

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی ساختار مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب
کورکومین موجود در زردچوبه به دلیل فعالیت ضد سرطانی آن

دانشجو:

مسعود شکفته

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر سید فرامرز طیاری

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

اسفند ۹۴

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم مسعود شکفته به شماره دانشجویی: ۹۲۰۸۵۲۴

تحت عنوان: بررسی ساختار مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب کورکومین موجود

در زرد چوبه به دلیل فعالیت ضد سرطانی آن

در تاریخ ۹۴/۱۲/۱۹ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی فیزیک مورد

ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	دکتر سید فرامرز طیاری		دکتر زینب موسوی تکیه

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		دکتر حسین نیکو فرد
	دکتر منصور عرب چم جنگلی		دکتر زهرا کلانتر کهدمی

تقدیم با پوسہ پر دستان پدرم :

ہے او کس نہی دامن از بزرگی اش بگویم یا مردانگی و سفاقت. سکوت و مہربانی و.....

پدرم راہ تمام زندگیست

پدرم دلفوشی ہمیشگی است.

تقدیم بہ مادر عزیزتر از جانم :

مادرم هستی من از هستی توست. تا هستم و هستی دارمت دوست.

غمگسار ماودانی مادر است.

پشیم سار مہربانی مادر است.

تشکر و قدردانی

حمد خدایی را که اول همه آثار از اوست و قبل از او اولی نبوده و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد خدایی که دیده بندگان از دیدنش قاصر و اندیشه و فهم وصف کنندگان از وصفش عاجز است. با دست قدرتش آفریدگان را ایجاد کرد و آنان را براساس اراده خود صورت بخشید آنگاه همه را در راه اراده خود راهی نمود و در مسیر محبت و عشق به خود برانگیخت. شاگردم که به من فرصتی عطا نمود تا از محضر اساتید بزرگوار بهره گیرم و گامی هر چند کوچک در گستره بیکران علم و معرفت بردارم.

به مصداق (من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق) بسی شایسته است از استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوار سرکار خانم دکتر زینب موسوی تکیه که با کرامتی چون خورشید سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر طیاری که زحمت مشاوره ای این پروژه را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم. از تمام دوستانی که در طول انجام این کار محبت هایشان شامل حال من شده است نیز سپاسگزارم. نهایت سپاس و کمال قدردانی را به فرشتگان زندگیم، پدر و مادر و خانواده ای عزیزم تقدیم می کنم که همواره دعای خیرشان بدرقه راهم بوده و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب مسعود شکفته دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی ساختار مولکولی و پیوندهیدروژنی درون مولکولی ترکیب کورکومین موجود در زردچوبه به دلیل فعالیت ضد سرطانی آن 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 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 افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

در این تحقیق ساختار مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب کورکومین (CURC) با روش نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ بررسی شد. و نتایج حاصل با ترکیبات ۵-هیدروکسی ۱-و ۷-دی فنیل (هپتا) ۱ و ۴-تری ان-۳-اون (CURP)، دی بنزوئیل متان (DBM)، استیل استون (AA) و مالون آلدئید (MA) مقایسه شد و اثر استخلاف های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی با استفاده از تجزیه و تحلیل (NBO) مورد بررسی قرار گرفت. تخمین انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB}) با نتایج حاصل از آنالیز تئوری اتم ها در ملکول (AIM) و مقادیر محاسبه شده برای جا به جایی شیمیایی پروتون انولی در $^1H NMR$ و نیز محاسبات فرکانس ارتعاشی پیوند OH برای CURC و CURP، DBM، AA، MA نشان داد که قدرت پیوند هیدروژنی در کورکومین نسبت به استیل استون قوی تر و نسبت به دی بنزوئیل متان ضعیف تر است. نتایج AIM همچنین نشان داد که پیوند هیدروژنی در این ترکیبات دارای ماهیت جزئی کووالانسی است. نتایج به دست آمده از مرتبه پیوند لاپلاسی (LBO) توافق خوبی با نتایج به دست آمده از محاسبات AIM برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی دارد. روند قدرت پیوند هیدروژنی را به صورت زیر پیش بینی می نماید:

DBM > CURC > CURP > AA > MA

بررسی پارامترهای مرتبط با خاصیت NLO (اپتیک غیرخطی) نشان داد که ترکیب CURC، DBM و CURP ترکیبات مفیدی برای خاصیت اپتیک غیر خطی به شمار می آیند. AA و MA ترکیبات خوبی در این زمینه محسوب نمی شوند. تجزیه و تحلیل اوربیتال های مولکولی گپ انرژی کوچکی را برای کورکومین و CURP پیش بینی می کند نشان از واکنش پذیری این ترکیب دارد.

واژه های کلیدی: نظریه ی تابع چگالی (DFT)، لاپلاسی مرتبه ی پیوند (LBO)، کورکومین،

۵-هیدروکسی ۱و۷-دی فنیل (هپتا) ۱و۴و۶-تری ان-۳-اون، تجزیه و تحلیل اوربیتال طبیعی

پیوند (NBO)، تئوری اتم ها در ملکول (AIM)، اوربیتال مولکولی مرزی (FMO)، خاصیت نوری

غیر خطی (NLO).

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

Investigation of intramolecular hydrogen bonding of Curcumin. A DFT study

کنفرانس بین المللی پژوهش در علوم و تکنولوژی، کووالامپور مالزی، آذرماه ۹۴

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
۱-۱-مقدمه	۲
۲-۱-تعریف و تاریخچه پیوند هیدروژنی.....	۳
۳-۱-پیوند هیدروژنی بر اساس موقعیت دهنده و پذیرنده در یک ملکول.....	۴
۱-۳-۱-پیوند هیدروژنی درون مولکولی.....	۴
۴-۱-نظریه مکانیک کوانتومی در مورد پیوند هیدروژنی.....	۵
۵-۱-قدرت پیوند هیدروژنی.....	۶
فصل دوم: تئوری شیمی محاسباتی و انواع آن	
۲-شیمی محاسباتی.....	۱۰
۱-۲-روش مکانیک مولکولی	۱۲
۲-۲-روش ساختار الکترونی	۱۳
۱-۲-۲-روش دانسیته تابع چگالی.....	۱۴
۳-۲-توابع پایه.....	۱۵
۱-۳-۲-توابع پایه گوسی.....	۱۶
۴-۲-مجموعه پایه.....	۱۷
۱-۴-۲-مجموعه پایه توسعه یافته.....	۱۸
۱-۱-۴-۲-مجموعه پایه ظرفیت شکافته.....	۱۹
۲-۱-۴-۲-مجموعه پایه قطبیده.....	۱۹
۳-۱-۴-۲-مجموعه پایه نفوذی.....	۲۰
۵-۲-نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول.....	۲۱
۱-۵-۲-توپولوژی چگالی الکترونی.....	۲۲
۲-۵-۲-چگالی الکترونی در BCP	۲۷
۳-۵-۲-چگالی انرژی در BCP	۲۷
۴-۵-۲-خواص مسیرها و گراف مولکولی.....	۲۸
۵-۵-۲-دسته بندی پیوندهای هیدروژنی براساس پارامتر های توپولوژی و ساختاری.....	۳۰

۳۱.....	۲-۶-اوربیتال های طبیعی پیوندی.....
۳۳.....	۲-۷-آروماتیسیته و بررسی پیوند هیدروژنی
۳۵.....	۲-۸-مرتبه پیوند لاپلاسی (LBO).....
۳۶.....	۲-۹-اپتیک غیر خطی (NLO) و خواص آنها.....
۳۹.....	۲-۱۰-تئوری اوربیتال مولکولی مرزی

فصل سوم: خواص کورکومین

۴۲.....	۳-۱-کورکومین
---------	--------------------

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۵۰.....	۴-۱-نرم افزارهای محاسباتی.....
۵۱.....	۴-۲-دستگاهها.....
۵۱.....	۴-۳-ساختارهندسی و پایداری نسبی.....
۵۲.....	۴-۴-پارامترهای ساختاری نشان دهنده قدرت پیوند هیدروژنی
۵۴.....	۴-۵-تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM.....
۵۸.....	۴-۵-۱-مرتبه پیوند لاپلاسی
۵۹.....	۴-۶-تجزیه و تحلیل NBO
۵۹.....	۴-۶-۱-مرتبه پیوند و بیرگ.....
۶۰.....	۴-۶-۲-تجزیه و تحلیل توزیع بار
۶۱.....	۴-۶-۳-عدم استقرار الکترون و اثرات فضایی.....
۶۳.....	۴-۷-پارامتر λ و بررسی قدرت پیوند هیدروژنی
۶۴.....	۴-۸-اپتیک غیر خطی NLO
۶۵.....	۴-۹-تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی مرزی.....
۶۸.....	۴-۱۰-بررسی طیف مادون قرمز ورامان ارتعاشی
۷۱.....	۴-۱۰-۱-ارتعاشات مماسی مربوط به حلقه بنزن.....
۷۲.....	۴-۱۰-۱-۱-ارتعاشات کششی پیوند C-C.....
۷۲.....	۴-۱۰-۱-۲-ارتعاشات کششی پیوند C-H.....
۷۳.....	۴-۱۰-۱-۳-ارتعاش خمشی داخل صفحه C-H.....
۷۳.....	۴-۱۰-۲-ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H, C-C.....

۷۴.....	۳-۱۰-۴- ارتعاشات اسکلتی شعاعی.....
۷۵.....	۱۱-۴- بررسی طیف های ارتعاشی سایر قسمت های مولکول.....
۷۵	۱۱-۴- ۱- ناحیه cm^{-1} ۳۵۰۰-۱۷۰۰.....
۷۶.....	۱۱-۴- ۲- ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۱۰۰۰.....
۷۷.....	۱۱-۴- ۳- ناحیه زیر cm^{-1} ۱۰۰۰.....
۸۲.....	۱۲-۴- نتیجه گیری.....
۸۳	۱۳-۴- آینده نگری.....
۸۴.....	پیوست.....
۹۹	فهرست منابع.....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (-) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و ترازهای انرژی ارتعاشی آنها.....	۶
شکل (۱-۲): توصیف اوربیتال های 1S توسط اوربیتال های اسلیتر گونه و گاوسی.....	۱۷
شکل (۲-۲): ترکیب اوربیتال های S و P.....	۲۰
شکل (۳-۲): نمایشی از نقاط بحرانی برای ملکول کوبان.....	۲۳
شکل (۴-۲): پرتله فازی از مسیرهای گرادیانی در سیستم های دوبعدی و سه بعدی.....	۲۵
شکل (۵-۲): نمایشی از مسیرهای گرادیانی که به هسته ها ختم می شود.....	۲۶
شکل (۶-۲): مسیر پیوندی و گراف مولکولی در مولکول بنزوفنانترین.....	۲۹
شکل (۷-۲): طرحی از مدل RAHB.....	۳۴
شکل (۱-۳): توتومری کتو-انول در کورکومین.....	۴۳
شکل (۲-۳): واکنش های تفکیک پروتون فرم انولی کورکومین.....	۴۴
شکل (۳-۳): ساختار کورکومینوئیدها.....	۴۴
شکل (۴-۳): ترکیب CURP.....	۴۶
شکل (۵-۳): ساختار مولکولی AA, MA, DBM.....	۴۷
شکل (۱-۴): ساختار هندسی بهینه شده از ترکیب کورکومین و CURP در سطح B3LYP/6-311++G** بر حسب HF.....	۵۲
شکل (۲-۴): نمایشی از مسیرهای پیوندی و نقاط بحرانی از ترکیبات کورکومین CURP.....	۵۵
شکل (۳-۴): نمایشی از گراف های مولکولی و حوزه های هراتم در ترکیب کورکومین.....	۵۶
شکل (۴-۴): اوربیتال مولکولی LUMO, HOMO ترکیبات CURP, MA, CURC.....	۶۵
شکل (۵-۴): طیف IR محاسباتی و مشتق دوتره (....) از ترکیب کورکومین در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۷۸
شکل (۶-۴): طیف رامان کورکومین و دوتره (....) به روش محاسباتی B3LYP/6-311++G**.....	۷۹
شکل (۷-۴): طیف FT-IR تجربی از کورکومین.....	۸۰
شکل (۸-۴): طیف تجربی ¹ H NMR از ترکیب کورکومین.....	۸۱

شکل (پ-۱): ساختار هندسی پیکربندی هایی از ترکیب کورکومین ۹۶

شکل (پ-۲): شیوه های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون ۹۷

شکل (پ-۳): طیف رامان از کورکومین به روش محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۹۸

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۴): پارامترهای ساختاری بهینه شده در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیبات AA, MA, CURP, CURC, DBM.....	۵۳
جدول (۲-۴): فرکانس های ارتعاشی و نسبت جابه جایی پروتون در $^1\text{H NMR}$ برای مقایسه پیوند هیدروژنی.....	۵۴
جدول (۳-۴): پارامتر های AIM مربوط به پیوند هیدروژنی ($\text{O}\cdots\text{H}$) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۵۷
جدول (۴-۴): مقادیر چگالی بار در حلقه کیلیتی در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۵۸
جدول (۵-۴): محاسبه مرتبه پیوند لاپلاسی برای ترکیبات CURP, CURC, DBM.....	۵۸
جدول (۶-۴): محاسبه مرتبه پیوند و بیرگ در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۵۹
جدول (۷-۴): بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۱
جدول (۸-۴): انرژی اختلالی مرتبه دوم E^2 بر حسب Kcal mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۲
جدول (۹-۴): انرژی تبادل فضایی $\Delta E(i, j)$ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۲
جدول (۱۰-۴): مقادیر محاسبه شده از d, Q, λ در حدود پیوند هیدروژنی در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۳
جدول (۱۱-۴): مقادیر μ, α, β محاسبه شده در سطح B3LYP/6311++G**.....	۶۴
جدول (۱۲-۴): پارامتر های مربوط به اوربیتال های مرزی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**.....	۶۶
جدول (۱۳-۴): فرکانس و شدت مادون قرمز و رامان نظری در سطح B3LYP/6311++G**.....	۶۹
جدول (پ-۱): انرژی پایداری (E) و انرژی نسبی مربوط به پیکربندی های مختلف از	

۸۵.....	Kcal mol ⁻¹ و انرژی پایداری نسبی بر حسب HF
	جدول (پ-۲): پارامترهای ساختاری از ترکیب کورکومین در سطح
۸۶.....	B3LYP/6-311++G**
	جدول (پ-۳): فرکانس IR و رامن نظری از مشتق دوتره کورکومین در سطح
۸۸.....	B3LYP/6-311++G**
	جدول (پ-۴): لاپلاس چگالی محاسبه شده برای ترکیبات DBM، CURC، CURP، MA، AA
۹۱.....	B3LYP/6-311++G** در سطح

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

از جمله برهم کنش‌های بین مولکولی که از اهمیت زیادی در شیمی و بیوشیمی برخوردار هستند، پیوندهای هیدروژنی است. ساختار و خواص بسیاری از مولکول‌های دارای پیوند هیدروژنی تحت تأثیر قدرت این پیوند قرار دارد. بنابراین درک پیوند هیدروژنی نقش مهمی در بسیاری از خواص شیمیایی و همچنین ساختارهای سلولی در جانداران دارد. در طی سال‌های اخیر کتاب‌ها و مقالات زیادی در مورد اهمیت حیاتی این نوع از پیوندها در تمام شاخه‌های شیمی و بیوشیمی نوشته شده است. بدون شک انتشار کتاب‌ها و مقالات متعدد به دلیل نقش اساسی و تأثیرگذار این نوع پیوندها در واکنش‌های شیمیایی، ساختار مولکول‌های بزرگ و پیچیده، فرآیندهای حیاتی، تشکیل مولکول و... است [۱]. مثال‌های زیادی از اثرات پیوندهای هیدروژنی وجود دارد از جمله پیوند هیدروژنی در مولکول آب، که آن را به صورت یک ماده مجتمع در می‌آورد که منجر به تشکیل واحدهای به هم پیوسته $(H_2O)_n$ شده و خواص ویژه‌ای به آب می‌دهد. امروزه نقش پیوند هیدروژنی در عملکرد دارو نیز شناخته شده است. این پیوند یک عامل مهم در تعیین استحکام پیوند بین مولکول‌های دارو با هدف‌های آن است بنابراین توانایی توصیف کمی این پیوندها در شیمی دارویی بسیار با ارزش است. برای مثال وجود پیوند هیدروژنی در کورکومین فعالیت آنتی‌اکسیدانی بسیار عالی به ترکیب می‌دهد که امکان واکنش بین حلقه‌ها در آنتی‌اکسیدان و مراکز فعال را با آنزیم می‌دهد [۲]. علاوه بر این، این پیوندها اهمیت زیادی در تعیین ساختارهای بیولوژیکی مانند پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک و DNA دارد به عنوان نمونه در زنجیره DNA دو رشته پلی نوکلئوتیدی به وسیله پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده اند به طوری که تنها شکستن این پیوندها حتی اگر تغییرات ظاهری دیگری در مولکول ایجاد نکند کافی است که آن را از فعالیت زیست‌شناختی‌اش ساقط سازد [۳].

۱-۲- تعریف و تاریخچه پیوند هیدروژنی:

بررسی خواص بعضی از ترکیبات نشان می‌دهد که در این ترکیبات علاوه بر پیوندهای شیمیایی معمولی که بین اتم‌ها و یا یون‌ها تشکیل می‌شود، تأثیرات متقابل ضعیفی نیز بین اتم هیدروژن از یک گروه با اتم B از گروه دیگر به صورت $A-H \cdots B$ با هم ارتباط دارند وجود دارد. برای افزایش بار مثبت هیدروژن و یا به عبارتی افزایش قطبیت پیوند کووالانسی $A-H$ لازم است که اتم A (از مولکول پروتون دهنده) دارای الکترونگاتیوی بالایی باشد. از سوی دیگر تراکم الکترون (زوج الکترون ناپیوندی) روی اتم B (از مولکول پروتون گیرنده) باید به قدری زیاد باشد که بتواند اثر متقابل قوی روی اتم هیدروژن اسیدی داشته باشد. مشاهدات تجربی نشان داده است که در اینصورت اتم هیدروژن به طور همزمان با دو اتم A و B که دارای الکترونگاتیوی زیادی هستند متصل شده و این سه اتم را تقریباً در یک امتداد قرار می‌دهد.

پیوند هیدروژنی برای اولین بار توسط ورنر^۱ در بررسی ساختار آمونیوم هیدروکسید کشف شد. در سال ۱۹۲۰ این پیوند توسط لاتیمر^۲ و رد بوش^۳ این گونه بیان شد که جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن روی مولکول آب قادر هستند نیروی کافی را بر هیدروژن مولکول همسایه اعمال کنند که نتیجه آن اتصال دو مولکول به یکدیگر است. به طوری که مایع، توده‌ی بزرگی از مولکول‌های H_2O را شامل می‌شود که در اثر تحریکات گرمایی به طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد هستند [۴]. نظر پائولینگ^۴ در مورد این پیوند در کتابی تحت عنوان ماهیت پیوندهای شیمیایی این گونه است که تحت شرایط معینی، اتم هیدروژن به وسیله‌ی نیروی قوی به دو اتم به جای یک اتم متصل می‌شود [۵] به چنین پیوندی، پیوند هیدروژنی اطلاق می‌گردد. اگرچه پیوند هیدروژنی از اغلب نیروهای بین‌مولکولی دیگر قوی‌تر است اما این پیوند را می‌توان

1-Werner

2-Latimer

3-Rodebush

4 -Pauling

به عنوان یک برهم کنش واندروالسی قوی در نظر گرفت که قدرت آن بین پیوندهای لاندن و کووالانسی قرار می گیرد. خاصیت کووالانسی در پیوند هیدروژنی با افزایش الکترون گاتیویته ی اتم دهنده بیشتر می شود. به طوری که هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی اتم الکترون گاتیو A با جذب الکترون از ابر الکترونی اتم هیدروژن، باعث القای بار جزئی مثبت بر روی اتم هیدروژن می گردد. در نتیجه اتم هیدروژن جفت الکترون های آزاد اتم دیگر که پذیرنده پیوند هیدروژنی است را جذب می کند.

۱-۳-۳- پیوند هیدروژنی بر اساس موقعیت دهنده و پذیرنده در یک مولکول

دهنده یا پذیرنده الکترون در یک پیوند هیدروژنی می تواند به یک مولکول تعلق داشته باشد یا اینکه هر کدام متعلق به مولکول مجزایی باشند. در حالت اول یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی^۱ و در حالت دوم یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی^۲ به وجود می آید. تقریباً همه پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی لزوماً یک پیوند خمیده هستند در حالی که پیوندهای بین مولکولی غالباً پیوندهای خطی یا تقریباً خطی هستند [۶].

۱-۳-۱- پیوند هیدروژنی درون مولکولی

اگر ساختار مولکولی به شکلی باشد که گروه دهنده و پذیرنده در یک مولکول واحد و قسمتی از یک ملکول باشند امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود خواهد داشت. در این حالت می توان سیستم را به صورت $A-H \cdots B$ نشان داد که در آن A یک اتم الکترون گاتیو و B، اتم یا گروهی با جفت الکترون آزاد یا الکترون های π است. برای تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باید گروه های A-H و B از نظر فضایی آرایش مناسبی داشته باشند و آنقدر به هم نزدیک

1- Intramolecular Hydrogen Bond

2-Inter molecular Hydrogen Bond

شوند تا فاصله ی بین آنها کمتر از مجموع شعاع واندروالسی اتم های A و B شود. با تشکیل این پیوند پیکربندی مولکول از حالت باز به بسته تبدیل می شود. معمولاً تعداد اتم های حلقه ی تشکیل شده ۵، ۶ و یا ۷ است.

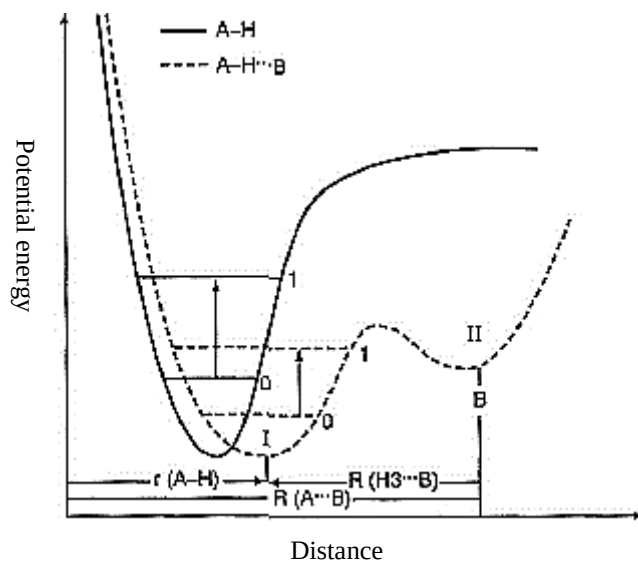
همواره رابطه ی نزدیکی بین هندسه ی ترجیح داده شده توسط پیوند هیدروژنی و پایدارترین ساختار مولکولی مشاهده شده است. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی غالباً غیرخطی بوده و زاویه ی AHB عموماً در گستره ی ۱۰۰-۱۷۰ درجه قرار دارد. بنابراین اگر گروه های عاملی تشکیل دهنده ی پیوند هیدروژنی، در دو پیوند هیدروژنی برون و درون مولکولی یکسان باشند، پیوند هیدروژنی برون مولکولی به خاطر خطی بودن، همواره قوی تر است. پیوند هیدروژنی درون مولکولی مستقل از تغییر غلظت است زیرا یک اثر داخلی است و با رقیق کردن توسط حلال های غیر قطبی جذب فرکانس آنها ناپدید نمی گردد.

۱-۴- نظریه مکانیک کوانتومی در مورد پیوند هیدروژنی

از دیدگاه مکانیک کوانتومی پیوند هیدروژنی حالت خاصی از برهمکنش های بین اتمی است. دو تکپار را در نظر بگیرید که هر کدام از آنها اتم یا مولکولی است که با فاصله ی R نسبت به یکدیگر قرار دارند. زمانی که R به اندازه ی کافی بزرگ باشد تکپارها یکدیگر را جذب می کنند. با کاهش فاصله ی R تا حد معینی، جاذبه افزایش می یابد و بعد از آن با کوتاه تر شدن فاصله ی بین دو تکپار دو امکان وجود دارد. در بعضی از موارد تک پارها در اثر واکنش شیمیایی تشکیل مولکول جدید داده ولی در بیشتر موارد تکپارها همدیگر را دفع می کنند و این دافعه با کاهش فاصله ی R سریعاً افزایش می یابد.

نیروهایی که بین دو تکپار عمل می کنند نیروهای بین مولکولی نامیده می شوند. هنگامی که A-H درگیر در برهمکنش بین مولکولی از نوع پیوند هیدروژنی باشد، منحنی انرژی پتانسیل پهن تر شده و ترازهای انرژی ارتعاشی به هم نزدیک تر می شوند [۷]. نمودار سطح انرژی پتانسیل

به نسبت فاصله در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (-) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و ترازهای ارتعاشی آنها

۱-۵- قدرت پیوند هیدروژنی:

بررسی قدرت پیوند هیدروژنی نشان می‌دهد که قدرت این پیوندها، از قدرت پیوندهای کووالانسی (۵۰۰ تا ۱۵۰ کیلو ژول بر مول) کمتر، اما از قدرت پیوند واندروالس با انرژی (۲ تا ۲۰ کیلوژول بر مول) به مراتب بیشتر است. در حالت طبیعی، قدرت پیوند هیدروژنی بین ۱۵ تا ۶۵ کیلوژول بر مول برای اتم‌هایی نظیر F, O, N و برای اتم‌های بزرگتر نظیر Cl قدرت پیوند هیدروژنی از ۱۵ کیلوژول بر مول کمتر است. در برخی موارد، پیوند هیدروژنی در یک سیستم رزونانسی تشکیل می‌شود که رزونانس به افزایش قدرت پیوند هیدروژنی کمک می‌کند مانند سیستم‌هایی نظیر β دی کتونها که در این حالت قدرت پیوند هیدروژنی افزایش زیادی پیدا می‌کند.

پیوند هیدروژنی نمی‌تواند از نوع کووالانسی باشد. چون اوربیتال‌های 1s اتم هیدروژن تنها پذیرش ۲ الکترون با اسپین مخالف را دارد بنابراین نمی‌تواند به طور همزمان با دو اتم A و B پیوند کووالانسی برقرار نماید. پیوند هیدروژنی همچنین نمی‌تواند یونی باشد زیرا در صورت یونی بودن، هیدروژن باید یک الکترون را به طور کامل در اختیار اتم B قرار دهد در صورتی که پیوند

هیدروژنی چنین نیست و تنها روی هیدروژن جزئی بار مثبت و روی اتم B جزئی بار منفی تجمع می‌یابد با این استدلال پیوند هیدروژنی نه کووالانسی است نه یونی، بلکه می‌توان آن را ناشی از وجود نیروی الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت و منفی روی اتم‌ها دانست. به همین دلیل برای آنکه نیروهای الکترواستاتیکی بتوانند به حداکثر برسند باید اولاً A، B و H در یک امتداد باشند، ثانیاً A و B الکترونگاتیوی بالایی داشته باشند تا بتوانند مقدار جزئی بار مثبت روی هیدروژن و بار جزئی منفی روی اتم B را بالا ببرند در نتیجه اتم‌های B و H بهتر می‌توانند به هم نزدیک شده، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد. شواهد تجربی از قبیل نقطه ذوب، نقطه جوش و گرمای تبخیر بر این مطلب وجود دارد [۸].

برای مطالعه‌ی عوامل مؤثر بر قدرت پیوند هیدروژنی، انواع پیوندهای هیدروژنی و روش‌های مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی در مطالعات پیشین گردآوری شده است. لذا برای مطالعه بیشتر به آن مراجع ارجاع می‌دهیم [۹-۱۰].

تئوری شیمی محاسباتی و انواع آن

۲- شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی شاخه ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسائل شیمی با کمک رایانه دارد. در این رشته، از رایانه‌ها برای پیش بینی ساختار مولکولی و خواص فیزیکی و شیمیایی مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود که نتایج به دست آمده از آن معمولاً کامل کننده اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی هستند. اما در برخی موارد نیز می‌تواند منجر به پیش بینی پدیده‌های مشاهده نشده‌ی شیمیایی شود. بنابراین شیمی محاسباتی می‌تواند به شیمی آزمایشگاهی کمک کرده و در یافتن موضوعات شیمیایی با شیمی تجربی رقابت نماید. شیمی محاسباتی شامل مدلسازی، طراحی مولکولی، و همچنین به دست آوردن داده‌های شیمیایی، طراحی و سنتزهای آلی به کمک روش‌های محاسباتی در برنامه‌های کامپیوتری است. از این رشته به طور گسترده در طراحی داروها و مواد نو استفاده می‌شود [۱۱]. محاسبات شیمی کوانتومی دارای مشخصه‌هایی است نخست این شبیه سازی می‌تواند با هر درجه‌ای از قدرت تفکیک و درشت نمایی فضایی انجام شود که در نتیجه امکان تعیین دقیق هندسه، انرژی، ساختار الکترونی و مراکز از سطح جامد که برای جذب سطحی ارجح هستند را فراهم می‌سازد. همچنین داده‌هایی که از طریق آزمایش به سادگی قابل دسترسی نیستند از این طریق قابل محاسبه اند. دوم اینکه ورودی‌های شبیه سازی شده می‌تواند به سادگی مورد کنترل قرار گیرد بدون اینکه مشکلاتی مربوط به اثرات ناخالصی‌ها و سایر متغیرهای ناشناخته ایجاد شود و در نهایت این تفسیر نتایج شبیه سازی‌ها به طور معمول آسان‌تر از تفسیر نتایج آزمایشات تجربی است. اگر چه توابع موج و سایر خروجی‌های حاصل از شبیه سازی تئوری می‌تواند کاملاً پیچیده باشد.

در سی و پنج سال گذشته محاسبات شیمی کوانتوم به گستردگی امروز مورد توجه نبوده است. اولین مقاله‌ی در زمینه مکانیک مولکولی در سال ۱۹۲۵ ارائه شد. پس از آن در سال

۱۹۲۶ شرودینگر^۱ اولین مقاله خود را در مکانیک مولکولی ارائه نمود. در سال ۱۹۳۱ مرکل^۲، تئوری الکترون‌های π را بیان کرد [۱۲]. بعدها مقالات متعددی در زمینه‌ی استفاده از کامپیوتر در شیمی ارائه شد، به عنوان مثال مقالاتی در مورد شبیه‌سازی محاسبات شیمی کوانتوم توسط فرانک در سال ۱۹۵۰ در مجموعه مقالات سلطنتی انگلستان منتشر شده است [۱۳]. در دهه‌ی ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ اولین شرکت‌های ارائه‌ی مدل‌سازی با اسامی شرکت (طراحی مولکولی)^۳ در سال ۱۹۷۸ و (شرکت تریپاس^۴ و همکاران) ۱۹۷۹ ایجاد شدند. در سال ۱۹۸۰ نرم افزار گمس^۵ توسط شخصی به نام مایکل دوپلیس^۶ و همکارانش ارائه شد. در سال ۱۹۸۷ نیز شرکت گوسین^۷ توسط شخصی به نام جان پاپل^۸ راه اندازی شد، که این شرکت تنها توزیع‌کننده نرم افزارهای شیمی محاسباتی به نام گوسین بود. جایزه‌ی نوبل شیمی در سال ۱۹۸۸ به والتر کوهن^۹ و جان پاپل به سبب ارائه روش‌های نوین در شیمی کوانتومی تعلق گرفت.

به‌طور کلی روش‌های شیمی محاسباتی را می‌توان به دو دسته‌ی: مکانیک مولکولی و روش ساختار الکترونی طبقه بندی کرد که انتخاب روش مناسب برای انجام محاسبات به نوع و بزرگی ساختار مورد مطالعه و همچنین نوع اطلاعاتی که مورد نیاز است بستگی دارد. تفاوت کلی این دو دسته در استفاده از توابع موج و هامیلتونی الکترونی در کوانتوم است که در روش‌های مکانیک مولکولی جایی ندارد. در هر دو حوزه محاسبات زیر انجام می‌شود:

۱- محاسبه‌ی انرژی یک ساختار مولکولی

۲- بهینه سازی شکل مولکول‌ها که پایین‌ترین انرژی را در محدوده‌ی نزدیک به ساختار اولیه

1- Schrödinger

2 -Merkel

3 -Molecular Design

4-Trybas

5-Gamez

6- Michael de Police

7-Gaussian

8- Pople

9-Walter Kohn

پیدا می کند

- ۳- محاسبه فرکانس ارتعاشی مولکول ها که نتیجه ی حرکات نوسانی اتم ها در مولکول است.
- ۴- فعالیت شیمیایی و دانش این که الکترون ها کجا متمرکز شده اند (مکان های هسته دوستی) و این که الکترون ها کجا می خواهند بروند (مکان های الکترون دوستی) و توانایی پیش بینی این که چه نوعی از واکنش دهنده ها می توانند با مولکول مورد نظر وارد واکنش شوند.

۲-۱- روش مکانیک مولکولی

در این روش برای پیش بینی ساختار مولکول ها از مکانیک کلاسیک استفاده می شود. مکانیک مولکولی برای مطالعه ی سیستم های بیولوژیکی که از هزاران اتم تشکیل شده اند قابل استفاده است. روش های مکانیک مولکولی بر اصول زیر پایه گذاری شده اند:

- ۱- الکترون و هسته به صورت مجموعه ای از ذرات شبه اتم هستند
- ۲- ذرات شبه اتم شعاع قطبش و بار خالص دارند . برهمکنش و تعاملات باید در یک سری از اتم ها تعیین کننده ی توزیع فضایی ذرات شبه اتم و انرژی هایشان باشد.
- در این روش مقدار انرژی الکترونی E به صورت مجموعه برخی از انواع انرژی که به عنوان تابعی از مختصات هسته ای بیان می شود. فرض بر این است که مولکول ها به صورت اتم هایی است که از طریق پیوند در کنار یکدیگر قرار گرفته اند.

$$E = E(\text{غیر کووالانسی}) + E(\text{کووالانسی}) \quad (1-2)$$

$$E = E(\text{واندروالسی}) + E(\text{الکترواستاتیکی}) = E(\text{غیر کووالانسی}) \quad (2-2)$$

$$E = E(\text{زاویه دو وجهی، پیچشی}) + E(\text{زاویه خمشی}) + E(\text{پیوند کششی}) = E(\text{کووالانسی}) \quad (3-2)$$

بسته به نوع مسئله از تابع پتانسیل مشخص، و از یک برنامه ی شبیه سازی خاص استفاده می شود.

با استفاده از برنامه‌های کامپیوتری طول و زوایای پیوند مولکولی بهینه‌سازی شده تا ساختار مولکولی که از نظر انرژی مکانیک مولکولی کمترین مقدار را دارد پیدا شود. گاهی به دست آوردن انرژی بهینه در ملکولهای بزرگ به علت تعداد زیادی صورت‌بندی به راحتی امکان‌پذیر نیست. برای مثال تشخیص ساختار بهینه آمینو اسید ها در زنجیره پلی پپتیدی با تعداد ۴۰ آمینو اسید برای هر پپتید کاری مشکل است.

مکانیک مولکولی ابزار با ارزشی برای شیمیدان‌های تجربی است. مکانیک مولکولی و تابع انرژی پتانسیل در پروتئین‌ها جهت طراحی مکانهای اتصال پروتون کاربرد دارند [۱۴]. با توجه به این که در روش مکانیک مولکولی از رفتار الکترون‌ها صرف نظر شده است در نتیجه این روش در حل مسائل شیمیایی مربوط به اثرات الکترونی ناتوان است که این یکی از محدودیت‌های استفاده از این روش است.

۲-۲- روش ساختار الکترونی

ذرات میکروسکوپی علاوه بر رفتار ذره مانند خود، رفتار موج مانند نیز از خود نشان می‌دهند. در روش ساختار الکترونی با استفاده از قوانین مکانیک کوانتومی، انرژی و دیگر ویژگی‌های یک مولکول قابل بررسی است. معادله شرودینگر یک اصل موضوع بنیادی در مکانیک کوانتوم است و نمی‌توان آن را اثبات نمود [۱۵]. شرودینگر برای به دست آوردن حالت یک سیستم از تابع هامیلتون در فیزیک کلاسیک و معادله‌ای که اصل بقای انرژی را در یک سیستم منزوی بیان می‌کند الهام گرفته است. معادله‌ی شرودینگر برای سیستم‌های اتمی شبیه اتم هیدروژن به طور کامل قابل حل است و برای سیستم‌های بزرگ با اعمال تقریب‌هایی قابل کاربرد است.

روش ساختار الکترونی شامل: روش آغازین^۱، روش نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) و روش‌های نیمه

1-ab initio

2- Density functional Theory

تجربی^۱ است. باتوجه به این که در این پایان نامه از روش DFT استفاده شده است در بخش بعدی به چگونگی محاسبه روش نظریه‌ی تابعی چگالی پرداخته می‌شود.

۲-۱-۲- روش دانسیته تابعی چگالی

روش DFT یک روش مکانیک کوانتومی است که به محاسبات ساختار الکترونی می‌پردازد. نظریه‌ی تابعی چگالی در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم‌های چند الکترونی به کار می‌رود. در این نظریه با معرفی تابعی کلی، انرژی و ویژگی‌های ماده (چگالی الکترون) به دست می‌آید. این نظریه ریشه در مدل توماس^۲ و فرمی^۳ دارد [۱۶]. و بر پایه دو قضیه‌ی هوهنبرگ-کهن^۴ بنا شده است که به موجب آن انرژی و خواص الکترونی یک مولکول در حالت پایه به وسیله‌ی چگالی احتمال الکترون تعیین می‌شود نظریه‌ی تابعی چگالی از محبوب‌ترین و فراگیرترین روش‌ها در فیزیک حالت جامد و مکانیک کوانتومی و شیمی کوانتومی است. از این روش در سال ۱۹۷۰ در فیزیک جامد برای محاسبه‌ی انرژی بستگی الکترون و ارائه‌ی مدلی بهتر برای واکنش‌های تبادلی استفاده شد. در روش DFT تلاشی برای حل معادله‌ی شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترون و ملکول نمی‌شود. بلکه این روش که توسط هوهنبرگ و کهن در سال ۱۹۶۴ بنا شد [۱۷] و شامل دو قضیه پایه در مکانیک کوانتوم دارند: قضیه اول به این صورت است که اگر دو سیستم الکترونی که یکی دارای پتانسیل $V_1(r)$ باشد و دیگری دارای پتانسیل $V_2(r)$ باشد دارای حالت پایه یکسان می‌باشند که الزاما:

$$V_1(r) - V_2(r) = \text{ثابت} \quad E = E \rho(r) \quad (۲-۴)$$

قضیه اول وجود یک رابطه بین چگالی الکترونی حالت پایه و تابع موج حالت پایه یک سیستم

1- Semi empirical
2-Thomas
3-Fermi
4-Hohenberg-Kohn

چند ذره ای را اثبات می کند.

قضیه دوم هوهنبرگ-کهن نشان داد که برای یک پتانسیل داده شده $V(r)$ مربوط به حالت پایه $\Psi_0[\rho]$ با انرژی حالت پایه $E_0[\rho]$ است، انرژی تابعی از $E_V[\rho]$ کمینه مقدارش را با $\Psi_0[\rho]$ در چگالی حالت پایه وجود دارد.

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = \int dr V(r) \rho(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_V[\rho] \geq E_0[\rho] \quad (5-2)$$

که در آن $T[\rho]$ تابعی از انرژی سنتیک الکترونی و V_{ee} انرژی برهمکنش الکترون-الکترون است $\rho(r)$ چگالی دانسیته الکترونی یا مربع تابع موج است که با استفاده از توابع موج دقیق N الکترون به صورت زیر نوشته می شود:

$$\rho(r) = N \int |\Psi|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (6-2)$$

در این مبحث، تابع دستوری است که برای ایجاد مجموعه‌ی متغیرها به کار می‌رود. در حالی که تابعی به مفهوم تابعی از تابع دیگر می‌باشد که برای ایجاد تعدادی از توابع که به نوبه خود به متغیرهای دیگر وابسته اند، به کار می‌رود. با این تعریف، تابع موج الکترون و چگالی الکترون‌ها توابع هستند در حالی که انرژی چون به تابع موج یا چگالی الکترونی وابسته است، یک تابعی می‌باشد. نظریه‌ی تابعی چگالی بطور گسترده‌ای در علوم مواد شیمیایی و برای تغییر و پیش‌بینی رفتار سیستم‌های پیچیده در مقیاس اتمی به کار می‌رود. از این نظریه می‌توان برای مطالعه‌ی اثر ناخالصی جهت تغلیظ و رفتار استحاله فاز در اکسیدها، رفتار مغناطیسی در مواد نیمه‌هادی مغناطیسی و مطالعه‌ی رفتار مغناطیسی و الکترونیکی در مواد فروالکتریک شیمی استفاده کرد [۱۸].

۲-۳- توابع پایه

در محاسبات شیمی نظری از مجموعه‌ی توابع که توابع پایه نامیده می‌شوند برای ایجاد اوربیتال‌های مولکولی استفاده می‌شود. توابع پایه که برای نمایش اوربیتال مولکولی به کار برده

می‌شود بایستی از تنوع کافی برای توصیف توابع موج برخوردار باشد همچنین این توابع باید طوری انتخاب شوند که تعداد جملات بسط کمترین مقدار را داشته باشد تا حجم محاسبات کاهش یافته و از لحاظ ریاضی ساده بوده و کار کردن با آن آسان باشد. توابع پایه شامل: موج تخت^۱، موج تخت بهبود یافته^۲، توابع جایگزیده (شامل توابع گوسی و توابع پایه اسلیتری) و توابع پایه اوربیتال اتم مرکزی عددی است.

۲-۳-۱- توابع پایه گوسی^۳ (GTO)

برای ساده کردن ارزیابی مولکول از توابع گوسین به جای توابع اسلیتر برای اوربیتال‌های اتمی استفاده می‌شود. اوربیتال‌های گوسی از اوربیتال‌های اتمی با روش ترکیب خطی بوجود می‌آیند. فرمول کلی این توابع در مختصات کارتزین به این صورت است:

$$X_{\zeta, l_x, l_y, l_z} = N X^{l_x} Y^{l_y} Z^{l_z} r^{2n-2-1} e^{-\zeta r^2} \quad (7-2)$$

که در آن x, y, z مختصات کارتزین هستند و l عدد اندازه حرکت زاویه ای، ζ نمای اوربیتال و N ضریب نرمالیزاسیون می‌باشد.

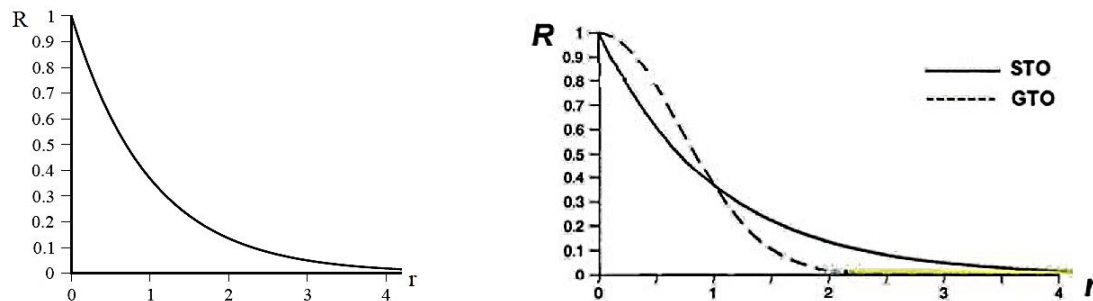
در قسمت نمایی $(-\zeta r^2)$ Exp توان دوم در r موجب سریعتر شدن محاسبات می‌گردد. البته باید توجه داشت که توابع نوع STO در نزدیکی هسته رفتار صحیحی از خود نشان می‌دهند [۱۹] مطابق شکل (۲-۱)، و مقایسه روابط بخش شعاعی اوربیتال اسلیتری و گوسی در $r=0$ رابطه (۲-۸)، مشخص می‌شود که:

$$\left(\frac{d \exp(-\zeta r)}{dr}\right)_{r=0} = -\zeta \quad (8-2)$$

$$\left(\frac{d \exp(-\zeta r^2)}{dr}\right)_{r=0} = 0$$

1-Plan wave
2-Linearized Augmented plan wave
3-Gaussian Type orbita

با توجه به اینکه تابع توزیع شعاعی اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن قله‌ی نوک تیزی را در هسته‌ی اتم نشان می‌دهد (شکل (۱-۲) سمت چپ) که تابع پایه‌ی STO این قله را به خوبی توصیف می‌کند



شکل (۱-۲): سمت راست تابع توزیع شعاعی اتم هیدروژن توسط اوربیتال‌های اسلیتر گونه و گاوسی و سمت چپ تابع توزیع شعاعی اتم هیدروژن در واقعیت.

در حالی که GTO این را نشان نمی‌دهد (شکل (۱-۲) سمت راست) اوربیتال‌های اتمی در فواصل دور از هسته به صورت نمایی به سمت صفر میل می‌کند و می‌توان فهمید که STO این رفتار را نشان نمی‌دهد اما GTO خیلی سریعتر به صفر میل می‌کنند. بنابراین GTO نمایش ضعیفی از اوربیتال‌ها در هسته و دور از هسته ارائه می‌کند در حالی که STO این رفتار را به خوبی توصیف می‌کند. برتری عمده اوربیتال‌های گاوسی که ترکیب خطی از چند تابع گاوسین هستند این است که حل انتگرال‌های سخت را ممکن می‌سازند. همچنین مزیت اصلی GTO نسبت به STO این است که حاصل ضرب دو تابع گاوسی در مراکز مختلف بایک تابع گاوسی واقع در بین دو مرکز هم ارز است. بنابراین می‌توان انتگرال‌های دو الکترونی روی سه یا چهار مرکز مختلف را با انتگرال‌های روی دو مرکز متفاوت کاهش داد که محاسبات راسده می‌کند، با این وجود در اکثر محاسبات از اوربیتال‌های نوع GTO به جای STO استفاده می‌شود.

۲-۴- مجموعه‌ی پایه

امروزه تعداد زیادی از مجموعه‌ی پایه متشکل از اوربیتال‌های (GTO) وجود دارند که کوچکترین آنها مجموعه‌ی پایه‌ی حداقل یا کمینه است. مجموعه‌ی پایه‌ی کمینه، دارای کمترین تعداد توابع

مورد نیاز برای توصیف حالت پایه‌ی اتم موجود در ملکول است. اساس مجموعه‌ی منقبض شده^۱ یا کمینه این است که در آن هر اوربیتال اتمی در مولکول دارای یک تابع پایه است STO به همین دلیل به این روش، روش یکتایی نیز گفته می‌شود. متداول‌ترین مجموعه پایه‌ی حداقل یا کمینه، مجموعه پایه‌ی STO-NG است که N عدد صحیح می‌باشد. این مجموعه توسط پاپل^۲ ثبت شد [۲۰]. در واقع N نشان دهنده‌ی اوربیتال‌های اسلیتری که با N تابع از GTO ترکیب شده‌اند. مشکل مجموعه پایه‌ی کمینه، عدم تغییرپذیری در اوربیتال‌های پایه است. در نتیجه برای گونه‌هایی که در محیط‌های مختلف تغییر می‌کنند کاربرد ندارد. برای مثال نمونه‌های کاتیونی و آنیونی در این مجموعه پایه قابل استفاده نیستند.

۲-۴-۱- مجموعه پایه توسعه یافته

در یک مجموعه پایه توسعه یافته، از یک یا چند نوع تابع پایه‌ی STO برای هر اوربیتال اتمی استفاده می‌شود، که منجر به نتایج دقیق‌تر می‌گردد. که این مجموعه خود به چند دسته طبقه‌بندی می‌شود:

- مجموعه پایه‌ی ظرفیت شکافته^۳
- مجموعه پایه‌ی قطبیده^۴
- مجموعه پایه‌ی نفوذی^۵

۲-۴-۱-۱- مجموعه پایه ظرفیت شکافته (SV)

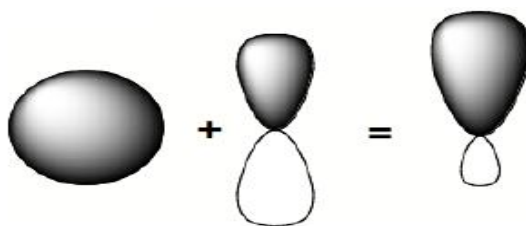
در مجموعه پایه ظرفیت شکافته، SV الکترون‌هایی که در لایه ظرفیت قرار دارند اهمیت بیشتری نسبت به الکترون‌های داخلی دارند. در این مجموعه برای هر اوربیتال اتمی لایه‌ی داخلی از یک

1-Contracted function
 2-pople
 3-Split valance basic set
 4-Polarized basic set
 5-Diffused

تابع پایه و برای هر اربیتال پوسته‌ی ظرفیت از تعداد بیشتری تابع پایه گوسی استفاده می‌شود. بر اساس طرح پاپل [۲۱] مجموعه‌ی پایه $X\text{-}YZG$ از نوع ظرفیت شکافته است، که X نشان دهنده‌ی تعداد اربیتال‌های درونی مورد استفاده و YZG نیز نمایشی از تعداد توابع شکافته شده از اربیتال‌های ظرفیت است. از مجموعه‌های پایه‌ی SV می‌توان به $6\text{-}31G$ و $6\text{-}311G$ تابع $6\text{-}31G$ اشاره کرد که به عنوان مثال در $6\text{-}31G$ اربیتال‌های درونی در آن از شش تابع گوسین اولیه و قسمت داخلی اربیتال‌های ظرفیت از سه تابع گوسین اولیه و قسمت خارجی آن از یک تابع گوسی تشکیل شده است.

۲-۴-۱-۲- مجموعه پایه قطبیده

باتوجه به این که وقتی اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند توزیع چگالی بار در اطراف هسته تغییر می‌کند طوری که بار مثبت به یک طرف و بار منفی به طرف دیگر کشیده می‌شود و این امر باعث تغییر در شکل اربیتال‌ها می‌شود. به عنوان مثال هنگام مخلوط شدن اربیتال‌های s با اربیتال‌های p چگالی بار مثبت در یک سمت افزایش و در سمت دیگر اربیتال کاهش پیدا می‌کند. در بحث قبلی مجموعه پایه ظرفیت شکافته، امکان تغییر در اندازه اربیتال را می‌دهند اما تغییر در شکل آنها توسط این مجموعه امکان پذیر نیست. بنابراین در مجموعه $X\text{-}YZG$ به ازای هر اربیتال توابع قطبیده اضافه می‌شود. در توابع پایه قطبیده اندازه حرکت زاویه اربیتالی (l) را یک واحد بیش از آن چیزی است که در فضای اربیتال‌های اشغال شده‌ی اتمی ظاهر می‌شود توصیف می‌کند. برای مثال به توابع پایه اتم‌های H و He اربیتال p و به توابع اتم‌های ردیف دوم و سوم جدول تناوبی اربیتال d و اربیتال f به ترتیب اضافه می‌شود. افزودن توابع پایه قطبی بهبود قابل توجهی را در مجموعه پایه وجود می‌آورد.



شکل (۲-۲): ترکیب اوربیتال های s,p

شکل کلی یک مجموعه پایه قطبیده به صورت $X-YZG^{**}$ یا $X-YZG(d,p)$ است. علامت $*$ (ستاره) اول درانتهای مجموعه پایه نشان دهنده اضافه شدن یک دسته از اوربیتال های d به اتم های موجود در ردیف های دوم جدول تناوبی است اضافه شدن ستاره دوم بیانگر اضافه شدن یک دسته اوربیتال p به اتم های H و He است. گسترش این الگو با وارد کردن توابع پلاریزه با ممنتم زاویه بزرگتر نیز امکان پذیر می باشد، به عنوان مثال مجموعه پایه $6-31G(2df,p)$ که شامل دو دسته از توابع d و یک دسته توابع f روی اتم های سنگین و یک دسته توابع p روی اتم هیدروژن است.

۲-۴-۱-۳- مجموعه پایه نفوذی

مجموعه پایه نفوذی توابع اضافی کوچکی هستند که برای مدل سازی در سیستم هایی با پیوندهای هیدروژنی و سیستم های خنثی، در محاسبات حالت برانگیخته و در سیستم های یونی که چگالی الکترونی در فواصل دور از هسته متمرکز شده است استفاده می شود. رایج ترین توابع پایه نفوذی s,p هستند این توابع با علامت + و ++ که قبل از G می آیند نشان داده می شود. علامت + اول به معنی تابع نفوذی از نوع s و تابع نفوذی از نوع p است که به اتم های سنگین ردیف دوم اضافه شده است و علامت ++ دوم مربوط به اضافه شدن یک تابع نفوذی از نوع s به اتم های ردیف اول یعنی هلیم و هیدروژن است. توابع نفوذی می توانند با توابع قطبش جمع شده و مجموعه های پایه ای را به صورت $6-31+G^*$ $6-31++G^*$ $6-31++G^{**}$ را ایجاد نمایند.

۲-۵- نظریه کوانتومی اتم هادرمملکول^۱ (QTAIM)

تئوری اتم ها در ملکول یک مدل ساده از سیستم های مولکولی (مانند کریستال ها) که به طور عمده به بحث در مورد ساختار الکترونی، اتم، پیوندها و مشاهده تابع توزیع چگالی الکترون می پردازد. توضیح در مورد فضای واقعی سیستم های کوانتومی همواره یک نگرشی در شیمی کوانتومی بوده است. برای این اساس تئوری اتم ها در ملکول فراتر از مشاهده پذیری فیزیکی، به دنبال مشاهدات شیمیایی است. QTAIM یک تئوری از ساختار مولکولی است که نقاط ثابت از چگالی الکترون همراه با مسیرهای شیب چگالی، مسیر پایان و آغاز چگالی الکترون را در این نقاط نشان می دهد. نظریه کوانتومی اتم ها در ملکول اولین بار توسط پروفیسور ریچارد بیدر^۲ [۲۲] و گروه پژوهشی او در تجزیه و تحلیل چگالی الکترون در مولکول های ساده در اوایل سال ۱۹۶۰ گسترش یافت.

ماکس بورن^۳ که یکی از بنیان گذاران مکانیک کوانتومی است مفهوم فیزیکی تابع موج را از طریق $\psi\psi^*$ توضیح داد و آن را با احتمال مربوط دانست که با انتگرال گیری در هر نقطه دلخواه از فضا $\psi\psi^*$ چگالی الکترونی را می دهد. در نظریه کوانتومی اتم ها در ملکول یک اتم به عنوان یک سیستم تعریف می شود که قادر است چگالی الکترونی را در یک فضای سه بعدی به اشتراک بگذارد. با استفاده از تئوری AIM می توان به محاسبه خواص فیزیکی برای هر اتم در ساختار مولکولی پرداخت و با بهره گیری از خصوصیات توپولوژیکی تعریف مناسبی را از پیوندهای شیمیایی ارائه کرد. در این نظریه مفاهیمی از قبیل ساختار شیمیایی و چگونگی انجام واکنش های شیمیایی به توپولوژی چگالی الکترونی مربوط می شود. یکی از مهمترین کاربردهای چگالی الکترونی (ρ) تعیین نوع برهمکنش اتم ها در سیستم های مولکولی است. به عنوان مثال مشخص شده است که پیوندهای کئووالانسی ρ بزرگتر از 0.2 و پیوند هیدروژنی و پیوند های هالوژنی نیز

1-Quantum Theory of atom in molecule

2-Bader

3-Max Born

دارای ρ کوچکتر از 0.1 را دارا هستند. استفاده از خواص نقاط بحرانی پیوند در تهیه داروها که توسط پاپیلیری^۱ و همکارانش صورت گرفت [۲۳]. همچنین خواص اتمی QTAİM نیز در بهبود پیش‌بینی‌ها و در حساسیت مغناطیسی و قطبش پذیری و ممان دوقطبی و انتقالات در طیف سنجی و قطبش دی الکتریک در کریستال‌ها و دوقطبی و چهار قطبی‌های لحظه‌ای [۲۴-۲۵] و نیز در سلول‌های ویگنر-سیتز استفاده می‌شود. همچنین از خواص اتمی به طور تجربی در پیش‌بینی و تعیین pK_a اسیدی برای اسیدهای ضعیف و توسعه فیزیکو شیمیایی و خواص بیولوژیکی در اسیدهای آمینه از جمله کد ژنتیکی در پایداری پروتئین‌ها استفاده می‌شود [۲۶].

۲-۵-۱- توپولوژی چگالی الکترونی

در سال ۱۹۱۵ و تنها سه سال بعد از کشف پراش x پیتربای^۲ به این نکته اشاره نمود که به پراکندگی نور در اتم‌ها باید توجه بیشتری نمود زیرا امکان تعیین آرایش کریستال‌ها را ممکن می‌سازد. نظریه دبابی قبل از توسعه مکانیک کوانتومی با تعریف از احتمال توزیع الکترون‌ها قابل درک بود در آن زمان از روش پراش پرتو x برای تجزیه و تحلیل چگالی بار به صورت یک تکنیک استفاده می‌شد. امروزه تجزیه و تحلیل چگالی بار با استفاده از مکانیک کوانتومی یک تکنیک معمول است [۲۷]. شرودینگر با استفاده از روش‌های ریاضی برای تعریف چگالی الکترونی با نسبت دادن یک معنای فیزیکی به تابع موج، چگالی الکترونی را محاسبه نمود [۲۸]. نظریه کوانتومی اتم‌ها در ملکول براساس چگالی الکترون پایه‌ریزی شده است. در چگالی الکترونی نقاطی که مقدار لاپلاسی چگالی الکترون در آن صفر است ($\nabla^2 p(r) = 0$) به صورت اکستریم‌های (ماکزیمم، مینیمم) هستند که نقاط بحرانی نامیده می‌شوند [۲۹]:

$$\nabla^2(p) = i \frac{dp}{dx} + j \frac{dp}{dy} + k \frac{dp}{dz} \rightarrow \begin{cases} = 0 & \text{نقاط بحرانی} \\ \neq 0 & \text{سایر نقاط} \end{cases} \quad (9-2)$$

1- Papillary

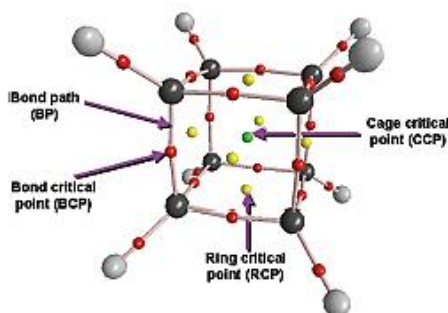
2-Peter Debye

در چگالی الکترونی یک مولکول چهار نقطه بحرانی وجود دارد [۳۰] که شامل:

۱-نقاط بحرانی هسته ای (NCP) ^۱ ۲-نقاط بحرانی پیوند ^۲ (BCP) ۳-نقاط بحرانی

قفسی ^۳ (CCP) ۴-نقاط بحرانی حلقه ای ^۴ (RCP)

نقاط بحرانی با نمادهای σ ، ω تعیین می شوند و به صورت (σ, ω) نمایش داده شده است. که مقدار ω تعداد انحنای غیر صفر چگالی در نقاط بحرانی و مقدار σ معادل جمع جبری علامت انحنای است [۳۱]. نقاط بحرانی هسته ای، در مکان هسته های یک مولکول دیده می شود. نقطه بحرانی پیوند بین دو هسته ای که از نظر شیمیایی با یکدیگر پیوند دارند دیده می شود و نقطه بحرانی حلقه صرفاً در درون مجموعه ای از اتم ها که با یکدیگر تشکیل یک حلقه داده اند یافت می شود و نقطه بحرانی قفسی نیز نتیجه اتصال چندین حلقه از اتم ها است. به شکلی که یک قفس ایجاد می شود. برای مثال نقاط بحرانی در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل (۲-۳): نمایشی از نقاط بحرانی در مولکول کوبان

تابع لاپلاسی چگالی الکترون یا مشتق دوم چگالی الکترون را براساس ماتریس هسین ^۵ نشان

داده می شود:

-
- 1-Nuclear critical point
 - 2-Bond critical point
 - 3- Cage critical point
 - 4-Ring critical point
 - 5-Hessian matrix

$$\nabla^2 p(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 p}{\partial x y} & \frac{\partial^2 p}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 p}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 p}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (۲-۱۰)$$

یک ویژگی ماتریس هسین این است که نسبت به چرخش سیستم مختصات ثابت است از اینرو

مقادیر ویژه این ماتریس به ترتیب $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ است:

$$\nabla^2 p(r) = \nabla \cdot \nabla p(r) = \frac{\partial^2 p(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p(r)}{\partial z^2} \rightarrow \nabla^2 p(n) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (۲-۱۱)$$

لایه آخر که همان لایه ظرفیت است براساس چگالی الکترونی به دو بخش تقسیم می‌شوند: بخش

درونی با $(\nabla^2 p < 0)$ و بخش بیرونی با $(\nabla^2 p > 0)$

به طور کلی چهار نقطه بحرانی غیر صفر در بخش درونی لایه ظرفیت اتم وجود دارد:

(۳، -۳): سه انحنای منفی و چگالی در r_c بیشترین مقدار است. (r_c فاصله پیوندی است)

(۳، -۱): دو انحنای منفی و r_c ماکسیمم، و سومین انحنا مثبت و چگالی در r_c کمترین مقدار

است.

(۱، +۳): دو انحنای مثبت و چگالی در r_c کمترین مقدار، و انحنای سوم منفی و چگالی در r_c

بیشترین مقدار است.

(۳، +۳): سه انحنای مثبت و مقدار چگالی در r_c کمترین مقدار را دارد.

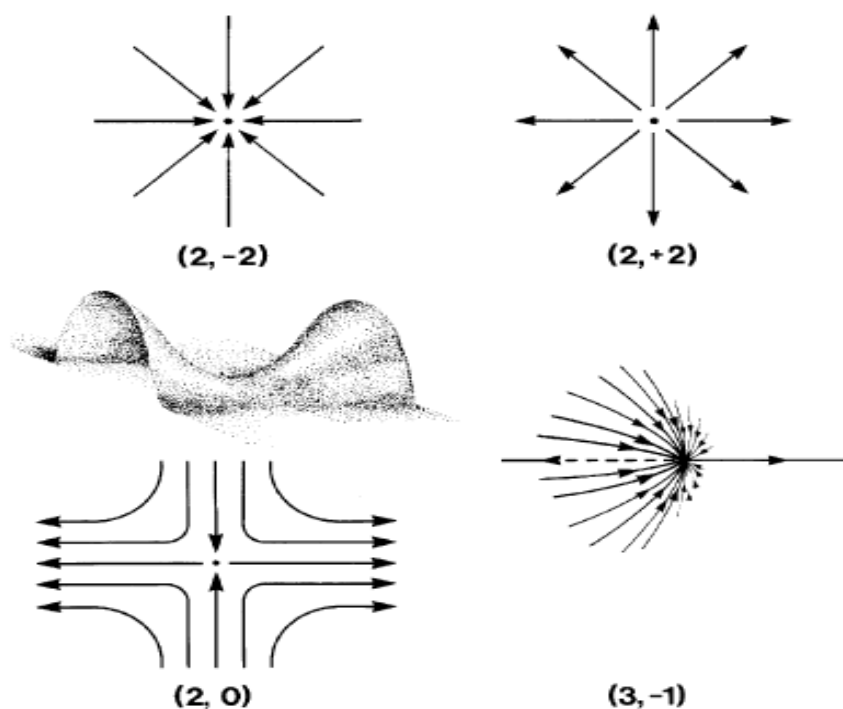
هریک از نقاط توصیف شده در بالا یک شاخص شناسایی شده در ساختار شیمیایی است. انواع

نقاط بحرانی را می‌توان در تابع‌های یک، دو، سه بعدی طبقه‌بندی کرد. تابع یک بعدی یک

ماکسیمم و یک مینیمم دارد تابع دو بعدی دارای کمینه، بیشینه و یک نقطه زینی است و تابع

سه بعدی کمینه، بیشینه و دو نقطه زینی است. مختصات نقاط بحرانی یک، دو، و سه بعدی در

شکل ۲-۴ نمایش داده شده است:



شکل (۲-۴): پرتو فازی از مسیرهای گرادیانی در سیستم های دو بعدی و سه بعدی

تعدادی از انواع نقاط بحرانی که همزمان با هم می توانند در یک ساختار وجود داشته باشند، چنین رابطه ای دارند:

$$n_{ncp} - n_{Bcp} + n_{Rcp} = n_{ccp} \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (۲-۱۲)$$

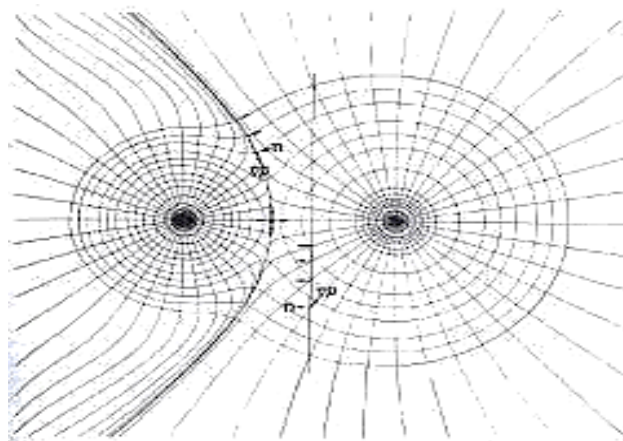
مقدار یک در رابطه فوق به رابطه پونیکاری-هاف^۱ شناخته می شود و برای سیستم های ایزوله مثل یک ملکول به کار می رود و مقدار صفر به صورت معادله مورس^۲ شناخته می شود و در شبکه های نامحدود کاربرد دارد.

در انحنای منفی چگالی الکترون ها در مسیر پیوند متمرکز شده است درحالی که انحنای مثبت چگالی الکترونی در ناحیه سطح بین دو حوزه اتمی متمرکز می شود.

در نظریه QTAIM فرض بر این است که اتم در یک مولکول به صورت واحدی از یک هسته و حوزه آن تعریف می شود. که هر حوزه به وسیله یک دسته از سطوح محدود شده است. این

1-Ponicare-Hopf
2-Morse

سطوح را سطوح بین‌اتمی می‌نامند. یک گروه از مجموعه سطوح، در سطح بین‌اتمی از بی‌نهایت شروع و به نقطه بحرانی پیوند (نقطه‌ای که چگال الکترونی مینیمم است) ختم می‌شود و گروه دیگر از بی‌نهایت شروع و به هسته‌ها ختم می‌شود. و دسته سوم نیز از نقاط بحرانی پیوند به هسته ختم می‌شود (شکل ۵-۲).



شکل (۵-۲): نمایشی از مسیرهای گرادیانی که به هسته‌ها ختم می‌شوند و یکی از مسیرهای گرادیانی که به نقطه بحرانی پیوند ختم شده و سطح بین‌اتمی را ایجاد می‌کند.

در پیوند کووالانسی لاپلاسی چگالی الکترونی منفی است ($\nabla^2 \rho(b) < 0$) یعنی تمرکز بار الکترونی در فاصله بین دو اتم است، برای مثال در یک پیوند معمولی C-H $\nabla^2 \rho(b) = -1/1 \text{ a.u}$ است. در مقابل در پیوندهای یونی، پیوندهای هیدروژنی، واندروالسی (برهمکنش‌های لایه بسته) لاپلاس چگالی الکترون در ناحیه‌ای بین محل تماس دواتم مقداری مثبت دارد $\nabla^2 \rho(b) > 0$ [۳۲]. برای مثال در پیوند هیدروژنی $N(H \cdots O) = C$ مقدار $(\nabla^2 \rho(b) > 0)$ برابر با $+0.3 \text{ a.u}$ است. همچنین در پیوندهای قطبی مانند (C-X) که $X = F, N, O$ لاپلاسی چگالی الکترون می‌تواند هر دو علامت مثبت یا منفی را داشته باشد.

به‌طور کلی علامت لاپلاسی چگالی الکترون در تشخیص نوع برهمکنش اهمیت دارد. علامت لاپلاسی چگالی الکترون با غالب بودن یکی از انرژی‌های پتانسیل یا جنبشی در برهمکنش تعیین می‌شود. در برهمکنش کووالانسی انرژی پتانسیل غالب است. در نتیجه علامت چگالی

لاپلاسی منفی است و نشان دهنده ناحیه‌ای از اتم است که چگالی بار الکترون در آن متمرکز شده است ولی در پیوندهای لایه بسته (یونی، واندروالسی،.....) انرژی جنبشی غالب است و منجر به لاپلاسی چگالی الکترونی مثبت می‌شود. که متمرکز شدن چگالی الکترون در ناحیه بین دو هسته را نشان می‌دهد.

۲-۵-۲- چگالی الکترونی در BCP

قدرت پیوند شیمیایی، مرتبه پیوند^۱ (BO) آن در چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند با علامت ρ_b نمایش داده می‌شود [۳۳].

$$BO = \exp[A(P_b - B)] \quad (۲-۱۳)$$

از روی چگالی الکترونی (ρ_b) در نقطه بحرانی پیوند می‌توان قدرت پیوند شیمیایی و یا مرتبه پیوند (BO) را مشخص کرد. B و A ثابت‌هایی که به طبیعت اتم‌های پیوندی وابسته‌اند. به طور کلی در پیوندهای کووالانسی مقدار ρ_b از ۰/۲ بزرگ‌تر و در یک برهمکنش لایه بسته (مانند پیوند های یونی، واندروالسی، هیدروژنی و H-H) مقداری کمتر از ۰/۱۰۰ دارد. همچنین ρ_b با انرژی پیوند^۲ در برهمکنش های پیوندی مختلف ارتباط تنگاتنگی دارد. پیوندهای شیمیایی بر اساس کاراکترهایی از خواص الکترونی و چگالی الکترونی در BCP طبقه‌بندی می‌شوند، که به نام خواص پیوندی شناخته می‌شوند.

۲-۵-۳- چگالی انرژی در BCP

چگالی انرژی نیاز به اطلاعات توابع موج از ماتریس چگالی الکترون سیستم یک الکترونی دارد. چگالی انرژی پتانسیل $V(r)$ در مسیر ویرال^۳ (حداکثر چگالی انرژی پتانسیل) شناخته می‌شود.

1-Bond order
2-Binding Energy
3-Virial path

که به‌طور متوسط میدان پتانسیل مؤثر از یک الکترون در یک سیستم چند ذره‌ای است مسیر ویرال در هر نقطه از فضا با پتانسیل منفی است و انتگرال آن در کل فضای حقیقی، انرژی پتانسیل کل مولکول را نمایش می‌دهد. رابطه پتانسیل مسیر ویرال $V(r)$ و چگالی انرژی جنبشی و لاپلاسی چگالی الکترون به‌صورت زیر نشان داد:

$$\left[\frac{\hbar^2}{4m}\right] \nabla^2 \rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (14-2)$$

$$G(r) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int \nabla \psi * \nabla \psi \quad (15-2)$$

m جرم الکترون، و تابع ψ ، ψ^* نیز به ترتیب تابع موج الکترون متقارن و پاد متقارن می‌باشد. با توجه به اینکه $G(r) > 0$ و $V(r) < 0$ است با استفاده از قضیه ویرال در نقطه بحرانی پیوند می‌توان نشان داد هنگامی که انرژی پتانسیل به مقدار زیاد کاهش می‌یابد $\nabla^2 \rho(b) < 0$ می‌شود کریمر و کراکا^۱ [۳۴] دانسیته چگالی الکترون $H_b(r)$ را در نقطه بحرانی پیوند به صورت زیر پیشنهاد کردند:

$$H_b(r) = G(r) + V(r) \quad (16-2)$$

چگالی انرژی کل که می‌تواند ملاکی برای تعیین نوع برهمکنش باشد. H_b منفی از غلبه انرژی پتانسیل که نشان‌دهنده پیوند کووالانسی، H_b مثبت اشاره به غلبه انرژی جنبشی و برهمکنش‌های لایه بسته است.

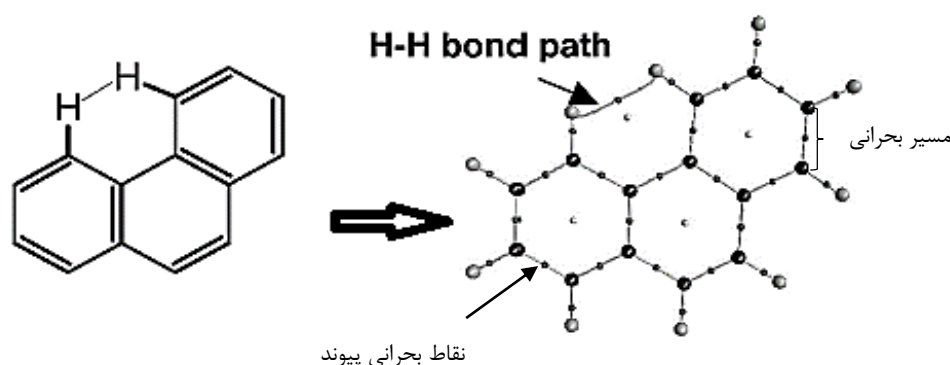
۲-۵-۴- خواص مسیرها و گراف مولکولی

سطحی که اتصال‌دهنده هسته‌های مجاور به یکدیگر است و چگالی الکترونی در آن نقطه ماکسیمم مقدار است به نام مسیر پیوند^۲ یا خط تعامل اتمی نامیده می‌شود. مسیر پیوندی یا خط تعامل اتمی با چگالی الکترونی بین هسته‌ها در ارتباط است. تئوری و مشاهدات هر دو بر این نکته توافق دارند که تجمع چگالی بار بین هسته‌ها یک شرط لازم برای ایجاد پیوند شناخته

1-Cremer and Kraka

2- Bond path

می‌شود و مسیر پیوندی یک ابزار مفید برای توصیف اتصال اتم‌ها در برهمکنش ضعیف و قوی است. بنابراین وجود خط تعامل اتمی شرایط لازم را برای تعادل هندسی مولکول و اتصال اتم‌ها به یکدیگر را فراهم می‌نماید. همچنین تجمع چگالی الکترون به تعادل نیروهای هسته‌ای نیز کمک می‌کند که در این مورد مسیر حداکثر چگالی بار به‌عنوان یک مسیر پیوندی است. نقطه‌ای روی این مسیر که چگالی الکترون کمترین مقدار در امتداد هسته‌ها را داراست نقاط نقطه بحرانی پیوند می‌گویند. شبکه‌ای از مسیر پیوندی که اتم‌ها با یکدیگر در ارتباط هستند به همراه تمام نقاط بحرانی را گراف مولکولی^۱ گراف مولکولی تعریف آشکار از ساختار را ارائه می‌دهد و می‌تواند برای تشخیص تغییرات ساختاری در امتداد مسیر واکنش به کار رود. در شکل زیر گراف مولکولی شامل مسیرهای پیوندی و نقاط بحرانی در مولکول بنزو فنانترن^۲ نشان داده شده است:



شکل (۲-۶): مسیر پیوندی و گراف مولکولی در مولکول بنزو فنانترن

همان‌طور که توپولوژی چگالی الکترون قادر به شناسایی برهمکنش‌های ثانویه یون‌ها و مولکول‌هایی است که مسئول تعیین ساختار بلور می‌باشند، پس گراف مولکولی نیز در واقع نقشه برداری از ساختار مولکولی است که گویای اطلاعات پیچیده‌ای از نحوه اتصال اتم‌ها به یکدیگر است و چگونگی تغییرات در چگالی الکترونی را در طول پیوند بین هسته‌ها نمایش

1- Molecular graph
2- Benzophenanthrene

می دهد.

۲-۵-۵- دسته بندی پیوندهای هیدروژنی براساس پارامترهای توپولوژی

وساختاری:

روزاس^۱ و همکارانش دسته بندی جدیدی از پیوندهای هیدروژنی را بر اساس پارامترهای AIM

بیان کردند [۳۵]:

پیوند هیدروژنی ضعیف $\nabla^2 p(r_{bcp}) > 0 \quad H_b > 0$

پیوند هیدروژنی متوسط $\nabla^2 p(r_{bcp}) > 0 \quad H_b < 0$

پیوند هیدروژنی قوی $\nabla^2 p(r_{bcp}) < 0 \quad H_b < 0$

در مقالات دیگر نیز بر اساس انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی و فاصله پیوندی $d(O \cdots O)$

پیوندهای هیدروژنی از نوع $O-H \cdots O$ را به صورت زیر طبقه بندی کرده اند [۳۶]:

برای فواصل کمتر از $2/5$ پیوند خیلی قوی و فاصله پیوندی $2/5 - 2/65$ پیوند هیدروژنی قوی

(با انرژی پیوند بالاتر از 24 kcal.mol^{-1}) و $2/65 - 2/80$ حالت پیوند متوسط

(انرژی پیوند $12 - 24 \text{ kcal.mol}^{-1}$) و بالاتر از $2/80$ پیوند هیدروژنی ضعیف

(انرژی پیوند 12 kcal.mol^{-1}) محسوب می شود. همچنین زاویه پیوندی $O-H \cdots O$ را به عنوان

شاخصی از قدرت پیوند هیدروژنی در نظر گرفته می شود. به طوری که با افزایش زاویه

پیوندی ($O-H \cdots O$) تا 165° حدود 90% انرژی و تا 149° حدود 60% و تا 110° در حدود

10% از انرژی پیوند کاسته می شود.

۲-۶- اوربیتال طبیعی پیوندی^۱ (NBO)

برای تحلیل جمعیت، روش‌های مختلفی وجود دارد که اوربیتال طبیعی یکی از این روش‌هایی است که در آن از مفاهیم اوربیتال‌های طبیعی برای توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و اتمی استفاده می‌شود. در شیمی کوانتومی یک NBO به اوربیتال پیوندی محاسبه شده با بیشترین دانسیته الکترونی اطلاق می‌شود که یکی از سلسله مراتب برای رسیدن به اوربیتال مولکول هستند. تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی NBO بر پایه‌ی روشی است که تابع موج را به شکل مستقر آن تبدیل می‌کند. در این روش، اوربیتال‌های اتمی طبیعی، اوربیتال‌های طبیعی هیبریدی، اوربیتال‌های طبیعی پیوندی و اوربیتال‌های طبیعی مولکولی مستقر تعیین می‌شوند و از آن‌ها در تحلیل جمعیت و تحلیل وابسته به انرژی NBO استفاده می‌شود [۳۷].

توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های اتمی و مولکول زمینه به دست آوردن بارهای اتمی و پیوندهای مولکولی را فراهم می‌کند. اوربیتال‌های اتمی در شیمی محاسباتی برای محاسبه توزیع دانسیته الکترونی اتم‌ها و پیوند بین آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در محاسبات کوانتومی اوربیتال‌های پیوندی طبیعی NBO از تمام جزئیات اوربیتال‌ها شامل ضریب قطبش پذیری، هیبریداسیون و..... برای محاسبه بالاترین درصد چگالی الکترون استفاده می‌کنند. اوربیتال‌های طبیعی حداکثر چگالی الکترونی را در برداشته اما اوربیتال‌های طبیعی غیر پیوندی شامل کسر کوچکی از چگالی الکترون هستند و برای توصیف کامل چگالی الکترون مجموعه کاملی از اوربیتال‌های پیوندی و غیر پیوندی لوویس نیاز است. هر پیوند در NBO می‌تواند توسط عبارت هیبریداسیون والانس (NHO) و اوربیتال‌های پیوندی دهنده و پذیرنده مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. اوربیتال‌های برای دواتم A و B با در نظر گرفتن ضرایب قطبیت به ترتیب به صورت معادله زیر نوشته می‌شود [۳۸]:

1- Natural bond orbital analysis

$$\delta_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad \delta_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (17-2)$$

h_A, h_B هیبریداسیون برای اتم های A, B ضرایب قطبش پذیری C_A, C_B

قطبیت پیوند δ می تواند به طور مختصر در اندازه گیری پارامتر طبیعت یونی (I_{AB}) پیوند تعریف می شود:

$$I_{AB} = \frac{C_A^2 - C_B^2}{C_A^2 + C_B^2} \quad (18-2)$$

زمانی که $C_A = C_B$ باشد $I_{AB} = 0$ پیوند های کووالانسی است اما I_{AB} می تواند مقادیر بین ۱- و ۱ رانیز داشته باشد که پیوند بین کووالانسی و یونی است. اگر $C_A \gg C_B$ باشد (الکترون گاتیوی $A > B$) پیوند در حد یونی است.

تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی برای ارزیابی اثرات غیر مستقر شدن همچون اثر آنومری، سدچرخش، پیوند هیدروژنی و..... به کار برده می شود. در تحلیل انرژی مولکولی به دو سهم انرژی کل و انرژی مولکولی لوویس تقسیم می شود. NBO های پر شده اثرات کووالانسی را در ملکول توصیف می کنند در حالی که NBO های اشغال نشده برای توصیف اثرات غیر کووالانسی به کار می روند. مهمترین NBO اشغال نشده اوربیتال های ضد پیوندی می باشند. اثرات غیر مستقر شدن غیر کووالانسی وابسته به برهمکنش بین اوربیتال های دهنده و پذیرنده الکترون دارد بنابراین به شکل انتقال بار بین این اوربیتال ها توصیف می شوند. و انرژی این انتقال به وسیله نظریه اختلال مرتبه دوم محاسبه می شود:

$$E^2 = \Delta E_{ij} = -2 \frac{\langle \delta i | \hat{F} | \delta j \rangle^2}{\epsilon_j + \epsilon_i} \quad (19-2)$$

$$\epsilon_i = \langle \delta i | \hat{F} | \delta j \rangle$$

$$\epsilon_j = \langle \delta j^* | \hat{F} | \delta j^* \rangle$$

ϵ_i, ϵ_j انرژی اوربیتال های دهنده و پذیرنده

$\hat{F}$: اثر هامیلتونی فاک انتقال از $\delta_i \rightarrow \delta_j^*$

برنامه های شیمی محاسباتی که بتوانند NBO را محاسبه کنند می توانند ساختار لوویس بهینه شده و همچنین اوربیتال های غیرمستقر را محاسبه نمایند. یک ساختار بهینه شده از

لوویس ساختاری است که دارای بیشترین بار الکتریکی در اوربیتال لوویس باشد. بارهای الکتریکی لوویس نشان‌دهنده اثر قوی از الکترون‌های غیرمستقر است. از روی NLMO می‌توان انتقال بار در کمپلکس و جهت انتقال الکترون را تشخیص داد. همچنین می‌توان اضافه یا حذف شدن الکترون به اوربیتال‌ها را بررسی نمود، که الکترون از کدام اوربیتال خارج و به کدام اوربیتال ورود کرده است.

۷-۲- آروماتیسیت و بررسی پیوند هیدروژنی

آروماتیسیت یکی از پدیده‌های علمی است که به طور گسترده‌ای در شیمی مورد استفاده قرار گرفته است. مفهوم آروماتیک توسط هوکل^۱ در ساختار هیدروکربن‌های آروماتیک شناخته شده است. ویژگی‌های آروماتیسیت در گونه‌های آروماتیک، برخی خواص قابل توجه مانند پایداری‌های غیر معمول، خواص مغناطیسی خاص و واکنش پذیری را در این ترکیبات ایجاد می‌نماید. آروماتیسیت ارتباط نزدیکی با عدم استقرار الکترون دارد که از آن به عنوان یک کمیت غیر قابل مشاهده که به راحتی قابل اندازه‌گیری نیست نام برده می‌شود [۳۹].

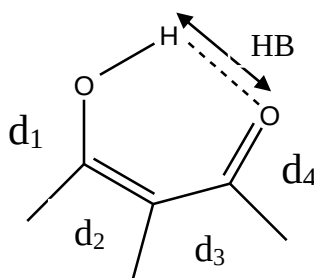
پیوندهای هیدروژنی در حضور آروماتیسیت و سیستم‌هایی که دارای عدم استقرار الکترون‌های π می‌باشند تغییر می‌کند.

به عنوان مثال پیوند هیدروژنی در ترکیباتی که دارای ساختار β دی‌کتون شکل (۲-۸) می‌باشند از این نوع سیستم‌ها است براساس مدل کمی تشکیل پیوند هیدروژنی از این سیستم مستلزم ایجاد تعادل بین فاکتورهای مختلف شامل انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB})، انرژی مربوط به حالت واندروالسی پیوند (E_{vdW})، انرژی قطبش (E_{PB})، انرژی رزونانسی (E_{RES}) و حرکت الکترون‌ها در درون حلقه است.

در این سیستم حلقوی، تشکیل پیوند هیدروژنی همراه با کوتاه شدن فاصله $d(O\cdots O)$ و

1-Hückel's

بلندتر شدن فاصله پیوند (O-H) d است، حرکت الکترون از یک سمت حلقه به سمت دیگر از طریق پیوند هیدروژنی صورت می‌گیرد. بنابراین مجموع این اثرات سبب می‌شود که بار ایجاد شده توسط رزونانس در حلقه کیلیتی باعث افزایش سهم قطبش پیوندی O-H و تقویت بیشتر قدرت پیوند هیدروژنی می‌گردد. در چنین سیستم‌هایی که پیوند هیدروژنی تحت تاثیر ساختار مولکولی و عدم استقرار الکترون است سیستم‌هایی با پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس^۱ (RAHB) می‌نامند.



شکل (۷-۲): طرحی از مدل RAHB

مفهوم RAHB توسط جیلی^۲ و همکارانش در سال ۱۸۸۹ به ثبت رسیده است [۴۰]. انرژی پیوند هیدروژنی در این ساختارها بر اثر ۲ عامل تغییر می‌کند که اولین عامل طبیعت الکترونیکی ساختار در نتیجه عدم استقرار الکترون است که در ارتباط با حالت کتو-انول و سیستم‌های مزدوج الکترونی است و دومین عامل اثرات ناشی از جایگزینی استخلاف‌ها بر روی حلقه کیلیتی است که سبب افزایش و یا کاهش قدرت پیوند هیدروژنی در این سیستم‌ها شده است.

سپس باتوجه به تغییرات هندسی و انرژی که در نتیجه عدم استقرار الکترون در این سیستم‌ها بوجود می‌آید، از پارامترهای λ ، Q برای اندازه‌گیری غیر مستقر شدن الکترون‌ها استفاده می‌شود.

1-Resonance-Assisted H-Bond
2- Gilli

$$\lambda = [1 - Q/Q_0]/2$$

$$Q = q_1 + q_2 \quad (2-20)$$

$$Q_1 = d_1 - d_4$$

$$Q_2 = d_3 - d_2$$

در رابطه (۲-۲۰) d_1 و d_4 برابری طول پیوندهای یگانه و دوگانه (C=O و C-O) و d_2 و d_3 طول پیوندهای یگانه و دوگانه (C-C و C=C) است. روش محاسبه Q_0 مانند Q است با این تفاوت که از مقادیر طول پیوندهای استاندارد به دست می‌آید. ($d_1=1.37\text{\AA}$, $d_2=1.48\text{\AA}$, $d_3=1.33\text{\AA}$, $d_4=1.20\text{\AA}$) ضریب λ می‌تواند مقادیر بین ۰ و ۱ را داشته باشد. اگر $\lambda = 0$ باشد اشاره به مستقر شدن کامل الکترونها π و اگر $\lambda = 1$ باشد عدم استقرار کامل الکترون را نشان می‌دهد. بنابراین از این پارامتر می‌توان به عنوان یک پارامتر موثر برای میزان عدم استقرار الکترون استفاده کرد. هر چه مقدار این ضریب به یک نزدیکتر باشد الکترون های π نامستقرتر و پیوند هیدروژنی قوی‌تر خواهد بود

۲-۸ مرتبه پیوند لاپلاسی^۱ (LBO)

مرتبه پیوند یک مفهوم در شناخت طبیعت پیوند شیمیایی است و یک توصیف کمی از پیوندهای شیمیایی است که به طور گسترده توسط شیمیدان‌ها برای درک ماهیت ساختار الکترونی مولکول و پیش بینی واکنش پذیری مولکول، آروماتیسیته و پایداری مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال مرتبه پیوند شیمیایی یک کمیت قابل مشاهده نیست و راه منحصر به فردی برای تعریف مرتبه پیوند وجود ندارد البته تعاریفی از مرتبه پیوند وجود دارند که بیشتر آنها بر خواص مکانیکی مولکول پایه گذاری شده‌اند مانند مرتبه پیوند ویبرگ^۲، مرتبه پیوند مایر^۳، مرتبه پیوند پلیتز^۴ و.... لاپلاسی مرتبه پیوند (LBO) [۴۱]. مرتبه پیوند لاپلاسی تعریف

1-Laplacian bond order

2-Wiberg bond orde

3-Mayer bond order

4-Politzer bond order

جدیدی از مرتبه پیوند کووالانسی بر پایه لاپلاسی دانسیته الکترونی، $\rho \nabla^2$ است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\text{LBO}_{AB} = -10 \int_{\nabla^2 \rho(r) < 0} W_A(r) \cdot W_B(r) \nabla^2 \rho \, dr \quad (2-21)$$

W تابع وزن اتمی در فضای اتمی فازی^۱ (فضای بین ۰ و ۱) که توسط یک^۲ مطرح شده است. و مقدار آن به آرامی از یک اتم به اتم مجاور از صفر تا یک تغییر می‌کند. بنابراین W_A, W_B فضای همپوشانی فازی بین A, B تعریف می‌شود

هرچه مقدار قدر مطلق $\rho \nabla^2$ بزرگتر باشد دانسیته الکترونی در ناحیه پیوندی تمرکز بیشتری دارد بنابراین پیوند کووالانسی قوی تر است. عدد ۱۰- برای سازگاری با مرتبه‌های پیوند مشخص در این انتگرال ضرب شده است.

با توجه به تفاسیر کلاسیکی، تشکیل یک پیوند کووالانسی ناشی از به اشتراک گذاشتن الکترون است که منجر به تراکم چگالی الکترونی بین اتم ها می‌شود. بر اساس تعریف لاپلاسی چگالی الکترون مقدار مثبت یا منفی به ترتیب اشاره به دانسیته چگالی الکترونی و تهی شدن بار در فاصله بین دو اتم دارد. همانطور که می‌دانیم در هنگام برهمکنش کووالانسی بین دو اتم الکترونهای والانس بین دو اتم متمرکز می‌شوند که این پدیده به عنوان تمرکز بار پیوندی^۳ شناخته می‌شود. مرتبه پیوند لاپلاسی رابطه مستقیمی با قطبیت، انرژی تفکیک پیوند و فرکانس‌های ارتعاشی از پیوند دارد.

۲-۹- اپتیک غیر خطی (NLO)^۴ و خواص آن

پدیده اپتیک غیر خطی هنگام مطالعه بر روی لیزر کشف شد. مواد ملکولی مانند کریستال‌های

1-fuzzy atoms

2-Becke's

3-Bonding charge concentraion

4-Non linear optic

آلی و یا یک جامد پلیمری معمولاً عایق است و خاصیت مغناطیسی ندارند در این مواد الکترون کافی جهت هدایت وجود ندارد ولی بر اثر اعمال یک میدان خارجی بر آنها و ایجاد ممان دو قطبی القایی می‌توان موجبات قطبش بیشتر مولکول‌ها را فراهم کرد. این قطبش در خلاف جهت میدان الکتریکی خارجی است از این رو شدت میدان الکتریکی درون محیط کاهش می‌یابد اگر شدت میدان الکتریکی خارجی نسبتاً کم باشد. قطبش پذیری محیط به صورت خطی خواهد بود. و اگر شدت میدان خارجی زیاد باشد مثلاً ماده تحت تاثیر میدان حاصل از یک تپ لیزری قرار گیرد در این صورت قطبش محیط خطی نخواهد بود. در واقع NLO رفتار نور در ماده غیر خطی را توصیف می‌کند که در این ماده قطبش دی‌الکتریک به طور غیر خطی به میدان الکتریکی پاسخ می‌دهد.

مواد نیمه رسانا و پلیمرهای مزدوج نقش مهمی در اپتیک‌های غیر خطی ایفا می‌کند. زیرا هم پاسخ نور غیر خطی بزرگی دارند و هم ثبات نوری بالا و ثبات شیمیایی بالایی دارند. پیش بینی در اپتیک غیر خطی معمولاً سخت و مشکل است و اغلب با آزمایشات مکرر دست می‌آیند. در بیشتر نمونه‌ها اپتیک غیر خطی و قطبش پذیری مولکول با دستگاهی به نام هماهنگ دوم القایی توسط میدان الکتریکی برای اندازه‌گیری قطبش پذیری مرتبه دوم (EFISH)^۱ استفاده می‌شود. از جریان برق مستقیم (DC) برای جهت‌گیری درست مولکول‌ها استفاده می‌شود. خروجی این اندازه‌گیری SHG^۲ از قطبش پذیری مرتبه دوم (α^2) از مولکول‌ها را به دست می‌آوریم.

به طور کلی مواد آلی در مقایسه با مواد معدنی کاربرد بیشتری در خواص نور غیر خطی دارند:

۱- ضرایب نوری غیر خطی ترکیبات آلی به طور ذاتی نسبت به ترکیبات معدنی بیشتر

است زیرا قطبش پذیری زیاد و منحصر به فرد ترکیبات آلی ناشی از سیستم‌های π

1-Electric-field induced Second harmonic generation

2-Second harmonic generation

الکترون هاست

۲- واکنش های نوری غیر خطی در مواد آلی خیلی سریعتر از مواد معدنی صورت می گیرد.

۳- پایداری مواد آلی در مقایسه با مواد معدنی در مقابل پرتو های لیزری قابل ملاحظه است که ناشی از حرکت آسان الکترونها در سیستم های π مزدوج است. در امتداد میدان الکتریکی اعمال شده انرژی سیستم تابعی از میدان الکتریکی است بر این اساس اپتیک غیر خطی را می توان اینگونه توصیف نمود [۴۲-۴۳]:

$$E_I = \mu_I + \alpha_{IJ} F_J + \beta_{IJK} F_J F_K + \gamma_{IJKL} F_J F_K F_L \quad (2-22)$$

در این رابطه E انرژی مولکول و F_J میدان اعمال شده اصلی و $\mu, \alpha, \beta, \gamma$ به ترتیب ممان دوقطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری و قطبش پذیری مرتبه سوم است. در محاسبات نظری ممان دوقطبی کل و قطبش پذیری مرتبه اول و فوق قطبش پذیری مرتبه اول مولکول با استفاده از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$B_y = B_{yyy} + B_{yxx} + B_{yzz}$$

$$B_z = B_{zzz} + B_{zxx} + B_{zyy} \quad \longrightarrow \quad B = (B_x^2 + B_y^2 + B_z^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$B_x = B_{xxx} + B_{xyy} + B_{xzz} \quad (2-23)$$

$$\mu = \mu_x + \mu_y + \mu_z \quad (2-24)$$

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2-25)$$

پلیمرهای مزدوج، پلیمرهایی هستند که پیوندهای یگانه و دوگانه متناوباً تکرار می شود پاسخ های نوری پیوندهای σ نسبت به پیوندهای π متفاوت است. الکترون های σ تمایل دارند که در فضا جایگزیده شوند برخلاف آن الکترون های π جایگزیده نمی شوند. در نتیجه تمایل به پیوند ضعیفی دارند و با آزادی بیشتری به میدان نوری اعمال شده پاسخ می دهند بنابراین پاسخ های غیرخطی بزرگتری خواهند داشت. تمایل الکترون ها به جایگزیده نشدن به گونه ای

است که یک الکترون معین در طول زنجیره تمایل دارند که در فواصل دورتر از محور تقارن قرار بگیرند. به طور خلاصه می‌توان الکترون‌های π زنجیره پلیمر مزدوج را این‌گونه مدل‌سازی کرد که برای حرکت در یک چاه پتانسیل آزاد هستند. راستجی و دوگینگ^۱ [۴۴] محاسبه‌ای را برای قطبش پذیری غیرخطی به صورت زیر بیان کردند:

$$\alpha = \frac{8l^3}{3a_0\pi^2N} \quad (2-26)$$

l : طول زنجیر a : شعاع بورن N : تعداد الکترون‌های زنجیر

اپتیک‌های غیرخطی توجه زیادی را در سرتاسر جهان متوجه خود کرده است زیرا کاربردهای فراوانی در ارتباطات و ذخیره‌سازی اطلاعات، توانایی آن‌ها در پردازش و گسترش تکنولوژی‌های فوتونی، عکسبرداری لیزری و همچنین در تهیه کابل‌های فیبر نوری دارند.

۲-۱۰- تئوری اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMO^۲)

در سال ۱۹۵۲ کینیچی فوکو^۳ در مقاله به عنوان نظریه مولکولی در واکنش‌پذیری هیدروکربن‌های آروماتیک [۴۵] که بایک نگرش ویژه اثرات اوربیتال‌های مولکولی مرزی را در مکانیزم‌های واکنش بررسی نمود که منجر به ارائه نظریه اوربیتال مولکولی مرزی شد. HOMO و LUMO کلمات اختصاری مربوط به بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۴ و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۵ می‌باشد که به عنوان اوربیتال‌های مولکولی مرزی شناخته می‌شوند. اختلاف انرژی بین این اوربیتال‌ها به نام گپ نواری^۶ است. از تفاوت انرژی بین این دو اوربیتال مرزی می‌توان برای پیش‌بینی قدرت و ثبات کمپلکس‌های فلزی و خواص نوری استفاده می‌شود. همچنین فاصله این اوربیتال هانقش مهمی را در رابطه با فعالیت شیمیایی و پایداری سنیتیکی ترکیبات ایفا می‌کنند.

1-Rustagi and Ducuing

2-Frontier Molecular Orbital

3- Kenichi Fukui

4-The highest Occupied Molecular Orbital

5-The lowest Unoccupied Molecular Orbita

6-Bond gap

به این صورت که گپ انرژی بیشتر نشان دهنده فعالیت شیمیایی کمتر و از لحاظ سنیتیکی پایدارتر است. برعکس اگر مولکولی که گپ انرژی کمتر دارد فعالیت شیمیایی بیشتر و درمقابل از لحاظ سنیتیکی ناپایدار خواهد بود بر این اساس مولکولها به دودسته سخت^۱ و نرم^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند. از تاثیر هیبریداسیون اوربیتال‌ها در مقدار الکترونگاتیوی انتظار می‌رود که الکترونگاتیوی اتم با نوع هیبریداسیون تغییر کند. به طوری که در یک اوربیتال هیبرید شده هر اندازه خصلت S اوربیتال هیبریدی بیشتر باشد الکترونگاتیوی آن نیز زیادتر می‌شود.

روش‌های متفاوتی برای محاسبه الکترونگاتیوی عناصر پیش بینی شده است:

۱- محاسبه الکترونگاتیوی به روش پاولینگ^۳ - محاسبه الکترونگاتیوی به روش مولیکن^۴

۳- محاسبه الکترونگاتیوی به روش آلرد-روکو^۴ - محاسبه الکترونگاتیوی به روش ساندerson^۵ با توجه به محاسبات، مولیکن فرمولی مبتنی بر رابطه بین انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO با الکتروخواهی و الکترونگاتیوی ارائه کرده است که به کمک آن می‌توان مفهوم الکترونگاتیویته را برای مولکول‌ها بسط داد که براین اساس الکترونگاتیوی یک عنصر به روش مولیکن برابر با میانگین حسابی انرژی یونش (I) و انرژی الکتروخواهی (A) است. در یک ساختارهندسی بهینه شده انرژی یونیزاسیون و الکتروخواهی به این صورت بیان می‌شود [۴۶].

$$A = -E_{LUMO} \quad I = -E_{HOMO} \quad (2-27)$$

پس با گپ انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای مولکول‌ها، الکترونگاتیوی مولیکن و سختی و نرمی را می‌توان محاسبه نمود. الکترونگاتیوی را معمولاً با علامت χ و سختی را با نماد η و نرمی را با S و شاخص الکتروندوستی را با ω نمایش داده شده است.

$$\eta = (I - A) / 2 \quad S = 1 / (2\eta) \quad \chi = (I + A) / 2 \quad \omega = -\chi^2 / 2\eta \quad (2-28)$$

1-Hard ness
2-Soft ness
3-Mulliken
4-Allred- Rocho
5-Sanderson

فصل سوم

خواص کورکومین

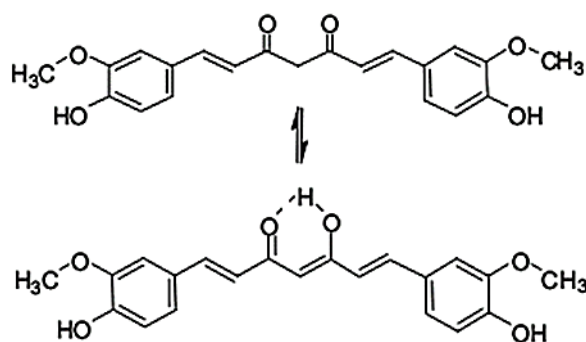
۳-۱- کورکومین

کورکومین با فرمولاسیون شیمیایی ($C_{21}H_{20}O_6$) یک ترکیب پلی فنوله آب گریز با رنگ دانه‌های زرد متمایل به نارنجی با وزن مولکولی کم بوده که از ریزوم‌های زردچوبه^۱ استخراج و جداسازی می‌شود و به عنوان یک افزودنی غذایی توسط سازمان جهانی غذا و بهداشت تایید شده است. زردچوبه با نام علمی *Curcuma longa* از قدیم الایام در آسیا مصرف می‌شده است. قدیمی‌ترین مدرک مربوط به آثار واودا یکی از چهار ودای مقدس هندوئیسم در ۶۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌باشد که در آن زردچوبه دارویی برای درمان یرقان و جذام معرفی شده است. در طب سنتی هندی، رساله‌ای مربوط به ۲۵۰ سال قبل از میلاد وجود دارد که ساختن مرهمی را از زردچوبه برای خنثی کردن غذاهای سمی شرح و پیشنهاد می‌دهد. پزشکان چینی و هندی از هزاران سال پیش زردچوبه را برای درمان چشم درد و زخمهای جلدی به کار می‌بردند. زردچوبه گیاه علفی پایا به ارتفاع یک تا یک و نیم متر و دارای ریزومهای متورمی است که از آن ساقه‌ی هوایی خارج می‌شود. این گیاه در نواحی شرق هندوستان و چین می‌روید، تکثیر آن از طریق کاشت قطعات ریزوم جوانه دار گیاه صورت می‌گیرد. قسمت مورد استفاده‌ی این گیاه ریزوم آن می‌باشد که ساقه ریشه مانندی است که با رویش بر روی خاک یا زیر خاک نقش ساقه و ریشه را به طور توأم ایفا می‌نماید و زرد چوبه خوراکی از آن گرفته می‌شود. کورکومین در سال‌های اخیر به علت دارا بودن طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی و دارویی از جمله خواص آنتی اکسیدانی، ضدالتهابی، ضد باکتریایی و ضد قارچی، ضدویروسی و فعالیت ضد انعقاد خون مورد توجه قرار گرفته است. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد کورکومین مولکولی پلی‌وتروپیک^۲ است بدین معنی که قادر است که اهداف مختلفی را در سلول شامل فاکتورهای رونویسی سلول، گیرنده‌های سلولی، کینازهای سلولی، سیتوکین‌ها، آنزیم‌ها و

1-Turmeric

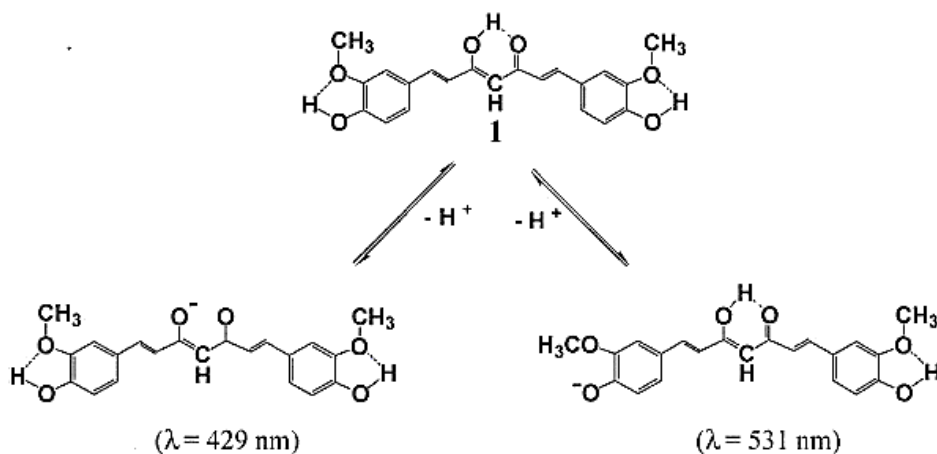
2-Pleiotropic

فاکتورهای رشد سلولی را شناسائی کند و به نظر می‌رسد به همین دلیل پتانسیل بالائی در درمان سرطان‌ها داشته باشد [۴۷]. در سال ۱۸۱۵ برای اولین بار ساختار کورکومین شناسایی و در سال ۱۹۱۰ کار سنتز اولیه‌ی آن توسط لمپ^۱ صورت گرفت [۴۸]. نقطه‌ی ذوب این ترکیب C ۱۸۳^o و جرم مولی آن در حدود ۳۶۸ گرم است [۴۹]. از لحاظ ساختمان شیمیایی کورکومین، حاوی دو فرولیک اسید است که با یک پل متیلنی به یکدیگر متصل شده‌اند و به دلیل ساختار بتا دی کتونی، متحمل توتومری کتو-انول می‌شود (شکل ۳-۱). می‌توان انتظار داشت که این مولکول پلی فنولیک بتواند به طور محکمی با ماکرومولکولهای زیستی برهمکنش داشته باشد. همچنین می‌توان بیان نمود که کورکومین از دسته‌ی دی آریل هپتانوئیدهای خطی است که در آن دو استخلاف اکسی آریل توسط یک زنجیره‌ی ۷ کربنه، شامل دو گروه کتون به یکدیگر متصل می‌شوند. زنجیره‌ی کربنی قادر به شرکت در واکنش‌های جایگزینی است که این واکنش‌ها معمولاً از نوع اکسی همانند هیدروکسی و متوکسی هستند.



شکل (۳-۱): توتومری کتو-انول در کورکومین

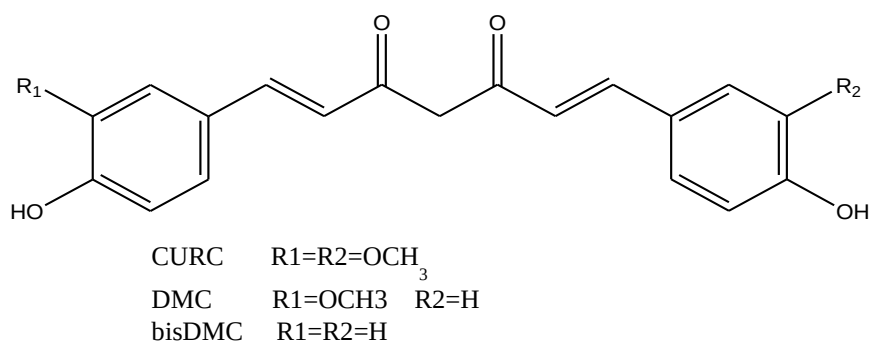
کورکومین با در اختیار داشتن هر دو فرم کتو-انول منحصر به فرد است. برای به دست آوردن بینش عمیق‌تر از فعالیت دارویی کورکومین و ارتباط فعالیت و ویژگی ساختاری بایستی مطمئن شد که ایزومر غالب که به طور عمده فعالیت کورکومین را تحت تاثیر قرار می‌دهد مورد مطالعه



شکل (۳-۲): واکنش تفکیک پروتون فرم انولی کورکومین

قرار گیرد. فرم انولی ترکیب کورکومین دارای سه پروتونی است که می توانند از مولکول حذف شوند و به فرم یونی تبدیل شوند (شکل ۳-۳) که این سه پروتون شامل یک پروتون گروه انولی و دو پروتون گروه فنولی است که مطالعات صورت گرفته نشان داده است مقادیر تجربی pK_a تجربی برای این سه پروتون به ترتیب برابر با ۹/۸، ۳۰/۳۸ و ۱۰/۶۹ است در مطالعات فوتوشیمیایی کمترین مقدار از pK_a را برای پروتون گروه انولی با مقدار ۸/۵۵ به دست آمده است [۵۰]. البته مطالعات تجربی دیگر کمترین مقدار pK_a را برای تفکیک پروتون فنولی به دست آمده اند بنابراین این موضوع که کدام پروتون از ترکیب کورکومین جدا می شود به صورت دقیق مشخص نیست [۵۱].

به طور کلی زردچوبه دارای سه ترکیب اصلی کورکومین، دی متوکسی کورکومین و بیس دی متوکسی کورکومین است که با یکدیگر کورکومینوئیدها را می سازند [۵۲].

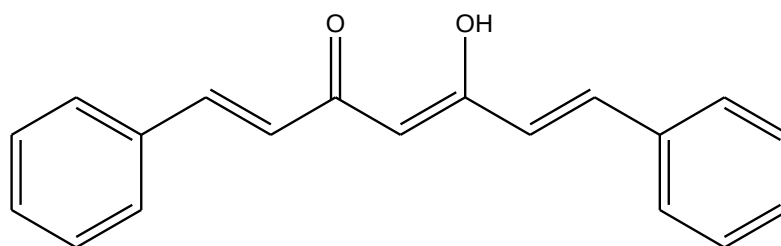


شکل (۳-۳): ساختار کورکومینوئیدها

بر اساس شکل (۳-۳) تفاوت این سه ساختار در استخلاف متوکسی قرار گرفته بر حلقه آروماتیک است. همان طور که اشاره شد، کورکومین دارای دو استخلاف متقارن متوکسی فنل می باشد که توسط یک زنجیره ی ۷ کربنه با دو گروه کتونی به هم متصل شده اند. بیس دی متوکسی کورکومین نیز ساختاری متقارن دارد با این تفاوت که در گروه های آریل استخلاف گروه های 0-متوکسی وجود ندارد. برخلاف کورکومین و بیس دی متوکسی کورکومین، دی متوکسی کورکومین دارای ساختمانی نامتقارن با یک حلقه فنیل دارای استخلاف 0-متوکسی می باشد. از میان کورکومینوئیدهای زردچوبه، بخش اعظم به کورکومین و پس از آن به ترتیب به دی متوکسی کورکومین و بیس دی متوکسی کورکومین اختصاص دارد در دهه های اخیر مطالعات بسیاری در راستای نقش های بیولوژیک طیف وسیعی از کورکومینوئیدها انجام گرفته و مشخص شده است که کورکومین بیش از دو آنالوگ اصلی دیگر موثر می باشد. هرچند مصرف خوراکی زردچوبه مقادیر دارویی مناسبی از کورکومین را در دسترس اکثر بافتهای بدن قرار نمی دهد ولی بافتهائی نظیر کولون و رکتوم به راحتی می توانند به مقادیر قابل توجهی از آن دسترسی داشته باشند. استفاده از کورکومین در درمان و پیشگیری از سرطانهای معده و روده امیدوارکننده می باشد ولی انجام آزمایشهای دقیقتر جهت درک مکانیسم های تاثیر و تخمین دوزهای موثر آن ضروری است. همچنین برای درمان سرطانهای دیگر، مطالعاتی که در سه دهه اخیر در زمینه قدرت جذب، توزیع، متابولیسم و دفع کورکومین صورت گرفته است، حاکی از جذب ضعیف و متابولیسم سریع این ترکیب دارویی و در نتیجه محدودیت استفاده از آن به دلیل زیست ماندگاری ضعیف کورکومین می باشد. راهکارهای نظیر ایجاد تغییرات ساختاری و تولید فرمولاسیون های مختلف دارو و آنالوگ های کورکومینی جهت افزایش جذب کورکومین از ناحیه روده در حال بررسی است [۵۳]. پایداری کورکومین به pH وابسته است. رنگ محلول کورکومین در pH های مختلف متفاوت است، در $pH < 1$ (خیلی اسیدی) قرمز رنگ است در $pH = 7-11$ (اسیدی و خنثی) به رنگ زرد مشاهده می شود و برای $pH > 7.5$ نارنجی- قرمز رنگ

خواهد بود. فرم کتو، شکل غالب در محیط های اسیدی-خنثی و فرم انول، شکل پایدار در محیط قلیائی است. کورکومین در آب نامحلول و در حلال های شیمیایی نظیر اتانول، دی متیل سولفوکسید و استن حل می شود که در حلال های پروتون دار نظیر اتانول تغییر قرمز رنگ ناشی از پروتون دار شدن گروه کتون ایجاد می شود [۵۴]. محاسبات جذب بر اساس طیف UV، میزان جذب را برای کورکومین در حلال بنزن در حدود ۴۱۷ nm و در حلال کلروفرم در ۴۱۹ nm برآورد کرده است. مشاهدات تجربی از طیف جذبی کورکومین فرم انول را بالاتر از سایر ایزومر های دیگر محاسبه کرده است. برای مثال فرم دی کتون در $\lambda = 369$ nm جذب دارد که فرم انول از کورکومین در ۴۱۹ nm و متیل کورکومین و سایر ایزومر های دیگر در ناحیه ی پایین تری جذب نشان می دهند. پس ماکسیمم جذب مربوط به فرم انول از کورکومین است [۵۵]. اولین مطالعات سیستماتیک فلورسانس از کورکومین توسط تونیسن و کارلسن^۱ انجام شد و پس از آن تحقیقات دقیقی در مورد خواص کورکومین در حلال های آلی مختلف گزارش شده است. طیف فلورسانس و عملکرد آن در کورکومین نشان می دهد که این ترکیب به ماهیت حلال وابسته است. در این پایان نامه بر روی کورکومین و ترکیب دیگری که با روشی یکسان از سنتز کورکومین تشکیل می شود به نام:

(1E,4Z,6E)-5-hydroxy-1,7-diphenyl hepta-1,4,6-trien-3-one - ۷ دی فنیل هپتا - ۱ و ۴ و ۶ - تری ان - ۳ - اون^۲



(1E,4Z,6E)-5-hydroxy-1,7-diphenyl hepta-1,4,6-trien-3-one

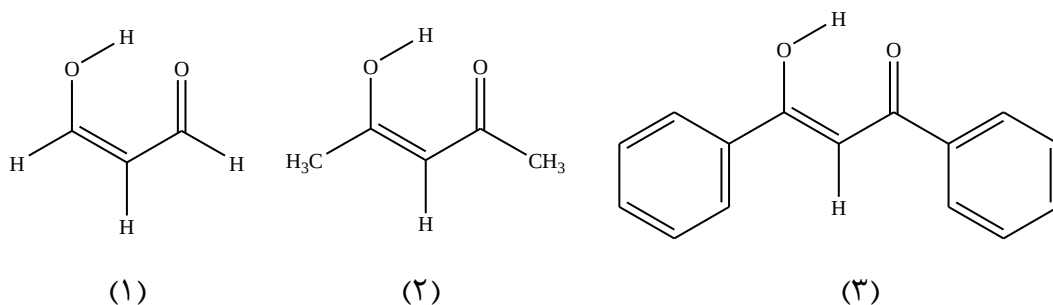
شکل (۳-۴): ترکیب CURP

شکل (۳-۴) که به نام اختصاری CURP نامگذاری شده است، تحقیقات نظری صورت می گیرد.

1-Tonnessen and Karlsen

2- (1E,4Z,6E)-5-hydroxy-1,7-diphenyl hepta-1,4,6-trien-3one

ترکیب CURP نیز از نظر ساختاری شبیه به کورکومین می‌باشد و تا کنون مطالعه‌ای بر روی ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیب انجام نشده است. بنابراین هدف این پایان نامه بررسی و مقایسه‌ی پارامترهای ساختاری و داده‌های طیف بینی دو ترکیب CURC و CURP است سپس این پارامترها با پارامترهای نظیر آن در ترکیبات دی بنزویئل متان (DBM)، مالون آلدئید (MA) و استیل استون (AA) شکل (۳-۴) مقایسه شد. سه ترکیب DBM , M و AA متعلق به یک گروه نادر از فلاونیدها هستند که دارای خواص آنتی اکسیدانی مانند کورکومین می‌باشند [۵۶]. در شکل زیر ساختار این ترکیبات نشان داده شده است:



شکل (۳-۵): ساختار (۱) - مالون الدئید MA (۲) - استیل استون AA (۳) - دی بنزویئل متان DBM

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- نرم افزارهای محاسباتی

محاسبات با استفاده از نرم افزار Gaussian09 [۵۷] و برنامه Gauss view 5.0 جهت بهینه سازی ساختار مولکولی و محاسبه ی فرکانس ارتعاشی انجام شد. بهینه کردن ساختار و محاسبه ی فرکانس های ارتعاشی در سطح B3LYP با تابع $6-311++G^{**}$ انجام شد. ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی به وسیله ی نظریه ی اتم ها در مولکول، با استفاده از نرم افزار AIM2000 [۵۸] مطالعه شد. همچنین با استفاده از نرم افزار MULTIWFN محاسبات مربوط به لاپلاس مرتبه ی پیوند انجام شد. نرم افزار گوسین 09 می تواند بسیاری از خواص مولکولها و واکنش ها را پیش بینی نماید که این خواص شامل انرژی های مولکولی و ساختارها، فرکانس های ارتعاشی و شدت آنها در طیف IR و RAMAN، اوربیتال های مولکولی، خواص ترمودینامیکی، بار اتمی و... هستند. برای توصیف سیستم مورد مطالعه و محاسبات گوسین، به یک فایل ورودی شامل تعریف حدسی از ساختار مولکولی، سطح نظری و سری پایه ی آن و بار مولکول نیاز است که برنامه پس از انجام محاسبات نتایج را در فایل خروجی ذخیره می نماید. بار روی هر اتم، دافعه ی فضایی و انرژی برهمکنش مرتبه دوم (E^2) در سطح B3LYP/6-311++G^{**} توسط بسته نرم افزاری NBO5.0 [۵۹] انجام و مقدار ثابت پوششی هیدروژن، δ_H در NMR با روش الگوریتم GIAO¹ در سطح B3LYP/6-311++G^{**} محاسبه شد. محاسبات مقدار ثابت پوششی همسانگرد (δ_H) را می دهد. مقدار ثابت پوششی همسانگرد پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، δ_H (ppm)، با استفاده از مقدار ثابت پوششی تترا متیل سیلان (TMS)، محاسبه شده در این سطح نظری و با رابطه ی $\delta_H \text{ (PPM)} = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_H \text{ (PPM)}$ به دست آمد. پارامترهای مربوط به NLO [۶۰] (اپتیک غیر خطی) شامل ممان دوقطبی و 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 می آید. خروجی گوسین μ را بر حسب واحد دبی و β و α را بر حسب واحد اتمی گزارش می کند.

انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO توسط نرم افزار Gaussian09 در سطح

B3LYP/6-311++G** محاسبه و شکل اوربیتال‌ها توسط نرم افزار Gauss view 5.0 به

دست آمدند.

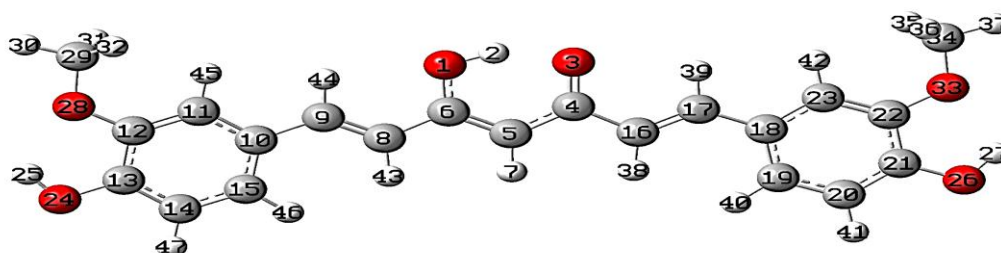
۴-۲- دستگاه‌ها

طیف IR از ماده جامد کورکومین با طیف سنجی تبدیل فوریه ساخت شرکت Bomem تهیه شده است. این دستگاه گستره طیفی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ را تحت پوشش قرار می‌دهد و دارای منبع گلوبار و تنگستن است که تعداد اسکن آن ۱۵ و قدرت جداسازی آن 2 cm^{-1} است. طیف Far-IR در ناحیه $600-500\text{ cm}^{-1}$ با طیف سنج تبدیل فوریه NEXUS 870، ساخت شرکت Thermo nicolet تهیه شده است. طیف IR ترکیبات جامد به صورت قرص پتاسیم برمید ثبت شده است. تعداد اسکن این دستگاه ۱۲۸ و قدرت جداسازی آن 4 cm^{-1} است.

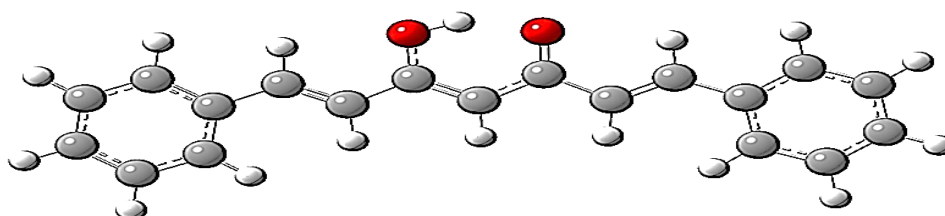
طیف ^1H NMR با طیف سنج FT-NMR, Bruker مدل Avance400 در فرکانس 400 MHz در DMSO و در دمای 25°C با استاندارد داخلی تترا متیل سیلان (TMS) تهیه شد.

۴-۳- ساختار هندسی و پایداری نسبی

ساختار هندسی بهینه شده پیکربندی از CURC و CURP در سطح B3LYP و با مجموعه‌ی پایه 6-311++G** به همراه انرژی آنها در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. ساختار سایر پیکربندی‌های ترکیب کورکومین به همراه مقادیر انرژی هریک از آنها به ترتیب در جدول (پ) و شکل پیوست (پ-۱) آورده شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۴-۱): ساختارهای هندسی بهینه شده از ترکیبات الف: CURC با انرژی (HF ۶۲۳/۱۲۶۳-) ب: CURP با انرژی (HF ۲۳/۸۸۴-) در سطح B3LYP/6-311++G**

۴-۴- پارامترهای ساختاری نشان دهنده ی قدرت پیوند هیدروژنی

پارامترهای ساختاری ترکیب بهینه شده از کورکومین (CURC) و CURP در سطح B3LYP/6-311++G** در جدول (۴-۱) آورده شده است و برای مقایسه پارامترهای ساختاری بهینه شده ی دی بنزوئیل متان (DBM)، استیل استون (AA) و مالون آلدئید (MA) در همین سطح محاسباتی در جدول آورده شده است.

جدول (۴-۱): پارامترهای ساختاری بهینه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Distance(Å)	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O1-H2	1.009	1.007	1.010	1.003	0.999
O3...H2	1.593	1.602	1.573	1.633	1.701
O3...O1	2.522	2.526	2.502	2.543	2.587
O3=C4	1.259	1.256	1.254	1.245	1.238
O1-C6	1.330	1.328	1.325	1.325	1.319
C5=C6	1.381	1.380	1.378	1.370	1.364
C4-C5	1.439	1.440	1.439	1.444	1.438
C5-H7	1.084	1.081	1.076	1.081	1.081
Bond Angel(⁰)					
O3-H2...O1	150.3	150.1	150.4	148.5	145.7
O1-C6-C5	120.9	121.0	121.9	121.9	124.2
O3=C4-C5	121.0	121.1	120.8	121.5	123.3
C4-C5-C6	120.9	120.8	120.6	120.7	119.0

همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود طول پیوند H-O در کورکومین از سایر ترکیبات به جز DBM بیشتر است همچنین فاصله پیوند (O...O), O...H در این ترکیب نسبت به سایر ترکیبات این جدول به جز DBM کوتاهتر شده است که فاصله (O...O), O...H برای کورکومین به ترتیب برابر با ۱/۰۰۹ و ۲/۵۲۲ و برای دی بنزوئیل متان ۱/۰۱۰ و ۲/۵۰۲ است این نتایج در راستای تغییر گروههای دهنده الکترون از هیدروژن برای MA به متیل برای AA و فنیل برای DBM به گروه استایرن در ترکیب کورکومین است همچنین طول پیوند C=O, C=C در CURC نسبت به AA بلندتر و طول پیوند C-C نسبت به AA کوتاهتر شده است. تغییرات این پیوندها در CURC نسبت به CURP به مقدار جزئی دیده می‌شود این تغییرات در طول پیوندها نشان دهندهی رزونانس بیشتر در حلقه‌ی کیلیدی CURC نسبت به حلقه کیلیدی AA است. زاویه پیوند O-H...O نیز در کورکومین نسبت به AA و MA به زاویه خطی ۱۸۰ درجه نزدیکتر شده است. برای مقایسه بهتر قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات پارامترهای طیف سنجی مربوط به پیوند هیدروژنی در جدول (۴-۲) مقایسه شده اند.

جدول (۴-۲): فرکانسهای ارتعاشی و خواص طیفی برای مقایسه قدرت پیوندهیدروژنی در ترکیبات

B3LYP/6-311++G** در سطح CURC,CURP,DBM,AA,MA					
	CURC	CURP	DBM	AA	MA
$\nu(\text{O-H}) (\text{cm}^{-1})$	2946	2974	2922	3067	3205
$\nu(\text{O-D}) (\text{cm}^{-1})$	2158	2178	2142	2242	2329
$\gamma(\text{O-H}) (\text{cm}^{-1})$	943	940	994	968	901
$\gamma(\text{O-D}) (\text{cm}^{-1})$	659	670	776	723	689
$\delta_{\text{H}} (\text{ppm})$	15.73	14.89	16.49	14.89	14.01
$\nu(\text{O-H})/\nu(\text{O-D})$	1.365	1.365	1.364	1.368	1.376

مقایسه‌ی پارامترهای ارتعاشی کششی ν_{OH} و ν_{OD} در کورکومین نسبت به سایر ترکیبات نشان می‌دهد که فرکانس کششی ν_{OH} در CURC نسبت به سایر ترکیبات کاهش یافته و فرکانس خمشی خارج از صفحه، γ_{OH} و γ_{OD} ، برای ترکیب CURP نسبت به سایر ترکیبات به جز DBM افزایش پیدا کرده است. همچنین با توجه به جدول (۴-۲) جابه جایی شیمیایی پروتون برای ترکیب CURC نسبت به AA و MA و CURP افزایش پیدا کرده است. نسبت

$\nu(\text{O-H})/\nu(\text{O-D})$ را می‌توان به عنوان یک پارامتری برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی در نظر گرفت این نسبت هرچه از ۲ کاهش بیشتری داشته باشد نشان دهنده افزایش قدرت پیوند هیدروژنی است که مقدار این پارامتر برای CURC در توافق خوبی با سایر پارامترهای تجربی است. به طور کلی روند افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات به صورت زیر است:

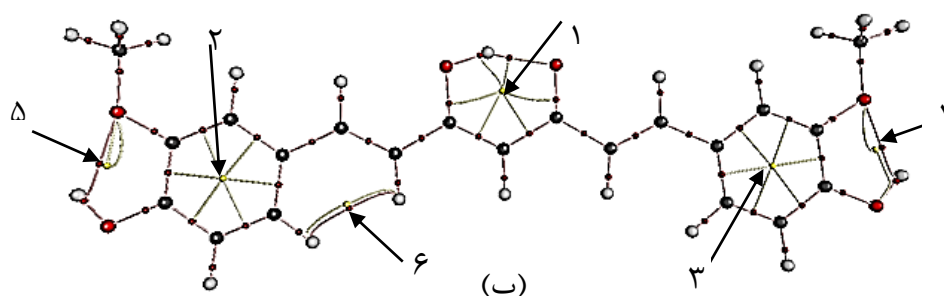
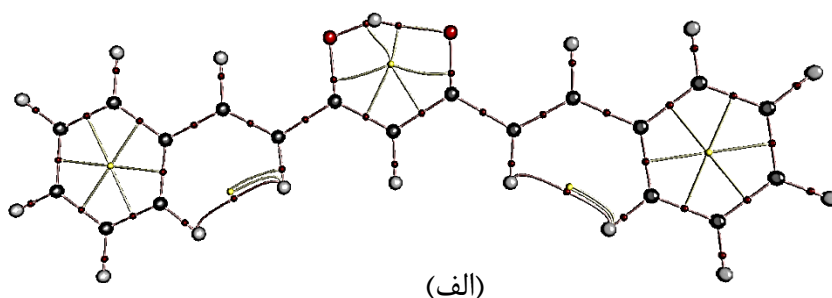
$$\text{MA} < \text{AA} < \text{CUR1} < \text{CUR} < \text{DBM}$$

۴-۵- تجزیه و تحلیل نتایج QTAIM

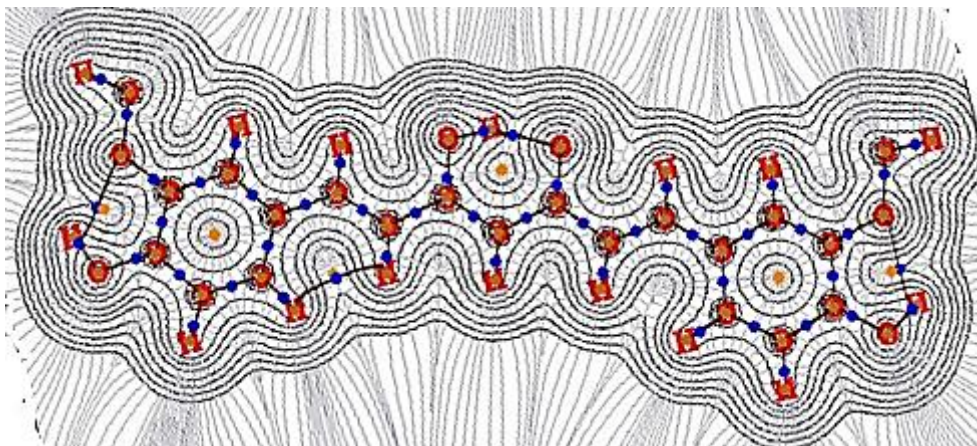
تئوری اتم‌ها در ملکول که بوسیله بیدر مطرح شد یک روش قدرتمند در آنالیز چگالی الکترون است. بررسی برهمکنش‌ها به روش QTAIM برای تعیین ماهیت پیوند با استفاده از اطلاعات موجود در BCP (نقاط بحرانی پیوند) انجام می‌پذیرد. در این بخش از نتایج نظریه اتم‌ها در مولکول برای تعیین ماهیت پیوند هیدروژنی و قدرت آن استفاده شد.

مسیرهای پیوندی، نقاط بحرانی پیوند، و نقاط بحرانی حلقه به دست آمده از AIM برای ترکیب

CURC و CURP در شکل ۲-۴ نمایش داده شده است. همچنین طرحی از گراف مولکولی به همراه حوزه ی هر اتم برای CURC طراحی شد که در شکل شماره ۴-۳ نمایش داده شده است. گراف مولکولی (شکل ۲-۴) از کورکومین نشان می دهد که در مجموع ۶ نقطه RCP (نقاط بحرانی حلقه) برای این ترکیب وجود دارد که با رنگ زرد مشخص شده است. از این ۶ نقطه RCP، ۱ نقطه مربوط به حلقه ی کیلیدی β دی کتون است که در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی ایجاد شده است (نقطه ۱) و ۲ نقطه ی دیگر مربوط به حلقه های آروماتیکی فنیل (نقاط ۲ و ۳) و دو نقطه ی دیگر مربوط به حلقه های تشکیل شده در اثر پیوند هیدروژنی گروه OH و OCH_3 است (نقاط ۴ و ۵). همچنین یک نقطه مربوط به حلقه ای است که از برهمکنش بین اتم های هیدروژن و هیدروژن (H-H) تشکیل شده است (نقطه ۶). در ترکیب CURP در مجموع ۵ نقطه RCP مشاهده می شود که ۲ تا مربوط به حلقه های آروماتیک، و ۳ تا مربوط به برهمکنش بین اتم های هیدروژن و هیدروژن و یک نقطه مربوط به تشکیل حلقه کیلیدی ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی است.



شکل (۲-۴): نمایشی از مسیرهای پیوندی، و نقاط بحرانی از ترکیبات CURC (ب) CURP (الف)



شکل (۳-۴): نمایشی از گراف های مولکولی و حوزه هر اتم در ترکیب CURC

شکل (۳-۴) به خوبی توزیع چگالی الکترونی در حلقه های ترکیب کورکومین را نشان می دهد با توجه به این شکل، بعد از حلقه های آروماتیک فنیل، حلقه ی کیلیتی توزیع چگالی الکترونی را نسبت به سایر نقاط حلقه نشان می دهد همچنین چگالی الکترونی اطراف هسته های اکسیژن نسبت به سایر اتم ها بیشتر است و این موضوع به علت الکترون گاتیویته زیاد اکسیژن نسبت به سایر اتم های این ترکیب است که باعث کشش ابر الکترونی به سمت خود می شود.

برای توصیف ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی (O-H...O)، نتایج محاسبات AIM شامل چگالی بار، ρ ، مشتق دوم ($\nabla^2 \rho$)، چگالی انرژی کل الکترون ها (H_{BCP})، چگالی انرژی جنبشی (G_{BCP}) و چگالی انرژی پتانسیل (V_{BCP}) انرژی پیوند هیدروژنی E_{HB} ، در سطح B3LYP/6-311++G** در جدول (۳-۴) آورده شده است. این پارامترها مربوط به نقطه ی بحرانی پیوند هیدروژنی H...O در حلقه کیلیتی ترکیبات CURC، CURP، DBM، AA و MA است. در این جدول انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب kcal mol^{-1} و سایر پارامترها بر اساس واحد اتمی (a.u) گزارش شده است. مطابق جدول (۳-۴) علامت لاپلاسی چگالی الکترونی، $\nabla^2 \rho$ برای هر پنج ترکیب مقداری مثبت است و چگالی انرژی کل در نقطه بحرانی پیوند (H...O) منفی است. بنابراین بر طبق طبقه بندی روزاس و همکارانش، قدرت پیوند هیدروژنی پنج ترکیب از نوع متوسط است.

جدول (۳-۴): پارامترهای AIM مربوط به پیوندهای هیدروژنی ($O\cdots H$) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	CURC	CURP	DBM	AA	MA
$\rho_{BCP}(a.u)$	0.063	0.062	0.062	0.057	0.049
$\nabla^2\rho_{BCP}(a.u)$	0.151	0.150	0.155	0.146	0.134
$G_{BCP}(a.u)$	0.052	0.051	0.055	0.047	0.040
$V_{BCP}(a.u)$	-0.066	-0.064	-0.070	-0.058	-0.046
$-V_{BCP}/G_{BCP}(a.u)$	1.269	1.254	1.272	1.234	1.15
$H_{BCP}(a.u)$	-0.014	-0.013	-0.016	-0.011	-0.006
$E_{HB}(kcal.mol^{-1})$	20.70	20.08	21.96	18.19	14.43

$$E_{HB} = -1/2V_{bcp} \text{ kcal mol}^{-1} [^{\circ} \text{A}]$$

روزاس و همکارانش از نسبت V_{BCP}/G_{BCP} میزان خصلت کووالانسی پیوند ($O\cdots H$) را تعیین کردند به اینصورت که اگر برای مولکولی این نسبت بزرگتر از ۲ و لاپلاسیان چگالی منفی باشد برهمکنش از نوع کووالانسی است اگر مقدار این V_{BCP}/G_{BCP} بین ۱ و ۲ باشد و چگالی انرژی کل منفی باشد برهمکنش از نوع جزیی کووالانسی خواهد بود و در صورتی که این نسبت کوچکتر از یک باشد و مقدار چگالی انرژی کل برای پیوند مثبت باشد انرژی پیوند هیدروژنی ضعیف خواهد بود. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول (۳-۴) می توان مشاهده کرد که نسبت این پارامتر در این ترکیبات بین ۱ و ۲ قرار دارد و همه ی ترکیبات جدول، چگالی انرژی کل منفی دارند پس برهمکنش این ترکیبات از نوع کووالانسی جزیی است. همچنین با توجه به داده های جدول روند کاهش ماهیت کووالانسی پیوند به اینصورت خواهد بود:



با توجه به مقادیر انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB}) می توان بیان کرد که پیوند هیدروژنی در کورکومین نسبت به DBM ضعیف تر و از AA به مراتب قوی تر است. مقادیر چگالی بار در حلقه ی کیلیتی برای ترکیبات CURC، DBM، AA، MA، CURP در جدول شماره (۴-۴) گردآوری شده است. براساس جدول (۴-۴) هرچه طول پیوندی کوتاهتر باشد تمرکز یا دانسیته ی چگالی الکترون بین دو اتم بیشتر می شود. اعداد موجود در جدول (۴-۴) حاکی از افزایش طول پیوند O-H و کاهش فاصله ی پیوند $O\cdots H$ در CURC نسبت به

MA و AA است. و بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی در CURC و CURP نسبت به AA و MA بیشتر است

جدول شماره (۴-۴): مقادیر چگالی بار محاسبه شده در حلقه کیلیتی

$\rho(r)$	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O1-H2	0.312	0.313	0.31	0.319	0.326
O3...H2	0.0631	0.0617	0.0662	0.0573	0.0485
O3=C4	0.369	0.371	0.372	0.379	0.383
C6=C5	0.317	0.317	0.317	0.322	0.326
C4-C5	0.288	0.288	0.287	0.285	0.288
O1-C6	0.312	0.313	0.315	0.314	0.316

وجود رزونانس بیشتر حلقه‌ی کیلیتی در CURC باعث کاهش چگالی الکترونی در پیوند C=C و C=O نسبت به AA و MA و بلندتر شدن طول این پیوند ها در CURC نسبت به AA و MA می‌شود. این نتایج در توافق خوبی با نتایج حاصل از دیگر پارامترهای AIM است.

۴-۵-۱- مرتبه‌ی پیوند لاپلاسی

با استفاده از نرم افزار Multiwfn محاسبات مربوط به لاپلاس مرتبه پیوند برای ترکیبات CURC, CURP, DBM, MA, AA انجام شد که نتایج آن در جدول شماره ۴-۵ گزارش شده است

جدول (۴-۵): محاسبه مرتبه پیوند لاپلاسی

	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O1-H2	0.348	0.353	0.343	0.369	0.396
O1-C6	0.598	0.604	0.651	0.611	0.639
O3=C4	0.867	0.878	0.882	0.935	0.976
C4-C5	1.276	1.274	1.263	1.259	1.308
C5=C6	1.513	1.518	1.514	1.565	1.619

باتوجه به جدول (۴-۵) مقایسه‌ی مرتبه‌ی پیوند لاپلاسی (O-H) در ترکیبات فوق نشان می‌دهد که مرتبه‌ی پیوند به ترتیب زیر افزایش یافته است :

$$DBM < CURC < CURP < AA < MA$$

از آنجایی که مرتبه‌ی پیوند لاپلاسی با قدرت پیوند کووالانسی در ارتباط است این ترتیب نشان از ضعیف شدن پیوند O-H در CUR و در نتیجه افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیب

نسبت به MA و AA است. این نتایج با نتایج به دست آمده از پارامترهای ساختاری توافق خوبی دارد. جدول مربوط به لاپلاس چگالی الکترونی در جدول (پ-۴) آورده شده است.

۴-۶- تجزیه و تحلیل NBO

در این بخش عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از مرتبه‌ی پیوند، انرژی عدم استقرار الکترون و توزیع بار به روش تجزیه و تحلیل NBO بررسی می‌شود

۴-۶-۱- مرتبه‌ی پیوند ویبرگ

در جدول ۴-۶ محاسبات مربوط به مرتبه‌ی پیوند ویبرگ برای ترکیبات MA و AA، DBM، CURP، CURC در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ آورده شده است. با توجه به جدول (۴-۵) مرتبه‌ی پیوند $O\cdots H$ در ترکیب کورکومین حدود 0.42 از DBM کمتر و مقدار 0.42 نسبت به CURP بیشتر است. و مرتبه‌ی پیوند $O\cdots O$ در کورکومین مقدار 0.51 از DBM کمتر و مقدار 0.22 نیز از CURP کمتر است. بنابراین فاصله‌ی پیوند $O\cdots H$ و $O\cdots O$ در DBM نسبت به کورکومین و CURP کوتاه تر است.

جدول (۴-۶) : محاسبه مرتبه پیوند ویبرگ در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$

	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O1-H2	0.6082	0.6132	0.558	0.6218	0.6419
C6 $\cdots$ O1	0.9051	1.2607	1.1617	1.164	1.191
C5=C6	1.4771	1.5562	1.206	1.555	1.6033
C5-H7	0.7954	0.7923	0.9175	0.9192	0.9191
C5-C4	1.0495	1.0333	1.2045	1.1867	1.2064
C4=O3	1.4932	1.502	1.1609	1.5902	1.6468
O3 $\cdots$ H2	0.1207	0.1165	0.1249	0.105	0.07334
C6-C8	1.1724	1.1895	1.0666	1.0465	0.9301
C4-C16	1.333	1.0838	1.0371	1.0203	0.9148
O3 $\cdots$ O1	0.0553	0.0575	0.0594	0.0558	0.0579

علاوه بر این مرتبه‌ی پیوند در O-H برای کورکومین به اندازه 0.502 از DBM بیشتر و به

مقدار ۰/۰۰۵ از CURP کمتر است. که نشان دهنده‌ی افزایش طول این پیوند در DBM نسبت به کورکومین است. همچنین این مرتبه پیوند در کورکومین نسبت به AA و MA به ترتیب ۰/۰۳۳۷ و ۰/۰۱۳۶ کمتر شده است. کاهش مرتبه پیوند O-H برای کورکومین نسبت به AA و MA با افزایش طول پیوند O-H جدول (۴-۱) مطابقت دارد.

براساس جدول، کاهش مرتبه‌ی پیوند C=O در کورکومین کاملاً مشهود است به طوری که مرتبه‌ی پیوند C=O در کورکومین در حدود ۰/۰۹۷ نسبت به استیل استون کمتر شده که این مسئله با افزایش طول پیوند C=O در کورکومین مطابقت دارد. مرتبه‌ی پیوند C=C نیز در کورکومین نسبت به AA و MA به ترتیب به اندازه ۰/۱۲۶۲ و ۰/۰۷۷۹ کمتر است. همچنین مقایسه‌ی مرتبه پیوند های C-O, C-C نشان می‌دهد که طول پیوند C-C و C-O در کورکومین نسبت به AA و MA بیشتر شده است این داده ها نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در CURC نسبت به AA و MA، رزونانس در حلقه‌ی کیلیتی CURC نسبت به AA و MA افزایش یافته است. این افزایش رزونانس به استخلافهای قرار گرفته روی حلقه‌ی کیلیتی مربوط است. به طوری که گروه آریل در CURC به جای گروه متیل در AA و هیدروژن در MA قرار گرفته است باعث افزایش عدم استقرار الکترونهاي π در حلقه‌ی کیلیتی شده است.

۴-۶-۲- تجزیه و تحلیل توزیع بار

مقادیر بار طبیعی محاسبه شده به روش NBO برای ساختار های بهینه CURP، CURC و DBM در جدول (۴-۷) نشان داده شده است.

جدول (۴-۷): بار طبیعی (بر حسب واحد اتمی) محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O1	-0.687	-0.678	-0.664	-0.669	-0.642
H2	0.507	0.508	0.506	0.506	0.556
O*3	-0.683	-0.672	-0.656	-0.646	-0.618
C*4	0.476	0.482	0.503	0.529	0.381
C5	-0.419	-0.414	-0.416	-0.463	-0.463
C6	0.418	0.427	0.449	0.466	0.305
H7	0.212	0.205	0.213	0.216	0.223

*; Carbonyl group

جدول (۴-۷) نشان می‌دهد که بار مثبت روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی به جز در MA تغییر چندانی نداشته است البته به میزان کمی بار روی اتم هیدروژن در CURC نسبت به DBM مثبت تر شده است. همچنین اکسیژن گروه کربونیل به مقدار ۰/۰۲۷ واحد اتمی نسبت به DBM منفی تر شده است. که این افزایش مقدار نسبت به AA ۰/۰۳۷ واحد اتمی می‌باشد. علت منفی تر شدن اکسیژن گروه کربونیل را می‌توان به استخلاف الکترون دهنده از حلقه فنیل در ترکیب کورکومین توضیح داد به این صورت که قدرت دهنده‌گی این استخلاف‌ها، دانسیته الکترونی را در حلقه کیلیتی تشکیل شده از پیوند هیدروژنی زیاد می‌کند. اتم اکسیژن که نسبت به کربن الکترون‌گاتر است، الکترون را جذب می‌نماید و سبب منفی تر شدن بار روی اکسیژن گروه کربونیل می‌شود. در ترکیب MA اتم اکسیژن گروه کربونیل دارای کمترین مقدار بار منفی است که در نتیجه پیوند هیدروژنی ضعیفتری نسبت به سایر ترکیبات تشکیل می‌دهد.

۴-۶-۳- عدم استقرار الکترون و اثرات فضایی

عدم استقرار چگالی الکترون بین اوربیتال‌های NBO (غیرپیوندی یا پیوندی) اشغال شده و اوربیتال‌های اشغال نشده ضدپیوندی منجر به یک برهمکنش پایدار کننده دهنده-پذیرنده الکترون می‌شود. اثرات غیر مستقر شدن وابسته به برهمکنش بین اوربیتال‌های دهنده و پذیرنده

که به شکل انتقال بار بین اوربیتال‌ها توصیف می‌شود و انرژی این انتقال به وسیله نظریه اختلال مرتبه دوم (E^2) محاسبه می‌شود.

جدول (۸-۴): انرژی اختلالی مرتبه دوم E^2 بر حسب kcal/mol در سطح B3LYP/6-311++G**

Type	Donor	Type	Acceptor	CURC	CURP	DBM	AA	MA
LP (1)	O3	σ^*	O1- H2	4.22	4.16	4.5	3.44	3.38
LP (2)	O3	σ^*	O1- H2	32.31	31.03	34.07	27.33	20.41
π	C5- C6	π^*	O3- C4	32	31.82	32.27	31.96	30.61
π	O3- C4	π^*	C5- C6	3.25	3.32	2.68	3.44	4.17

یکی از مهمترین برهمکنش‌ها در مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی برهمکنش بین زوج الکترونیهای تنهای اکسیژن گروه کربونیل و اوربیتال ضدپیوندی ($O\cdots H$) σ^* است. که این مقدار برای ترکیبات مختلف در جدول (۸-۴) گزارش شده است. با توجه به جدول (۸-۴) بیشترین مقدار این انرژی برهمکنش، مربوط به ترکیب DBM و سپس CURC است. به طور کلی و با توجه به داده‌های جدول ۸-۴ می‌توان توضیح داد که بیشتر بودن انرژی انتقال بار از جفت الکترونیهای ناپیوندی اتم اکسیژن کربونیل به اوربیتال‌های ضدپیوندی σ^* پیوند ($O\cdots H$) در CURC, DBM نسبت به سایر ترکیبات باعث تضعیف استحکام پیوند O-H و افزایش طول پیوند O-H در نتیجه کاهش فاصله پیوند $O\cdots H$ و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود.

جدول (۹-۴): انرژی تبدیلی فضایی $\Delta E(i, j)$ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

Type	Donor	Type	Acceptor	CURC	CURP	DBM	AA	MA
LP (2)	O3	σ	O1- H2	22.94	22.29	24.06	20.34	15.71
LP(1)	O3	σ	O1- H2	1.39	1.41	1.47	1.09	1.53

از طرف دیگر انرژی تبدیلی در نتیجه‌ی اثرات فضایی $\Delta E(i, j)$ بین اوربیتال‌های الکترونی مستقر طبیعی i, j نیز نشان می‌دهد که انرژی دافعه فضایی بین جفت الکترون‌های تنهای اکسیژن گروه کربونیل O3 LP (2) و الکترون‌های غیر پیوندی σ گروه O-H برای ترکیبات CURC, DBM, MA و AA به ترتیب دارای مقادیر ۲۲/۲۹، ۲۲/۹۴، ۲۴/۰۶، ۱۵/۷۱، ۲۰/۳۴ است. که این اعداد نشان می‌دهد که دافعه بین اوربیتال‌های ذکر شده در CURC از ترکیبات دیگر جز DBM بیشتر است.

۴-۷- پارامتر λ و بررسی قدرت پیوند هیدروژنی

همانطور که در فصل دوم گفته شد آروماتیسیته و عدم استقرار الکترون π با استفاده از پارامترهای λ و Q قابل بررسی است. پارامتر λ مقادیر بین ۰ و ۱ را داراست که $\lambda=0$ نشان از استقرار کامل الکترون و $\lambda=1$ عدم استقرار کامل الکترون را نشان می‌دهد. پارامتر Q نیز می‌تواند مانند پارامتر λ برای اندازه‌گیری عدم استقرار الکترون مورد استفاده قرار گیرد. هر چه مقدار این پارامتر کمتر باشد الکترون π نامستقرتر و پیوند هیدروژنی قوی‌تر خواهد بود. در جدول (۴-۱۰) مقادیر طول پیوندهای d_1, d_2, d_3 و d_4 برای محاسبه پارامترهای λ و Q با استفاده از شکل (۲-۷) و روابط موجود در (۲-۲۰) ارائه شده است.

جدول (۴-۱۰): مقادیر محاسبه شده از λ ، Q و d در محدوده پیوند هیدروژنی در سطح B3LYP/6-311++G**

	$d_1/\text{\AA}$	$d_2/\text{\AA}$	$d_3/\text{\AA}$	$d_4/\text{\AA}$	Q	λ
CURC	1.330	1.381	1.439	1.259	0.129	0.596
CURP	1.328	1.380	1.440	1.256	0.132	0.587
DBM	1.325	1.378	1.439	1.254	0.131	0.588
AA	1.325	1.37	1.444	1.245	0.154	0.518
MA	1.319	1.364	1.438	1.238	0.155	0.515

بر اساس داده‌های جدول (۴-۱۰) مقادیر λ در ترکیبات MA، AA، DBM، CURC و CURP به ترتیب برابر ۰/۵۱۵، ۰/۵۱۸، ۰/۵۸۸، ۰/۵۸۷ و ۰/۵۹۶ است. که نشان دهنده افزایش عدم استقرار الکترون و افزایش آروماتیسیته همراه با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب کورکومین است. نتایج مشاهده شده با نتایج به دست آمده از مطالعات هندسی، تئوری AIM و NBO مطابقت دارد. اما تنها تناقض به وجود آمده در مورد ترکیب کورکومین می‌باشد همانطور که نشان داده شد DBM پیوند هیدروژنی قویتری نسبت به سایر ترکیبات دارد ولی میزان رزونانس در حلقه کیلیدی در CURC و CURP بیشتر از DBM است این موضوع را می‌توان اینگونه توضیح داد که حلقه‌های آروماتیک در CURC نسبت به حلقه‌های کیلیدی در یک صفحه‌اند ولی حلقه‌های آروماتیک در DBM نسبت به حلقه کیلیدی خارج از صفحه قرار

می گیرند.

۴-۸- اپتیک غیر خطی (NLO)

میزان توانایی قطبش پذیری ترکیبات به عنوان یک عامل مهم در طراحی مواد NLO است. تعیین مقدار نظری قطبش پذیری برای درک رابطه بین ساختار مولکولی و خواص نوری غیر خطی بسیار مفید است. موادی که دارای این خاصیت هستند در حضور میدانهای مغناطیسی تولید یک میدان جدید می کنند. مواد آلی به واسطه قطبش پذیری بالا، نمایشی از خواص نور غیر خطی را دارند که این توانایی از ساختار مولکولی این مواد سرچشمه می گیرد. برای مشخص کردن خواص نوری غیر خطی ترکیبات مورد مطالعه مقادیر قطبش پذیری α ، ممان دوقطبی، μ ، و فوق قطبش پذیری، β ، ترکیبات AA، MA، DBM، CURC و CURP محاسبه و در جدول شماره (۴-۱۱) با هم مقایسه شده اند.

جدول (۴-۱۱) مقادیر μ ، α ، β محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	CURC	CURP	AA	DBM	MA	UREA	PNA
μ (Deby)	2.0751	2.847	3.334	3.897	2.273	1.5257	5.505
α (m^3)/ 10^{-24}	59.1881	47.6224	10.5781	20.4521	6.6599	5.0478	14.601
β (e.s.u)/ 10^{-30}	48.5060	26.0413	1.1359	7.5953	1.7061	0.7803	6.4820

اوره و پارا نیترو آنیلین (PNA) به عنوان یک معیار و استاندارد برای شناسایی نمونه های آلی در NLO استفاده می شوند. ترکیباتی که قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری آنها نسبت به استاندارد بزرگ تر یا برابر باشد ترکیب مناسبی برای نشان دادن خاصیت NLO هستند. براساس داده های جدول (۴-۱۱) ممان دوقطبی ترکیب کورکومین نسبت به PNA کوچک تر است، اما فوق قطبش پذیری و قطبش پذیری آن از PNA بیشتر است. به طوری که مقدار فوق قطبش پذیری CURC حدوداً ۸ برابر بیشتر از PNA است. همچنین مقدار ممان دوقطبی در ترکیبات CURP و DBM نیز نسبت به استاندارد PNA کمتر است اما فوق قطبش پذیری و قطبش پذیری آنها نسبت به پارا نیترو آنیلین بیشتر است. بنابراین با توجه به نتایج به دست

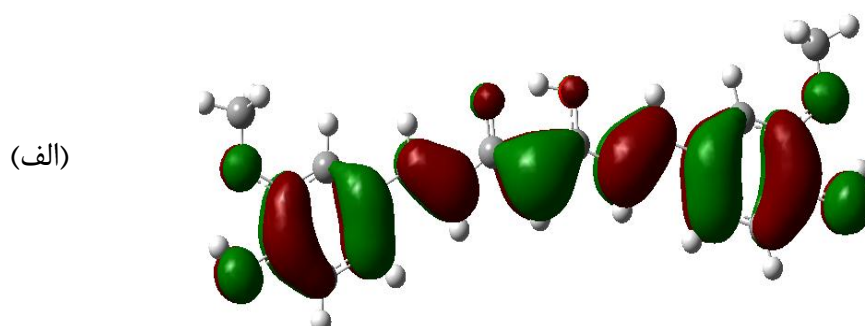
آمده ترکیبات CURC و CURP خاصیت NLO بهتری نسبت به سایر ترکیبات دارند. در مقابل MA و AA ترکیباتی با خواص NLO خوبی نیستند.

در کروموفورهای آلی با تغییر طول سیستم مزدوج (π) و تغییر گروههای الکترون دهنده و پذیرنده خواص نور غیر خطی را می‌توان تغییر داد. علاوه براین استفاده از ترکیبات هتروآروماتیک با جایگزین شدن به جای حلقه بنزن در بهینه سازی خواص NLO موثر است [۶۲-۶۳]. با توجه به این مطالب قطبش بالای ترکیب کورکومین و CURP را می‌توان ناشی از وجود ساختار مولکولی مزدوج مناسب و استخلاف‌های الکترون دهنده دانست.

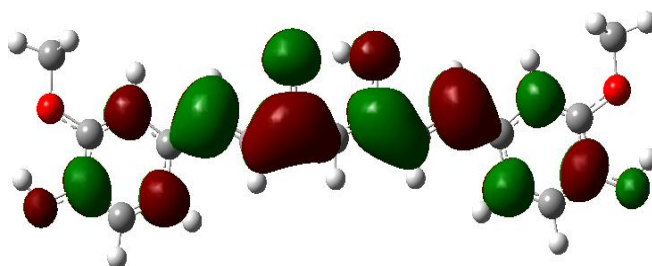
۴-۹- تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی مرزی

انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO برخی از ترکیبات شامل کورکومین، MA, AA در سطح محاسبه شده است و نیز برخی خواص وابسته به اوربیتال‌های مرزی B3LYP/6-311++G** برای همه ترکیبات در جدول (۴-۱۲) گزارش شده است. شکل (۴-۴) نمایشی از اوربیتال‌های مولکولی ترکیبات CURC و CURP است. اوربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی بوجود آمده‌اند که هر اوربیتال مولکولی بوجود آمده دارای انرژی معین است این شکل میزانی از همپوشانی این اوربیتال‌های مولکولی را نشان می‌دهد.

CURC

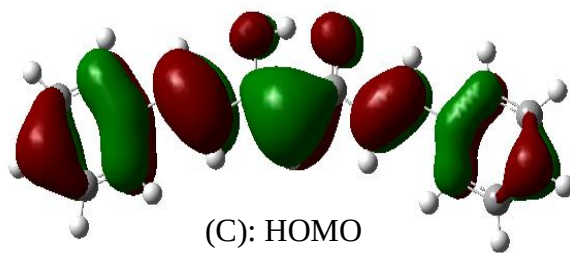


(a): HOMO



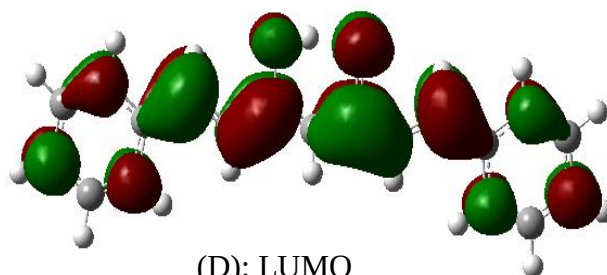
(b): LUMO

CURP



(C): HOMO

(ب)



(D): LUMO

شکل ۴-۴ نمایش اوربیتال مولکولی HOMO, LUMO ترکیبات (الف): CURC (ب): CURP

جدول (۴-۱۲): پارامترهای مربوط به اوربیتال های مرزی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

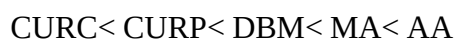
ev	CURC	CURP	DBM	AA	MA
E_{HOMO}	-5.42	-6.16	-6.57	-6.9	-7.36
E_{LUMO}	-2.35	-2.73	-2.42	-1.56	-2.15
$\Delta_{BOND\ GAP}$	3.07	3.43	4.15	5.33	5.21
I	5.42	6.16	6.57	6.9	7.36
A	2.35	2.73	2.42	1.56	2.15
χ	3.89	4.44	4.5	4.23	4.75
η	1.53	1.71	2.07	2.66	2.6
S	0.324	0.291	0.2409	0.235	0.192
ω	-4.91	-5.76	-4.88	-3.36	-4.33

Δ : Energy GAP; I: انرژی یونیزاسیون; A: انرژی الکترونخواهی χ : الکترونگانوی S: نرمی ω : شاخص

الکترون دوستی انرژی این پارامترها برحسب الکترون ولت (eV) محاسبه شده است.

با توجه به جدول (۴-۱۲) و فاصله بین اوربیتال های HOMO و LUMO در هر پنج ترکیب انتقال بار آسانتر انجام می شود. میزان گپ انرژی در ترکیب CURC, CURP نسبت به سایر ترکیبات کمتر است. ترکیب AA دارای بیشترین گپ انرژی است.

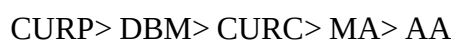
ملکول ها با گاف انرژی کوچک به عنوان نرم شناخته می شوند و با شکاف انرژی بزرگ به عنوان سخت نام برده می شوند. پارامتر سختی با میزان قطبش پذیری به صورت عکس تغییر می کند. مولکولهای سخت نسبت به ترکیبات نرم برای تحریک مولکولی نیاز به انرژی بالاتری دارند. با توجه به جدول (۴-۱۲) ترتیب افزایش سختی و کاهش نرمی به این صورت خواهد بود:



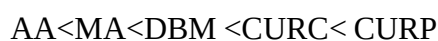
اختلاف انرژی بین اتم و یون حاصل از جدا کردن یک الکترون از آن در حالت گازی بیانگر انرژی یونش اتم I، است. میزان انرژی یونش CURC نسبت به ترکیبات دیگر کمتر است زیرا سطح انرژی اوربیتال های HOMO آن نسبت به سایر ترکیبات بالاتر است. با توجه به جدول (۴-۱۲) ترتیب افزایش سطح انرژی اوربیتال های HOMO و کاهش انرژی یونیزاسیون عبارتند از:



انرژی آزاد شده و یا مورد نیاز برای تشکیل یون منفی پایدار از اتم خنثی در حالت پایه و فاز گازی را می توان تعریفی از انرژی الکترونخواهی، A، دانست براساس مقادیر جدول (۴-۱۲) روند افزایش الکترونخواهی این ترکیبات به صورت زیر است:



الکترونگاتیوی بر طبق تعریف پائولینگ، χ ، قدرت اتم در کشیدن الکترون به سمت خود می باشد. در بین ترکیبات MA بالاترین الکترونگاتیوی را دارد. از الکترونگاتیوی، نرمی، سختی برای پیش بینی واکنش پذیری و پایداری مولکولها استفاده می شود. شاخص الکترون دوستی نیز میزانی از قدرت اتم در جذب الکترون از محیط اطراف خود می باشد. و افزایش این خاصیت برای ترکیبات به این صورت تغییر می کند:



باتوجه به مطالب، می‌توان نتیجه گرفت که شکاف انرژی مربوط به اوربیتال های HOMO و LUMO را می‌توان تغییر داد. تعویض گروههای آروماتیک با استخلاف های دیگر برای تغییر در گپ انرژی راهکار مناسبی است.

۴-۱۰- بررسی طیف های مادون قرمز و رامان ارتعاشی

پس از محاسبه فرکانس های نظری در سطح B3LYP/6-311++G** برای ترکیب کورکومین فرکانس های ارتعاشی به شیوه های نرمال آنها منتسب شد. که این شیوه های ارتعاشی شامل ارتعاش کششی ^۱ (ν) و خمشی داخل صفحه (δ) و خارج صفحه (γ) است. برای انتساب حلقه های فنیلی نیز از روش نماد گذاری ویلسون^۳ استفاده شد [۶۴]. ویلسون شیوه ارتعاشی نرمال بنزن را بر اساس شکل پ-۲ در پیوست نامگذاری کرده است. تقارن شیوه های ارتعاشی مربوط به حلقه بنزن شامل b,a است که اولی معرف تقارن ارتعاشی نسبت به عنصر تقارنی محور C₂ و دومی ضد تقارن نسبت به همین عنصر تقارنی است.

فرکانس های ارتعاشی و شیوه های ارتعاشی منسوب به آن برای ترکیب کورکومین در جدول (۴-۱۳) آورده شده است. فرکانس های مادون قرمز و رامان مشتق دوتره شده آن نیز به همراه شدت های محاسبه شده در همین سطح و مجموعه پایه در جدول (پ-۲) گزارش شده است. در این پایان نامه ارتعاشات ترکیب کورکومین به دو دسته ارتعاشات مربوط به حلقه آروماتیک و ارتعاشات سایر قسمت های مولکول تقسیم شده است. که ابتدا ارتعاشات مربوط به حلقه بنزن آورده شده است و برای ارتعاشات سایر قسمت ها از شیوه های ارتعاشی تکانهای (ρ)^۴، پیچشی (τ)^۵، تغییر شکل داخل صفحه (Δ)^۶، و تغییر شکل خارج صفحه ای (Γ)^۷ نیز

-
- 1- Stretching vibration
 - 2- Bending
 - 3-wilson
 - 4-Rock
 - 5-Torsion
 - 6-The iside of the ring deformation
 - 7-Ring deformation of the page

استفاده شده است.

جدول (۴-۱۳): فرکانس ها و شدت مادون قرمز و رامان نظری در سطح B3LYP/6-311++G*

#	Freq.	IR. I	Raman. A	Assignment
1	3771	130	728	$\nu(\text{O-H})_{\text{i.p.}}$
2	3770	325	184	$\nu(\text{O-H})_{\text{o.p.}}$
3	3205	7	63	2
4	3200	5	120	2
5	3199	6	152	2
6	3196	6	29	20a
7	3195	6	37	20a
8	3186	2	62	7b, $\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
9	3185	4	69	7a, $\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
10	3178	10	23	13, $\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
11	3168	11	17	13, $\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
12	3158	1	43	$\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
13	3145	0	31	$\nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
14	3141	23	219	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
15	3140	26	203	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
16	3078	31	43	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
17	3078	28	39	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
18	3015	54	193	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
19	3015	35	134	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
20	2946	467	345	$\nu(\text{O-H})$
21	1686	69	18998	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})_{\text{c}}$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta \text{ OH}$
22	1671	653	673	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta \text{ OH}$
23	1641	41	4226	8b, $\delta \text{ OH}$, $\nu(\text{C}=\text{O})$
24	1640	19	1529	8a, $\delta(\text{O-H})$
25	1630	125	3807	19a, $\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$
26	1624	12	2971	19a, $\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$
27	1623	1419	1773	19b, $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{OH})_{\text{c}}$
28	1583	594	14632	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})_{\text{c}}$, $\delta(\text{OH})_{\text{c}}$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$
29	1547	23	17	19b, $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
30	1545	906	57	19b, $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
31	1506	32	6	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
32	1506	99	15	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
33	1492	12	16	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
34	1492	9	16	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
35	1483	152	465	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
36	1482	11	1	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
37	1470	565	2798	$\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{O-H})$, $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$, $\delta(\text{C-H})_{\text{al}}$
38	1456	8	191	19b, $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
39	1452	146	2843	19a, $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
40	1407	52	1439	8b
41	1407	60	181	8b
42	1387	216	1046	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})_{\text{c}}$, $\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
43	1348	78	7	$\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu(\text{C}-\text{C})$

(ادامہ جدول (۴-۱۳)

44	1348	43	1665	14, $\delta(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
45	1343	55	1765	3, $\delta(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
47	1323	1	133	3, $\delta(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
48	1319	870	710	$\delta(\text{C-H}), \nu(\text{C-O})_{1,2}$
49	1297	61	601	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
50	1293	445	53	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
51	1256	143	2409	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}, \nu(\text{C-O})_{1,2}, \nu(\text{C-C})$
52	1252	24	57	19b, $\delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
53	1231	14	119	$\delta(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}, \delta(\text{O-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
54	1228	395	186	9a, $\rho(\text{CH}_3)$
55	1226	39	2784	9b, $\rho(\text{CH}_3)$
56	1212	21	25	15, $\rho(\text{CH}_3)$
57	1205	71	5063	15, $\rho(\text{CH}_3)$
58	1188	118	2	15, $\rho(\text{CH}_3)$
59	1183	74	1421	15, $\rho(\text{CH}_3)$
60	1169	1	2	$\tau(\text{CH}_3)_2$
61	1169	1	2	$\tau(\text{CH}_3)_1$
62	1147	618	586	$\delta(\text{C-H})$
63	1144	111	87	15
64	1144	164	205	15
65	1055	94	46	18a
66	1055	29	11	18a
67	1018	29	2	$\gamma(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
68	1005	30	4	$\gamma(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
69	1003	32	25	$\nu(\text{C-C-C=O})_{\text{c}}$
70	978	131	54	$\nu(\text{C-C=O}), \delta(\text{C-C=C})_{\text{C}=\text{C}}$
71	949	2	0	17a
72	949	1	2	15, $\delta(\text{C-C-H}), \pi(\text{CH}_3)$
73	948	2	0	17b
74	945	3	15	$\delta(\text{C-C=C})_1, \delta(\text{C-C-H}), \pi(\text{CH}_3)$
75	943	86	0	$\gamma(\text{O-H})$
76	899	5	2	$\gamma(\text{C-H})$
77	895	1	35	$\gamma(\text{C-H})$
78	863	59	0	10a
79	859	7	7	6a
80	843	7	84	$\delta(\text{C-C=C}), \delta(\text{C-C=C})_{\text{C}=\text{C}}$
81	829	29	0	17b
82	828	12	1	17b
83	822	17	24	1, $\nu(\text{C-OH})_{1,2}$
84	813	1	91	1, $\nu(\text{C-OH})_{1,2}$
85	788	3	4	$\gamma(\text{C-H})_{\text{al}}$
86	785	66	7	6a, $\pi(\text{CH}_3)$
87	741	11	0	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{C-H})_{\text{al}}$
88	736	6	18	1, $\delta(\text{O=C-C=C-O})$

89	733	1	2	$\gamma(\text{C-H})_{1,2}$
90	727	3	0	$\gamma(\text{C-H})$
91	684	1	0	6b
92	662	1	8	$7a, \delta(\text{C-OH}), \delta(\text{C=O})$
93	604	15	0	6a
94	595	7	21	$1, \delta(\text{C-OH})_2, \pi(\text{CH}_3)$
95	593	0	0	$16a, \gamma(\text{C-H})_{al}$
96	586	2	2	$1, \pi(\text{CH}_3)_1$
97	495	47	3	$1, \delta(\text{C-OH})_{1,2}$
98	473	88	2	$3, \delta(\text{C-OH})_{1,2}$
99	472	59	3	$7b, \pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
100	471	47	14	$7b, \pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
101	457	53	0	$16b, \gamma(\text{O-H})_2$
102	457	15	0	$16b, \gamma(\text{OH})_1$
103	456	10	50	Δ
104	376	0	0	16b,
105	359	0	6	$\gamma(\text{O-H})_1, \gamma(\text{C-C=C})_1$
106	350	4	45	Δ
107	325	19	1	$10a, \gamma(\text{C=C})$
108	296	1	2	$10a, \gamma(\text{C=C})$
109	287	0	6	Δ
110	287	0	0	$\pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
111	249	0	0	$\Delta, \pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
112	236	1	0	$\Delta, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
113	228	1	12	$\tau(\text{CH}_3)_1$
114	223	1	0	$\tau(\text{CH}_3)_2$
115	221	0	0	$\gamma(\text{C-C=C})_{C=C}, \gamma(\text{C-C=C})$
116	191	0	0	$\pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
117	178	5	1	$\delta(\text{C-C=C})_{C=C}$
118	173	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_1$
119	171	1	3	$\tau(\text{CH}_3)_2$
120	146	0	5	$\rho(\text{OCH}_3)_2 \delta(\text{C-C=C})_{C=C}$
121	118	0	4	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
122	102	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
123	76	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
124	73	2	1	$\delta(\text{C-C=C})_{C=C}$
125	71	0	0	$\delta(\text{C-C=C})_{C=C}$
126	62	5	0	Γ
127	55	1	1	Γ
128	44	4	1	Γ_{ring}
129	23	0	0	Γ
130	10	0	0	τ Rings
131	10	1	0	Γ
132	565	4	19	Γ
133	557	68	8	Δ
134	502	13	24	Γ
135	378	0	0	Γ

F، فرکانس محاسباتی IR.I شدت زیر قرمز می باشد. 1,2 اشاره به حلقه های فنلی دارد. al: زنجیره کربنی i.p: دریک

فاز O.p: درفاز مخالف

۴-۱۰-۱- ارتعاشات مربوط به حلقه بنزن

۴-۱۰-۱-۱- ارتعاشات کششی پیوند C-C

ارتعاشات کششی پیوند C-C شامل شیوه‌های ارتعاشی ۸۱۴ و ۱۹ می‌باشد. محاسبات فرکانسی برای ترکیب کورکومین زوج مربوط به ۸a و ۸b را به ترتیب در 1590 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} نشان می‌دهد. ارتعاشات کششی در بنزن برای زوج هم‌تراز ۸a و ۸b در 1586 cm^{-1} تا 1606 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۶۵] که در طیف تجربی از کورکومین در 1590 cm^{-1} ظاهر شده است. در فاصله 1340 cm^{-1} تا 1483 cm^{-1} سه نوار برای حلقه بنزن که مرتبط با شیوه‌های ارتعاشی ۱۹a و ۱۹b و ۱۹ است طیف تجربی بنزن نوار ارتعاشی ۱۹ را در 1484 cm^{-1} نشان می‌دهد [۶۶]. محاسبات انجام شده شیوه ارتعاشی ۱۹a و ۱۹b به ترتیب در 1456 cm^{-1} و 1452 cm^{-1} نشان می‌دهد. در طیف تجربی کورکومین این شیوه ارتعاشی در 1490 cm^{-1} ظاهر می‌شود می‌دهد شیوه ارتعاشی ۱۴ برای کورکومین در 1348 cm^{-1} ظاهر می‌شود. که در طیف تجربی از کورکومین این شیوه ارتعاشی در 1360 cm^{-1} دیده می‌شود.

۴-۱۰-۲- ارتعاشات کششی پیوند C-H

شش شیوه ارتعاشی کششی پیوند C-H که شامل شیوه‌های ۷a، ۷b، ۲۰a، ۲۰b، ۲ و ۱۳ است. این ارتعاشات کششی در طیف نظری کورکومین در ناحیه بین 3100 cm^{-1} تا 3250 cm^{-1} قرار گرفته‌اند. ارتعاش زوج هم‌تراز ۷b، ۷a بنزن در 3181 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این شیوه ارتعاش در کورکومین در 3145 cm^{-1} دیده شده است. شیوه ارتعاشی ۲۰a، ۲۰b نیز برای کورکومین در 3154 cm^{-1} ظاهر شده است. شیوه ارتعاشی ۱۳ در بنزن در ناحیه 3172 cm^{-1} گزارش شده است که در طیف نظری کورکومین در 3178 cm^{-1} تا 3168 cm^{-1} ظاهر شده است که در طیف تجربی از کورکومین به دلیل شدت کم آن در IR ظاهر نشده است. شیوه ارتعاشی ۲ در طیف نظری از کورکومین در

3206 cm^{-1} ظاهر می‌شود. که این ارتعاش در طیف تجربی کورکومین در فرکانس 3207 cm^{-1} مشاهده شده است.

۴-۱۰-۳- ارتعاش خمشی داخل صفحه C-H

نوارهای خمشی داخل صفحه ای C-H بین فرکانس های 1000 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} ظاهر می‌گردند. برای C-H حلقه بنزنشش شیوه ارتعاشی خمشی داخل صفحه ای شامل ۱۵، ۹a، ۹b، ۳، ۱۸a و ۱۸b وجود دارد شیوه ارتعاشی ۱۵ بنزن در فرکانس 1144 cm^{-1} مشاهده شده است [۶۷] که این ارتعاش برای حلقه های فنیل در طیف نظری کورکومین در 1147 cm^{-1} قابل مشاهده است. اما در طیف تجربی کورکومین در 1200 cm^{-1} دیده می‌شود. ارتعاش ۹ در بنزن شامل زوج ۹a، ۹b است که نزدیک یکدیگرند و در طیف بنزن به ترتیب در فرکانسهای 1228 cm^{-1} و 1226 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. در طیف تجربی کورکومین این ارتعاش مشاهده نمی‌شود. شیوه ارتعاشی ۳ بنزن در فرکانس 1320 cm^{-1} مشاهده شده است. هرزفلد^۱ شیوه ارتعاش ۳ مربوط خمشی داخل صفحه ای C-H را در بنزن در 1331 cm^{-1} محاسبه کرده است [۶۸] نوار قوی در طیف IR که در ناحیه 1055 cm^{-1} ظاهر شده است مربوط به زوج همتراز ۱۸a و ۱۸b است که این ارتعاش بنزن در 1067 cm^{-1} گزارش شده است [۶۹] این نوار در طیف تجربی در 1050 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

۴-۱۰-۲- ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H و C-C

خمشی خارج از صفحه ای شامل ۵، ۴، ۱۷، ۱۰، ۱۱، ۱۶ می‌باشد که گستره فرکانسی بین 400 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} را دارند. ارتعاش حالت ۴ مربوط به ارتعاش خمشی خارج صفحه C-H است که در

1-Herzfeld
2-Out of plan

بنزن در 718 cm^{-1} گزارش شده [۷۰]، که در طیف نظری کورکومین در 741 cm^{-1} ظاهر می‌شود. و در طیف تجربی نیز در 750 cm^{-1} مشاهده می‌شود. شیوه ارتعاش ۱۶ مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند C-C است که در شیوه ارتعاشی بنزن در 415 cm^{-1} گزارش شده است. شیوه ارتعاشی ۱۶a و ۱۶b برای ترکیبات سه استخلافی، به ترتیب در گستره $400-450\text{ cm}^{-1}$ و $460-480\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود [۷۱]. که در طیف تجربی از کورکومین شیوه ارتعاشی ۱۶a در 450 cm^{-1} مشاهده می‌شود. و در طیف نظری آن این ارتعاش در ناحیه cm^{-1} 454^1 قابل مشاهده است. شیوه ارتعاشی ۱۰ در بنزن که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-H است، در فرکانس 849 cm^{-1} مشاهده شده است [۷۲] این ارتعاش در طیف نظری کورکومین در 863 cm^{-1} ظاهر شده است و در طیف تجربی آن در 860 cm^{-1} ظاهر می‌شود. شیوه ارتعاشی ۱۱ بنزن در 694 cm^{-1} گزارش شده است. که در محاسبات نظری کورکومین این شیوه ارتعاشی مشاهده نشده است. شیوه ارتعاشی ۵ و ۱۷ در بنزن به ترتیب در فرکانس‌های cm^{-1} 974^1 و 1013 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۷۳-۷۴] که ارتعاش ۵ در طیف کورکومین دیده نشده است ولی در طیف تجربی در 1000 cm^{-1} ظاهر شده است. ارتعاش ۱۷b در فرکانس 949 cm^{-1} در کورکومین آشکار شده است که در طیف تجربی در 985 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۴-۱۰-۳- ارتعاشات اسکلتی شعاعی^۱

ارتعاشات اسکلتی شعاعی مشتقات بنزن به دو گروه تنفسی و یا خمشی (C-C-C) و ارتعاشات کششی (C-X) دسته‌بندی شده و شامل ارتعاشهای ۲۰، ۱۳، ۱۲، ۷، ۶، ۲ را در بر می‌گیرند. البته تشخیص این ارتعاشات به دلیل جفت شدگی آنها با ارتعاشات دیگر امکان پذیر نیست. شیوه ارتعاشی ۱ در طیف نظری کورکومین در 822 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین شیوه ارتعاشی ۱۲ در فرکانس 1018 cm^{-1} ظاهر می‌شود که در طیف تجربی کورکومین دیده نشده است. شیوه

ارتعاشی ۶ که مربوط به زوج ۶a ، ۶b کورکومین است، در 621 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. که در طیف کورکومین فرکانس ۶a در ناحیه 602 cm^{-1} قرار می‌گیرد و فرکانس ۶b نیز به دلیل شدت پایین در طیف کورکومین دیده نمی‌شود. این نوار در طیف تجربی به دلیل شدت پایین قابل مشاهده نمی‌باشد.

۴-۱۱- بررسی طیف های ارتعاشی سایر قسمت های مولکول

۴-۱۱-۱- ناحیه ۳۵۰۰ - ۱۷۰۰

در این ناحیه فرکانس های ارتعاشی کششی $\nu(\text{OH})$ ، و فرکانسهای کششی متقارن و نامتقارنی $\nu(\text{CH}_2)$ مشاهده می‌شود. از بین این ارتعاشات مهمترین ارتعاش مربوط به موقعیت نوار کششی در OH که تعیین کننده قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیب است. طبق محاسبات نظری که برای ترکیب کورکومین و در سطح $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ انجام شده است، موقعیت نوار $\nu(\text{OH})$ در ناحیه 2946 cm^{-1} ظاهر می‌شود که با دوتره کردن از شدت این نوار کاسته شده و تا فرکانس 2158 cm^{-1} پایین می‌آید. پیک گسترده و پهن از خصوصیت ویژه پیوند هیدروژنی درون مولکولی کی‌لیتی است که در محاسبات مشاهده نمی‌شود. اما می‌توان بیان نمود که تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی باعث تضعیف پیوند (O-H) می‌شود در نتیجه نوار مزبور را به فرکانس پایین (انرژی کمتر) منتقل می‌سازد.

در مشاهدات تجربی در فرکانس $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ پیک مربوط به پیوند هیدروژنی ظاهر می‌شود در طیف نظری از کورکومین پیک مشاهده شده در 3771 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی هم فاز و ناهم فاز گروه هیدروکسیل متصل به حلقه های بنزن می‌باشد. که با دوتره کردن ترکیب نوار ناپدید و نوار ارتعاشی در 2744 cm^{-1} ظاهر می‌شود. در طیف تجربی FT-IR، از کورکومین پیک مربوط به پیوند هیدروژنی و ارتعاشات کششی پیوند (O-H) ظاهر شده است. نوار طیفی در 3077 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند (C-H) گروه متوکسی است که در طیف نظری

کورکومین ظاهر شده است. همچنین ارتعاش (C-H) آلکن نیز در ناحیه 3145 cm^{-1} در طیف نظری کورکومین مشاهده شده است.

۴-۱۱-۲- ناحیه $1700-1000\text{ cm}^{-1}$

نوارهای ارتعاشی کششی و خمشی مربوط به پیوند (C-O) و (C=C)، و شیوه ارتعاشی خمشی داخل صفحه OH حلقه کیلیتی، (δOH) و نیز خمش پیوند (C-H) متیل در گروه متوکسی در این ناحیه دیده می‌شود. محاسبات فرکانسی برای کورکومین یک نوار قوی در ناحیه 1624 cm^{-1} را نشان می‌دهد. که این نوار مربوط به ارتعاش کششی ($\nu(\text{C=O})$)، که با ارتعاشات خمشی (δOH) و ارتعاش $19a$ حلقه فنیلی جفت شده است این نوار در اثر دوتره شدن به فرکانس 1588 cm^{-1} جا به جا می‌شود. در طیف تجربی از کورکومین در ناحیه 1600 cm^{-1} دیده می‌شود. فرکانس 1583 cm^{-1} مربوط به شیوه ارتعاشی (C=C-C=O) حلقه کی لیتی است که با ارتعاشات خمشی گروه OH و ارتعاش (C=C) حلقه کیلیتی و نیز ارتعاش (C-H) زنجیره کربنی جفت شده، که با دوتره شدن این نوار تا 1543 cm^{-1} جا به جا می‌شود.

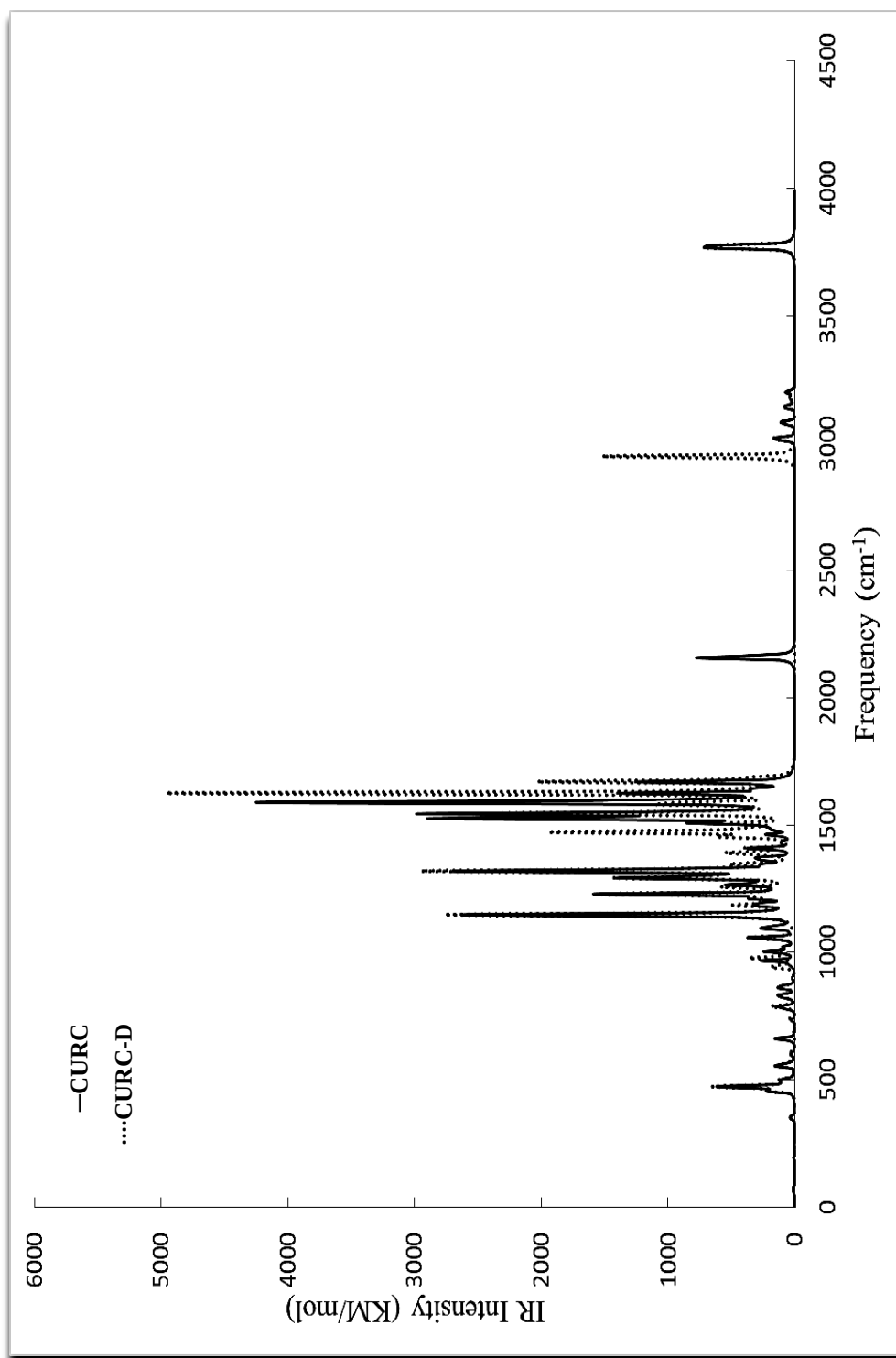
طبق محاسبات نظری یک نوار در 1471 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند (C-H) در گروه متوکسی است. این ارتعاش در طیف تجربی در 1460 cm^{-1} ظاهر شده است. ناحیه فرکانسی از $1470-1452\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی ($\nu(\text{C-C-C-O})$) حلقه کیلیتی است که با ارتعاشهای خمشی δOH و $\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$ و $\delta(\text{C-H})_{1,2}$ جفت شده است این نوار در طیف تجربی IR کورکومین در 1480 cm^{-1} مشاهده شده است.

همچنین فرکانس از $1348-1319\text{ cm}^{-1}$ مربوط به خمش پیوند δOH می‌باشد که با ارتعاشات خمشی پیوند C-H حلقه های کیلیتی و نیز خمش C-H حلقه های فنیلی ترکیب می‌شود. که در اثر دوتره شدن تا فرکانس 1291 cm^{-1} پایین می‌آید. ارتعاشات کششی پیوند (C-O) در دوحلقه فنلی که با ارتعاشات خمشی پیوند C-H الکنی جفت می‌شود که در طیف کورکومین

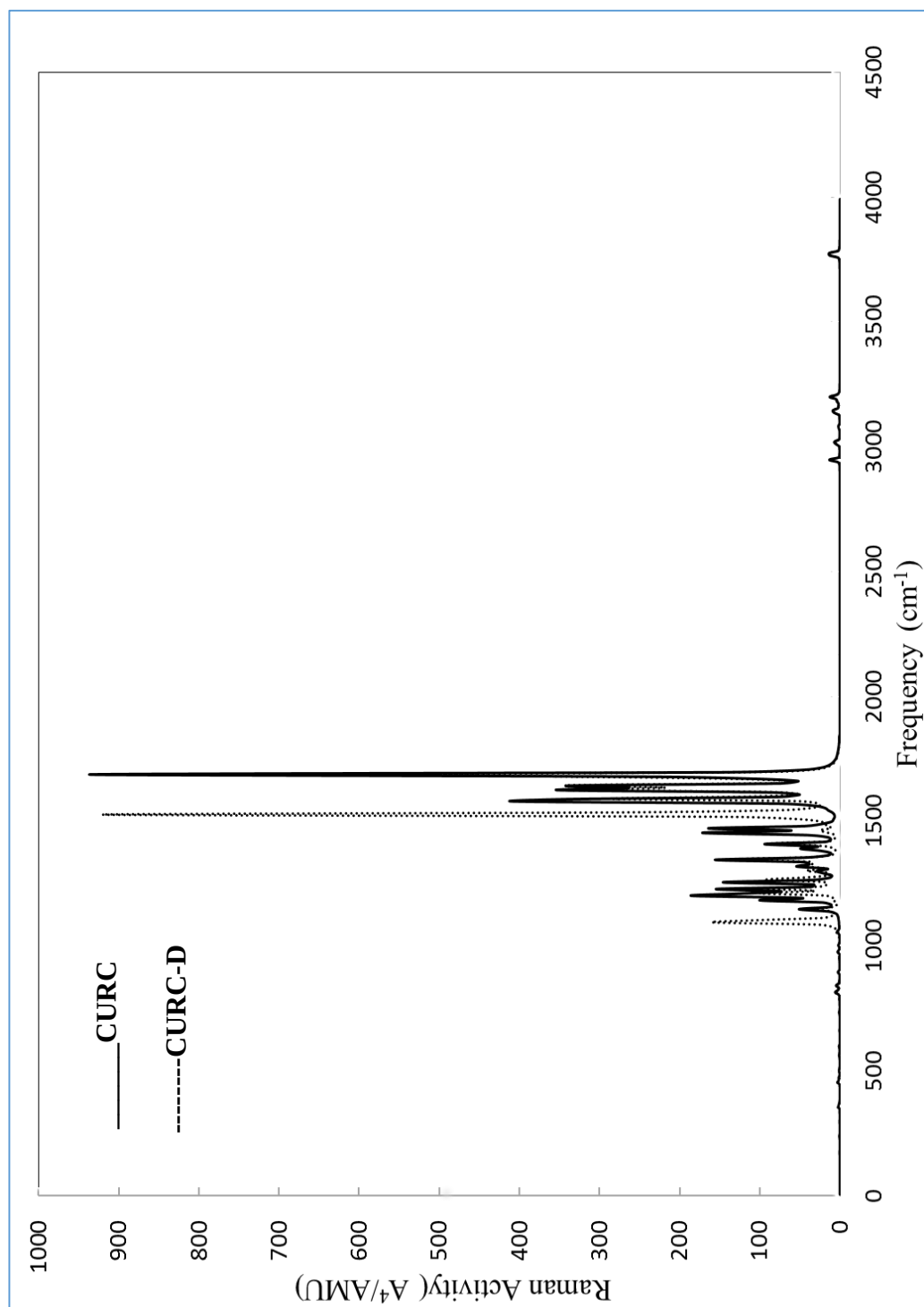
در گستره $1297-1252 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شود. گستره فرکانسی از $1118-1228 \text{ cm}^{-1}$ در طیف نظری از کورکومین مربوط به ارتعاش $\rho(\text{CH}_3)$ می باشد که با ارتعاش خمشی پیوند C-H_۲ (C-H) حلقه فنلی جفت شده است که یک نوار در ناحیه 1228 cm^{-1} ظاهر شده است. فرکانس ارتعاشی کششی پیوند C-O مربوط به گروه متوکسی با ارتعاش $18a$ بنزن جفت شده و در طیف کورکومین در ناحیه 1057 cm^{-1} ظاهر شده است.

۴-۱۱-۳- ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

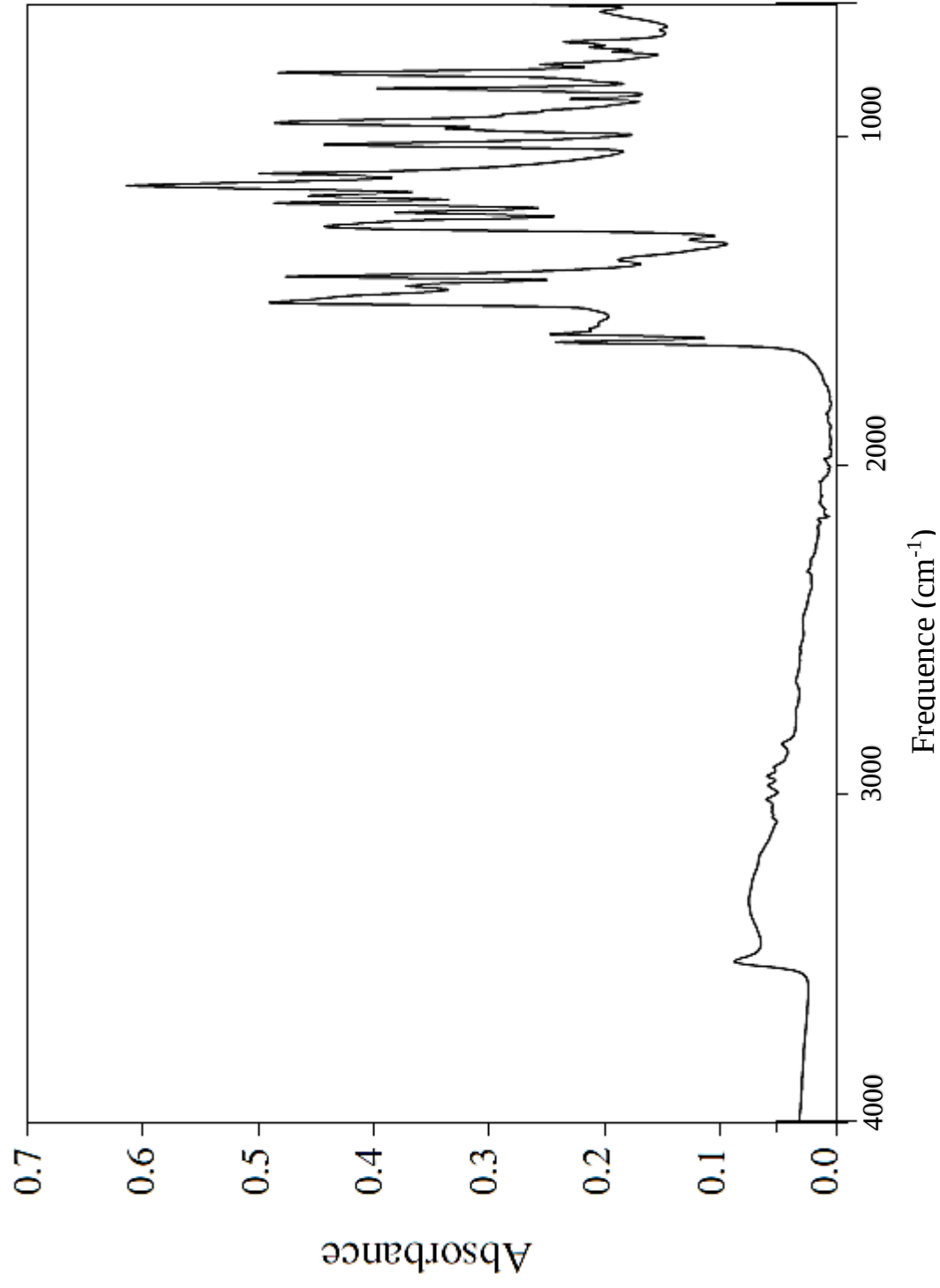
در این ناحیه ارتعاش خمشی خارج از صفحه، گروه های (C-H، OH) و خمشی (CCC) حلقه فنلی و کیلیتی مشاهده می شود. در طیف نظری فرکانس 943 cm^{-1} به (OH) γ نسبت داده می شود که با دوتره کردن آن به فرکانس 658 cm^{-1} جا به جا می شود. ناحیه 454 cm^{-1} مربوط به ارتعاش Δ کورکومین می باشد که در طیف نظری کورکومین در 472 cm^{-1} ظاهر شده است. ارتعاش خمشی گروه C-OH با ارتعاش خمشی (CCC) δ و C-H δ حلقه بنزن جفت شده و در طیف نظری از کورکومین در 565 cm^{-1} ظاهر شده است. فرکانس خمشی C-C=C δ حلقه کیلیتی در طیف نظری کورکومین در فرکانس 833 cm^{-1} ظاهر شده است این ارتعاش در طیف تجربی در 840 cm^{-1} ظاهر شده است.



شکل (۵-۴): طیف IR محاسباتی و مشتق دوتره (.....) از کورکومین به روش B3LYP/6-311++G**

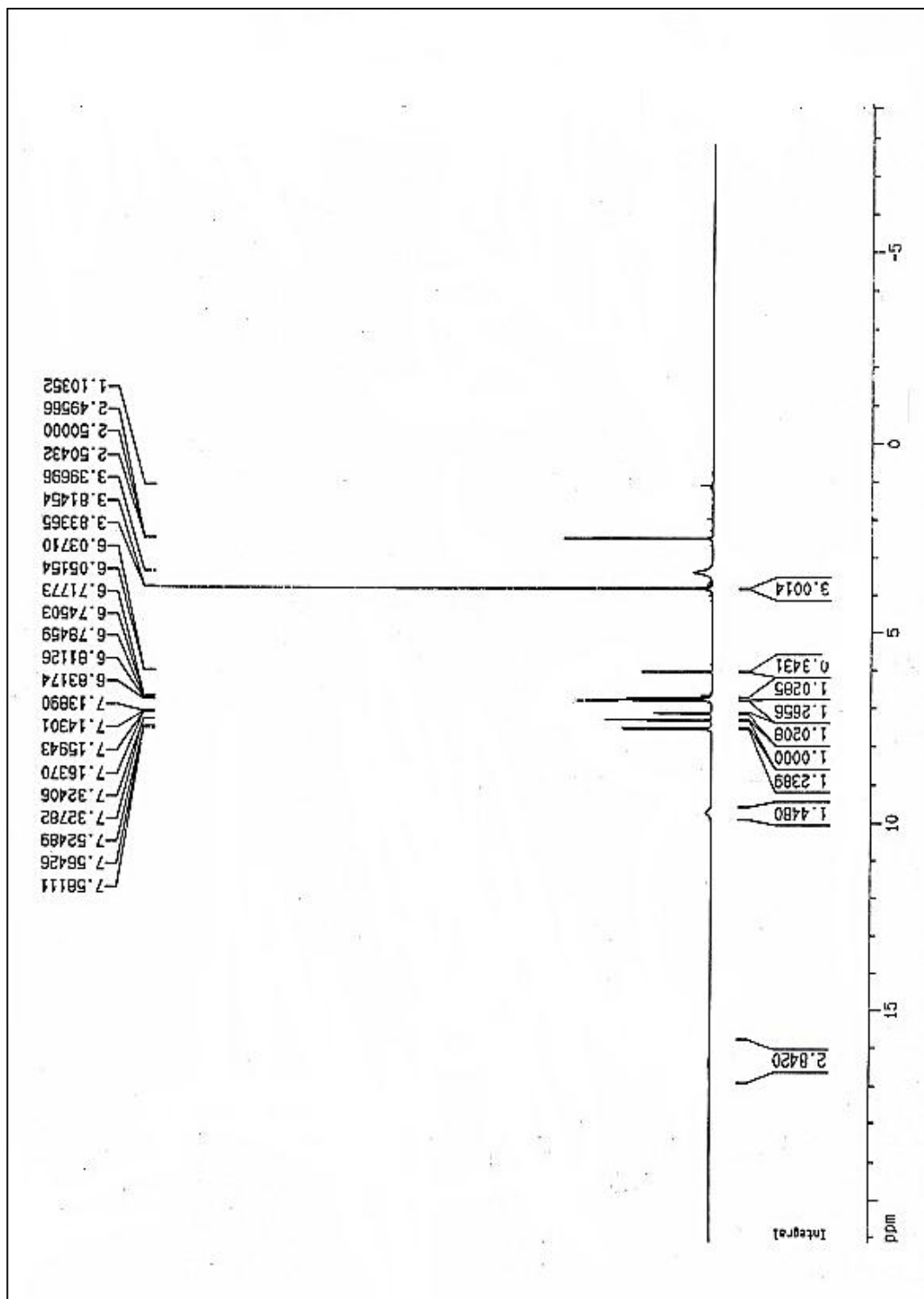


شکل (۴-۶) رامان از کور کومین و دوتره (به روش محاسباتی B3LYP/6-311++G**) CURC و CURC-D



شکل (۷-۴) طیف FT-IR تجزیه از کورکومین

شکل (۷-۴) طیف تجربی $^1\text{H-NMR}$ ترکیب کورکومین



۴-۱۲- نتیجه گیری:

محاسبات ساختاری شامل بهینه سازی و فرکانس‌های ارتعاشی برای مطالعه پیوند هیدروژنی از ترکیب کورکومین (CURC) و کورکومین بدون استخلاف (CURP) در سطح B3LYP/6-311++G** مورد بررسی قرار گرفت. سپس نتایج پارامترهای ساختاری و فرکانس‌های ارتعاشی برای ارزیابی قدرت پیوند هیدروژنی در CURC و CURP با نتایج مربوط به این پارامترها با ترکیبات AA، DBM، MA مقایسه شد. این نتایج نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در CURC و CURP از AA قویتر و نسبت به DBM ضعیف‌تر است این نتایج با نتایج حاصل از محاسبات نظری از HNMR مطابق بود. همچنین با استفاده از نظریه کوانتومی اتم‌ها در ملکول (AIM) ماهیت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای چگالی الکترون و لاپلاسی چگالی الکترون در نقطه بحرانی مربوط به پیوند هیدروژنی $O\cdots H$ حلقه کیلیتی مورد بررسی قرار گرفت این نتایج نشان داد که قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب CURC و CURP از نوع متوسط است و ماهیت جزیی کووالانسی دارد.

عدم استقرار الکترون و اثرات دافعه فضایی و نیز آنالیز بار به روش NBO برای این ترکیبات مقایسه شد و با نتایج حاصل در ترکیبات AA، DBM، MA مقایسه شد این نتایج با نتایج به دست آمده از AIM توافق خوبی داشت. پارامترهای محاسبه شده در AIM و NBO نشان دادند که چگالی الکترونی و لاپلاسی آن در نقطه بحرانی $O\cdots H$ در ترکیب CURC بیشتر از مقادیر آن در سایر ترکیبات ذکر شده به جز DBM است. همچنین این نتایج با نتایج انرژی مربوط به عدم استقرار الکترون در برهمکنش زوج الکترون ناپیوندی اکسیژن کربونیل به اوربیتال ضدپیوندی $O\cdots H$ توافق خوبی دارد. قطبش پذیری و ممان دوقطبی و فوق قطبش پذیری برای بررسی خاصیت اپتیک غیرخطی (NLO) برای ترکیب کورکومین و CURP انجام شده است که داده‌های به دست آمده از محاسبات و مقایسه صورت گرفته با مقادیر استاندارد نشان می‌دهد که کورکومین،

CURP، DBM ترکیبات NLO خوبی هستند.

بررسی اوربیتال های ملکولی مرزی (FMO) برای تعیین سختی و نرمی و تعاملات انتقال بار بین اوربیتال های HOMO و LUMO و نیز گپ انرژی برای CURC و CURP نشان از واکنش پذیری بیشتر CURC نسبت به CURP دارد.

۴-۱۳- آینده نگری:

- بررسی اثر استخلاف های متصل به هیدروژن β در حلقه کیلیتی و تاثیر آن بر قدرت پیوند هیدروژنی
- بررسی ساختار کمپلکس های کورکومین با فلزات واسطه
- بررسی ساختار کورکومین و قدرت پیوند هیدروژنی در حلال های دیگر
- بررسی اثر استخلاف بر روی کورکومین به منظور افزایش خاصیت NLO

پیوست

جدول (پ-۱): انرژی پایداری (E) و انرژی نسبی (ΔE) مربوط به پیکربندی های مختلف از کورکومین

بر حسب HF و انرژی پایداری نسبی بر حسب kcal mol^{-1}

	E/HF	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$
1	-1263.59183518	15.09
2	-1263.60442193	7.19
3	-1263.59992327	10.02
4	-1263.60072231	9.52
5	-1263.59480110	13.23
6	-1263.60634340	5.99
7	-1263.59652074	12.15
8	-1263.60062698	9.58
9	-1263.59673820	12.02
10	-1263.60442193	7.19
11	-1263.60072230	9.52
12	-1263.58473184	19.55
13	-1263.58816273	17.40
14	-1263.59183518	15.09
15	-1263.59913399	10.51
16	-1263.59238612	14.75
17	-1263.58626640	18.59
18	-1263.60825378	4.79
19	-1263.60827894	4.77
20	-1263.60072231	9.52
21	-1263.60417348	7.35
22	-1263.58413180	19.93
23	-1263.58902941	16.85
24	-1263.60191899	8.76
25	-1263.61588622	0.00
26	-1263.59631081	12.28
27	-1263.60189826	8.78
28	-1263.61118020	2.95
29	-1263.60854000	4.61
30	-1263.59547917	12.81
31	-1263.55905688	35.66
32	-1263.53337580	51.78
33	-1263.56680166	30.80
34	-1263.61110801	3.00
35	-1263.51668128	62.25
36	-1263.59845227	10.94
37	-1263.59926049	10.43

جدول (پ-۲): پارامترهای ساختاری از ترکیب کورکومین در سطح B3LYP/6-311++G**

Bond lengths (Å)		Bond angles(°)		Dihedral angles(°)	
O3=C4	1.259	H2...O1...C6	105.621	H2O1C6C5	0
O28-C12	1.371	O1...H2-O3	150.681	H2O1C6C8	-180
O24-C13	1.357	O1....C6=C5	120.961	O3C4C5H7	-180
O26-C21	1.357	C6=C5-C4	120.951	O3C4C16H38	180
O33-C22	1.372	C5-C4=O3	121.054	H39C17C16H38	-180
O1-H2	1.009	O3=C4-C16	121.031	C17C18C19H40	0
O1....C6	1.330	C4-C16=C17	121.314	C19C20H40H41	-180
O3-H2	1.593	C18....C23=C22	120.836	C34O33C22C21	-180
C6=C5	1.381	C23=C22...C21	120.055	O26C30C22O33	180
C6-C8	1.449	C16=C17-C18	128.268	O26C21C22C23	180
C4-C16	1.471	C22-C21....C20	119.574	H44C9C8H43	-180
C16=C17	1.347	C22...C21-O26	120.372	C11C10C5C14	0
C16-H38	1.084	C21....C20....C19	120.255	C11C12C13C14	0
C17-H39	1.087	C20....C21-O26	120.054	O28C12C13O24	0
C17-C18	1.456	O33-H27-O26	114.039	H47C14C15H45	0
C18...C19	1.403	C23-C18....C19	118.222	C14C15C10C9	180
C19-H40	1.082	C6-C5-H7	119.077	C12C11C10C9	180
C19-C20	1.388	C8=C9-C10	127.711		
C20-H41	1.083	C9-C10=C11	118.133		
C20-C21	1.391	C9-C10....C15	123.685		
C21-C22	1.407	C6-C8=C9	122.898		
C22=C23	1.385	C10....C15...C14	121.07		
C18-C23	1.410	C10....C11=C12	120.853		
O33-C34	1.424	C11=C12....C13	120.069		
O26-H27	0.977	C13....C14....C15	120.283		
C34-H36	1.094	C10-C15...C14	121.075		
C34H37	1.088	C14....C13-O24	120.064		
C34-H35	1.094	C11=C12-O28	126.112		
O33-H27	2.103	C13-O24-H25	107.938		
C8-H43	1.083	C12-O28-C29	118.642		
C8=C9	1.349	O24-H25-O28	113.996		
C9-H44	1.083	C12-C13-O24	120.393		
C9-C10	1.456	C11-C10-C15	118.182		
C10-C11	1.411				
C11-H45	1.082				
C11=C12	1.385				
C12...C13	1.407				
O28-C29	1.371				
C29-H30	1.088				
C29-H31	1.094				
C29-H32	1.094				

ادامہ جدول (پ-۲)

O28-H25	2.104				
C13....C14	1.390				
C14-H47	1.083				
C14....C15	1.388				
C10-C15	1.403				
C15-H46	1.082				

جدول (پ-۳): فرکانس IR ورامان نظری از مشتق دوتره کورکومین در سطح B3LYP/6-311++G**

Freq	IR.I	Raman.A	Assignment
10	1	0	Γ
10	0	0	Γ
23	0	0	Δ
44	0	0	Γ
54	4	1	Γ
62	1	1	τ Rings
71	4	0	Γ
73	0	0	Γ Rings
76	2	1	Γ
102	0	0	Γ
118	0	0	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
145	0	3	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
171	0	5	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
173	0	3	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
178	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_{1,2}, \Gamma$
190	4	1	$\text{P}(\text{OCH}_3)_2\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
221	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_2$
223	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_1$
226	1	0	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
236	0	11	$\pi(\text{CH}_3)_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
248	1	0	$\gamma(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}, \gamma(\text{C-C}=\text{C})$
287	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_1$
287	0	0	$\tau(\text{CH}_3)_2$
295	0	7	$\Delta, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
322	1	1	$\Delta, \pi(\text{CH}_3)_{1,2}\delta(\text{O-H})_{1,2}$
350	18	1	$\pi(\text{CH}_3)_{1,2}\delta(\text{O-H})_{1,2}$
353	3	50	Δ
376	0	6	$\Gamma_{1,2}, \gamma(\text{C}=\text{C})$
378	0	0	$\Gamma_{1,2}, \gamma(\text{C}=\text{C})$
454	13	55	Δ
457	15	0	$\gamma(\text{O-H})_2, \gamma(\text{C-C}=\text{C})_2$
457	52	0	$\gamma(\text{O-H})_1, \gamma(\text{C-C}=\text{C})_1$
469	47	11	Δ
472	59	3	$\gamma(\text{O-H})_1, \gamma(\text{C-H})_1$
473	87	2	$\gamma(\text{O-H})_2, \gamma(\text{C-H})_2$
494	41	3	$\Delta_{1,2}, \pi(\text{CH}_3)_{1,2}$
502	16	21	$\pi(\text{CH}_3)_{1,2}\Delta_{1,2}$
556	63	8	$\Delta_{1,2} \delta(\text{C-OH})_{1,2}$
565	4	19	$\Delta_{1,2} \delta(\text{C-OH})_{1,2}$
585	0	2	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_1, \delta(\text{C-OH})_1, \pi(\text{CH}_3)_1$

ادامہ جدول (پ-۳)

593	0	0	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}, \gamma(\text{C-H})_{\text{al}}$
595	8	21	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_2, \delta(\text{C-OH})_2, \pi(\text{CH}_3)$
602	8	0	$\gamma(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}$
658	2	6	$\delta(\text{C-OD}), \delta(\text{C=O}), \delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}$
659	54	0	$\gamma(\text{C-H})_{\text{al}}, \gamma(\text{C-H})_1$
686	3	0	$\gamma(\text{C-C}=\text{C})$
730	1	0	$\gamma(\text{C-H})$
733	8	14	$\gamma(\text{C-H})_{1,2}$
734	0	2	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}, \delta(\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})$
760	0	0	$\gamma(\text{C-H})_{\text{al}}, \gamma(\text{C-H})_1$
783	65	4	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}, \pi(\text{CH}_3)$
789	1	4	$\gamma(\text{C-H})_{\text{al}}$
811	1	90	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}, \nu(\text{C-OH})_{1,2}$
821	19	34	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}, \nu(\text{C-OH})_{1,2}$
828	12	0	$\gamma(\text{C-H})_1$
829	30	00	$\gamma(\text{C-H})_2$
833	9	270	$\delta(\text{C-C}=\text{C}), \delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
859	8	7	$\gamma(\text{C-H})_{1,2}$
863	668	0	$\gamma(\text{C-H})_{1,2}$
895	1	35	$\gamma(\text{C-H})$
899	8	3	$\gamma(\text{C-H})$
945	58	31	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_1, \delta(\text{C-C-H}), \pi(\text{CH}_3)$
947	2	0	$\gamma(\text{C-H})_1$
949	0	2	$\gamma(\text{C-H})_2$
949	2	0	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_1, \delta(\text{C-C-H}), \pi(\text{CH}_3)$
966	82	57	$\nu(\text{C-C}=\text{O}), \delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
1000	59	28	$\nu(\text{C-C}=\text{O}), \delta(\text{C-C}=\text{C}), \delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
1004	31	3	$\gamma(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
1018	31	2	$\gamma(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
1055	29	12	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}$
1055	92	21	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-C}=\text{C})_{1,2}$
1097	127	4562	$\nu(\text{C-C}=\text{O}), \delta(\text{C-C}=\text{C}), \delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{C}=\text{C}}$
1144	141	338	$\delta(\text{C-H})_1, \nu(\text{C-O})_1, \delta(\text{O-H})_1$
1144	100	137	$\delta(\text{C-H})_1, \nu(\text{C-O})_1, \delta(\text{O-H})_1$
1148	626	124	$\delta(\text{C-H})$
1169	1	2	$\tau(\text{CH}_3)_2$
1169	1	2.	$\tau(\text{CH}_3)_1$
1185	37	137	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})$
1188	118	2	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
1210	58	1538	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
1212	20	23	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
1228	10	1319	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$

ادامہ جدول (پ-۳)

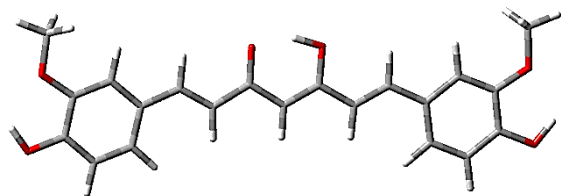
1242	18	130	$\delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \delta(\text{O-H})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
1252	25	63	$\nu(\text{C-O-C})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{O-H})_{1,2}$
1267	203	2204	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \nu(\text{C-O})_{1,2}, \nu(\text{C-C})$
1293	443	52	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}$
1301	76	5961	$\nu(\text{C-O})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}$
1319	810	693	$\delta(\text{C-H}), \delta(\text{C-C})_{1,2}, \nu(\text{C-O})_{1,2},$
1323	0	159	$\delta(\text{O-D}), \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \delta(\text{C-H})_{1,2}$
1326	139	198	$\delta(\text{O-D}), \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \delta(\text{C-H})_{1,2}$
1343	32	1411	$\delta(\text{O-D}), \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \nu(\text{C=C}), \delta(\text{C-H})_2$
1348	29	1500	$\delta(\text{O-D}), \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}, \nu(\text{C-C})$
1368	162	6	$\nu_{\text{as}}(\text{O=C-C=C-O})_{\text{c}}, \delta(\text{O-D}), \delta(\text{C-H})_{\text{c=c}}$
1407	57	195	$\delta(\text{O-H})_1, \nu(\text{C=C})_1, \delta(\text{C-H})$
1407	52	1430	$\delta(\text{O-H})_2, \nu(\text{C=C})_2, \delta(\text{C-H})$
1430	44	32	$\nu(\text{C=C}), \delta(\text{O-H})_{1,2}, \delta s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}, \delta(\text{C-H})_{1,2}$
1455	2	151	$\nu(\text{C=C}), \delta(\text{O-H})_{1,2}, \delta s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}, \delta(\text{C-H})_{1,2}$
1460	65	356	$\nu(\text{C-C=C-O}), \delta(\text{O-H}), \delta s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}, \delta(\text{C-H})_{\text{al}}$
1482	1	126	$\delta s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1483	40	12	$\delta_s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1491	9	15	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1492	121	16	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1505	189	157	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1506	31	4	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1527	948	19528	$\nu(\text{C-C=C-O}), \delta(\text{O-H}), \delta s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}, \delta(\text{C-H})_{\text{al}}$
1545	1004	16	$\nu(\text{C=C})_{1,2}, \delta(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1547	25	13	$\nu(\text{C=C})_{1,2}, \delta_s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
1590	1606	6410	$\nu(\text{C=C-C=O})_{\text{c}}, \delta(\text{OD})_{\text{c}}, \nu(\text{C=C}), \nu(\text{C-H})_{\text{al}}$
1624	374	4503	$\nu(\text{C=C})_1, \delta(\text{OH})_1, \delta(\text{OD}), \nu(\text{C=C})_{\text{c}}$
1629	5	3308	$\nu(\text{C=C})_2, \delta\text{OH}_2, \delta(\text{OD}), \nu(\text{C=C})$
1640	44	2273	$\nu(\text{C=C})_1, \delta\text{OH}_1, \delta(\text{O-D})$
1641	33	3971	$\nu(\text{C=C})_2, \delta\text{OD}, \nu(\text{C=O})$
1668	394	1371	$\nu(\text{C=C-C-O}), \nu(\text{C=C}), \delta\text{OH}$
1683	13	16625	$\nu(\text{C=C-C=O})_{\text{c}}, \nu(\text{C=C}), \delta\text{OH}$
2158	362	26	$\nu(\text{O-D})$
3015	35	134	$\nu_s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3015	54	193	$\nu_s(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3078	27	39	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3078	30	43	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3140	26	202	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3141	23	219	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$
3145	0	31	$\nu(\text{C-H})_{\text{C=C}}$
3158	0	42.8623	$\nu(\text{C-H})_{\text{C=C}}$

ادامه جدول (پ-۳)

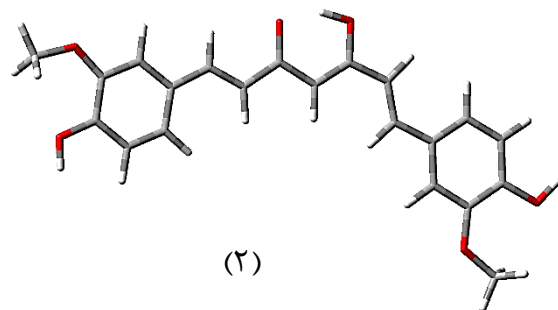
3168	11.	15.6739	$\nu(\text{C-H})_2 \nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
3177	11	23.7951	$\nu(\text{C-H})_2 \nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
3185	3	69.0411	$\nu(\text{C-H})_2, \nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
3186	2	61.6391	$\nu(\text{C-H})_1, \nu(\text{C-H})_{\text{C}=\text{C}}$
3195	6	36.6952	$\nu(\text{C-H})_1$
3196	6	28.5801	$\nu(\text{C-H})_2$
3199	5	151.9036	$\nu(\text{C-H})_2$
3200	6	120.8531	$\nu(\text{C-H})_1$
3205	6	62.4607	$\nu(\text{C-H})_{\text{C}}$
3770	325	183.8238	$\nu(\text{O-H})_{1,2} \text{ o.p.}$
3771	130	728.0275	$\nu(\text{O-H})_{1,2} \text{ i.p}$

جدول (پ-۴): لاپلاس چگالی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

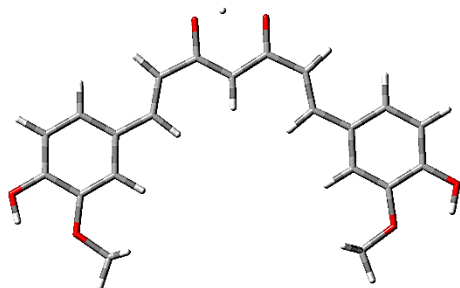
$\nabla^2 \rho (r)$	CURC	CURP	DBM	AA	MA
O-H	-2.102	-2.12	-2.085	-2.182	-2.271
O3=C4	-0.345	-0.332	-0.309	-0.255	-0.187
C6=C5	-0.899	-0.902	-0.895	-0.917	-0.944
C4-C5	-0.763	-0.762	-0.753	-0.748	-0.771
O1-C6	-0.141	-0.408	-0.395	-0.377	-0.322



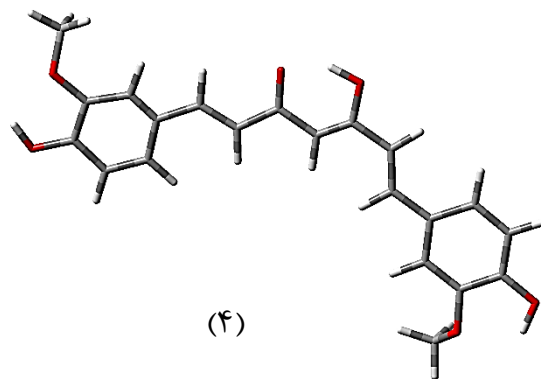
(1)



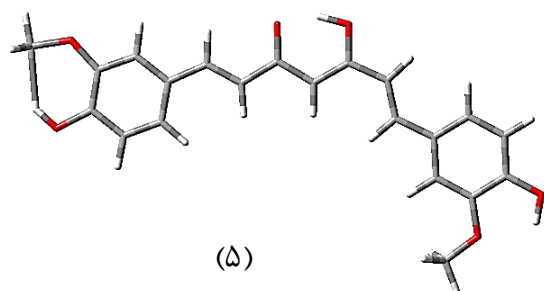
(2)



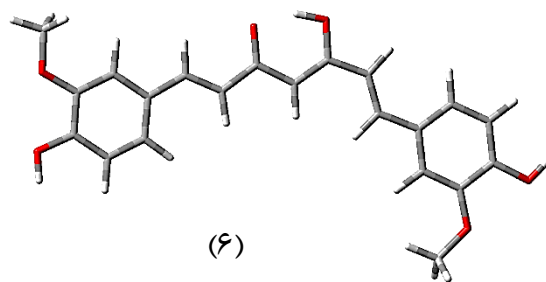
(3)



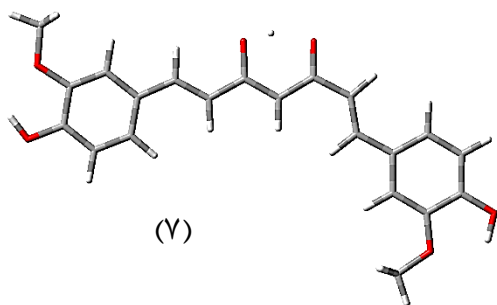
(4)



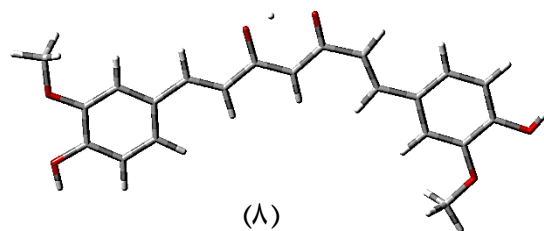
(5)



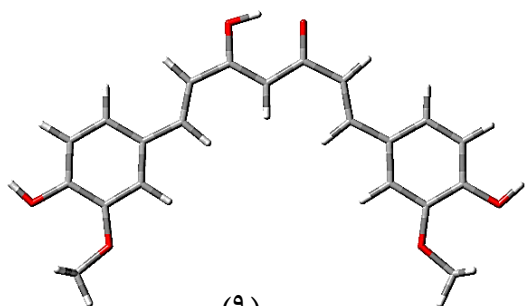
(6)



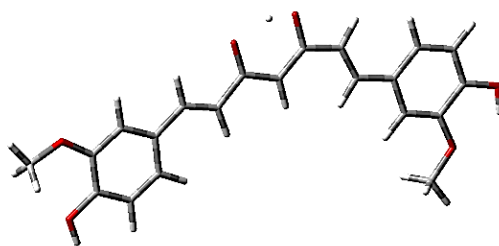
(7)



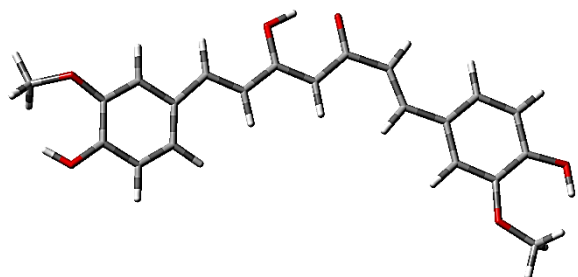
(8)



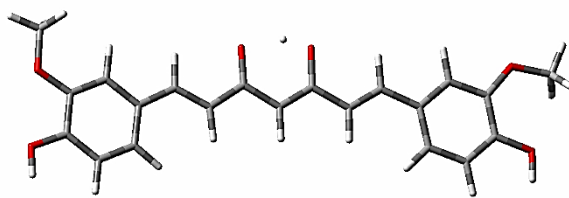
(9)



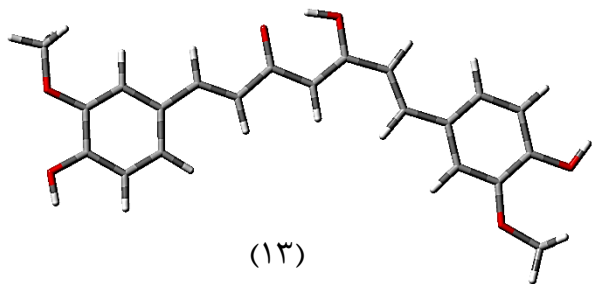
(10)



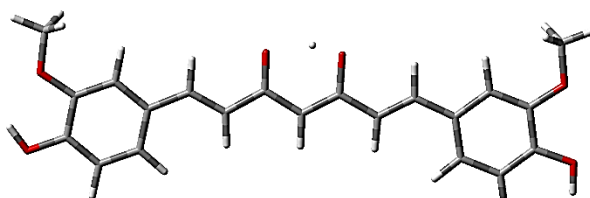
(11)



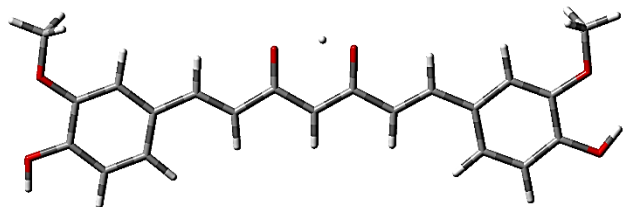
(12)



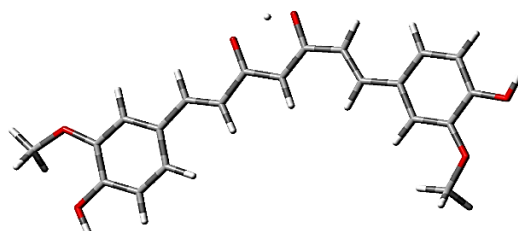
(13)



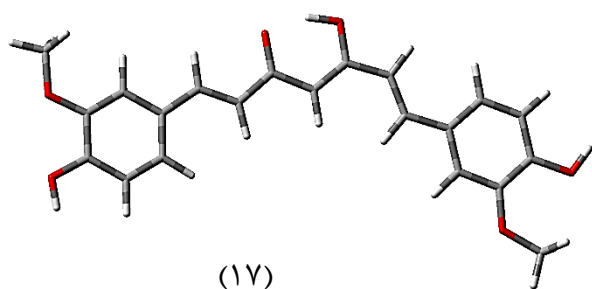
(14)



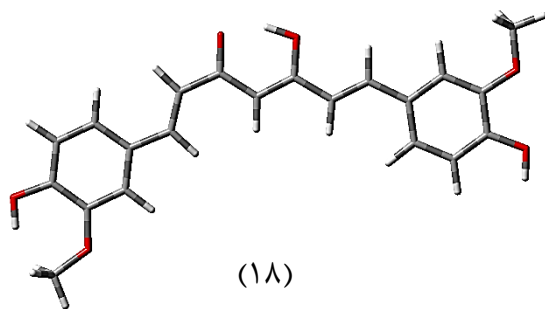
(15)



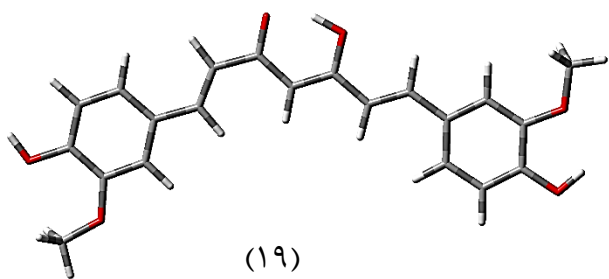
(16)



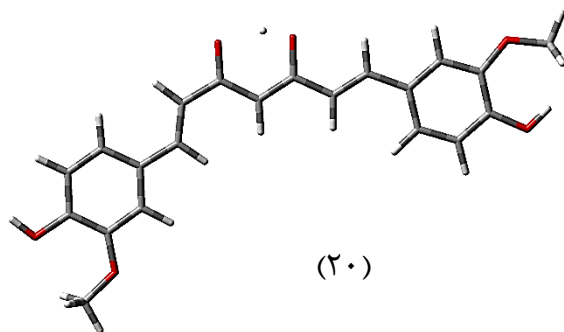
(17)



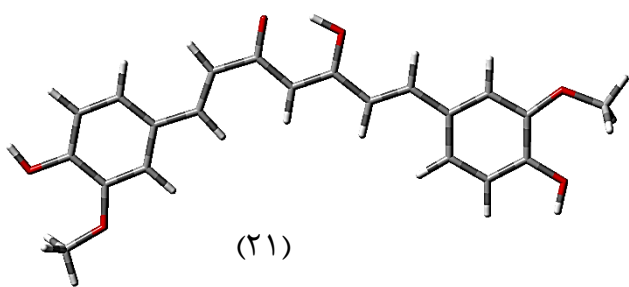
(18)



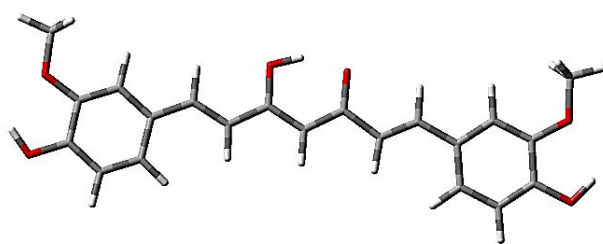
(19)



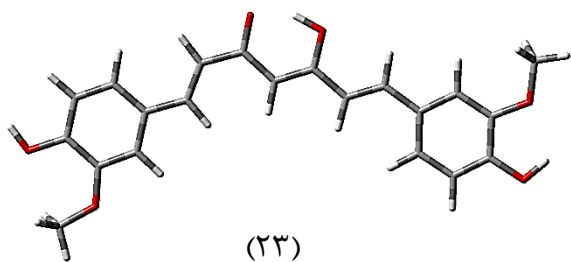
(20)



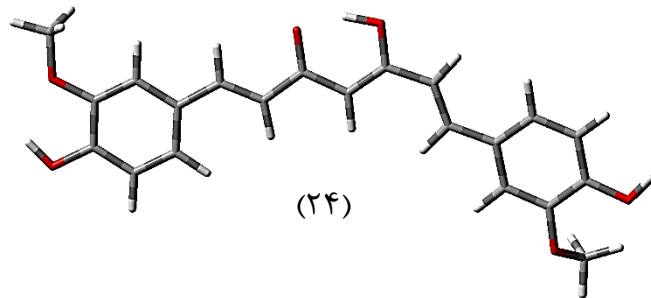
(21)



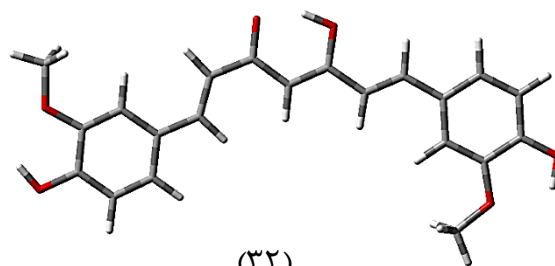
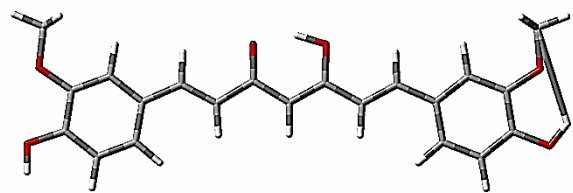
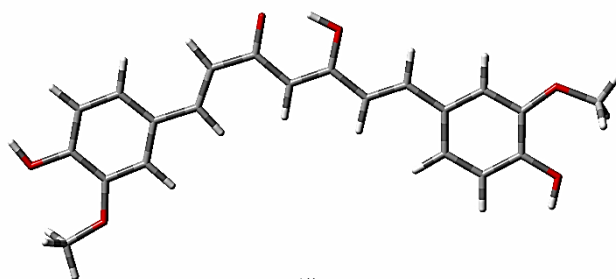
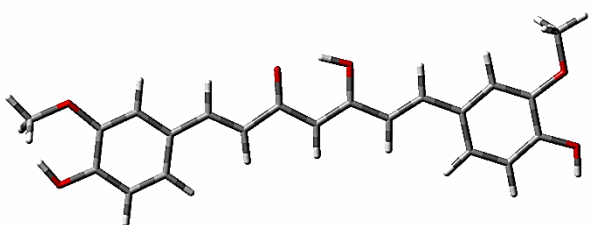
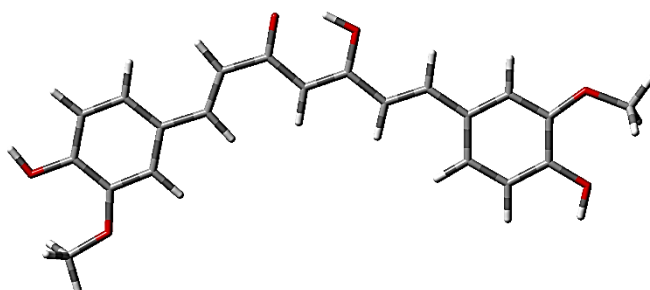
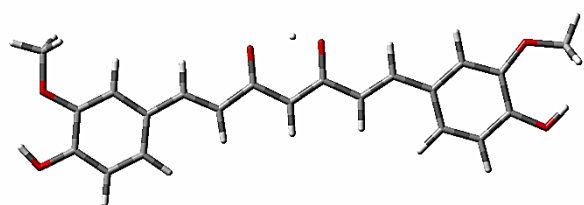
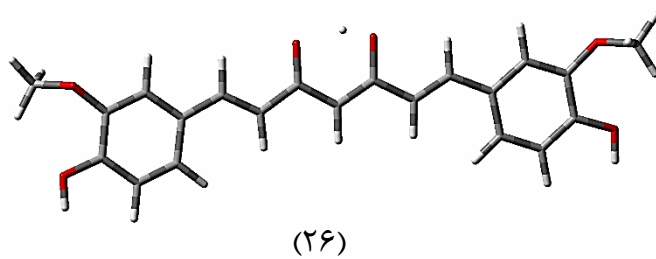
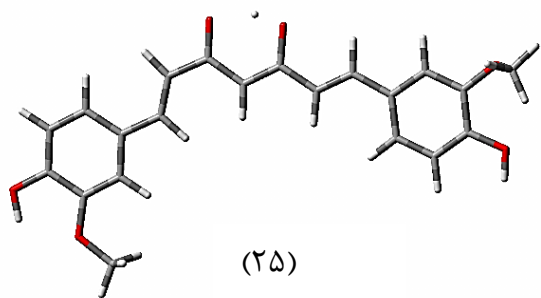
(22)

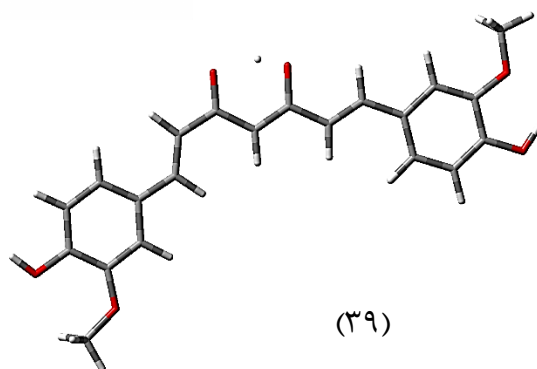
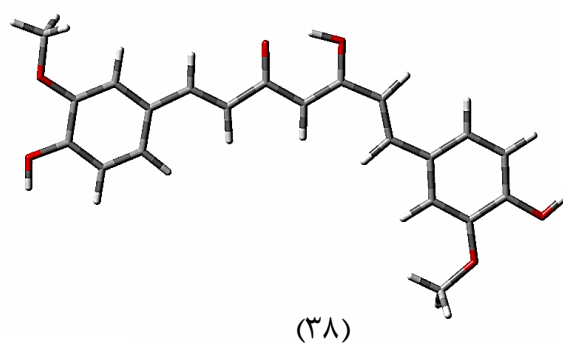
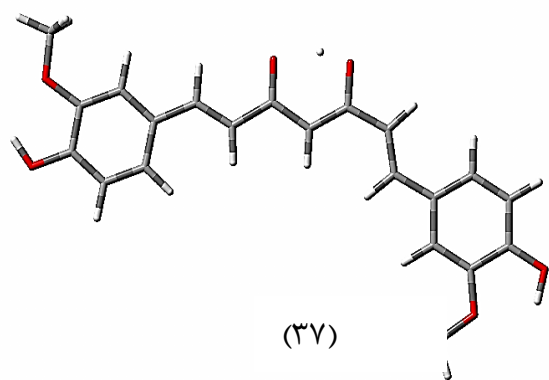
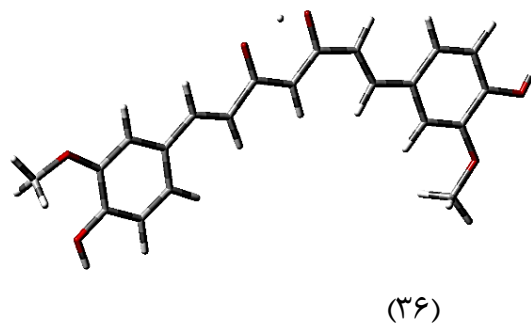
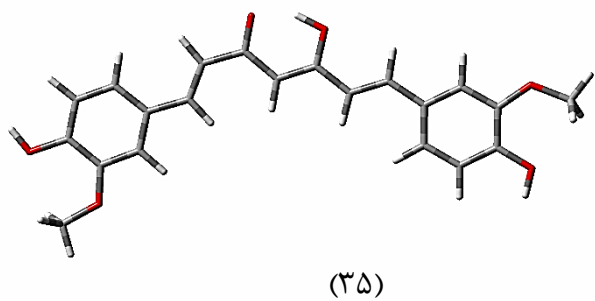
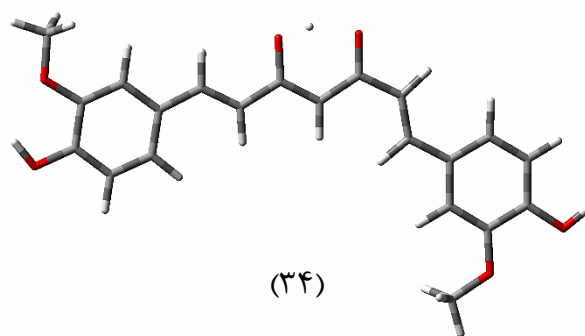
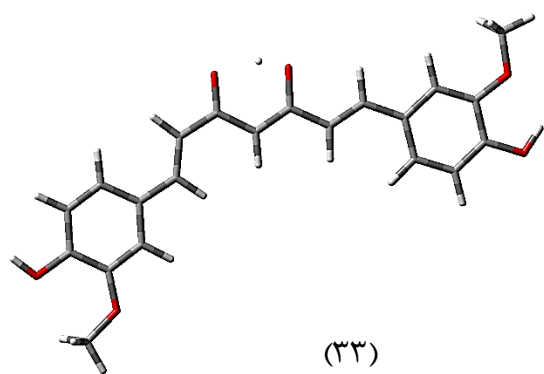


(23)

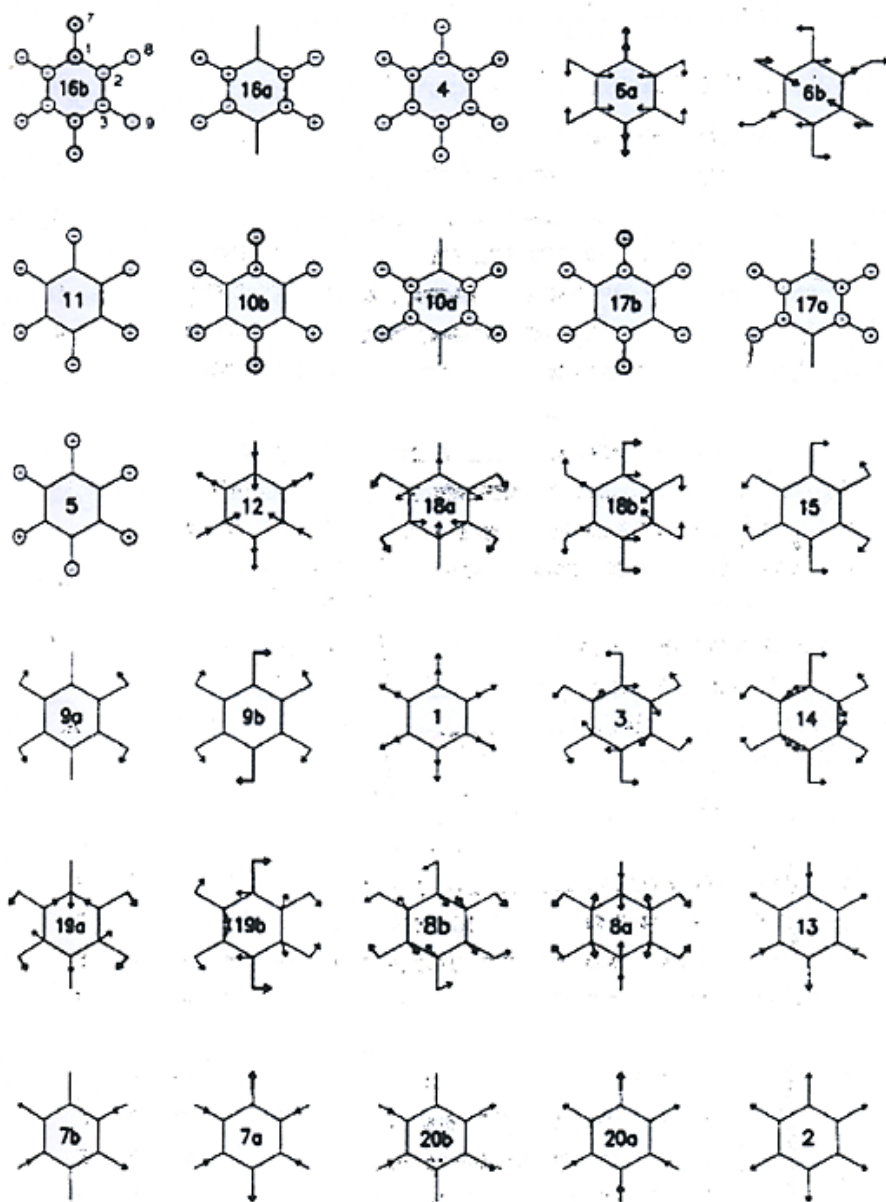


(24)

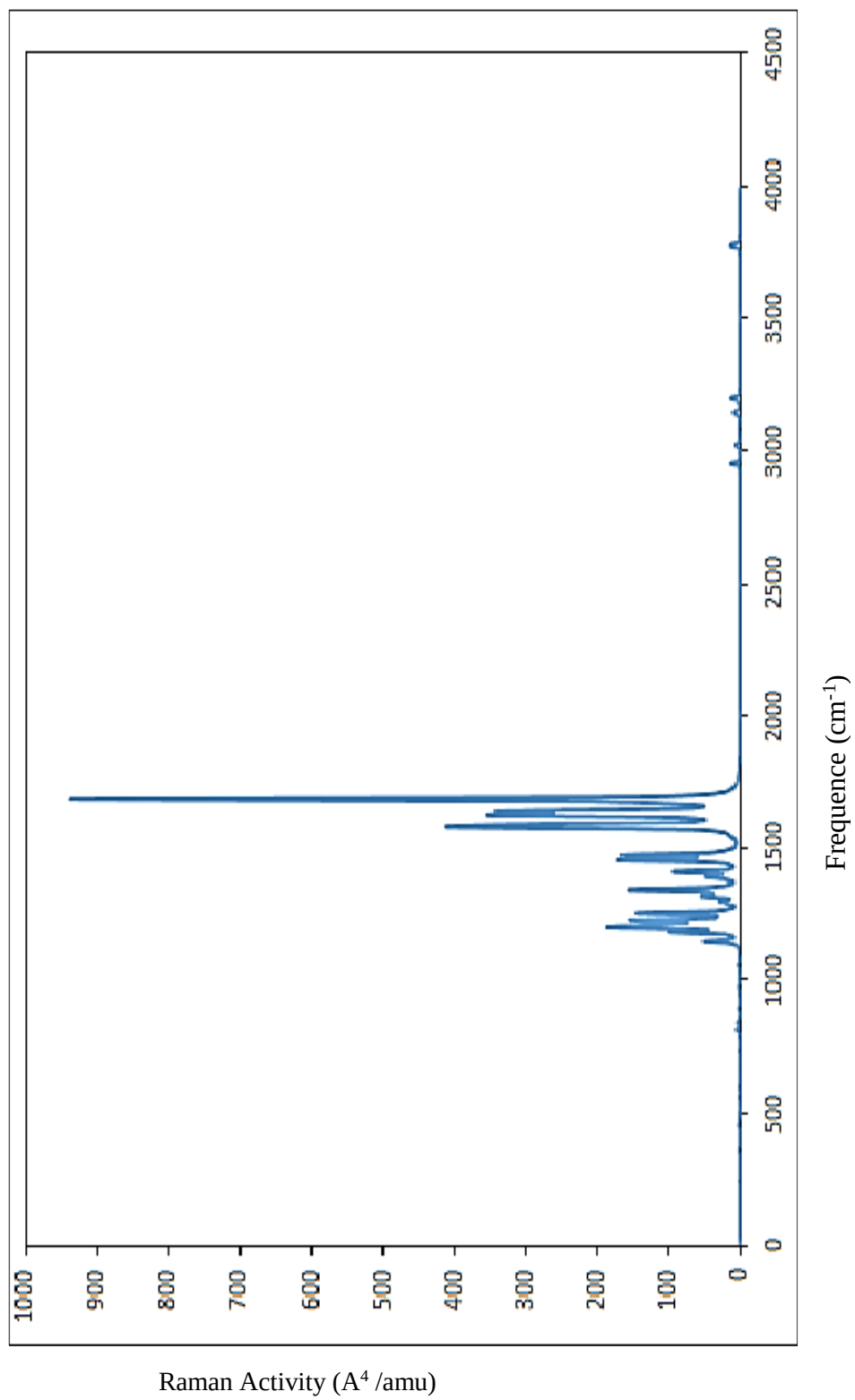




شکل (پ-۱): ساختار هندسی پیکربندی های ترکیب کورکومین



شکل (پ-۲): شیوه های نرمال بنزن با نماد گذاری ویلسون



شکل (پ-۳): طیف رامان کورکومین به روش محاسباتی B3LYP/6-311++G **

منابع

- [1] Manfred S. Weiss, Maria Brandl, Jürgen Sühnel, Debnath Pal and Rolf Hilgenfeld,(2001) "More hydrogen bonds for the (structural) biologist" Trend in Biochemical Sciences vol.26 no.9
- [2] T. M. Kolev, E. A. Velcheva, B. A. Stamboliyska, and M. Spiteller.(2005) "DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin," International Journal of Quantum Chemistry, vol. 102, no. 6, pp. 1069-1079
- [3] C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, and E. J. Baerends.(2000) "Hydrogen bonding in DNA base pairs: reconciliation of theory and experiment," Journal of the American Chemical Society, vol. 122, no. 17, pp. 4117-4128
- [4] D. Quane. (1990) "The reception of hydrogen bonding by the chemical community1920–1937," Bull. Hist. Chem, pp. 3-13
- [5] L. Pauling.(1931) "The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules," Journal of the American Chemical Society, vol. 53, no. 4, pp. 1367-1400.
- [6] P. Needham.(2013) "Hydrogen bonding: homing in on a tricky chemical concept," Studies in History and Philosophy of Science Part A. vol. 44, no. 1, pp. 51-65.
- [7] A. Novak,(1974) "Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data," Large Molecules, pp. 177-216: Springer.
- [8] Krzysztof Szalewicz, "Hydrogen Bond" University of Delaware, Newark, Delaware.

[۹] قاهری ی.، (۱۳۹۳)، پایان نامه ارشد، "بررسی طیف‌های ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۱و۵-دی هیدروکسی آنتراکینون به عنوان پیش ماده تولید داروی ضد تومور"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

[۱۰] قاضی پور خ.، (۱۳۹۲)، پایان نامه ارشد، "بررسی طیف‌های ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۴-سالیسیلیدین ایمنینو) بنزو -۱۵- کرون به عنوان یک سویچ نوری فوتونی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی

شاهرود

[11] Scholz Erhard ,(2006) “Introducing groups into quantum theory (1926–1930)” *Historia Mathematica*, vol.33, pp. 440–490

[12] J.Lenhard,(2014) “Disciplines, models, and computers: The path to computational quantum chemistry,” *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, vol. 48, pp. 89-96.

[13] S. F. Boys,(1950) "Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system." 542-554.

[14] P. Barth, T. Alber, and P. Harbury,(2000) “Accurate, conformation-dependent predictions of solvent effects on protein ionization constants Pnatl. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 104, no. 12, pp. 4898-4903.

[۱۵] لواین.ایران،(۱۳۸۴)"شیمی کوانتوم" جلد اول،ویرایش پنجم،اسلامپور غ وجلیلی س،چاپ دوم ،انتشارات علمی و فنی،تهران

[16] P. Hohenberg, and W. Kohn,(1964) “Inhomogeneous electron gas” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864.

[17] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne,(2002) “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2717.

[18] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople,(1971) “ Self - consistent molecular - orbital methods. IX. An extended Gaussian - type basis for molecular - orbital studies of organic molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 2, pp. 724-728.

[19] Dermot Hegarty, and G.vander Velde,(1983) “Integral Evaluation Algorithms and Their Implementation ”*International journal of quantum chemistry*, vol. XXIII, pp.1135-1153

[20] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, “A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories,” *Chemical Physics Letters*, vol. 157, no. 6, pp. 479-483, 1989.

- [21] R. F. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, and C. Chang,(1978) "Properties of atoms in molecules: atomic volumes, ". Journal of the American Chemical Society, vol. 109, no. 26, pp. 7968-7979.
- [22] R. F. Bader,(1990) Atoms in molecules: Wiley Online Library
- [23] S. E. O'Brien, and P. L. Popelier,(1999) "Quantum molecular similarity. Part 2: The relation between properties in BCP space and bond length," Canadian journal of chemistry, vol. 77, no. 1, pp. 28-36, 1999.
- [24] T. A. Keith, and R. F. Bader,(1993) "Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations," Chemical physics letters, vol. 210, no. 1, pp. 223-231, 1993.
- [25] P. Zou, and R. Bader,(1994) "A topological definition of a Wigner–Seitz cell and the atomic scattering factor," Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, vol. 50, no. 6, pp. 714-725.
- [26] C. F. Matta, and R. F. Bader,(2003) "Atoms - in - molecules study of the genetically encoded amino acids. III. Bond and atomic properties and their correlations with experiment including mutation - induced changes in protein stability and genetic coding," Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, vol. 52, no. 3, pp. 360-399, 2003.
- [27] P. Coppens, "Charge densities come of age," Angewandte Chemie International Edition, vol. 44, no. 42, pp. 6810-6811, 2005.
- [28] J. Cioslowski, and S. T. Mixon,(1991) "Covalent bond orders in the topological theory of atoms in molecules," Journal of the American Chemical Society, vol. 113, no. 11, pp. 4142-4145.
- [29] C. F. Matta, and R. J. Boyd,(2007) An introduction to the quantum theory of atoms in molecules: Wiley-VCH: New York.
- [30] A. Becke, C. F. Matta, and R. J. Boyd, The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design: John Wiley & Sons, 2007.

- [31] R. G. Parr, P. W. Ayers, and R. F. Nalewajski,(2005) “What is an atom in a molecule?,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 17, pp. 3957-3959.
- [32] R. F. Bader, “Everyman's Derivation of the Theory of Atoms in Molecules,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 32, pp. 7966-7972, 2007.
- [33] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990.
- [34] D. Cremer, and E. Kraka,(1984) “Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron - Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond?,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 23, no. 8, pp. 627-628.
- [35] I. Rozas, I. Alkorta, and J. Elguero,(2000) “Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 45, pp. 11154-11161.
- [36] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, and G. Gilli,(1994) “Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen-bond-Study of the OH---O system by crystal-structure correlation methods” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 3, pp. 909-915.
- [37] F. Weinhold,(2012) *Discovering chemistry with natural bond orbitals*: John Wiley & Sons.
- [38] J. Foster, and F. Weinhold,(1980) “Natural hybrid orbitals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, no. 24, pp. 7211-7218.
- [39] P. Bultinck, (2007) “Critical analysis of the local aromaticity concept in polyaromatic hydrocarbons,” *Faraday discussions*, vol. 135, pp. 347-365
- [40] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, and V. Bertolasi,(1989) “Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the. beta.-diketone fragment,” *Journal of the American Chemical*

Society, vol. 111, no. 3, pp. 1023-1028

[41] T. Lu, and F. Chen,(2013) "Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space," The Journal of Physical Chemistry A, vol. 117, no. 14, pp. 3100-3108.

[42] G. Métivier,(2009) "The mathematics of nonlinear optics," Handbook of Differential Equations: Evolutionary Equations, vol. 5, pp. 169-313,

[43] V. Kannan, K. Thirupugalmanni and S. Brahadeeswaran,(2013) "Studies on vibrational, NMR spectra and quantum chemical calculations of N-Succinopyridine: An organic nonlinear optical material" Journal of Molecular Structure vol.1049, pp.268–279

[۴۴] بوید. رابرت، (۱۳۸۹) "اپتیک غیر خطی" عطاران کاخکی الف، کمالی م، چاپ اول، انتشارات دانشگاه

فردوسی، مشهد

[45] K. Fukui,T.Yonezawa, and H. Shingu,(1952) "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons," The Journal of Chemical Physics, vol. 20, no. 4, pp. 722-725, 1952.

[46] N. Günay, H. Pir, D. Avcı, and Y. Atalay,(2012) "NLO and NBO analysis of sarcosine-maleic acid by using HF and B3LYP calculations," Journal of Chemistry, vol. 2013.

[47] A. Dutta, B. Boruah, P. M. Saikia, and R. K. Dutta,(2013) "Stabilization of diketo tautomer of curcumin by premicellar cationic surfactants: A spectroscopic, tensiometric and TD-DFT study," Journal of Molecular Liquids, vol. 187, pp. 350-358.

[48] I. Stankovic,(2004) "Curcumin: Chemical and Technical Assessment (CTA)," JECFA, Rome, vol. 8.

[49] Maria L.A.D. Lestari, Gunawan Indrayanto,(2014) "Curcumin". Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology, Vol. 39, pp. 113-204

[50] L. Shen, and H.-F. Ji,(2007) “ Theoretical study on physicochemical properties of curcumin,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, no. 3, pp. 619-623.

[51]M. Bernabé-Pineda, M. a. T. Ramid rez-Silva, M. Romero-Romo, E. González-Vergara, and A. Rojas-Hernández,(2004) “Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 5, pp. 1091-1097

[52] L. Nardo, A. Andreoni, M. Masson, T. Haukvik, and H. H. Tønnesen,(2011) “Studies on curcumin and curcuminoids. Photophysical properties of bisdemethoxycurcumin,” *Journal of fluorescence*, vol. 21, no. 2, pp. 627-635.

[۵۳] عرفانی مقدم و.، (۱۳۹۳)، رساله دکترا، " طراحی و استفاده از برخی نانو حاملهای شاخه دار در بهبود خواص ضد سرطانی کورکومین گیاه زردچوبه"، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس

[54] Hanne Hjorth Tonnesen and Jan Karlsen “Studies on Curcumin and Curcuminoids V. Alkaline Degradation of Curcumin” *Z Lebensm Unters Forsch* (1985) 180, pp.132-134© Springer-Verlag

[55]P.-H. Bong,(2000) “Spectral and photophysical behaviors of curcumin and curcuminoids,” *Bulletin-Korean Chemical Society*, vol. 21, no. 1, pp. 81-86.

[56] S. F. Tayyari, H. Rahemi, A. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi, and Y. Wang,(2007) “Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: A density functional theoretical study,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 66, no. 2, pp. 394-404.

[57] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A.jr Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich J.M. Illam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomel=li, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov,

G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, USA, 2003.

[58]. F.Biegler-König and John.Wiley & Sons, (2001). Software News and Updates AIM2000—A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules. 545–559

[59] F.Weinhold and C. R.Landis, (2001). Natural Bonds orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts. Vol. 2, No. 2, 91-104

[60] Biegler-König .F, and D. BAyles,(2001) Journal of the American Chemical Society 22, pp 545 .

[61] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte,(1998) “Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities,” Chemical Physics Letters, vol. 285, no. 3, pp. 170-173.

[62] K. Mandal, T. Kar, P. Nandi, and S. Bhattacharyya,(2003) “Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H₂N and NO₂ substituted chromophores containing two hetero aromatic rings,” Chemical physics letters, vol. 376, no. 1, pp. 116-124.

[63] I. D. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner,(1997) “Large molecular hyperpolarizabilities. Quantitative analysis of aromaticity and auxiliary donor-acceptor effects” Journal of the American Chemical Society, vol. 119, no. 28, pp. 6575-658.

[64] Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. Molecular Vibrations
McGraw-Hill: New York, 1955

[65] C. Bailey, C. Ingold, H. Poole, and C. Wilson,(1946) “55. Structure of benzene. Part XI. Introductory consideration of the spectral properties of the vibrations of some deuterated benzenes,” Journal of the Chemical Society (Resumed), pp. 222-235.

- [66] M. Alcolea Palafox,(2000) "Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. I. Benzene molecule," International Journal of Quantum Chemistry, vol. 77, no. 3, pp. 661-684.
- [67] F. J. Wodarczyk, and E. Wilson,(1971) "Radio frequency-microwave double resonance as a tool in the analysis of microwave spectra," Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 37, no. 3, pp. 445-463.
- [68] N. Herzfeld, J. Hobden, C. Ingold, and H. Poole,(1946) "62. Structure of benzene. Part XVIII. The Raman spectra of 1: 4-dideutero benzene and 1: 2: 4: 5-tetradeutero benzene: description and analysis," Journal of the Chemical Society (Resumed), pp. 272-288.
- [69] N. Herzfeld, C. K. Ingold, and H. G. Poole,(1946) "65. Structure of benzene. Part XXI. The inactive fundamental frequencies of benzene, hexadeutero benzene, and the partly deuterated benzenes," Journal of the Chemical Society (Resumed), pp. 316-333.
- [70] M. Margoshes, and V. Fassel,(1956) "The infrared spectra of aromatic compounds: I. The out-of-plane CH bending vibrations in the region $625-900\text{ cm}^{-1}$," Spectrochimica Acta, vol. 7, pp. 14-24.
- [71] D. Whiffen,(1956) "Infra-red summation bands of the out-of-plane CH bending vibrations of substituted benzene compounds," Spectrochimica Acta, vol. 7, pp. 253-263.
- [72] T. Wang, and J. Sanders,(1959) "An infrared study of the out-of-plane CH bending vibrations of monosubstituted naphthalenes," Spectrochimica Acta, vol. 15, pp. 1118-1124.
- [73] S. N. Thakur, L. Goodman, and A. G. Ozkabak,(1986) "The benzene ground state potential surface. I. Fundamental frequencies for the planar vibrations," The Journal of chemical physics, vol. 84, no. 12, pp. 6642-6656.
- [74] A. G. Ozkabak, and L. Goodman,(1987) "The benzene ground state potential surface. II. Harmonic force field for the planar vibrations," The Journal of chemical physics, vol. 87, no. 5, pp. 2564-2582.

Abstract

The structure and intramolecular hydrogen bond (IHB) of Curcumin (CURC) have been investigated by means of density functional theory (DFT) at B3LYP/6-311++G**. The results obtained then were compared with those of 5-hydroxy-1,7-di(phenyl)hepta-1,4,6-trien-3-one (CURP), dibenzoylmethane (DBM), malonaldehyde (MA) and acetylacetone (AA). To investigate the effect of electron-donor and electron-acceptor substituents on the hydrogen bond strength, the charge distributions and the energy of electron delocalization in CURC studied using the (NBO) analysis. The estimated (IHB) and (E_{HB}), the results of AIM analysis together with the values of ^1H NMR for the enolized proton chemical shift and the vibrational frequencies of the OH bond for CURC, CURP, DBM and AA, indicate that the IHB in CURC is stronger than that in AA and weaker one than that in DBM. From AIM result, the interaction IHB of these compounds is partially covalent. The result the following trend in the hydrogen bond strength: DBM > CURC > CURP > AA > MA.

The parameters related to NLO property showed that AA, MA are not good NLO materials but CURC, CURP are good ones. Frontier molecular orbital analysis and The small HOMO-LUMO energy gap for CURC, curp compound that indicated this molecule is chemical reactive.

Keywords: Curcumin (CURC), density functional theory (DFT), natural bond orbital (NBO), Theor of atoms in molecules (AIM), Nonlinear optical property (NLO), Laplacian bond order (LBO), Frontier molecular orbital (FMO), 5-hydroxy-1,7-di(phenyl)hepta-1,4,6-trien-3-one (CURP)



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Investigation of molecular structure and intramolecular hydrogen
bonding of curcumin in curcuma longa for their anticancer
activity**

Masoud Shekofteh

Supervisor:

Dr. Z. Moosavi- Tekye

Advisor:

Prof. S. F. Tayyari

March 2016