta Ghaheri

Supervisor:

Dr. Zeynab Moosavi – Tekye

February 2015