

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۲-هیدروکسی-پروپیوفنون و ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید

به عنوان نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی

دانشجو:

فاطمه طاهریان

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ:

پدر و مادر مہربانم:

کہ از محاشان صلابت، از رفقارشان محبت و از صبرشان ایستادگی آموختم.

ہمسر عزیزم:

کہ ہوارہ یار و مشوقم بودہ و کام ہایم را دہیہ نمودن راہ تحصیل بہ ویژہ محارث این پایان نامہ استواری بخشیدہ است.

برادرانم:

کہ ہوارہ تکیہ گاہ من بودہ و وجودشان مایہ دلگرمی من است.

تقدیر و تشکر:

الهی مراد مکن تا دانش اندکم نه زردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه ای برای اسارت و نه دست یاری برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران.

و حال که توفیق محارث این پایان نامه را یافته ام بر خود واجب می دانم از تمامی عزیزانی که در طی انجام این پژوهش از راهنمایی و یاری شان بهره مند گشته ام تشکر و قدردانی کنم و برای ایشان از درگاه پروردگار مهربان آرزوی سعادت و پیروزی بنمایم.

در ابتدا صمیمانه ترین تقدیرها را تقدیم به خانواده عزیز و مهربانم که بهواره حامی و مشوقم بوده اند و بی‌شودن روزهای سخت و آسان زندگی ام بدون دعای خیر و برکت و وجودشان غیر ممکن بود.

از استاد راهنمای ارجمند سرکار خانم دکتر زینب موسوی تکیه که با سه صدر و صبوری مرارتهایی نموده و بار بار نظرات سازنده و رهنمودهای بی‌دینشان در پیشبرد این پایان نامه سعی تمام مبذول داشتند، کمال تشکر را دارم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمدباخره که زحمت مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، کمال قدردانی را دارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر فرامرزیاری و سرکار خانم دکتر زهرا کلاتر که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند صمیمانه سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب **فاطمه طاهریان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۲-هیدروکسی-پروپیوفنون و ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدئید** به عنوان نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می‌شوم :

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق، ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و جابه‌جایی شیمیایی $^1\text{HNMR}$ ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید (2H5N) و ۲-هیدروکسی-پروپیونون (OHPP) با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت و سپس نتایج با مقادیر محاسبه شده در ۲-هیدروکسی بنز آلدهید (OHBA) مقایسه گردید. اثر گروه نیترو و متیل بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی، با استفاده از تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) مطالعه شد.

نسبت فرکانس‌های ارتعاشی $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ و $\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$ محاسبه شده برای ترکیب 2H5N به ترتیب، ۱/۳۷۲ و ۱/۳۶۳ و برای ترکیب OHPP به ترتیب، ۱/۳۷۱ و ۱/۳۶۰ است، که با نتایج ساختاری محاسبه شده و جابه‌جایی شیمیایی پروتون در توافق خوبی هستند. نتایج تجزیه و تحلیل NBO نشان داد که در ترکیب 2H5N، اثر الکترون‌کشندگی گروه نیترو، قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش ولی اثر رزونانس قدرت این پیوند را افزایش می‌دهد، در ترکیب OHPP، قدرت این پیوند به دلیل اثر الکترون دهنده‌گی گروه اتیل همراه با اثرات فضایی نسبت به OHBA افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید (2H5N)، ۲-هیدروکسی-پروپیونون (OHPP)،

پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO).

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

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

• پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک، دانشگاه تهران، شهریورماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۰	۱-۱ پیوند هیدروژنی.....
۳	۲-۱ انرژی پیوند هیدروژنی
۳	۳-۱ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی
۴	۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی.....
۴	۲-۳-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی.....
۶	۳-۳-۱ پیوندهای هیدروژنی کی لیتی.....
۸	۴-۱ مقایسه پیوند هیدروژنی و برهم کنش واندروالسی
۱۰	۵-۱ توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی
۱۲	۶-۱ جایگزینی ایزوتوپی در پیوندهای هیدروژنی
۱۳	۱-۶-۱ اثر ایزوتوپی مثبت
۱۳	۲-۶-۱ اثر ایزوتوپی منفی.....
۱۳	۷-۱ پارامترهای ساختاری پیوند هیدروژنی.....
۱۶	۸-۱ روش های مطالعه ی پیوند هیدروژنی.....
۱۷	۱-۸-۱ طیف سنجی IR
۱۸	۲-۸-۱ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

فصل دوم: روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

۲۱	۱-۲ مقدمه
۲۲	۲-۲ طبقه بندی روش‌های محاسباتی
۲۳	۳-۲ روش‌های نیمه تجربی
۲۳	۴-۲ روش‌های آغازین
۲۴	۱-۴-۲ روش هارتری-فاک
۲۸	۲-۴-۲ روش هارتری-فاک محدود شده (RHF) و محدود نشده (UH)
۲۸	۳-۴-۲ محدودیت‌ها، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازی
۲۹	۵-۲ نظریه اختلال (MP)
۳۱	۶-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۳۲	۱-۶-۲ کاربردها، مزایا و معایب روش DFT
۳۴	۲-۶-۲ روش کهن-شام (KS)
۳۷	۳-۶-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۳۸	۴-۶-۲ تقریب اصلاحی گرادبان (GGA)
۳۹	۷-۲ توابع پایه
۳۹	۱-۷-۲ توابع نوع اسلیتری
۴۰	۲-۷-۲ توابع نوع گوسی یا گوسین
۴۱	۳-۷-۲ مجموعه‌های پایه‌ی شکافته-ظرفیتی
۴۲	۴-۷-۲ مجموعه‌های پایه‌ی قطبشی
۴۴	۵-۷-۲ مجموعه‌های پایه نفوذی
۴۵	۸-۲ برنامه گوسین
۴۵	۱-۸-۲ محاسبات بهینه سازی ساختار هندسی مولکول

۴۶.....	۲-۸-۲ محاسبات فرکانس
۴۶.....	۹-۲ برنامه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۱.....	۱-۳ ارتوهیدروکسی بنزآلدهیدها و مشتقات آن
۵۲.....	۱-۱-۳ کاربردها
۵۳.....	۲-۳ روش محاسبات، تکنیک ها و نرم افزارها
۵۴.....	۳-۳ بخش تجربی
۵۴.....	۴-۳ بررسی محاسبات نظری ترکیب 2H5N
۵۴.....	۱-۴-۳ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
۵۹.....	۲-۴-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO
۵۹.....	۱-۲-۴-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی
۶۰.....	۲-۲-۴-۳ مرتبه‌ی پیوند و برگ
۶۱.....	۳-۲-۴-۳ عدم استقرار الکترون
۶۳.....	۴-۲-۴-۳ اثرات دافعه فضایی
۶۴.....	۵-۳ بررسی محاسبات نظری ترکیب OHPP
۶۴.....	۱-۵-۳ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
۶۷.....	۲-۵-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO
۶۸.....	۱-۲-۵-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی
۶۸.....	۲-۲-۵-۳ مرتبه‌ی پیوند و برگ

۷۰.....	۳-۲-۵-۳ عدم استقرار الکترون.....
۷۱.....	۳-۲-۵-۴ اثرات دافعه فضایی.....
۷۲.....	۳-۶ بررسی شیوه‌های ارتعاشی حلقه‌ی فنیلی.....
۷۴.....	۳-۶-۱ ارتعاشات مماسی.....
۷۴.....	۳-۶-۱-۱ ارتعاشات کششی C-C.....
۷۶.....	۳-۶-۱-۲ ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H.....
۷۸.....	۳-۶-۲ ارتعاشات شعاعی.....
۷۹.....	۳-۶-۳ ارتعاشات خارج صفحه.....
۸۱.....	۳-۷ فرکانس های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی 2H5N.....
۸۲.....	۳-۷-۱ ناحیه‌ی $1700-3600\text{ cm}^{-1}$
۸۳.....	۳-۷-۲ ناحیه‌ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$
۸۴.....	۳-۷-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}
۸۹.....	۳-۸ تجزیه و تحلیل فرکانس های ارتعاشی OHPP.....
۸۹.....	۳-۸-۱ ناحیه‌ی $1700-3600\text{ cm}^{-1}$
۸۹.....	۳-۸-۲ ناحیه‌ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$
۹۰.....	۳-۸-۳ ناحیه‌ی زیر 1000 cm^{-1}
۹۳.....	۳-۹ نتیجه‌گیری.....
۹۴.....	۳-۱۰ آینده‌نگری.....
۹۵.....	پیوست‌ها.....
۱۱۹.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۷.....	شکل (۱-۱): نمایش مفهوم پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس در بتادی‌کتون‌ها.
8.....	شکل (۲-۱): نمایش پارامترهای جیلی برای یک پیوند هیدروژنی تقویت شده رزونانسی، RAHB.
۹.....	شکل (۳-۱): نمایش مقایسه پیوند هیدروژنی و برهم کنش واندروالسی.
۱۱.....	شکل (۴-۱): منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (—) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (--) و ترازهای ارتعاشی آن‌ها.
۱۲.....	شکل (۵-۱): انواع توابع انرژی پتانسیل.
۱۵.....	شکل (۶-۱): ارتباط بین فواصل O-H و O...O در پیوندهای هیدروژنی.
۴۳.....	شکل (۱-۲): اضافه شدن یک اوربیتال اتمی نوع d به یک اوربیتال p برای قطبیده کردن آن.
۵۱.....	شکل (۳-۱): ساختار ترکیبات OHPP, 2H5N, OHBA.
۵۵.....	شکل (۲-۳): ساختار هندسی ترکیب 2H5N و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**.
۶۵.....	شکل (۳-۳): ساختار هندسی ترکیب OHPP و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-311++G**.
۷۳.....	شکل (۴-۳): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-31G** گزارش شده است.
۱۰۶.....	شکل (۵-۳): طیف تجربی زیرقرمز 2H5N و مشتق دوتره‌ی آن (...) در CH_2Cl_2 .
۱۰۷.....	شکل (۶-۳): طیف تجربی زیر قرمز 2H5N در CCl_4 .
۱۰۸.....	شکل (۷-۳): طیف تجربی زیرقرمز 2H5N در فاز جامد.
۱۰۹.....	شکل (۸-۳): طیف تجربی رامان 2H5N در فاز جامد.
۱۱۰.....	شکل (۹-۳): طیف زیر قرمز محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش B3LYP/6-311++G**.

- شکل (۳-۱۰): طیف رامان محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۱۱۱
- شکل (۳-۱۱): طیف زیر قرمز محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۱۱۲
- شکل (۳-۱۲): طیف رامان محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۱۱۳
- شکل (۳-۱۳): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب 2H5N در CCl_4 در ناحیه‌ی $2650-3500\text{ cm}^{-1}$ ۱۱۴
- شکل (۳-۱۴): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب 2H5N در CCl_4 در ناحیه‌ی $2650-3500\text{ cm}^{-1}$ ۱۱۵
- شکل (۳-۱۵): طیف تجربی 1H NMR ترکیب 2H5N در $CDCl_3$ ۱۱۶
- شکل (۳-۱۶): طیف زیرقرمز محاسباتی OHPP و دوتره‌ی آن (...) با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۱۱۷
- شکل (۳-۱۷): طیف رامان محاسباتی OHPP و دوتره‌ی آن (...) با روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۱۱۸

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
	جدول (۱-۳): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده در کنفورمرهای مختلف 2H5N و مقایسه این نتایج با نتایج
۵۶.....	متناظر در OHBA
۵۸.....	جدول (۲-۳): برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی A-I، A-III و OHBA
	جدول (۳-۳): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۰.....	برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۴-۳): مرتبه های پیوند ویرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۱.....	برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۵-۳): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ ، برحسب kcal.mol^{-1} در سطح
۶۳.....	B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۶-۳): انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی، $\Delta E(i,j)$ ، برحسب kcal.mol^{-1} در سطح
۶۴.....	B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۷-۳): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ترکیب OHPP و مقایسه آن نتایج با نتایج متناظر
۶۶.....	در ترکیب OHBA
۶۷.....	جدول (۸-۳): برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی OHPP و OHBA
	جدول (۹-۳): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۸.....	برای دو ترکیب OHBA و OHPP
	جدول (۱۰-۳): مرتبه های پیوند ویرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۹.....	برای دو ترکیب OHBA و OHPP
	جدول (۱۱-۳): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ ، برحسب kcal.mol^{-1} در سطح

۷۰.....OHBA و OHPP ترکیب B3LYP/6-311++G** برای دو ترکیب

جدول (۳-۱۲): انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی، $\Delta E(i,j)$ ، برحسب kcal.mol^{-1} در سطح B3LYP/6-

.....OHBA و OHPP ترکیب 311++G** برای دو ترکیب

۷۲

۸۵.....2H5N تجربی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان تئوری و فرکانس‌های مادون قرمز

جدول (۳-۱۴): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان تئوری و فرکانس‌های مادون قرمز

۸۷.....2H5N تجربی دوتره‌ی

۹۱.....OHPP تجربی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی OHPP

۹۶.....2H5N تجربی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی 2H5N

۹۸.....2H5N تجربی دوتره‌ی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره‌ی 2H5N

۱۰۰.....OHBA تجربی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHBA

۱۰۲.....OHPP تجربی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHPP

۱۰۴.....OHPP تجربی دوتره‌ی و نظری و رامان قرمز و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره‌ی OHPP

فصل اول

مقدمه

۱-۱ پیوند هیدروژنی

مطابق با تعریف کمیته‌ی بین المللی شیمی محض و کاربردی، آیوپاک^۱، پیوند هیدروژنی شکلی از تجمع بین اتم الکترونگاتیو یک مولکول و اتم هیدروژن متصل به اتم الکترونگاتیو در مولکول دیگر است و به عنوان برهم‌کنش قوی الکترواستاتیکی با اتم کوچک هیدروژن در نظر گرفته می‌شود [۱]. پیوند هیدروژنی از یک پیوند شیمیایی معمولی ضعیف‌تر است و در هر سه حالت ماده یعنی جامد، مایع یا گاز مشاهده می‌شود. معمولاً برای نمایش این پیوند از نماد $X-H...Y$ استفاده می‌گردد که در آن X و Y اتم‌هایی الکترونگاتیوتر از هیدروژن هستند (مثل F, Cl, O, S و N). همچنین گروه $X-H$ به عنوان پذیرنده الکترون یا دهنده‌ی پیوند هیدروژنی و Y به عنوان دهنده‌ی الکترون یا پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند.

اتم الکترونگاتیو X با جذب الکترون از ابر الکترونی اتم هیدروژن باعث القای بار جزئی مثبت روی اتم هیدروژن می‌گردد که نتیجه‌ی آن جذب جفت الکترون آزاد اتم Y می‌باشد. به همین دلیل است که گفته می‌شود پیوند هیدروژنی در نتیجه‌ی نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی جزئی با بار مخالف هم ایجاد می‌گردد [۱]. رفتار دینامیکی (پویا) پیوندهای هیدروژنی یکی از خصوصیات بسیار مهم این سیستم‌ها است. ارتعاشات پروتون با دامنه‌ی بزرگ و به ویژه احتمال انتقال پروتون، خواص ویژه‌ای را برای ترکیبات حاوی پیوند هیدروژنی ایجاد می‌نماید و نقش بسیار مهمی را در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی ایفا می‌کند.

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

۱-۲ انرژی پیوند هیدروژنی

انرژی پیوند هیدروژنی در گستره‌ی پیوندهای کووالانسی تا نیروهای واندروالس قرار می‌گیرد [۵-۲]. پیوندهای هیدروژنی با انرژی حدود ۴۰-۱۵ kcal/mol به عنوان پیوندهیدروژنی قوی، با انرژی ۴-۱۵ kcal/mol به عنوان پیوند با قدرت متوسط و با انرژی ۴-۱ kcal/mol به عنوان پیوندهای ضعیف طبقه بندی می‌شود.

۱-۳ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی

هیلمن^۱ و فریمن^۲ الگویی را برای دسته بندی پیوندهای هیدروژنی در سه گروه ارائه کردند [۶]:

۱- پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی^۳

۲- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی^۴

۳- پیوندهای هیدروژنی کی لیتی^۵

که در ادامه هر یک به اختصار شرح داده خواهد شد.

1 - Heilmann

2 - Freyman

3- Intra Molecular Hydrogen Bond

4- Inter Molecular Hydrogen Bond

5 - Chelate

6- Homo

7- Hetero

۱-۳-۱ پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی

زمانی که دهنده و پذیرنده پروتون روی مولکول‌های مختلفی باشند به آن پیوند هیدروژنی برون مولکولی می‌گویند. این نوع پیوند به دو دسته‌ی جور هسته^۱ و ناجور هسته^۲ تقسیم می‌شود. پیوند هیدروژنی جور هسته به تجمع دو یا چند مولکول یکسان مرتبط است، در حالی که ناجور هسته مربوط به تشکیل پیوند بین گونه‌های متفاوت می‌باشد. این نوع پیوند هیدروژنی به محیط وابسته بوده و در غلظت‌های پایین در فاز گازی و در حلال‌های غیرقطبی ناپدید می‌شود.

۱-۳-۲ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی

اگر ساختار مولکولی به شکلی باشد که گروه دهنده و پذیرنده پروتون در یک مولکول واحد یا قسمتی از یک مولکول باشند امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. وسعت تشکیل هر نوع پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی به دما بستگی دارد اما اثر غلظت روی این دو متفاوت است. پیوند هیدروژنی درون مولکولی مستقل از تغییر غلظت بوده و با رقیق کردن توسط حلال‌های غیرقطبی نوارهای جذبی X-H تغییر چندانی نمی‌کند اما با تغییر قطبیت حلال‌ها محل جذب اندکی تغییر می‌کند. همچنین تغییر غلظت روی شدت جذب در این پیوندهای هیدروژنی بی‌تأثیر است. مشابه با پیوند هیدروژنی برون مولکولی، در این حالت نیز سیستم به صورت X-H...Y نشان داده می‌شود که در آن X یک اتم الکترون‌گاتیو و Y اتم یا گروهی از اتم‌ها با جفت الکترون آزاد یا الکترون‌های π می‌باشند.

برای تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باید گروه‌های X-H و Y از نظر فضایی، آرایش مناسبی

داشته باشد و آن قدر به هم نزدیک شوند تا فاصله‌ی بین آن‌ها کمتر از مجموع شعاع واندروالسی اتم-

های X و Y شود. با تشکیل این پیوند، پیکربندی مولکول از حالت باز به بسته تبدیل می‌شود. معمولاً تعداد اعضای حلقه تشکیل شده ۵ و ۶ یا ۷ است.

همواره رابطه‌ی نزدیکی بین شکل هندسی ترجیح داده شده توسط پیوند هیدروژنی و پایدارترین

ساختار مولکولی مشاهده می‌شود. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی غالباً غیرخطی بوده و زاویه‌ی

XHY عموماً در گستره‌ی 100° - 170° قرار دارد. اگر گروه‌های عاملی تشکیل دهنده‌ی پیوند هیدروژنی

در دو پیوند هیدروژنی برون مولکولی و درون مولکولی یکسان باشند، پیوند هیدروژنی بین مولکولی به

خاطر خطی بودن، قوی‌تر است. گاهی برخی از عوامل مانند رزونانس موجود در حلقه در اثر تشکیل پیوند

ایجاد شده منجر به قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی درون مولکولی غیرخطی می‌شود.

بر هم‌کنش دو گروه قطبی XH و Y تشکیل یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌تواند ساختار

حلقوی تشکیل یافته را پایدار نموده و هم‌زمان قطبیت مولکول را کاهش دهد. کاهش قطبیت سبب

می‌شود تا مولکول نتواند در برهم‌کنش با مولکول‌های دیگر شرکت نماید. چربی دوستی بیشتر و آب

دوستی کمتر از مهم‌ترین خصلت‌های مولکول‌های حاوی پیوند هیدروژنی درون مولکولی نسبت به صورت

بندی‌های دارای گروه XH آزاد می‌باشد [۷ و ۸].

این نوع پیوند تأثیر مهمی روی خواص اسیدی و بازی ترکیبات به جا می‌گذارد. با درگیر شدن XH در

پیوند، خواص اسیدی آن به شدت کاهش می‌یابد. از طرفی خصلت بازی گیرنده‌ی پروتون Y نیز با قبول

پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند. با درگیری پروتون اسیدی

مستقر روی اتم اکسیژن یا نیتروژن در پیوند هیدروژنی سرعت انتقال پروتون بین مولکولی کاهش می‌یابد.

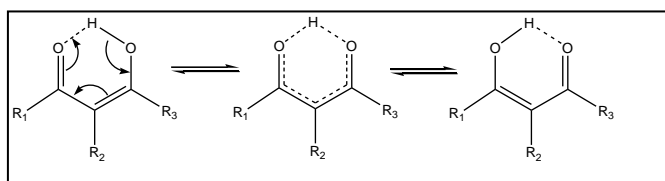
انتقال پروتون به صورت بین مولکولی یک فرآیند دو مرحله‌ای است. اولین مرحله‌ی این فرآیند مستلزم یک تعادل سریع بین دو شکل باز و بسته‌ی حاوی پیوند هیدروژنی است. در مرحله‌ی دوم، انتقال پروتون از شکل باز که غلظت آن بسیار پایین است به یک مولکول خارجی با خصلت بازی اتفاق می‌افتد. پیوند هیدروژنی درون مولکولی پیکربندی بسیاری از مولکول‌ها را تعیین می‌کند. به خاطر وجود این نوع پیوند است که پروتئین‌ها دارای شکل خاصی هستند. وجود این برهم‌کنش درون مولکولی باعث می‌شود تا خواص مولکول‌ها به شدت تحت تأثیر قرار گرفته و تغییرات ایجاد شده باعث می‌شود تا ترکیبات حاوی پیوند هیدروژنی درون مولکولی به‌طور گسترده‌ای در فرآیندهای شیمیایی به کار روند. برخی از این کاربردها را می‌توان در سنتز ترکیبات آلی، داروسازی و به عنوان پایدارکننده‌ی نوری و حرارتی و .. دید [۹]. بنابراین بررسی اثر این پیوند روی خواص شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی ترکیبات بسیار مهم است. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بسیاری از مولکول‌های آلی، زیست‌مولکول‌هایی نظیر قندها، هورمون‌ها، آنزیم‌ها و پروتئین‌ها وجود دارد [۱۰]. ترکیبات فعال بیولوژیکی و سیستم‌های آنزیمی زیادی وجود دارند که پیوند هیدروژنی درون مولکولی در آن‌ها نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند به عنوان نمونه در واکنش‌های آنزیمی می‌توان به واکنش هیدرولیز پروتئین که توسط پروتئاز سرین کاتالیز می‌شود اشاره کرد [۱۱].

۱-۳-۳ پیوندهای هیدروژنی کی‌لیتی

نوع خاصی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی که باعث توزیع مجدد بار می‌شود، پیوند هیدروژنی

کی‌لیتی است که در آن‌ها دو گروه XH و Y توسط یک سیستم الکترونی مزدوج π به یکدیگر متصل

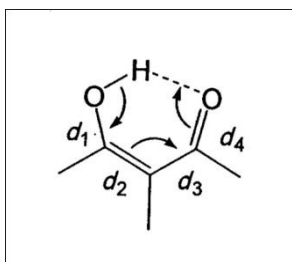
شده‌اند [۱۲]. پایداری حاصل از رزونانس باعث می‌شود این گونه پیوندهای هیدروژنی، عموماً جزء پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی محسوب شوند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل شده در بتا دی‌کتون نمونه‌ی خوبی از این نوع پیوندها هستند، شکل (۱-۱). چنانچه در شکل (۱-۱) ملاحظه می‌شود، در این سیستم‌ها، یک حلقه‌ی شبه آروماتیک وجود دارد و پیوند هیدروژنی تشکیل شده از نوع مشابه برون مولکولی آن‌ها قوی‌تر است.



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

در پیوند هیدروژنی درون مولکولی تقویت شده توسط رزونانس، انتقال بار σ در راستای پیوند هیدروژنی با جریان معکوس الکترون‌های π ، تأثیر عمیقی روی خواص فیزیکی و شیمیایی ترکیبات دارای حلقه‌ی کی‌لیتی دارد. در طیف ترکیبات دارای این نوع پیوند هیدروژنی، جابه‌جایی زیادی در فرکانس ارتعاشات OH مشاهده می‌شود. نظریه‌ی مربوط به این سیستم‌ها توسط جیلی^۱ در سال ۱۹۸۸ مطرح و فرموله گردید. جیلی ابتدا نظریه‌ی خود را در مورد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی ترکیبات β -دی‌کتون بیان نمود و سپس آن را به طیف وسیعی از ترکیبات دارای پیوندهای هیدروژنی تعمیم داد [۱۵-۱۳]. وی مختصات تقارنی q_1 و q_2 را در حلقه کی‌لیتی β -دی‌کتون‌ها مطابق شکل (۱-۲) معرفی نمود.

1- Gilli



$$q_1 = (d_{C-C} - d_{C-O}) \quad q_2 = (d_{C-O} - d_{C-O})$$

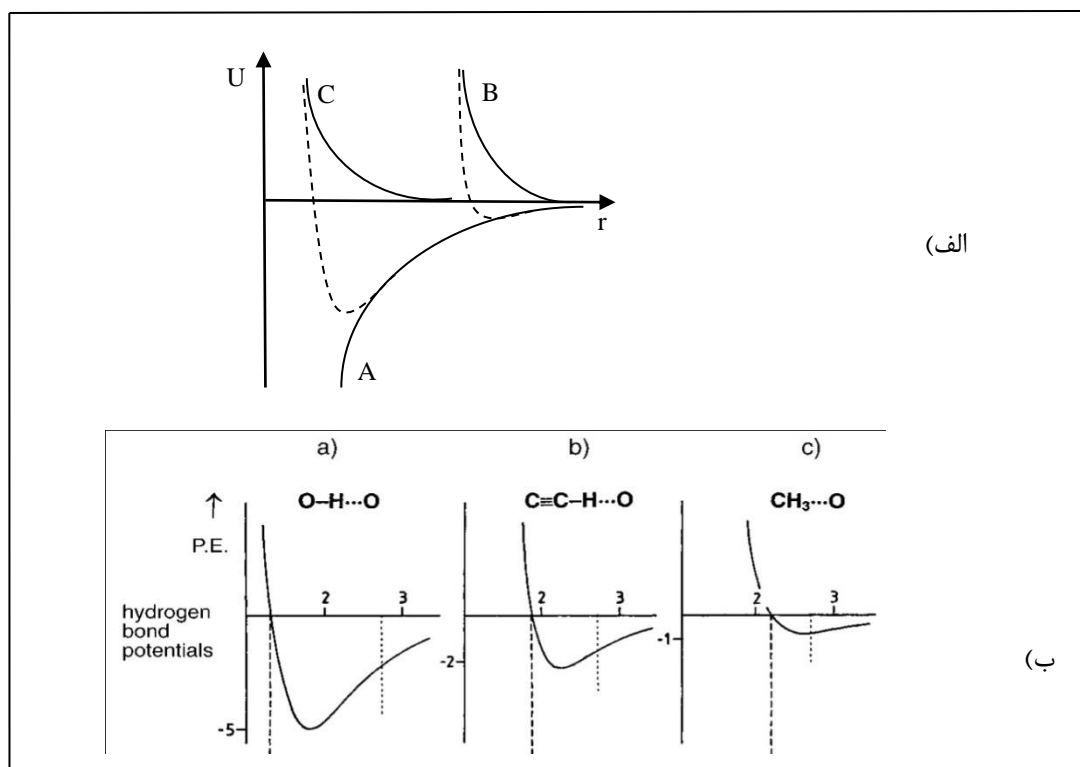
شکل (۲-۱): پارامترهای جیلی برای یک پیوند هیدروژنی تقویت شده رزونانسی، RAHB

در روابط نشان داده شده در شکل (۲-۱) پارامترهای d معرف طول‌های پیوندی است. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، غیرمستقر شدن الکترون‌های π در حلقه کی‌لیتی بیشتر شده و مقدار q_1 و q_2 به صفر نزدیک می‌شود. بدیهی است در ساختارهایی که در آنها عدم استقرار الکترون‌های π کامل باشد، q_1 و q_2 برابر صفر می‌شود. از آنجا که q_1 و q_2 به طور خطی به یکدیگر وابسته‌اند [۱۶]، جیلی به جای این دو، پارامتر Q را معرفی نمود که $Q = q_1 + q_2$ بوده و در حالت‌های حدی می‌تواند مقادیر صفر و 0.32 و 0.32 را داشته باشد. در این سیستم‌ها، $X-H \dots Y$ ، انتقال الکترون از Y به X توسط پیوند σ و از X به Y توسط سیستم مزدوج π صورت می‌گیرد.

۴-۱ مقایسه پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش واندروالسی

فاصله‌ی تعادلی بین H و Y در پیوند هیدروژنی در مقایسه با برهم‌کنش واندروالسی متفاوت است. در برهم‌کنش واندروالسی فاصله‌ی تعادلی $Y \dots H$ تقریباً برابر مجموع فاصله‌ی شعاع‌های واندروالسی است [۱۷]. در حالی که در مورد پیوند هیدروژنی این فاصله خیلی کوتاه‌تر است. به عنوان مثال در اغلب پل‌های $O-H \dots O$ فاصله‌ی $O \dots H$ در گستره‌ی $1/6 \text{ \AA}$ تا $2/28 \text{ \AA}$ قرار دارد درحالی که جمع شعاع‌های واندروالسی اتم H ($1/2 \text{ \AA}$) و اتم O ($1/5 \text{ \AA}$) برابر $2/7 \text{ \AA}$ است. فاصله $O \dots O$ برای پیوندهای

هیدروژنی خیلی قوی برابر $2/4 \text{ \AA} \sim \text{R} \text{O} \cdots \text{O}$ است (جمع شعاع‌های واندروالسی $\text{O} \cdots \text{O}$ برابر 3 \AA است). در این صورت اتم هیدروژن بین ابرهای الکترونی دو اتم اکسیژن نزدیک شده به هم، پنهان می‌شود. این موضوع در مورد پارامترهای هندسی پیوند هیدروژنی، با در نظر گرفتن پتانسیل دافعه توضیح داده می‌شود، به این صورت که با تشکیل پیوند هیدروژنی و قطبیده شدن پیوند $\text{X} \cdots \text{H}$ ، الکترون از اطراف اتم H دور شده و آن را به هسته‌ای لخت تبدیل می‌کند، این موضوع سبب می‌شود دافعه‌ی بین ابرهای الکترونی کاهش یابد. در شکل (۳-۱) برهم کنش واندروالس و انواع پیوند هیدروژنی مقایسه شده است.



شکل (۳-۱): مقایسه انواع پیوند هیدروژنی و برهم کنش واندروالسی؛

(الف) پتانسیل جاذبه (A)، دافعه برهم کنش واندروالس (B)، پیوند هیدروژنی بزرگ (C)؛ ب) منحنی انرژی پتانسیل در

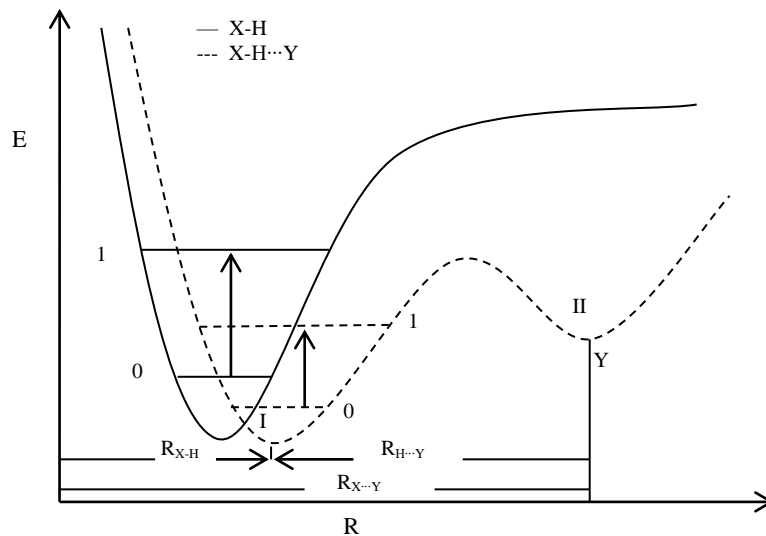
بلور برای انواع پیوند هیدروژنی [۲۱ و ۲۲].

در حالت (الف) شکل (۱-۳)، پتانسیل دافعه در پیوند هیدروژنی شیب کمتری نسبت به برهم‌کنش واندروالسی دارد. در نتیجه با نزدیک شدن اتم الکترونگاتیو به هیدروژن دافعه الکترونی کمتر خواهد بود. در این حالت، کمینه انرژی پتانسیل با تشکیل پیوند هیدروژنی، به فاصله‌های کوتاه‌تر، C، جابه‌جا می‌شود و چاه پتانسیل عمیق‌تر می‌شود. این انرژی برهم‌کنشی در یک پیوند هیدروژنی چندین برابر بیشتر از برهم‌کنش واندروالسی است [۱۸ و ۱۹]. همچنین قسمت (ب) این شکل، تفاوت در کمینه‌ی انرژی پتانسیل را در انواع پیوند هیدروژنی در حالت جامد نشان می‌دهد. منحنی انرژی پتانسیل (a) پیوند هیدروژنی بسیار قوی با فاصله‌ی O...H کمتر از ۲ Å و چاه پتانسیل عمیق با انرژی کمتر یا مساوی kcal mol⁻¹ است. منحنی انرژی پتانسیل (c) پیوند هیدروژنی متوسط و منحنی انرژی پتانسیل (b) پیوند هیدروژنی ضعیف (پیوند هیدروژنی با برهم‌کنش واندروالسی) با فاصله O...H برابر ۲/۷ Å و چاه پتانسیل کم عمق با انرژی کمتر از ۱ kcal.mol⁻¹ - را نشان می‌دهد [۲۰].

۵-۱ توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی

در پیوند ساده‌ای مانند X-H ارتعاش پروتون تا حدودی از تابع پتانسیل نوسانگر هماهنگ^۱ پیروی می‌کند، اما به دلیل نارسا بودن و تقریبی بودن این تابع از تابع پتانسیل مورس استفاده می‌شود. هنگامی- که گروه دیگری مثل Y در مجاورت X-H قرار گیرد و پیوند هیدروژنی تشکیل شود، پروتون را تحت تاثیر میدان الکتریکی خود قرار می‌دهد. در اثر این میدان الکتریکی تابع پتانسیل پهن‌تر شده و طول پیوند X-H افزایش می‌یابد و یک جفت کمینه را به وجود می‌آورد. بنابراین احتمال حضور پروتون در نزدیکی Y بیشتر شده و ترازهای انرژی به هم نزدیک‌تر می‌شوند [۲۳]. این مطلب در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.

1- Harmonic oscillator



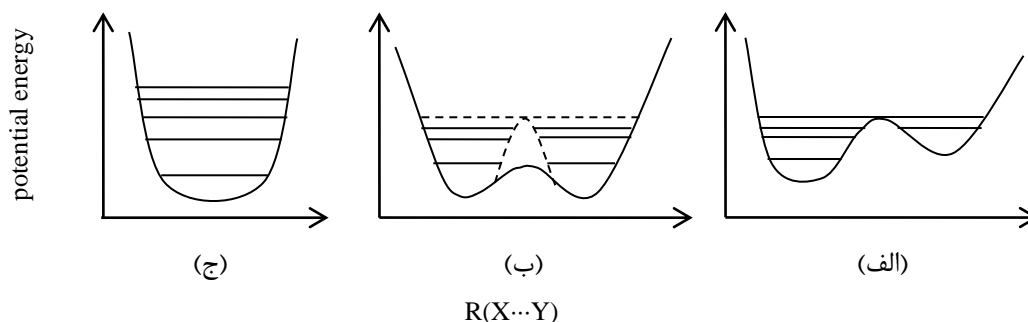
شکل (۱-۴): منحنی انرژی پتانسیل درگیر در پیوند هیدروژنی (---) و آزاد X-H (—).

در پیوند هیدروژنی X-H...Y بسته به قدرت میدان الکتریکی حاصل از گروه‌های X و Y انواع مختلفی از توابع پتانسیلی پدید می‌آید:

- الف- تابع پتانسیل تک کمینه‌ای نامتقارن (A.S)^۱
- ب- تابع پتانسیل دو کمینه‌ای نامتقارن (A.D)^۲
- ج- تابع پتانسیل دو کمینه‌ای متقارن (S.D)^۳
- د- تابع پتانسیل تک کمینه‌ای متقارن (S.S)^۴

در این توابع پتانسیل که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است، با رفتن از A.S به S.S اثر میدان الکتریکی گروه Y بیشتر شده در نتیجه قدرت پیوند افزایش می‌یابد.

1- Asymmetric Single minimum potential
 2- Asymmetric Double minimum potential
 3- Symetric Double minimum potential
 4- Symetric Single minimum potential



شکل (۱-۵): انواع توابع انرژی پتانسیل

(الف) تابع پتانسیل تک کمینه‌ای نامتقارن، (ب) تابع پتانسیل دو کمینه‌ای متقارن، (ج) تابع پتانسیل تک کمینه‌ای متقارن

۱-۶ جایگزینی ایزوتوپی در پیوندهای هیدروژنی

هسته‌های دوتریوم، D، ایزوتوپ پایداری از پروتون هستند. اتم‌های H به دلیل انتقال پروتون از طریق پیوند هیدروژنی نسبتاً به آسانی با اتم‌های D تبادل می‌شوند. به این اتم‌ها، اتم‌های هیدروژن تعویض پذیر^۱ می‌گویند. قراردادن نمونه‌ای دارای گروه‌های O-H یا N-H در آب سنگین، D₂O، اغلب باعث جایگزینی O-H با O-D یا N-H با N-D می‌شود. در مقابل اتم‌های H که در پیوند هیدروژنی شرکت نمی‌کنند، مانند گروه‌های C-H به آسانی این تعویض را نشان نمی‌دهند و به آن‌ها، اتم‌های هیدروژن تعویض ناپذیر^۲ گویند [۲۴]. ویژگی تعویض پذیری اتم H درگیر در پیوند هیدروژنی به شناسایی ارتعاشات مربوط به پیوند هیدروژنی کمک می‌کند. در واقع، اختلاف جرم هیدروژن و دوتریم عامل جابه‌جایی‌های ایجاد شده در طیف این ترکیبات است. ثابت نیروی پیوندی که شامل دوتریم است، به میزان ۱/۴ از ثابت نیروی پیوند متناظر با هیدروژن کمتر است و به همین دلیل در فرکانس نوار مشاهده شده برای ترکیب دوتره کاهشی به همین مقدار نسبت به ترکیب هیدروژن دار مشاهده می‌شود. مطالعات صورت گرفته نشان دهنده وجود دو نوع اثر ایزوتوپی مثبت و منفی است [۲۵]. در ادامه راجع به هر یک به اختصار توضیح داده خواهد شد.

1- Exchangeable hydrogen
2 - Non exchangeable hydrogen

۱-۶-۱ اثر ایزوتوپی مثبت

در این اثر ایزوتوپی، جایگزینی اتم دوتریوم با اتم هیدروژن در یک پیوند هیدروژنی باعث افزایش فاصله $X \cdots Y$ شده و قدرت پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد. در این اثر با کاهش فاصله $X-D$ ثابت نیروی پیوندی افزایش می‌یابد. در نتیجه با وجود عامل افزایش جرم که باعث کاهش ثابت نیرو نسبت به ترکیب غیر دوتره است، اثر ایزوتوپی مثبت باعث افزایش ثابت نیرو می‌گردد.

۱-۶-۲ اثر ایزوتوپی منفی

هر گاه با تعویض H با D ، فاصله $X \cdots Y$ کاهش یابد و یا به عبارتی پیوند هیدروژنی قوی‌تر گردد، یک اثر ایزوتوپی منفی خواهیم داشت. چنین اثری در پیوندهای هیدروژنی با چاه پتانسیل تک کمینه‌ای دیده می‌شود. در این حالت با کاهش فاصله $X \cdots Y$ ، طول $X-D$ از یک طرف کاهش پیدا کرده و از طرف دیگر به دلیل افزایش قدرت پیوند، این طول افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به رقابت بین این کاهش و افزایش، تغییر در ثابت پیوندی مربوط به $X-D$ فقط ناشی از اثر جرم است. در نتیجه در چنین وضعیتی مانند حالتی که پیوند هیدروژنی وجود ندارد، نسبت v_{XH} / v_{XD} در حد معمول، یعنی $1/4$ می‌باشد [۲۵].

۱-۷ پارامترهای ساختاری پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی از نظر ساختاری توسط پارامترهای زیر مشخص می‌شود:

- فاصله بین دو اتم الکترون‌گاتیو $R(X \cdots Y)$
- فاصله پیوند هیدروژنی $R(H \cdots Y)$

• طول پیوند $R(X-H)$

• زاویه پیوند XHY (θ)

فاصله‌ی دو اتم الکترونگاتیو در یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی، $R(X...Y)$ را می‌توان به صورت نسبتاً دقیق از روش‌های کوانتومی محاسبه نمود و اغلب به‌عنوان تنها مشخصه‌ی ساختاری پیوند هیدروژنی درون مولکولی از آن استفاده می‌شود. اصولاً پیوندهای هیدرونی از نظر فاصله‌ی $X...Y$ به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند [۲۶]:

الف) پیوندهای طویل با فاصله‌ی $X...Y$ حدود $3/2 \text{ \AA} - 2/8 \text{ \AA}$

ب) پیوندهای متوسط با فاصله‌ی $X...Y$ حدود $2/8 \text{ \AA} - 2/6 \text{ \AA}$

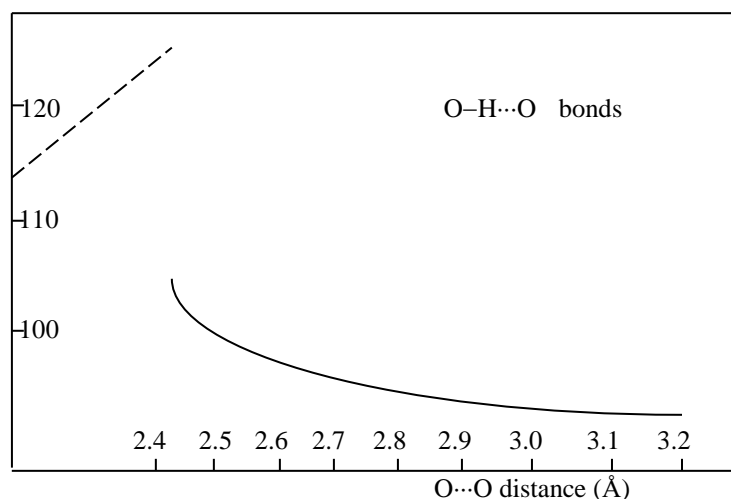
ج) پیوندهای کوتاه با فاصله‌ی $X...Y$ حدود $2/6 \text{ \AA} - 2/4 \text{ \AA}$

به‌طور مثال برای سیستم‌های $OH...O$ بهترین فواصل بین مولکولی توسط هامیلتون^۱ و ایبرز^۲ پیشنهاد شد [۲۷]. شعاع واندروالسی اتم هیدروژن H در حدود 1 \AA و شعاع واندروالس اتم اکسیژن O در حدود 2 \AA است. در نتیجه زمانی که برهم‌کنش صفر باشد، فاصله‌ی محدود بین دو اتم $H...O$ $2/4 \text{ \AA}$ است. هامیلتون و ایبرز پیشنهاد نمودند که برای یک پیوند هیدروژنی مناسب این فاصله تا 2 \AA تقلیل می‌یابد. همچنین پیشنهاد کردند که در یک پیوند هیدروژنی قابل قبول، فاصله‌ی $H...O$ کمتر از $2/2 \text{ \AA}$ می‌باشد. هنگامی که اطلاعات قابل قبولی راجع به مکان اتم هیدروژن وجود ندارد، فاصله‌ی $O...O$ اهمیت زیادی پیدا می‌کند. در صورتی که موقعیت فضایی اتم هیدروژن کم و بیش در راستای $O...O$ باشد، حداکثر فاصله‌ی $O...O$ $3/2 \text{ \AA}$ است [۲۸]. اگر این موقعیت وجود نداشته باشد، فاصله $O...O$ کمتر از $3/2 \text{ \AA}$ است. برای فواصل بیشتر از $2/8 \text{ \AA}$ شواهدی بر تشکیل پیوند هیدروژنی موجود نیست. پیوند هیدروژنی $XH...Y$ همیشه در مقایسه با پیوند کووالانسی XH ضعیف‌تر است. این فرض که $O-H$ (در یک سیستم

1 - Hamilton

2 - Ibers

(OH...O) ممکن است در اثر جاذبه‌ی اتم دیگر طویل شود، وجود دارد. شواهد مشاهده شده برای این فرض فراوان است، اما انرژی پیوند OH...O بسیار کمتر از O-H است (برای OH...O حدوداً ۳۰ KJ/mol می‌باشد و برای OH، ۳۰۰ KJ/mol می‌باشد). ممکن است O-H کمی توسط پیوند هیدروژنی تضعیف شده باشد. شکل (۶-۱) منحنی تغییرات فاصله‌ی O-H بر حسب فاصله‌ی O...O را برای حالتی که زاویه‌ی OH...O نزدیک به ۱۸۰ درجه باشد نشان می‌دهد. منحنی خط پر در این شکل مربوط به OH درگیر در پیوند هیدروژنی است، با افزایش فاصله‌ی O-H، کاهش در فاصله‌ی O...O مشاهده می‌شود که خود نتیجه‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی قوی‌تر است [۲۸].



شکل(۶-۱): ارتباط بین فواصل O-H و O...O در پیوندهای هیدروژنی [۲۸].

با برون‌یابی این منحنی می‌توان فاصله‌ی O-H آزاد را به دست آورد. هر چه فاصله‌ی O...O کاهش یابد، فاصله‌ی OH افزایش یافته و پروتون به مرکز پیوند نزدیک‌تر می‌شود و در نهایت یک پیوند هیدروژنی

مقارن تک کمینه را نتیجه می‌دهد. با توجه به این‌که در یک چاه پتانسیل مقارن تک کمینه‌ای، با کاهش فاصله‌ی $O\cdots O$ ، طول OH نیز کاهش می‌یابد، لذا این پیوندها همان طور که در شکل (۱-۶) به صورت خط چین راست در گوشه‌ی بالا و سمت چپ دیده می‌شود. تغییرات در ناحیه $1/1$ تا $1/2 \text{ \AA}$ برای طول OH مهم است. البته هنگامی که A و B متفاوت باشند، وجود پیوندهای مقارن غیر محتمل است. طول پیوند هیدروژنی $R(H\cdots Y)$ می‌تواند معیاری مناسب برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی و ملاک تشکیل پیوند هیدروژنی باشد. هر جا که فاصله‌ی بین دو اتم کمتر از مجموع شعاع واندروالسی آن‌ها باشد، احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی وجود دارد [۲۹ و ۳۰]. مقدار $R(H\cdots Y)$ با افزایش انرژی برهم‌کنش کاهش می‌یابد.

همانند $R(X\cdots Y)$ و $R(H\cdots Y)$ تغییرات $R(X-H)$ نیز می‌تواند به عنوان پارامتری جهت تعیین قدرت پیوند به کار گرفته شود. بدیهی است که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، میزان طول پیوند $X-H$ افزایش می‌یابد [۳۱].

چهارمین پارامتر ساختاری برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی زاویه‌ی XHY است. یک پیوند هیدروژنی زمانی مطلوب است که زاویه‌ی XHY نزدیک به 180° درجه باشد. هر چند که برای پیوندهای ضعیف‌تر اغلب زاویه از این مقدار نیز کوچکتر است، اما نکته‌ی مهم این است که در پیوندهای هیدروژنی قوی، XHY نباید از 165° درجه کمتر باشد. قدرت پیوند هیدروژنی در زوایای کوچکتر از 140° درجه به حداقل مقدار ممکن می‌رسد.

۸-۱ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی

روش‌های متعددی برای شناسایی پیوند هیدروژنی وجود دارد که از این میان به دو روش طیف سنجی IR و NMR که مورد مطالعه ماست به اختصار پرداخته می‌شود.

۱-۸-۱ طیف سنجی IR

طیف سنجی IR بهترین و مفیدترین روش برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی است [۳۴-۳۲]. با تشکیل پیوند هیدروژنی تغییراتی در توزیع بار و ثابت‌های نیرو ایجاد می‌شود که شیوه‌های ارتعاشی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تغییرات ایجاد شده شامل کاهش در فرکانس ($\Delta\nu$)، افزایش شدت (A) و پهن شدن نوارهای ارتعاشات کششی XH است [۳۵]. ارتعاش تغییر شکل (خمش) داخل صفحه، δOH ، به علت جفت شدن با ارتعاش کششی C-C=O و C=C-O(H)، نسبت به ارتعاش کششی OH کمتر قابل استفاده است. جابه‌جایی قرمز ارتعاش νOH و شدت نوار IR آن غالباً به عنوان معیاری از تشکیل پیوندهای هیدروژنی قراردادی است. تشکیل چنین پیوندی باعث تضعیف پیوند A-H و کاهش ثابت نیروی ارتعاش می‌شود. این ارتعاش پهن‌تر و در نتیجه شدت زیادی دارد. به علت پهنای زیاد این ارتعاش $200-400\text{ cm}^{-1}$ موقعیت دقیق آن قابل شناسایی نیست. ارتعاش تقریباً خالص^۱ دیگر ارتعاش خمشی خارج از صفحه، γOH ، است که با افزایش قدرت برهم‌کنش، افزایش می‌یابد. اما این کمیت به ندرت در تخمین انرژی پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود. تفاوت‌هایی بین پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی وجود دارد. بر خلاف پیوند هیدروژنی بین مولکولی، در حالت درون مولکولی فرکانس و شدت جذب نوار νXH مستقل از غلظت است. همچنین طیف پیوند هیدروژنی درون مولکولی نشان دهنده‌ی تأثیر پذیری کم آن نسبت به حلال و دما می‌باشد.

با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، نوار νXH به سمت نواحی پایین‌تر از 3000 cm^{-1} جا به جا می‌شود و پهنای نوار در این حالت حدود 1000 cm^{-1} است. پهن شدن νXH اغلب با ظاهر شدن چند نوار جانبی همراه است که شکل نوار را تغییر می‌دهند. چندین عامل بر تغییر شکل νXH موثرند که از آن جمله می‌توان به جفت شدن ناهماهنگ بین شیوه‌های ارتعاشی νXH و $\nu\text{X}\cdots\text{Y}$ ، افت و خیز پروتون در

1- Neat

پیوندهای هیدروژنی قطبیده شده و رزونانس فرمی^۱ [۳۵-۳۹] اشاره کرد. تاثیر این فاکتورها در انواع مختلف پیوند هیدروژنی متفاوت است. در پیوند هیدروژنی بین مولکولی شدت نوار ν_{XH} با قوی تر شدن پیوند هیدروژنی، افزایش پیدا می‌کند. اما در سیستم‌های درون مولکولی همیشه چنین حالتی مشاهده نمی‌شود [۴۰]. در پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، اگر عدم استقرار الکترونی بین گروه Y و بقیه‌ی مولکول وجود نداشته باشد، شدت نوار ν_{XH} با افزایش $\Delta\nu$ زیادتر می‌شود. در حالی که در سیستم‌های حاوی پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس، تغییرات شدت نوار بسیار جزئی بوده و در بسیاری از موارد شدت آن کاهش می‌یابد. در حالتی که عدم استقرار الکترونی روی کل مولکول وجود دارد، شدت جذب مربوط به ν_{XH} بسیار ضعیف است. عدم استقرار الکترون‌ها در حلقه کی‌لیتی، باعث کاهش ممان دو قطبی القایی توسط پیوند هیدروژنی و ممان القایی $(\frac{\partial\mu}{\partial r})$ می‌گردد [۴۱].

نوار شیوه‌ی ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی $\nu(H\cdots Y)$ در ناحیه فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود. به علت قرار گرفتن شیوه‌های ارتعاشی تغییر شکل ساختار مولکول و جفت شدن قوی این شیوه‌ها با یکدیگر، تعیین فرکانس دقیق این شیوه ارتعاشی مشکل به نظر می‌رسد. از طرفی جفت شدن شدید نوارها باعث عدم خلوص نوار مربوط به $\nu(H\cdots Y)$ می‌شود. لذا تعیین قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از این نوار معمولاً غیر ممکن است.

۱-۸-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

این تکنیک در بررسی پیوند هیدروژنی از اهمیت زیادی برخوردار است. جابجایی‌های شیمیایی، δ ، به تشخیص پیوندهای هیدروژنی و قدرت آن در طیف سنجی NMR کمک می‌کند زیرا پوشش اسپین

1- Fermi Resonance

پروتون یک گروه OH، وقتی که این گروه O-H آزاد باشد یا وقتی که درگیر در یک پیوند هیدروژنی باشد یکسان نیست. پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی مهم‌ترین عضو این سیستم است. تشکیل پیوند هیدروژنی قراردادی منجر به افزایش γH می‌شود که گاهی مقدار آن به بالاتر از ۲۰ ppm می‌رسد. بیشتر مطالعات به کمک H-NMR انجام می‌شود و O-NMR، N-NMR، F-NMR در درجه دوم اهمیت قرار دارند. استفاده از این روش‌ها در صورتی امکان پذیر است که یک یا هر دو جزء X و Y حاوی عناصر مورد مطالعه در روش NMR باشند.

میزان تغییراتی که در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی در طیف NMR ایجاد می‌شود به حالت نمونه، نوع حلال، دما و غلظت بستگی دارد. پروتون X-H درگیر در پیوند هیدروژنی به سمت میدان پایین جابه‌جا می‌شود. این امر نشان دهنده‌ی کاهش پوشش الکترونی پروتون در نتیجه‌ی تشکیل پیوند هیدروژنی است [۴۲]. پاپل^۱ جابه‌جایی شیمیایی را با کاربرد نظریه‌ی الکترواستاتیک توسط دو اثر جریان ناهمسانگرد و قطبی شدن X-H توسط Y توجیه نمود [۴۳]. اثر اول پروتون را به سمت میدان‌های بالا جابه‌جا می‌کند. این امر زمانی اتفاق می‌افتد که Y یک مولکول آروماتیک باشد. هنگامی که مولکول Y میدان الکتریکی قوی در مجاورت X-H ایجاد کند اثر دوم غالب می‌شود که در نتیجه آن دانسیته الکترونی در اطراف پروتون کاهش یافته و جابه‌جایی به سمت میدان پایین‌تر صورت می‌گیرد [۴۴ و ۴۵].

فصل دوم

روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

۲-۱ مقدمه

در اواخر قرن هفدهم، ایساک نیوتن^۱ موفق شد مکانیک کلاسیک، قوانین حرکت اجسام ماکروسکوپی را کشف کند. در قرن بیستم، فیزیکدانانها دریافتند که مکانیک کلاسیک از توجیه صحیح رفتار ذرات خیلی کوچک، نظیر الکترون‌ها، هسته اتم‌ها و مولکول‌ها عاجز است و معلوم شد که رفتار چنین ذراتی توسط مجموعه‌ای از قوانین به نام مکانیک کوانتومی توصیف می‌شود. شیمی کوانتومی، مکانیک کوانتومی را در مسائل مربوط به شیمی به کار می‌برد. در موارد زیر از شیمی کوانتومی استفاده می‌شود. محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی گازها، مانند آنترپی و ظرفیت گرمایی به کمک مکانیک آماری و تفسیر طیف‌های مولکولی، کمک به تعیین تجربی خواص مولکولی مانند طول‌های پیوند و زاویه‌های پیوند ممان‌های دوقطبی، سدهای چرخش درونی، محاسبه نظری خواص مولکول، محاسبه‌ی خواص حالت‌های گذار در واکنش شیمیایی به منظور تخمین ثابت‌های سرعت، درک نیروی بین مولکولی و بررسی چگونگی تشکیل پیوند در جامدات، تخمین پایداری نسبی مولکول‌ها، محاسبه‌ی خواص حد واسط‌های واکنش، بررسی مکانیسم واکنش‌های شیمیایی و تجزیه و تحلیل طیف‌های NMR. فرکانس و شدت خطوط در یک طیف را با استفاده از مکانیک کوانتومی می‌توان به درستی درک و تفسیر کرد. بیوشیمی‌دان‌ها همچنین از مکانیک کوانتومی برای تشخیص صورت‌بندی‌های مولکول‌های زیست‌شناختی، اتصال آنزیم-سوبسترا و حلال مولکول‌های زیست‌شناختی استفاده می‌کند.

روش‌های کوانتومی، به طور گسترده برای تعیین ساختار مولکول‌های حاوی پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از این روش‌ها برای مطالعه‌ی ساختار مولکول‌هایی که توسط روش‌های تجربی قابل بررسی نیستند مهم است.

1 -Isacc Newton

تعداد وسیعی از روش‌های نیمه تجربی، روش‌های آغازین و نظریه‌ی تابعی چگالی با توابع پایه‌ی مختلف برای محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این فصل برخی از این روش‌ها به صورت مختصر مطالعه می‌شود.

۲-۲ طبقه بندی روش‌های محاسباتی

در مطالعات مکانیک کوانتوم برهم‌کنش‌های الکترونی و هسته‌ای در مولکول‌ها و اتم‌ها به صورت نیروهای الکترواستاتیکی در نظر گرفته می‌شوند و برای هر سیستم مجموعه‌ی این برهم‌کنش‌ها، ساختار هندسی، خواص فیزیکوشیمیایی ذرات، حرکت و دیگر رفتارهای آن‌ها در قالب یک تابع موج معرفی می‌شود بنابراین با داشتن تابع موج می‌توان هرگونه اطلاعاتی راجع به سیستم مورد مطالعه بدست آورد. محاسبات نیمه تجربی

روش‌های مکانیک کوانتومی شامل سه روش محاسباتی می‌باشند:

۱- محاسبات نیمه تجربی^۱

۲- محاسبات آغازین^۲

۳- محاسبات تابعی چگالی^۳ (DFT)

چون در روش‌های مکانیک کوانتومی حل دقیق معادله‌ی شرودینگر و توابع موجود برای مولکول‌ها و حتی برای اتم‌ها به جز هیدروژن، میسر نیست، بنابراین از تقریب‌هایی برای حل مسئله استفاده می‌شود.

1 - Semimprical Methods

2 - Ab binitio Methods

3 - Density Functional Theory

۲-۳ روش‌های نیمه تجربی

در روش‌های نیمه تجربی برای حل معادله‌ی شرودینگر از یک هامیلتونی تقریبی با استفاده از داده‌های تجربی استفاده می‌شود. در این محاسبات یا مستقیماً از داده‌های تجربی استفاده می‌شود یا پارامترهایی به کار گرفته می‌شود که بتوانند برای هماهنگی با داده‌های تجربی تنظیم شوند. نظریه‌های اوربیتال مولکولی نیمه تجربی خود به دو دسته تقسیم می‌شوند.

یک دسته آن‌هایی که از یک هامیلتونی متشکل از مجموع جملات تک الکترونی استفاده می‌کنند و دسته‌ی دیگر آن‌هایی که یک هامیلتونی شامل جملات تک الکترونی همراه با جملات دافعه‌ی دو الکترونی را به کار می‌گیرند. ساده‌ترین روش نیمه تجربی، روش اوربیتال مولکولی هوکل می‌باشد که برای هیدروکربنهای مزدوج به کار می‌رود. در این روش از هامیلتونی تک الکترونی و با فرض این‌که انتگرال‌های پیوندی قابل تعدیل باشند، استفاده شده است.

روش‌های نیمه تجربی بسیار سریع‌تر از روش‌های آغازین هستند که از آنها برای محاسباتی نظیر ساختار هندسی، طیف‌های چرخشی و ... استفاده می‌شود.

۲-۴ روش‌های آغازین

در این روش برای سیستم، از یک هامیلتونی درست استفاده می‌شود و سپس سعی می‌شود تا بدون استفاده از داده‌های تجربی (به غیر از هندسه‌ی مولکولی) جوابی بدست آید. تقریب به کار رفته در تمامی روش‌های آغازین تقریب بورن-اپنهایمر است که در آن حرکات هسته و الکترون جدا و مستقل از هم فرض می‌شود. در سیستم‌هایی که حالات الکترونی به طور خیلی قوی با ارتعاشات هسته جفت شده‌اند،

این تقریب باعث ایجاد خطای بزرگ در محاسبات می‌شود. از سوی دیگر توابع موج به کار رفته نیز تقریبی می‌باشند. زیرا معادلات شرودینگر به‌طور دقیق و عددی قابل حل نیستند. اما چون اساس این روش‌ها بسط تابع موج به صورت یک سری تیلور است، با در اختیار نمودن پارامترهای کافی می‌توان به نتایج واقعی نزدیک‌تر شد. محاسبات روش‌های آغازین، اطلاعاتی درباره سطوح انرژی پتانسیل در اختیار می‌گذارند. صحت نتایج محاسباتی، بستگی زیادی به تعداد توابع پایه به کار گرفته شده دارد، که خود آن‌ها نیز به تعداد الکترون‌ها در سیستم مولکولی وابسته‌اند. برای بسیاری از واکنش‌ها، ساختمان‌های محاسبه شده برای کمینه‌های انرژی پتانسیل، به ساختمان‌های تجربی بسیار نزدیک هستند. معمولاً با کاهش تعداد کل الکترون‌ها، توافق میان محاسبه و تجربه بیشتر می‌شود. با استفاده از حل تقریبی معادله‌ی شرودینگر می‌توان به اوربیتال‌های الکترونی و انرژی‌های مربوطه دست یافت.

روش‌های آغازین متعددی برای انجام محاسبات کوانتومی وجود دارند که بعضی از آنها را به اختصار مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۴-۱ روش هارتری-فاک^۱

روش هارتری-فاک، یک روش تقریبی برای تعیین تابع موج و انرژی حالت پایه‌ی یک سیستم چند ذره‌ای می‌باشد. بهترین تابع موج ممکن که الکترون‌ها را به اوربیتال‌ها اختصاص می‌دهد، تابع موج هارتری-فاک است. با شروع دهه‌ی ۱۹۶۰، با استفاده از کامپیوترهای الکترونیکی، توابع موج هارتری-فاک برای بسیاری از مولکول‌ها محاسبه شدند. هر تابع موجی که از حل معادلات هارتری-فاک

1 -Hartree- Fock method

پیدا شود یک تابع موج میدان خودسازگار^۱ (SCF) نامیده می‌شود. تنها اگر مجموعه‌ی پایه بسیار بزرگ باشد، آنگاه تابع موج SCF دقیقاً با تابع موج هارتری-فاک یکسان می‌شود. تابع موج SCF تابعی است که در آن هر الکترون به یک اسپین-اوربیتال اختصاص داده می‌شود. بخش فضایی هر اسپین-اوربیتال به صورت یک ترکیب خطی از توابع پایه نوشته می‌شود و ضرایب در این ترکیب خطی از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. تابع موج SCF یک حاصلضرب پادمتقارن (یک دترمینان اسلیتر) از اسپین-اوربیتال‌ها است. به طور کلی روش هارتری-فاک برای حل معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان برای یک مولکول یا اتم چند الکترونی توسط هامیلتونی مولکولی الکترونی استفاده می‌شود. به دلیل پیچیدگی معادلات دیفرانسیلی حتی برای کوچک‌ترین سیستم‌ها حل دقیق معمولاً غیرممکن بوده و بنابراین از تکنیک تکرار عددی استفاده می‌شود. در این روش چهار تقریب عمده در نظر گرفته می‌شود:

۱- تقریب بورن-اپنهاইمر تقریب اساسی در این روش است. معادله‌ی موج واقعی تابع مختصات هر هسته به اضافه الکترون‌های سیستم است.

۲- از اثرات نسبیتی کاملاً صرف نظر می‌شود. به طور مثال عملگر تکانه کاملاً غیرنسبیتی فرض می‌شود.

۳- مجموعه‌ی پایه، حاصل ترکیب شمار محدودی از توابع متعامد است.

۴- توابع ویژه از ترکیب خطی پادمتقارن توابع موج تک الکترون بدست می‌آید و از اثرات بستگی الکترونی کاملاً صرف نظر می‌گردد.

برای دقیق نشان دادن یک اوربیتال مولکولی، لازم است که اوربیتال مولکولی به صورت ترکیب خطی از

یک مجموعه کامل از توابع بیان شود. این بدان معنی است که تمام اوربیتال‌های اتمی یک اتم به خصوص، اشغال شده و اشغال نشده در اتم آزاد، در اوربیتال‌های مولکولی سهیم هستند. برای ساده کردن محاسبه، اغلب معادلات هارتری-فاک با به کار بردن مجموعه پایه‌ای متشکل از تنها اوربیتال‌های اتمی هر اتم که عدد کوانتومی اصلی آنها از عدد کوانتومی اصلی الکترون‌های ظرفیت آن اتم تجاوز نکند مورد حل قرار می‌گیرند. نقطه شروع برای محاسبات هارتری-فاک مجموعه تقریبی از اوربیتال‌های تک الکترونی است. برای یک محاسبه اتمی این اوربیتال‌ها، اوربیتال‌های هیدروژنی (دارای تنها یک الکترون با بار هسته خاص اتم) و برای یک محاسبه مولکولی یا کریستالی توابع موج تک الکترونی تقریبی ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی هستند. این توابع موج مجموعه‌ای از اوربیتال‌های تک الکترونی می‌دهند که بنا به طبیعت فرمیونی الکترون‌ها باید پادمتقارن باشند. این خاصیت با استفاده از دترمینان اسلیتر مشخص می‌شود.

$$D = |S_1 \ S_2 \ \dots \ S_N| \quad (1-2)$$

$$S_i(\mu) = \psi_i(\mu) \omega(\mu) \quad (2-2)$$

$\psi_i(\mu)$ تابع اوربیتالی سه بعدی و $\omega(\mu)$ تابع اسپینی هستند.

$$\psi_i(\mu) = \sum_{p=1}^m \varphi_p(\mu) c_{p,i} \quad (3-2)$$

φ_p اوربیتال‌های اتمی و $c_{p,i}$ ضرایب تغییری هستند.

در مرحله بعد یک عملگر هامیلتونی تقریبی جدید که عملگر فاک نامیده می‌شود، در نظر گرفته می‌شود.

$$\hat{F}(i) = \hat{H}^{\text{core}}(i) + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (4-2)$$

که $\hat{F}(i)$ عملگر فاک برای i امین الکترون، $\hat{H}^{\text{core}}(i)$ هامیلتونی هسته برای i امین الکترون و n تعداد اوربیتال‌ها (برابر نصف تعداد الکترون‌ها) در سیستم است. $\hat{J}_j(i)$ نیز معرف عملگر کولمبی است که دافعه

بین الکترون‌های i و j را در نظر می‌گیرد و هم عملگر تعویض است که نشانگر اثر تعویض دو الکترون است. عملگر فاک در معادله شرودینگر مستقل از زمان است.

$$\hat{F}\psi_i = E_i\psi_i \quad (5-2)$$

حل معادله اخیر مجموعه‌ای از اوربیتال‌های تک الکترونی جدید را می‌دهد. این مجموعه اوربیتالی برای تولید یک عملگر فاک جدید استفاده می‌شود و مجدداً معادله شرودینگر حل می‌گردد. این چرخه تا زمانی که اختلاف انرژی الکترونی بین دو تکرار بسیار ناچیز باشد ادامه دارد.

خطای انرژی تابع موج هارتری-فاک را انرژی بستگی می‌نامند زیرا از این واقعیت نتیجه می‌شود که تابع موج هارتری-فاک از بستگی‌های لحظه‌ای در حرکت الکترون‌ها چشم‌پوشی می‌کند. الکترون‌ها یکدیگر را دفع می‌کنند و جهت اجتناب از نزدیک شدن به یکدیگر، حرکت آنها هم بسته می‌شود.

برای حل معادله (5-2) و به دست آوردن اوربیتال‌های هارتری-فاک یک اتم یا یک مولکول با تعداد زیاد الکترون، به تعداد زیادی محاسبه نیاز است. توابع موج هارتری-فاک برای حالت‌های پایه و بعضی از حالت‌های برانگیخته 54 اتم نخست جدول تناوبی محاسبه شده‌اند [46].

ابتدا اوربیتال‌های هارتری-فاک به طور عددی محاسبه می‌شدند و نتایج به صورت جدولی از مقادیر φ_i در نقاط مختلف فضا نشان داده می‌شد. روتان در سال 1951 نشان داد که مناسب‌ترین طریق برای نشان دادن اوربیتال‌های هارتری-فاک، استفاده از ترکیب‌های خطی مجموعه‌ای از توابع به نام توابع پایه است. اگر هر تابع خوش رفتار را بتوان به صورت ترکیبی خطی از اعضای آن مجموعه نوشت، مجموعه، یک مجموعه کامل خواهد بود. حال اگر توابع g_1, g_2, g_3, \dots یک مجموعه کامل را تشکیل دهند، آنگاه هر تابع خوش رفتار f را می‌توان به صورت زیر بیان کرد.

$$f = \sum_k c_k g_k \quad (6-2)$$

که در آن c_k ثابت‌هایی هستند که مقادیرشان به نوع تابع f بستگی دارد. برای آنکه مجموعه کامل باشد معمولاً به بی‌نهایت توابع g_1, g_2, g_3, \dots نیاز است. توابع پایه که برای نشان دادن اوربیتال‌های هارتری-فاک ψ_i به کار می‌روند باید یک مجموعه کامل باشند یعنی

$$\psi_i = \sum_p C_p \phi_p \quad (7-2)$$

هر اوربیتال ψ_i بر حسب مجموعه توابع پایه ϕ_p و ضرایب C_p مشخص می‌شود. روتان نشان داد که چگونه می‌توان C_p ‌هایی را که منجر به بهترین اوربیتال‌های ممکن می‌شوند، محاسبه کرد.

۲-۴-۲ روش هارتری-فاک محدود شده¹ (RHF) و محدود نشده² (UH)

تابع موج کل هر مولکول باید تابع ویژه اپراتور اسپینی کل، S^2 ، باشد. بدین منظور باید برای تابع موج از لحاظ اسپینی محدودیت در نظر گرفت زیرا در کلیه محاسبات توابع موج هارتری-فاک به الکترون‌هایی که در یک اوربیتال اتمی (AO) یا یک اوربیتال مولکولی (MO) زوج شده‌اند، تابع اوربیتال فضایی دقیقاً یکسانی نسبت داده می‌شود. این کار منجر به تشکیل تابع موج هارتری-فاک محدود شده (RHF) می‌شود. در مورد اتم‌ها یا مولکول‌هایی با زیر پوسته‌های نسبتاً پر، دیده می‌شود که اگر الکترون‌های جفت شده مجاز به داشتن توابع اوربیتال فضایی مختلفی داشته باشند، می‌توان انرژی وردشی پایین‌تری را بدست آورد. این امر منجر به تشکیل تابع موج هارتری-فاک محدود نشده می‌شود.

۳-۴-۲ محدودیت‌ها، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازین

* محدودیت‌های این روش عبارتند از:

۱- بیش از روش‌های تجربی یا نیمه تجربی به زمان نیاز دارد.

۲- نسبت به روش‌های تجربی و نیمه تجربی روی مولکول‌های کوچکتری عمل می‌کند.

۳- محاسبات پیچیده‌تر می‌باشند.

۴- در مورد پیکربندی الکترونی امکان خطا وجود دارد.

* نکات قوت این روش عبارتند از:

۱- هیچ پایه‌ی تجربی ندارد.

۲- یک محاسبه را در موضوعی منطقی (سری‌های پایه، سطح نظری) می‌تواند پیش ببرد.

۳- ساختارهای جدید را بدون نیاز به داده‌های تجربی محاسبه نماید.

۴- هر حالت الکترونی را می‌تواند محاسبه نماید.

۲-۵ نظریه اختلال MP

یکی از روش‌های کاربردی نظریه اختلال در شیمی کوانتومی نظریه اختلال MP است که حالت‌های برانگیخته را به تابع موج هارتری-فاک اضافه می‌کند و در نتیجه شامل اثر بستگی الکترون است. تابع موج هارتری-فاک حاصل ضرب پاد متقارن شده از اسپین-اوربیتال است، که هر اوربیتال مولکولی از حل معادلات هارتری-فاک پیدا می‌شوند. در نظریه اختلال MP، هامیلتونی اختلال نیافته، \hat{H}^0 ، به صورت مجموع عملگرهای تک الکترونی فاک $\hat{f}(m)$ در نظر گرفته می‌شود.

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (8-2)$$

بنابراین تابع موج مختل نشده، $\Psi^{(0)}$ ، برابر تابع موج هارتری-فاک و انرژی $E^{(0)} + E^{(1)}$ برابر انرژی هارتری-فاک است.

تصحیح مرتبه اول MP، $E_0^{(1)}$ برای انرژی حالت پایه با استفاده از $\Psi_0^{(0)} = \Phi_0$ از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (9-2)$$

اختلاف \hat{H}' اختلاف بین هامیلتونی الکترونی مولکولی واقعی \hat{H} و $\hat{H}^{(0)}$ است: $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}$

در نتیجه داریم:

$$(10-2) \quad E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | H^0 | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H^0 + H' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$$

اما، $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ انتگرال تغییری برای تابع موج هارتری-فاک $\Psi_0^{(1)}$ است و بنابراین با انرژی هارتری-

فاک E_{HF} برابر است. بنابراین:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \quad (11-2)$$

برای بهبود بخشیدن به انرژی هارتری-فاک باید تصحیح مرتبه دوم انرژی $E_0^{(2)}$ را به دست آوریم در

نتیجه:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} + E_s^{(0)}} \quad (12-2)$$

با در نظر گرفتن انرژی مولکولی به صورت $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ ، محاسبه‌ای حاصل می‌شود

که MP_2 یا $MBPT(2)$ نامیده می‌شود؛ 2، شامل کردن تصحیح انرژی تا مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

۲-۶ نظریه تابعی چگالی

نظریه تابعی چگالی یک روش مکانیک کوانتومی است که در شیمی و فیزیک جهت انجام محاسبات ساختاری الکترونی سیستم‌های چندذره‌ای به خصوص در مولکول‌ها و فازهای متراکم استفاده می‌شود. این روش، یک روش تقریبی بسیار موفق برای توصیف خواص حالت پایه فلزات، نیمه‌هادی و عایق‌هاست. در DFT برهم‌کنش‌های فرمیون‌ها به جای تابع موج چندذره‌ای از طریق چگالی بررسی می‌شود. تابع موج هر سیستم N الکترونی شامل $3N$ متغیر است، درحالی‌که چگالی دارای تنها سه متغیر x, y, z است. از آن جایی که DFT توصیف مناسبی از خواص حالت پایه در اختیار ما قرار می‌دهد، کاربردهای عملی نظریه تابعی چگالی بر پایه تقریب‌هایی که اصطلاحاً پتانسیل تبادل^۱ - بستگی^۲ نامیده می‌شود، هستند.

در روش DFT کوششی برای حل معادله شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول نمی‌شود بلکه این روش مبتنی بر قضیه‌ای است که توسط هوهنبرگ^۳ و کهن^۴ در سال ۱۹۶۴ اثبات شد [۴۷] و به موجب آن انرژی و تمام خواص الکترونی دیگر یک مولکول در حالت پایه منحصرأ به وسیله چگالی احتمال الکترون $\rho(x, y, z)$ تعیین می‌شود. اولین قضیه هوهنبرگ - کهن اثبات وجود یک رابطه چگالی الکترونی حالت پایه و تابع موج حالت پایه یک سیستم چندذره‌ای است. در دومین قضیه نشان دادند که برای یک پتانسیل داده شده $v(r)$ ، که مربوط به حالت پایه $\psi_0[\rho_0]$ با انرژی حالت پایه $E_0[\rho]$ است، انرژی تابعی، $E_v[\rho]$ ، کمینه مقدارش را با انرژی در چگالی حالت پایه، $E_0[\rho]$ ، دارد.

$$\langle \psi[\rho] | H | \psi[\rho] \rangle = \int dr V(r) + p(r) + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_v[\rho] \geq E_0[\rho] \quad (۱۳-۲)$$

که $T[\rho]$ ، تابعی انرژی سینتیک الکترونی و V_{ee} ، تابعی انرژی برهم‌کنش الکترون - الکترون است.

1 - Exchange
2 - Correlation
3 - Hohenberg
4 - Kohn

$p(\mathbf{r})$ نیز چگالی الکترونی است که مربع تابع موج است و با استفاده از توابع موج دقیق N الکترونی $\psi(1,2,3,\dots,N)$ به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$p(\mathbf{r}) = N \int |\psi|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (14-2)$$

انتگرال گیری بر روی $N-1$ مختصه الکترونی صورت می‌گیرد که به سه مختصه (x,y,z) بستگی دارد. نظریه تابعی چگالی توسط توماس^۱ و فرمی^۲ [۴۸] توسعه یافت. آنها انرژی یک اتم را توسط انرژی جنبشی به عنوان یک تابعی چگالی الکترونی و ترکیب آن با عبارتهای کلاسیکی مربوط به برهم کنش - های الکترون - هسته و الکترون - الکترون محاسبه نمودند.

۲-۶-۱ کاربردها، مزایا و معایب روش DFT

الف - کاربردها:

- ۱- روشهای B3LYP با مجموعه‌های پایه 6-31g** مجموعه‌های پایه بهتر برای ترکیبات آلی و BLYP نیز برای ترکیبات فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- ۲- با استفاده از B3LYP و BLYP می‌توان بار اتم در مولکول را بدست آورد.
- ۳- روش B3LYP بهترین جوابها را برای واکنشهای شیمیایی می‌دهند.

ب- مزایای روش DFT

- ۱- روش DFT با سه متغیر x, y, z سروکار دارد و به اسپین الکترون کاری ندارد.
- ۲- روشی است که همبستگی الکترونی را در نظر می‌گیرد و با توجه به این موضوع روش سریع و با دقت بالایی است.
- ۳- مولکول‌هایی که با روش‌های آغازین جواب نمی‌دهند با روش DFT جواب می‌دهند مثل فلزات واسطه.

ج- معایب روش DFT

- ۱- روش‌های DFT خیلی ویژه عمل می‌کنند مثلاً روش B3LYP فقط برای ترکیبات آلی مناسب است و BLYP برای ترکیبات فلزی.
 - ۲- حالت‌های واسطه را به خوبی بیان نمی‌کند.
 - ۳- در این روش حالت‌های برانگیخته قابل بررسی نیستند.
- به طور کلی روش‌های محاسباتی DFT برای سیستم‌های نسبتاً بزرگ قابل اجرا بوده و توصیف درستی از خواص ساختمانی و الکترونی جامدات ارائه می‌دهند. اکنون توافق عمومی حاصل شده است که نظریه تابعی چگالی امید بخش‌ترین روش برای محاسبات دقیق شیمی کوانتومی روی سیستم‌های بزرگ است. همچنین پیوند هیدروژنی که اساساً دارای ماهیت الکترواستاتیکی است را می‌توان به خوبی روش‌های DFT ارزیابی نمود.

۲-۶-۲ روش کهن - شام^۱ (KS)

کاربردی‌ترین روش در نظریه تابعی چگالی روش کهن - شام است. در قضیه هوهنبرگ - کهن چگونگی محاسبه E_{gs} از روی ρ یا چگونگی پیدا کردن ρ بدون یافتن تابع موج الکترونی ارائه نمی‌شود. گامی به سوی این اهداف توسط کهن و شام برداشته شد [۴۹] که در سال ۱۹۶۵ معادله‌ای را بدست آوردند که E_{gs} را بر حسب سه کمیت چگالی احتمال حالت پایه ρ ، مجموعه‌ای از اوربیتال‌های کهن - شام φ_i^{KS} و تابعی $E_{xc}[\rho]$ که انرژی تبادلی - بستگی نامیده می‌شود بیان می‌کند.

روش کهن - شام از یک سیستم مرجع فرضی (معمولاً با زیروند S نشان داده می‌شود) استفاده می‌کند که شامل تعداد الکترون (n) مشابه مولکول مورد نظر است و در این سیستم الکترون‌ها روی یکدیگر نیرویی اعمال نمی‌کنند و هر الکترون i ($i=1,2,\dots,n$) در سیستم مرجع یک انرژی پتانسیل $V_s(x_i, y_i, z_i)$ را تجربه می‌کند، جایی که V_s تابع مشابه برای هر الکترون است و چگالی در این سیستم دقیقاً برابر با چگالی در مولکول واقعی است، یعنی $\rho = \rho_s$. شکل واقعی V_s نامعلوم است (در مولکول واقعی، الکترون‌ها از سوی هسته جاذبه‌ای را احساس می‌کنند در حالی که در سیستم مرجع این حالت وجود ندارد). چون الکترون‌ها در سیستم مرجع با یکدیگر برهم‌کنشی ندارند، هامیلتونی، H_s ، سیستم مرجع مجموع هامیلتونی‌های تک الکترون‌هاست.

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_s(x_i, y_i, z_i) \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (15-2)$$

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(x_i, y_i, z_i) \quad (16-2)$$

کهن و شام معادله انرژی را به صورت زیر تعریف کردند :

$$E_e = \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc}[\rho] \quad (17-2)$$

1 -Kohn - Sham

$\langle K_{e,s} \rangle$ متوسط انرژی سینتیکی الکترونی در سیستم مرجع است. هرچند تابع چگالی سیستم مرجع مشابه تابع چگالی مولکول است اما در مورد E_e این حالت صادق نیست. مقدار این انرژی از اوربیتال‌های کهن-شام، ϕ_i^{KS} سیستم مرجع با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\langle K_{e,s} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^{KS}(1)^* \nabla_1^2 \phi_i^{KS}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (18-2)$$

$\langle V_{Ne} \rangle$ متوسط انرژی پتانسیل جاذبه بین الکترون‌ها و هسته در مولکول است و مقدار آن از چگالی احتمال $\rho(x,y,z)$ به دست می‌آید. برای مولکول مشابه احتمال در سیستم مرجع است و با استفاده از اوربیتال‌های کهن-شام طبق رابطه زیر می‌تواند محاسبه شود.

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 \quad (19-2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x,y,z)}{r_a} \langle V_{Ne} \rangle = -\sum \frac{Z_a}{4\pi\epsilon_0} \quad (20-2)$$

در معادله فوق $r_\alpha = [(x - x_\alpha)^2 + (y - y_\alpha)^2 + (z - z_\alpha)^2]$ فاصله نقطه‌ای با مختصات (x,y,z) از هسته α است که در موقعیت $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ قرار دارد.

J انرژی کلاسیکی دافعه الکترونی است و طبق رابطه زیر با استفاده از رابطه چگالی محاسبه می‌شود.

$$J \equiv \frac{1}{2} e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x_1, y_1, z_1) \rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (21-2)$$

انرژی دافعه بین هسته‌ای، V_{NN} ، یک ثابت است که بستگی به بارهای هسته‌ای و فواصل بین هسته‌ای دارد و از طریق هندسه مولکولی محاسبه می‌شود.

$$V = \frac{1}{4} \pi\epsilon_0 \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (22-2)$$

$E_{xc}[\rho]$ در معادله (۱۷-۲) انرژی تبادلی-بستگی نامیده می‌شود که تابعی از ρ است.

$$E_{xc}[\rho] \equiv \langle K_e \rangle - \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - J \quad (23-2)$$

با جایگزاری معادله (23-2) در (22-2) معادله زیر حاصل می‌شود.

$$E_e = \langle K_e \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + \langle V_{ee} \rangle \quad (24-2)$$

یکی از مزیت‌های عمده نظریه تابعی چگالی، در نظر گرفتن چگالی کل می‌باشد. بنابراین انرژی جنبشی به طور دقیق محاسبه می‌شود. ارزش محاسباتی DFT مشابه روش HF است با این تفاوت که DFT انتخاب یک تابعی می‌باشد و در حال حاضر روش معینی برای این منظور وجود ندارد. بنابراین تفاوت روش‌های DFT به انتخاب شکل تابعی انرژی تبدلی - بستگی بر می‌گردد.

عموماً در محاسبات DFT از دو تقریب استفاده می‌شود:

۱- تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)

۲- تقریب اصلاحی گرادیان^۲ (GGA)

1 -Local Density Approximation
2 -Generalized Gradient corrected Approaches

۲-۶-۳ تقریب چگالی موضعی

روش چگالی موضعی ساده ترین تقریب روش تابعی چگالی است. این تقریب شامل اثرات تبدالی و بستگی است که اساس آنها نظریه فرمی-توماس است. ابتدا این تقریب برای محاسبه انرژی‌های تبدالی و بستگی به ازای هر ذره، $\epsilon_x(\rho(r))$ و $\epsilon_c(\rho(r))$ ، برای سیستم الکترونی همگن به عنوان تابعی چگالی استفاده شد. سپس این توابع در سیستم‌های ناهمگن نیز جهت برآورد انرژی‌های تبدالی و بستگی مورد استفاده قرار گرفت. اولین تقریب چگالی موضعی برای انرژی تبدالی توسط دیراک اوایل ۱۹۳۰ پیشنهاد شد.

$$E_{x,\text{Dirac}}^{\text{LDA}}[\rho] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (25-2)$$

ثابت C_x نیز طبق رابطه زیر برابر است با:

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (26-2)$$

تقریب موضعی چگالی معمولاً از صحت نسبتاً مناسبی در تعیین خواص ساختاری و انرژی‌های تفکیک مولکول برخوردار نمی‌باشد. در سال ۱۹۵۱ اسلیتر به جای انرژی LDA پتانسیل تبدالی LDA را محاسبه کرد.

$$V_{x,\text{Slater}}^{\text{LDA}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (27-2)$$

این عبارت در معادله هارتزی-فاک به جای عملگر تبدالی HF استفاده شد. پتانسیل تبدالی به دست آمده توسط اسلیتر مشابه پتانسیل دیراک، که از مشتق‌گیری انرژی تبدالی به دست می‌آمد، نبود.

$$V_{x,\text{Dirac}}^{\text{LDA}}[\rho] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (28-2)$$

اسلیتر با قرار دادن پارامتر α در معادله (۲-۲۸) روش X_α را ارائه کرد که به ازای $\alpha = \frac{2}{3}$ معادله فوق با رابطه دیراک برابری می‌کند.

روش LDA برای سیستم‌هایی مانند فلزات واسطه که از چگالی الکترونی بالایی برخوردارند مناسب می‌باشد.

۲-۶-۴ تقریب اصلاحی گرادیان

بک^۱ با در نظر گرفتن E_{xc} به عنوان انتگرال تابع ویژه ρ و مشتقات $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, $\frac{\partial \rho}{\partial z}$, $\frac{\partial \rho}{\partial y}$ (این مشتقات

گرادیان ρ را تشکیل می‌دهند) نتایج برای انرژی‌های اتمیزاسیون بهبود می‌یابد. این گونه تابعی یک تابعی اصلاحی گرادیان نامیده می‌شود. روش LDA انرژی چگالی واقعی و ثابتی را توسط چگالی ثابت موضعی تقریب می‌زند. این روش در مواردی که چگالی محتمل تغییرات سریعی می‌شود (مولکول‌ها) موفق نیست. تقریب اصلاحی گرادیان با در نظر گرفتن گرادیان چگالی نتایج مطلوبی می‌دهد.

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}[\rho(r), \nabla(r)] \quad (۲-۲۹)$$

روش‌های GGA غالباً به روش‌های غیرموضعی اشاره دارند. در سال ۱۹۹۳، بک با اضافه کردن جمله aE_x^{HF} در معادله مربوط به E_{xc}^{GGA} نتایج را بهبود بخشید. E_x^{HF} انرژی تبادلی در محاسبات هارتری-فاک است، ولی با استفاده از اوربیتال‌های KS تخمین زده می‌شود و a نیز یک پارامتر تجربی است که با بهینه سازی E_{xc} یک سری مولکول تعیین می‌شود. یک E_{xc}^{GGA} که شامل E_x^{HF} نیز می‌باشد تابعی هیبریدی نامیده می‌شود. از جمله تابعی‌های هیبریدی که به طور گسترده‌ای در محاسبات DFT استفاده می‌شود تابعی‌های B3LYP هستند که B نشان دهنده وجود عبارت E_x^{GGA} است که توسط بک پیشنهاد شد و

1 -Beck

LYP نیز نمایانگر جمله E_c^{GGA} است که توسط لی-یانگ-پار ارائه شد [۵۰]. 3 نیز نشانگر وجود سه پارامتر تجربی است که مقادیرشان با بهینه‌سازی به دست می‌آید.

۷-۲ توابع پایه^۱

محاسبات در بیشتر روش‌های کوانتومی با انتخاب نوع مجموعه پایه آغاز می‌گردد. استفاده از یک مجموعه پایه مناسب، شرط ضروری برای موفقیت در محاسبات می‌باشد. در اینجا به بررسی چند مجموعه پایه می‌پردازیم.

۱-۷-۲ توابع نوع اسلیتر^۲

مجموعه تابعی که در محاسبات کوانتومی بیشتر کاربرد دارند، اوربیتال‌های اتمی اسلیتر هستند.

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (30-2)$$

که N ثابت نرمالیزاسیون، $Y_{l,m}$ تابع هارمونیک کروی و ξ نمای اوربیتال نامیده می‌شوند. این توابع به وسیله اعداد کوانتومی m, l, n مشخص می‌گردند.

$$\xi = \frac{Z-s}{n} \quad (31-2)$$

که Z عدد اتمی و s ثابت پوششی است. قسمت نمایی، به فاصله بین هسته‌ای و حضور دقیق الکترون در اوربیتال‌های اتم هیدروژن بستگی دارد. اوربیتال‌های نوع اسلیتر نشانگر موقعیت واقعی چگالی الکترون در

1 -Basis Functions
2 - Slater Type Function

ناحیه ظرفیتی اطراف آنها است اما فواصل نزدیکتر به هسته را خوب نشان نمی‌دهد. در مورد مولکول‌های غیرخطی از شکل واقعی اوربیتال‌های نوع اسلیتری استفاده می‌شود و برای مولکول چند اتمی روش LC-STO شامل یک و یا چند اوربیتال نوع اسلیتر متمرکز روی هر یک از اتم‌ها است. اگرچه اوربیتال‌های نوع اسلیتر (STO) اغلب به عنوان توابع پایه در محاسبات مربوط به مولکول چند اتمی، انتگرال‌هایی را به وجود می‌آورد که ارزیابی آن‌ها به وسیله یک کامپیوتر به زمان بسیار زیاد نیاز دارد [۵۱]. به عنوان مثال در مورد مولکول‌های سه اتمی، علاوه بر انتگرال‌های یک مرکزی و دو مرکزی، درگیر انتگرال‌های سه مرکزی نیز می‌باشیم. بنابراین برای ساده سازی ارزیابی انتگرال‌های مولکولی، به‌ویژه در سال ۱۹۵۰ از توابع گوسین (GTF) استفاده نمود.

۲-۷-۲ توابع نوع گوسین^۱

در یک تابع گوسی به جای نمای $\exp(-\xi r)$ از $\exp(-\xi r^2)$ استفاده می‌شود. اوربیتال‌های نوع گوسی بر حسب مختصات دکارتی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$g_{a,b,c}(x, y, z) = N x^a y^b z^c \exp(-\xi r^2) \quad (۳۲-۲)$$

انتگرال‌های مولکولی با توابع پایه گوسی، بسیار سریع‌تر به وسیله کامپیوتر ارزیابی می‌شوند. به هر حال عامل $\exp(-\xi r^2)$ به اندازه عامل $\exp(-\xi r)$ نمی‌تواند برای نمایش رفتار واقعی یک اوربیتال اتمی دقیق باشد. لذا می‌بایست از یک ترکیب خطی از چند تابع گوسی برای نمایش یک اوربیتال اتمی استفاده کرد. بسیاری از مجموعه‌های پایه گوسی برای کاربرد در محاسبات مولکولی پیشنهاد شده‌اند. برای توسعه مجموعه اوربیتال‌های پایه اسلیتری یا گوسی عناصر گروه اصلی و فلزات واسطه سبک‌تر تلاش‌های زیادی

شده است تا مجموعه پایه استاندارد می فراهم شود که بتواند :

- دقت شیمیایی منطقی را در توابع موج و انرژی حاصل کنند.
- موثر باشند، از آن جهت که استفاده از آنها در محاسبات عملی میسر باشد.
- قابل انتقال باشند، یعنی مجموعه پایه برای یک اتم معین و خاص آن قدر انعطاف پذیر باشد که بتواند برای آن اتم در محیط‌های پیوندی متنوع که هیبرید شدن و قطبیت موضوعی ممکن است تغییر کند به کار رود.

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

در این پایان نامه از مجموعه پایه شکافته ظرفیتی که قطبشی و نفوذی است استفاده شده است که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۲-۷-۳ مجموعه های پایه شکافته- ظرفیتی^۲

در این مجموعه پایه، الکترون‌های لایه داخلی از الکترون‌های ظرفیتی جدا می‌شوند. این مجموعه پایه شکافته- ظرفیتی نامیده می‌شود. متداول‌ترین مجموعه‌های پایه شکافته- ظرفیتی عبارتند از :

3-21G , 4-31G , 6-31G می‌باشد.

در یک مجموعه پایه شکافته- ظرفیتی اوربیتال‌های اتمی پوسته داخلی توسط یک تابع پایه و اوربیتال‌های ظرفیت توسط دو یا تعداد بیشتری تابع پایه معرفی می‌شوند.

1- Gaussian Program
2 - Split-Valance Basis Sets

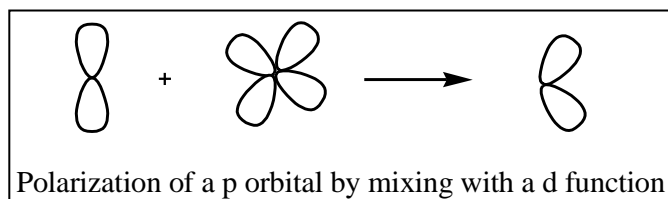
به عنوان مثال در مجموعه پایه 6-31G نیز هر اوربیتال اتمی 1s پوسته داخلی به صورت یک ترکیب خطی از شش تابع گوسین است. نتایج به دست آمده از مجموعه پایه شکافته- ظرفیتی بهبود قابل توجهی روی نتایج حاصل از مجموعه پایه کمینه داشته است.

۲-۷-۴ مجموعه های پایه قطبشی^۱

مجموعه های پایه قطبشی توابعی هستند [۵۲] که اندازه حرکت زاویه ای آنها یک واحد بیش از آن چه است که در فضای اوربیتال ظرفیت اتمی ظاهر می شود (برای مثال، توابع d برای O,N,C و توابع p برای H). نمای σ این توابع قطبشی به میزانی است که اندازه های شعاعی این توابع مشابه با اندازه های اوربیتال های ظرفیت اولیه می شود.

به عنوان مثال، اوربیتال های قطبش p اتم هیدروژن از نظر اندازه مشابه با اوربیتال های 1s هستند. بنابراین، آنها اوربیتال هایی نیستند که توصیفی از اوربیتال ظرفیت با یک واحد مقدار l بالاتر فراهم کنند. این قبیل اوربیتال های ظرفیت با یک واحد بالاتر l از نظر شعاعی پخشیده تر هستند و بنابراین استفاده از STO و یا GTO ها با نماهای کوچک تر را نیاز دارند. در این روش به محض اینکه اتم ها به یکدیگر نزدیک می شوند، توزیع بارشان باعث بوجود آمدن اثر قطبش می شود (بار مثبت به یک طرف کشیده می شود در حالی که بار منفی به طرف دیگر می رود). در این حالت شکل طبیعی اوربیتال به هم می خورد و اوربیتال های s مقداری خاصیت p و اوربیتال های p هم اندکی شبیه d خواهند شد.

شکل (۱-۲) قطبیده شدن یک تابع p در اثر اضافه شدن یک تابع قطبیده d به آن را نشان می دهد.



شکل (۱-۲): اضافه شدن یک اوربیتال اتمی d به یک اوربیتال p برای قطبیده کردن آن

یک علامت (*) انتهای هر مجموعه پایه دلالت بر انجام قطبش روی اوربیتال‌های p دارد و نشانگر اضافه شدن یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های موجود در ردیف اول و دوم جدول تناوبی است و علامت (**) نشانگر این است که یک مجموعه تابع p به اتم هیدروژن و یک مجموعه از اوربیتال‌های d به اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی اضافه شده است.

برخی از مجموعه‌های پایه $6-311G^{**}, 6-311G^*, 6-31G^*, 3-21G^*$ برای مثال مجموعه پایه $6-31G^*$ را در نظر می‌گیریم. در این مجموعه شش اوربیتال گوسین اولیه برای انجام محاسبات مربوط به لایه s وجود دارد. عدد 3 تعداد اوربیتال‌های گوسین برای لایه sp را نشان می‌دهد و 1 نیز نشانگر تعداد اوربیتال‌های گوسین برای لایه sp دیگر هستند.

هدف اصلی از به کار بردن توابع قطبش این است که به فرآیند ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی ظرفیت، انعطاف پذیری بیشتری بدهد. توابع قطبش برای ترکیبات تحت کشش الزامی هستند، زیرا این توابع انعطاف پذیری زاویه‌ای را که برای هدایت چگالی الکترونی به سمت نواحی بین اتم‌های متصل به هم لازم است فراهم می‌کنند. توابع قطبش بهینه برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی جدول بندی شده است.

۲-۷-۵ مجموعه های پایه نفوذی^۱

در برخی حالات توابع پایه‌ای که در محاسبات به کار می‌بریم مناسب نیستند. به ویژه در حالت برانگیخته و در آنیون‌ها و در حالتی که پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود. هنگام مواجه شدن با آنیون‌ها یا حالت‌های برانگیخته، مجموعه‌های پایه باید از طریق افزودن اوربیتال‌های پایه نفوذی، گسترش پیدا کنند. توابع ظرفیت معمولی و قطبشی که توصیف شدند، انعطاف پذیری شعاعی کافی برای توصیف این دو مورد را فراهم نمی‌کنند. در این الگو می‌بایست به طور صحیح از توابع پایه‌ای که به طور مطلوب بسط داده می‌شوند، یعنی اوربیتال‌های گوسین با نماهای کوچک استفاده کرد. این توابع پایه اضافه شده، توابع نفوذی نام دارند [۵۳]. در این مجموعه پایه، اوربیتال‌های گوسین منفرد با هم جمع می‌شوند و بنابراین دیگر حالت انقباضی وجود ندارد.

معمول‌ترین توابع پایه نفوذی توسط گروه پاپل گزارش شد. توابع نفوذی توابع p و s می‌باشند و قبل از G آمده و با نماهای $(+)$ و $(++)$ نشان داده می‌شوند.

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

- $6-311++G$: یک مجموعه اوربیتال نفوذی f را برای اتم‌های ردیف اول و دوم جدول تناوبی و یک مجموعه از توابع نفوذی d را به اتم هیدروژن اضافه می‌کند.

همچنین توابع نفوذی می‌توانند با توابع قطبشی جمع شوند، که شامل مجموعه‌های پایه $6-31+G^*$ ، $6-31++G^{**}$ و $6-31++G^{***}$ هستند.

۲-۸ برنامه گوسین^۱

این برای محدوده وسیعی از سیستم‌های مولکولی تحت شرایط مختلف طراحی شده است و محاسبات آغازی را از قوانین مکانیک کوانتوم اجرا می‌کند. گوسین توسط شیمیدان‌ها، فیزیکدان‌ها و مهندسیین جهت تحقیق در مطالعه مولکول‌ها و واکنش‌های معین یا پتانسیل مورد نظر شامل گونه‌های پایدار و نیز ترکیباتی که مشاهده تجربی آن‌ها غیر ممکن است، حدواسط‌ها با عمر کوتاه، ساختارهای گذار و ... به کار می‌رود. گوسین می‌تواند انرژی‌ها، ساختارهای مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و بسیاری خواص مولکولی دیگر را برای سیستم‌ها، در فاز گازی و محلول پیش‌بینی نماید و قادر است آن‌ها را در حالت‌های پایه و برانگیخته‌شان مدل‌سازی کند. شیمیدان‌ها این نتایج بنیادی را در تحقیقاتشان با استفاده از گوسین، برای کشف پدیده‌های شیمیایی همچون اثرات استخلافی، مکانیسم واکنش‌ها و حالات گذار الکترونی به کار می‌برند. در ادامه به دو نمونه از محاسبات کوانتومی که در برنامه گوسین انجام می‌شود، به صورت مختصر اشاره می‌شود:

۲-۸-۱ محاسبات بهینه سازی ساختار هندسی مولکول

تجربه نشان داده است که پیدا کردن ساختار هندسی یک مولکول به‌طور دقیق توسط بهینه سازی ساختار هندسی آن ضروری است. این روش تابع موج و انرژی را در یک ساختار هندسی آغازی محاسبه کرده و سپس تا رسیدن به ساختار هندسی جدید که انرژی کمتری دارد، پیش می‌رود این عمل تکرار می‌شود تا به ساختار هندسی با کمترین انرژی نزدیک به نقطه آغازین برسد. به‌طور ایده‌آل این روش نیروهای روی اتم را به وسیله ارزیابی گرادیان انرژی با ملاحظه مختصات اتمی به‌طور تحلیلی محاسبه

1-Gaussian

می‌کند. در برخی موارد که گرادیان‌ها باید به روش عددی تخمین زده شوند از الگوریتم‌های پیچیده برای انتخاب یک ساختار هندسی جدید در هر مرحله‌ای که همگرایی سریعی را به ساختاری با کم‌ترین انرژی دهد، استفاده می‌شود. بهتر است که همیشه بهینه‌سازی ساختار را با یک سری پایه کوچک و یک روش ضعیف انجام شود، قبل از آن که سری پایه و روش انتخابی برای یک مسئله ویژه انتخاب شوند. همچنین می‌توان بهینه‌سازی ساختار را از ساختار هندسی انتخابی با روش ضعیف‌تر شروع کرد.

۲-۸-۲ محاسبات فرکانس

محاسبات فرکانس به دو دلیل اجرا می‌شوند. اول برای پیش‌بینی فرکانس‌ها و شدت‌های IR و رامان. فرکانس‌ها هماهنگ هستند و به صورت پیش فرض محاسبه فرکانس یا تابع پتانسیل هماهنگ به دست می‌آید. ثانیاً اگر ساختار هندسی به دست آمده از اجرای بهینه‌سازی یک مینیمم محلی باشد همه فرکانس‌ها حقیقی و مثبت خواهند بود. اگر ساختار گذار یا هر نقطه ساکنی نسبت به یک مینیمم داشته باشیم، برخی از فرکانس‌ها مختلف خواهند بود که با اعداد منفی مشخص می‌شوند. باید توجه داشت که محاسبات فرکانس تنها در ساختار هندسی حاصله از اجرای بهینه‌سازی با همان سری پایه و روش انجام می‌شود و در هر محاسبه دیگری نتایج بی‌معنی خواهد بود.

۲-۹ برنامه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)^۱

اوربیتال طبیعی اولین بار توسط لودین^۲ برای توصیف مجموعه‌ای از توابع تک الکترونی متعامد منحصر به

1 -Natural Bond Orbital

2 - lowdin

فرد، $\Theta_k^{(A)}$ ، که متعلق به تابع موج N الکترونی، $\Psi(1,2,\dots,N)$ ، هستند معرفی شد [۵۴]. از نظر ریاضی $\Theta_k^{(A)}$ یک اوربیتال ویژه تابع موج در نظر گرفته می‌شود و بهترین حالت ممکن است که چگالی الکترون، $\rho(r)$ ، از یک تابع موج را توصیف می‌کند. بر خلاف سایر اوربیتال‌های انتخابی، مانند اوربیتال اتمی (AO)، اوربیتال طبیعی به وسیله خود تابع موج انتخاب می‌شوند.

در محاسبات کوانتومی، اوربیتال پیوندی طبیعی، NBO، یک روش محاسباتی برای محاسبه توزیع چگالی الکترون در اتم‌ها و پیوندهای بین اتم‌ها است. در این روش تمام جزئیات یک اوربیتال (ضریب قطبش پذیری، c ، هیبرید اتمی، h ، و.....) برای محاسبه بالاترین درصد چگالی الکترون استفاده می‌شود. به همین دلیل در این روش ارائه تصویر دقیقی از تابع موج با استفاده از ساختار طبیعی لوویس، امکان پذیر است. این روش تجزیه و تحلیل، یک روش مناسب برای جایگزینی روش معمولی مولیکن به دلیل توصیف بهتر و دقیق‌تر توزیع الکترون در ترکیبات یونی می‌باشد.

در این برنامه اطلاعاتی در مورد بار الکترونی، نوع پیوند، مرتبه پیوند، جهت هیبرید، دافعه فضایی، اثرات رزونانس، به صورت داده‌هایی در جدول‌های جداگانه آورده می‌شود. در این جداول، (CR)، نشان دهنده هسته اتم، (BD) پیوند، (LP) جفت الکترون ظرفیت و (RY) اوربیتال‌های غیر لایه ظرفیت است که برای اوربیتال‌های غیر پیوندی از (*) استفاده می‌شود. به عنوان مثال، "LP(1) N 2" به جفت الکترون ظرفیت برای اتم نیتروژن شماره 2، (NN2)، اشاره دارد و "BD*(1) C 1-H 4" نیز نمایانگر اوربیتال ضد پیوندی C1-H4، (σ^*C1H4)، است. اعداد داخل پرانتز مانند BD(1), BD(2), BD(3)، نیز نشان دهنده پیوندهای چندگانه بین اتم‌های مشابه است. همچنین LP و RY* نیز مشخص کننده جفت الکترون تنها و اوربیتال‌های ری‌دبرگ در هر مرکز است.

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

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (33-3)$$

که h_A و h_B ، هیبرید ظرفیت، c_A و c_B نیز ضریب قطبش پذیری هستند. برای پیوندهای کووالانسی $c_A \gg c_B$ و برای پیوندهای یونی، $c_B \gg c_A$ است.

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

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (34-3)$$

در این برنامه با استفاده از عملگر دانسیته و تابع موج انتخابی با استفاده از روش تقریبی وردشی، بهترین تابع موج به دست می‌آید و با استفاده از این تابع، $p_k^{(A)}$ (عدد اشغال یا جمعیت اوربیتال) و سپس بار الکتریکی محاسبه می‌شود.

$$Q_A = Z_A - \sum_K P_K^{(A)} \quad (35-3)$$

Q_A بارالکتریکی محاسبه شده و Z_A بار الکتریکی هسته، است.

انتقال بار از اوربیتال پیوندی با عدد اشغال بالا به اوربیتال ضد پیوندی با عدد اشغال پایین منجر به پایدارتر شدن اوربیتال پیوندی و ناپایدارتر شدن اوربیتال ضد پیوندی می‌شود. اختلاف انرژی بین اوربیتال پیوندی، قبل از برهم‌کنش و بعد از برهم‌کنش با نظریه اختلال مرتبه دوم محاسبه می‌شود. به طور کلی برای انتقال الکترونی از $\sigma_i \rightarrow \sigma_i^*$ از فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = \frac{-2 \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle}{\epsilon_j^* - \epsilon_i} \quad (36-3)$$

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

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

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

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

$$E_{\text{exchange}} = \bar{E}_{\text{HF}} - E_{\text{H}} \quad (37-3)$$

$$\bar{E}_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^n (\bar{\varepsilon}_i + \bar{\varepsilon}_i^{(0)}) + V_{\text{NN}} \quad (38-3)$$

V_{NN} ، انرژی دافعه بین هسته‌ای و $\bar{\varepsilon}_i^{(0)}$ انرژی اوربیتال‌های هسته است که از معادله زیر بدست می آید

$$\bar{\varepsilon}_i^{(0)} = T_{\text{ee}} + V_{\text{Ne}} \quad (39-3)$$

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{\varepsilon}_i^{(0)} + V_{\text{ee}}^{\text{HF}} = \bar{\varepsilon}_i^{(0)} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \langle \bar{\phi}_i | \hat{F} | \bar{\phi}_i \rangle \quad (40-3)$$

با جایگزاری دو معادله (39-3) و (40-3) در معادله (38-3) داریم:

$$E_{\text{exchange}} = \sum_i^n (\bar{\varepsilon}_i - \varepsilon_i) \quad (41-3)$$

$$E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}} = \sum_I (F_{I,I}^{\text{NBO}} - F_{I,I}^{\text{PNBO}}) \quad (42-3)$$

که در آن $F_{I,I}^{\text{PNBO}} = \langle \sigma_I | \hat{F} | \sigma_I \rangle$ و $F_{I,I}^{\text{NBO}} = \langle \bar{\sigma}_I | \hat{F} | \bar{\sigma}_I \rangle$ است.

$$E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}} = \frac{1}{2} \sum_I^{n_a} (F_{I,I}^{\text{NBO}} - F_{I,I}^{\text{PNBO}}) + \frac{1}{2} \sum_I^{n_b} (F_{I,I}^{\text{NBO}} - F_{I,I}^{\text{PNBO}}) \quad (42-3) \text{ در نتیجه داریم:}$$

با استفاده از روابط بالا انرژی دافعه فضایی از معادله زیر حاصل می شود

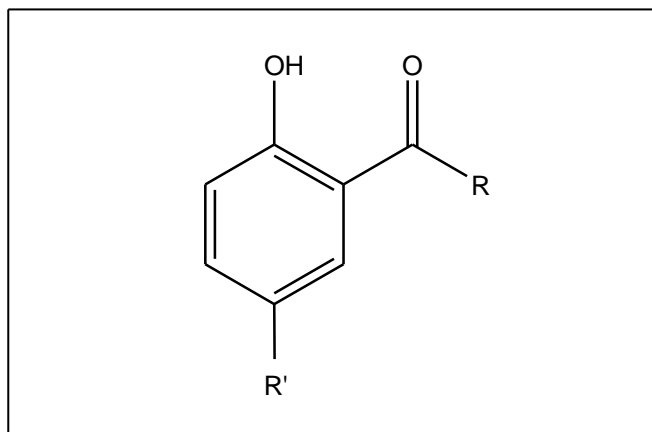
$$\Delta E_{\text{steric}}(A \cdots B) = E_{\text{exchang}}(A \cdots B) - [E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}}(A) + E_{\text{exchange}}^{\text{NBO}}(B)] \quad (44-3)$$

فصل سوم

نتایج و بحث

۳-۱ ارتوهیدروکسی بنزآلدهیدها و مشتقات آن

فنل‌ها با استخلاف $RC=O$ در موقعیت ارتو و مشتقات آن‌ها، مانند ۲- هیدروکسی بنزآلدهید^۱، OHBA، ۲- هیدروکسی- پروپیوفنون^۲، OHPP، و ۲-هیدروکسی-۵-نیترو بنز آلدهید^۳، 2H5N، مدل کلی برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی هستند که ساختار هندسی این ترکیبات در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): ساختار مولکولی ترکیبات
(OHBA), $R=H$, $R'=H$ ، (OHPP), $R=C_2H_5$, $R'=H$ و (2H5N), $R=H$, $R'=NO_2$

در این دسته از ترکیبات به دلیل ساختمان و شکل مناسب مولکول اتم هیدروژن گروه O-H می‌توان با فاصله و زاویه‌ی مناسب در جهت اکسیژن کربونیل ($C=O$) قرار گرفته و با تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پایداری این ترکیبات گردد. در واقع با درگیر شدن گروه $C=O$ ، OH و آلکن درگیر در

¹ 2-Hydroxybenzaldehyde

² 2-Hydroxy-5-Nitrobenzaldehyde

³ 2-Hydroxypropiophenone

پیوند هیدروژنی یک ساختار شبه حلقه‌ای شش عضوی به نام حلقه کی‌لیتی تشکیل می‌شود. قدرت پیوند هیدروژنی تحت تاثیر شرایط محیطی نظیر دما، حلال، و غلظت و همچنین پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه‌ی کی‌لیتی که ناشی از خصوصیات الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی استخلاف‌های مختلف است، قرار می‌گیرد. پیوند هیدروژنی می‌تواند سبب افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج شده و لذا تمایلی برای یکسان شدن مرتبه‌ی پیوندی در پیوندهای والانس حلقه‌ی کی‌لیتی شش عضوی ایجاد خواهد شد. بنابراین، هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کی‌لیتی دخیل باشد بر پیوند هیدروژنی تاثیر گذاشته و قدرت آن را تغییر می‌دهد.

۳-۱-۱ کاربردها

این ترکیبات به دلیل دارا بودن خواص فتوشیمی به عنوان مواد پایه‌ای در ساخت حافظه‌های نوری و سوئیچ‌های مولکولی موجود در ابزارهای الکترونیکی جدید (نانوالکترونیک) اهمیت ویژه‌ای دارند. این خاصیت ناشی از انتقال پروتون در قسمتی از مولکول است که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است و قرارگرفتن استخلاف چه بر روی حلقه بنزنی و چه در مجاورت گروه کربونیلی حلقه باعث تغییر در قدرت پیوند و در نتیجه خاصیت فتوشیمیایی این ترکیبات می‌شود [۵۵].

همچنین این ترکیبات موضوع تعداد زیادی از تحقیقات فتوشیمی در بررسی‌های طیفی UV است و به عنوان جاذب نور ماوراء بنفش در پایدارکننده‌های پلیمر به کار می‌روند [۵۶].

در این تحقیق اثر استخلاف گروه NO_2 در موقعیت پارا حلقه‌ی فنیلی در ترکیب $2\text{H}_5\text{N}$ و نیز اثر استخلاف گروه C_2H_5 به جای هیدروژن گروه آلدیدی در ترکیب OHPP بر روی قدرت پیوند هیدروژنی بررسی می‌شود. برای این کار با استفاده از روش‌های نظری کوانتومی روش‌های تجربی طیف

سنجی مانند طیف IR و $^1\text{H-NMR}$ ، جابه‌جایی شیمیایی پروتون، δOH ، ساختار هندسی و فرکانس‌های دو ترکیب 2H5N و OHPP ، بدست آمده و سپس با نتایج جمع‌آوری شده از ترکیب OHBA مقایسه و بررسی می‌شود.

۳-۲ روش محاسبات، تکنیک‌ها و نرم افزارها

محاسبات با استفاده از نرم افزارهای Gaussian 03 [۵۷] و NBO 5.0 [۵۸] انجام و با نرم افزار GaussViwe 3.0 [۵۹] ساختار مولکولی و شیوه‌های نرمال ارتعاشی^۱ مشاهده شد. بهینه‌کردن ساختار و محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP با توابع پایه 6-31G**، 6-311G** و 6-311++G** انجام گردید. انتساب فرکانس‌های نظری براساس فرکانس‌های تجربی با مقایسه یک به یک بین این فرکانس‌ها انجام گرفت. محاسبه‌ی مرتبه‌ی پیوند، بار روی هراتم، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم (E^2) و دافعه‌ی فضایی در سطح B3LYP/6-311++G** با استفاده از NBO انجام و مقدار ثابت پوششی هیدروژن، δ_{H} ، در NMR با روش الگوریتم GIAO^۲ [۶۰] در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شد. محاسبات، مقدارمطلق ثابت پوششی همسانگرد، σ_{H} ، را می‌دهد، تبدیل σ_{H} ، به جابه‌جایی شیمیایی، $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$ ، با استفاده از مقدارمطلق ثابت پوششی تترا متیل سیلان، TMS، محاسبه شده در این سطح نظری و از رابطه $\delta_{\text{H}}(\text{ppm}) = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{H}}(\text{ppm})$ به دست می‌آید.

تفکیک نوارهای ارتعاشی در نواحی مورد نظر طیف IR با استفاده از نرم‌افزار Origin5.0 [۶۱] و

تابع لورنتسی^۳ معادله‌ی (۳-۱)، انجام شد.

¹- Normal Modes

²- Gauge Including Atomic Orbital

⁴- Lorentzian Function

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

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

۳-۳ بخش تجربی

۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزالدهید (2H5N) از شرکت Alfa Aesar تهیه شد. طیف IR با طیف سنج تبدیل فوریه MB-154 ساخت شرکت Bomem در ناحیه‌ی $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 2 cm^{-1} تهیه شد. طیف Far-IR در ناحیه‌ی $600 - 50 \text{ cm}^{-1}$ با طیف سنج تبدیل فوریه NEXUS-870 ساخت شرکت Thermo Nicolet تهیه شد.

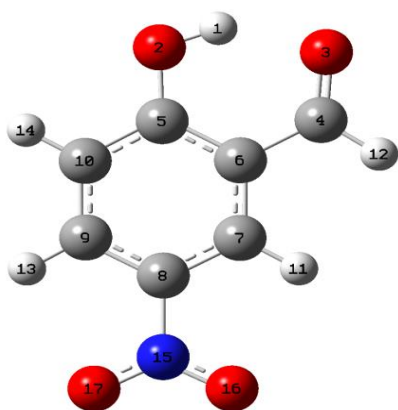
طیف $^1\text{H-NMR}$ با طیف سنج FT-NMR، Bruker مدل DRX-500 در فرکانس ۵۰۰ MHz در CDCl_3 و در دمای 25°C با استاندارد داخلی تترامتیل سیلان (TMS) تهیه شد.

۴-۳ بررسی محاسبات نظری ترکیب 2H5N

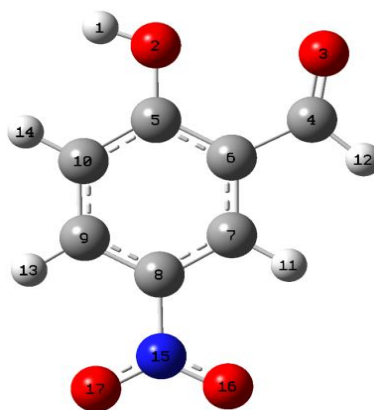
۱-۴-۳ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی

در شکل (۲-۳) شماره‌گذاری اتم‌ها در ترکیب 2H5N همراه با کنفورمرهای مختلف این ترکیب و انرژی‌های نسبی به دست آمده در سطح محاسباتی $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ ، نشان داده شده است. پارامترهای ساختاری ترکیب‌های بهینه شده‌ی A-I (حلقه‌ی بسته کی‌لیتی)، A-II (حلقه‌ی باز کی‌لیتی)

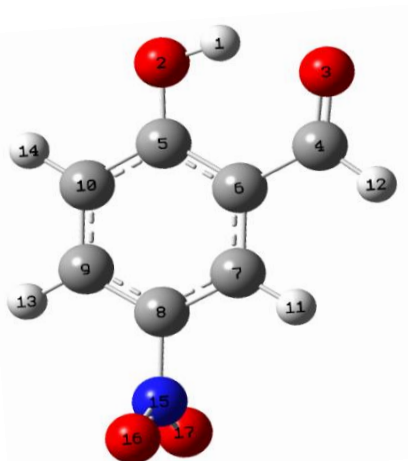
که NO_2 در صفحه‌ی حلقه‌ی بنزن است)، A-III (حلقه‌ی بسته‌ی کی‌لیتی که NO_2 نسبت به صفحه‌ی حلقه‌ی بنزن در زاویه‌ی 90° قرار گرفته است)، همراه با پارامترهای ساختاری بهینه شده برای ترکیب OHBA در سطح B3LYP همراه با توابع پایه و داده‌های X-Ray در جدول (۱-۳) آورده شده است. مطابق با انرژی‌های نسبی گزارش شده در شکل (۲-۳)، کنفورمر A-I که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است و گروه NO_2 نسبت به حلقه‌ی بنزنی در یک صفحه قرار گرفته است نسبت به سایر کنفورمرها پایدارتر است.



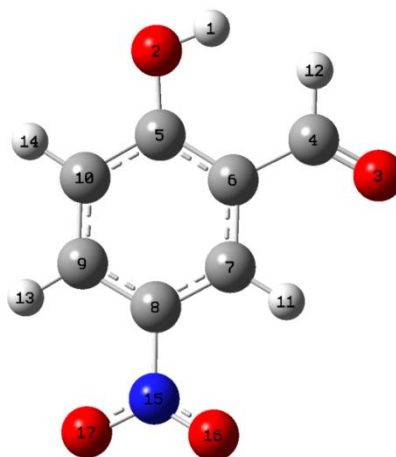
A-I ($0.00 \text{ kcal.mol}^{-1}$)



A-II ($11.31 \text{ kcal.mol}^{-1}$)



A-III ($6.91 \text{ kcal.mol}^{-1}$)



A-IV ($9.82 \text{ kcal.mol}^{-1}$)

شکل (۲-۳): ساختار هندسی ترکیب 2H5N و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب kcal.mol^{-1}

در سطح B3LYP/6-311++G**

جدول (۳-۱): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده درکنفورمهای مختلف 2H5N و مقایسه این نتایج با نتایج متناظر در OHBA

	2H5N						OHBA				
	A-I			Exp. ^b	A-II		A-III				
	A	B	C		C	C	A	B	C	Exp. ^c	
Bond lengths (Å)											
O-H	0.992	0.987	0.986	0.937	0.964	0.984	0.989	0.984	0.984	0.985	
O...H	1.717	1.743	1.754	1.726	3.713	1.765	1.730	1.753	1.764	1.740	
O...O	2.609	2.623	2.628	2.613	2.779	2.635	2.621	2.632	2.639	2.650	
C5-O2	1.330	1.329	1.331	1.347	1.343	1.352	1.339	1.338	1.341	1.362	
C4=O3	1.232	1.224	1.225	1.218	1.206	1.214	1.235	1.227	1.228	1.225	
C5=C6	1.425	1.422	1.422	1.400	1.416	1.415	1.421	1.419	1.419	1.419	
C4-C6	1.457	1.458	1.459	1.452	1.485	1.476	1.452	1.453	1.453	1.462	
Bond angles(°)											
O3-O2-H1	147.4	146.4	145.6	156.6	163.2	145.3	147.8	146.7	146.0	-	
H1-O2-C5	107.3	107.8	108.2	100.7	110.2	111.4	106.9	107.3	107.8	104.8	
O2-C5-C6	121.6	121.8	121.8	121.4	118.7	122.0	121.7	121.9	121.9	120.9	
C4-C6-C5	119.8	120.0	120.3	121.0	124.4	120.3	119.9	120.1	120.4	121.4	
O3=C4-C6	123.6	123.8	123.7	123.2	126.8	124.5	124.4	124.5	124.4	123.8	
Dihedral angles(°)											
O3H1O2C5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	
C7C6C5O2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-	
C6C5O2H1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	
C6C4O3H1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	
C7C6C4O3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-	

(a) A, B و C در سطح B3LYP، به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند. (b) [۶۲]، (c) [۶۳]

در بررسی قدرت پیوند هیدروژنی توجه به تغییرات طول پیوندهای درگیر در پیوند هیدروژنی مهم است زیرا نشان دهنده تغییر در قدرت پیوند می‌باشد. بنابراین تغییر در طول پیوندهای O-H، C-O، C=C، C=C، C=O و فاصله O...O و O...H مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مطابق نتایج موجود در جدول (۳-۱) می‌توان تغییراتی در ساختار هندسی و پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی مشاهده نمود. مهم‌ترین تاثیر گروه NO₂ بر روی حلقه، کاهش فاصله‌ی O...O و O...H به میزان ۰/۰۱ Å و افزایش طول پیوند O-H به اندازه‌ی ۰/۰۲ Å در مقایسه با مقادیر متناظر

در ترکیب OHBA است. این نتایج وجود پیوند هیدروژنی قوی تر را در 2H5N نسبت به OHBA پیش‌بینی می‌کند. همچنین با چرخش 90° گروه NO_2 حول پیوند C-N در A-III، فاصله $\text{O}\cdots\text{O}$ در حدود 0.141 \AA افزایش می‌یابد. دو عامل باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی در A-III می‌شود.

۱- کاهش رزونانس الکترون‌های π بین حلقه و گروه NO_2

۲- کاهش اثر کشش بین گروه NO_2 و کل ترکیب.

با جایگزینی گروه NO_2 طول پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{C}$ افزایش می‌یابد در حالی که طول پیوندهای $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}=\text{O}$ کاهش می‌یابد. به دلیل افزایش عدم استقرار الکترون π در قسمت $\text{C}=\text{C}$ حلقه‌ی کی‌لیتی طول پیوند $\text{C}=\text{C}$ افزایش می‌یابد. افزایش طول پیوند $\text{C}-\text{C}$ را نیز به کاهش عدم استقرار الکترون در قسمت $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ حلقه‌ی کی‌لیتی می‌توان نسبت داد. از طرفی کاهش طول پیوند $\text{C}-\text{O}$ را نیز می‌توان به افزایش عدم استقرار الکترون‌های π در جهتی که گروه $\text{C}-\text{OH}$ قرار دارد نسبت داد. این نتایج با نتایج حاصل از جابه‌جایی شیمیایی پروتون و فرکانس کششی و خمشی خارج از صفحه‌ی $\nu(\text{OH})$ و $\delta(\text{OH})$ سازگاری خوبی نشان می‌دهد.

در جدول (۲-۳) برخی داده‌های طیفی مربوط به A-I، A-III و OHBA همراه با پارامتر دیگر مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی شامل انرژی پیوند هیدروژنی E_{HB} (اختلاف بین انرژی‌های روتامرهای^۱ با پیوند هیدروژنی و بدون پیوند هیدروژنی، $E_{\text{HB}} = E_{\text{A-I}} - E_{\text{A-III}}$ ، در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** برای مقایسه آمده است. در این جدول ν معرف ارتعاش کششی^۲، δ ارتعاش خمشی داخل صفحه^۳، γ ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ای^۴ و δ_{H} جابه‌جایی شیمیایی پروتون در NMR است.

¹ - Rotamer

² - Stretching Vibration

³ - In plane Bending Vibration

⁴ - Out of plane Bending Vibration

جدول (۳-۲): برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی A-I، A-III و OHBA

	$\nu_{\text{OH}}(\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{OD}}(\text{cm}^{-1})$		$\gamma_{\text{OH}}(\text{cm}^{-1})$		$\gamma_{\text{OD}}(\text{cm}^{-1})$		$\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$		$E_{\text{HB}}(\text{kcal/mol})$
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	C
A-I	3248	3150	2368	2276	788	-	578	-	12.07	11.59	11.14
A-III	3280	-	2390	-	764	-	555	-	11.67	-	10.97
OHBA	3280	3183 ^b	2391	2367 ^c	768	714 ^b	564	517 ^c	11.72	11.07 ^d	11.09

(a) A و B، به ترتیب نتایج به دست آمده در سطح B3LYP با تابع پایه $G^{**++311-6}$ و داده‌های تجربی،

C: $E_{\text{A-I}} - E_{\text{A-II}}$ ، انرژی پیوند هیدروژنی محاسباتی،

(b) [۶۴]، (c) [۶۵]، (d) [۶۶]

بر طبق نتایج نظری موجود در جدول (۳-۲)، δ_{H} از ۱۱/۷۲ ppm در OHBA به ۱۲/۰۷ ppm در A-I افزایش یافته است در حالی که برای A-III، δ_{H} کاهشی به میزان ۰/۰۵ ppm را نشان می‌دهد. همان طور که در فصل اول توضیح داده شد با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی جابه‌جایی شیمیایی پروتون به سمت میدان‌های پایین‌تر افزایش می‌یابد.

فرکانس کششی OH در ترکیب OHBA بیشتر از ترکیب A-I است که نشان می‌دهد تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی با اکسیژن در این ترکیب کمتر شده است. بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی در OHBA به مقدار جزئی از A-I کمتر است. انرژی پیوند هیدروژنی محاسبه شده، E_{HB} در مورد A-I با قدرت پیوند هیدروژنی سیستم توافق دارد. E_{HB} ، A-I، برابر $12/25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ است که حدود $0/6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ از OHBA بیش‌تر است و برای A-III، برابر $10/97 \text{ kcal.mol}^{-1}$ است که از مقدار متناظر برای OHBA $0/12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ کمتر می‌باشد. مقایسه‌ی پارامترهای جدول نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی A-I به میزان جزئی از OHBA بیش‌تر است که علت آن با تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی با استفاده از روش NBO بررسی می‌شود.

۳-۴-۲ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

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

۳-۴-۲-۱ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

توزیع بار به کمک NBO برای ساختار بهینه شده‌ی A-I، A-III، OHBA در جدول (۳-۳) آورده شده است. از نتایج نشان داده شده در جدول مشخص می‌شود که بار مثبت بر روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب A-I نسبت به ترکیب OHBA به اندازه‌ی جزئی، ۰/۰۰۵ بار، بیش‌تر و بار روی اتم‌های اکسیژن هیدروکسیل و کربونیل نیز به ترتیب به اندازه‌ی ۰/۰۱۴ و ۰/۰۱۱ بار، کمتر می‌باشد. با چرخش ۹۰° گروه NO₂ حول پیوند C-N میزان بار مثبت بر روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی به میزان ۰/۰۲۷ بار کمتر و بار روی اتم‌های اکسیژن کربونیل و هیدروکسیل نیز به ترتیب به میزان ۰/۰۱۳ و ۰/۰۰۸ بار، نسبت به OHBA کمتر می‌باشد. بار بر روی حلقه‌ی بنزنی نیز به اندازه‌ی ۱۲/۵۳ بار در ترکیب A-I کاهش یافته است. این تغییرات به دلیل وجود استخلاف NO₂ به جای هیدروژن بر روی حلقه است.

خاصیت الکترون کشندگی گروه NO₂ به طور قابل ملاحظه‌ای بار الکتریکی روی حلقه‌ی بنزنی را در A-I و A-III در مقایسه با OHBA کاهش می‌دهد. پیوند هیدروژنی ضعیف‌تر در A-III، با حداقل اثر رزونانس به طور واضح به اثر الکترون کشندگی بر تضعیف پیوند هیدروژنی سیستم اشاره می‌کند.

جدول (۳-۳): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA

Atom	A-I	A-III	OHBA
H1	0.509	0.507	0.504
O2	-0.652	-0.660	-0.666
O3	-0.578	-0.563	-0.588
C4	0.419	0.418	0.417
C5	0.416	0.387	0.391
C6	-0.245	-0.239	-0.255
C7	-0.106	-0.097	-0.122
C8	0.033	0.0336	-0.252
C9	-0.133	-0.138	-0.143
C10	-0.247	-0.242	-0.257
N15(H15)	0.473	0.475	0.125
O16	-0.383	-0.374	-
O17	-0.377	-0.383	-

۳-۴-۲ مرتبه‌ی پیوند و بزرگ

در جدول (۳-۴) نتایج مربوط به مرتبه‌های پیوند و بزرگ برای A-I و A-III و OHBA مقایسه شده است. همان‌طور که در این جدول ملاحظه می‌شود مرتبه‌ی پیوند C=O و C-O افزایش و مرتبه‌ی پیوند C-C، C=C و O-H کاهش نشان می‌دهد. در واقع برای افزایش مرتبه‌ی پیوند C=O و C-O می‌توان به افزایش عدم استقرار الکترون‌های π در قسمت O=C=C حلقه‌ی کی‌لیتی، اشاره کرد. همچنین کاهش مرتبه‌ی پیوند C-C و C=C را نیز می‌توان به کاهش عدم استقرار الکترون‌های π در قسمت C-C-O حلقه‌ی کی‌لیتی، نسبت داد. مرتبه‌ی پیوند O \cdots H و O \cdots O در ترکیب A-I بیشتر از ترکیب OHBA و در ترکیب A-III کمتر از OHBA است.

چرخش 90° گروه NO₂ حول پیوند C-N بر روی مرتبه‌های پیوندی N-O، C-N، C-O، C=C تاثیر می‌گذارد. این نکته نیز حائز اهمیت است که مرتبه‌ی پیوند O-H به فاصله‌ی بین O \cdots O وابسته است. در

واقع با افزایش فاصله $O\cdots O$ مرتبه‌ی پیوند H ، افزایش می‌یابد.

با مقایسه‌ی مرتبه‌های پیوند مربوط به A-II و A-I به خوبی مشخص می‌شود که عدم استقرار

الکترون‌های π حلقه‌ی کی‌لیتی بر روی تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی اثرگذار است.

لذا با توجه به مطالب فوق ملاحظه می‌شود که در ترکیب A-I تشکیل پیوند هیدروژنی قوی‌تر با

افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج همراه شده و لذا تمایل برای یکسان شدن مرتبه‌ی پیوند

در حلقه‌ی کی‌لیتی در A-I بیش‌تر مشاهده می‌شود.

جدول (۳-۴): مرتبه‌های پیوند ویبرگ انتخابی محاسبه شده

در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای A-I، A-III و OHBA

Bond order	A-I	A-III	OHBA
O2-H1	0.651	0.702	0.668
C4=O3	1.706	1.764	1.701
C5-O2	1.139	1.09	1.107
C4-C6	1.125	1.089	1.133
C5=C6	0.007	1.29	1.266
O2...O3	0.036	0.021	0.034
O3...H1	0.075	0.027	0.063

۳-۴-۲-۳ عدم استقرار الکترون

عدم استقرار چگالی الکترون‌ها، رزونانس الکترون‌ها، بین الکترون‌های NBO اشغال شده (پیوندی و یا

غیر پیوندی) و اوربیتال‌های NBO اشغال نشده (ضدپیوندی و ریدبرگ) وابسته به یک برهم‌کنش پایدار-

کننده، دهنده- گیرنده الکترون است. انرژی‌های این برهم‌کنش‌ها توسط نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم،

$E^{(2)}$ ، تخمین زده می‌شود.

در جدول (۳-۵) انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم، $E^{(2)}$ ، محاسبه شده‌ی بین اوربیتال‌های دهنده و

گیرنده‌ی الکترون در A-I، A-III و OHBA نشان داده شده است. بیش‌ترین اختلاف مربوط به $\delta_{C7=C8} \rightarrow \delta^*_{C8-C9}$ است که $2/23 \text{ kcal.mol}^{-1}$ در ترکیب A-I بیش‌تر از OHBA است. دلیل این افزایش، مجاورت گروه NO_2 با پیوند C-C است که منجر به مهاجرت الکترون از C=C به سمت C-C می‌شود و به مستقرنشدن الکترون‌ها در سیستم مزدوج کمک بیش‌تری می‌کند.

انرژی برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ی دیگر، به دهنده‌گی الکترون از اوربیتال پیوندی σ مربوط به O2-H1 به اوربیتال ضد پیوندی σ^* ، C5-C10 مربوط می‌شود که این انرژی در ترکیب A-I بیش‌تر از ترکیب OHBA است.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $\delta_{LP(2) O3} \rightarrow \delta^*_{C4-C6}$ در ترکیب A-I بیش‌تر از ترکیب OHBA است، که با نتایج حاصل از تجمع بار الکتریکی مطابقت دارد.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $\delta_{C9-C10} \rightarrow \text{RY}^*(1) C8$ در ترکیب A-I بیش‌تر از ترکیب OHBA است.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $\delta_{LP(2) O3} \rightarrow \delta^*_{O2-H1}$ در ترکیب A-I بیش‌تر از ترکیب OHBA است که ناشی از عدم استقرار الکترون‌ها در حلقه‌ی کی‌لیتی است.

همان‌طور که در این جدول ملاحظه می‌شود انرژی برهم‌کنش مربوط به $\delta_{N15-O16} \rightarrow \delta^*_{C8-C9}$ و $\delta_{N15-O17} \rightarrow \delta^*_{C7-C8}$ در ترکیب A-I بیش‌تر از ترکیب A-III است که این افزایش به دلیل چرخش 90° گروه NO_2 حول پیوند C-N و عدم قرار گرفتن در یک صفحه با حلقه‌ی فنیلی در ترکیب A-III است.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $\pi_{N15-O17} \rightarrow \text{LP}(1)C8$ در ترکیب A-I وجود دارد، که در ترکیب OHBA و A-III مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که چون در A-I، گروه NO_2 به عنوان یک گروه الکترون‌کشنده، در یک صفحه با حلقه‌ی فنیلی قرار دارد، سهم رزونانس در حلقه‌ی کی‌لیتی بیشتر می‌شود. در نتیجه پیوند هیدروژنی در این ترکیب قویتر می‌شود.

جدول (۳-۵): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ بر حسب kcal.mol^{-1} در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای A-I، A-III و OHBA

Type	Donor	Type	Acceptor	A-I	A-III	OHBA
LP(2)	O3	δ^*	O2- H1	17.55	-	16.40
δ	O2- H1	δ^*	C5- C10	5.24	-	3.57
δ	C9 - C10	RY*(1)	C8	2	1.89	0.76
δ	C7 - C8	$\delta^*(1)$	C8- C9	4.3	4.78	2.55
LP(1)	O2	RY*(1)	H1	1.54	1.09	1.45
CR(1)	O2	RY*(1)	C5	2.97	-	2.89
LP(1)	O3	δ^*	C4-C6	2.6	1.61	2.46
LP(1)	O2	RY*(1)	C5	4.25	3.77	4.15
π	C6- C7	π^*	C4- O3	27.23	23.32	-
LP(1)	O2	π^*	O2- H1	2.98	-	-
π	N15-O17	LP(1)	C8	6.20	-	-
δ	C7-C8	δ^*	N15-O17	2.02	0.51	-
δ	C8-C9	δ^*	N15-O16	2.06	0.53	-

۳-۴-۲-۴ اثرات دافعه فضایی

انرژی‌های دافعه بر حسب کیلوکالری بر مول، $\Delta E(i,j)$ ، بین اوربیتال‌های مولکولی مستقر طبیعی i و j ، $NLMO(i,j)$ ، در جدول (۳-۶) آمده است. به طور کلی انرژی برهم‌کنش در A-I به اندازه $78/82 \text{ kcal.mol}^{-1}$ بیش‌تر از OHBA می‌باشد. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود دافعه‌ی بین پیوندهای ذکر شده در جدول به دلیل وجود گروه NO_2 به جای هیدروژن حلقه در ترکیب A-I بیش‌تر از OHBA است. این نتایج نقش اثر فضایی را در کاهش فاصله‌ی $\text{O}\cdots\text{O}$ تایید می‌کند. بنابراین اثرات دافعه‌ی فضایی استخلاف NO_2 تا حدی باعث جبران اثر کشندگی این گروه می‌شود.

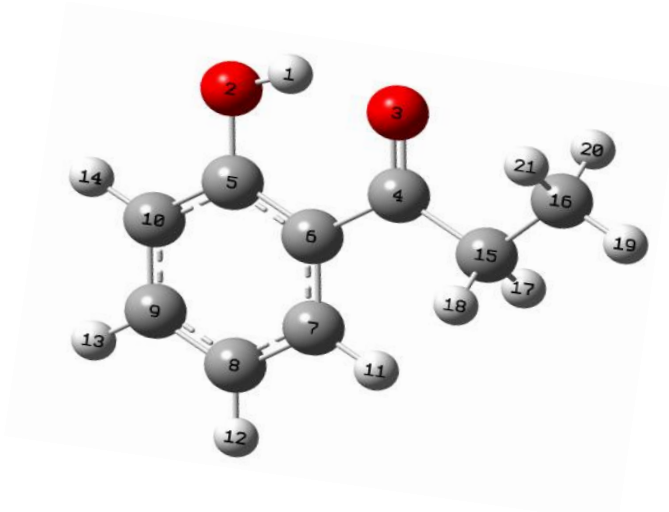
جدول (۳-۶): انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی، بر حسب $\Delta E(i,j)$ (kcal.mol⁻¹) در سطح B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA

		$\Delta E(i,j)$				
	NLMO(i)	NLMO(j)		A-I	A-III	OHBA
π	C9-C10	LP(2)	O2	10.8	-	3.29
σ	C5-C6	σ	O2-H1	5.17	-	-
σ	C4-C6	LP(2)	O3	13.54	13.25	11.94
π	C6-C7	π	C4-O3	7.46	7.2	-
σ	C7-C8	LP(2)	O2	4.15	2.69	2.07
σ	C5-O2	σ	C4-C6	2.87	0.88	1.19
σ	C4-C6	LP(1)	O3	2.35	1.59	2.33
π	N15-O17	LP(1)	C8	7.08	-	-

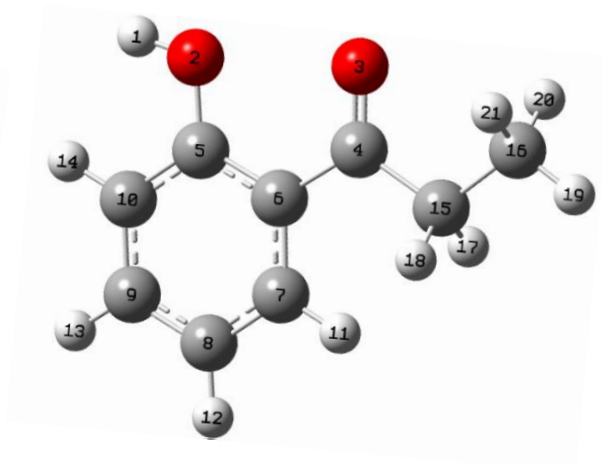
۳-۵ بررسی محاسبات نظری ترکیب OHPP

۳-۵-۱ بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی

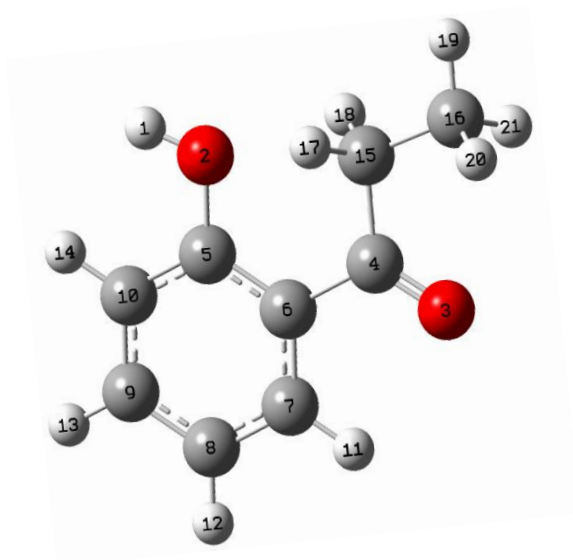
ساختار هندسی ترکیب OHPP همراه با کنفورمرهای مختلف آن، شماره‌گذاری اتم‌ها و انرژی‌های نسبی آن‌ها در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. پارامترهای ساختاری بهینه شده OHPP با استفاده از روش‌های محاسباتی و برخی از پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی در جدول‌های (۳-۷) و (۳-۸) آورده شده است. در این جدول‌ها برای مقایسه‌ی پارامترهای مربوط به OHBA هم آمده است. مطابق با انرژی‌های نسبی گزارش شده در شکل (۳-۳)، کنفورمر B-I که دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است و گروه C₂H₅ نسبت به حلقه بنزنی در یک صفحه قرار گرفته است نسبت به سایر کنفورمرها پایدارتر است.



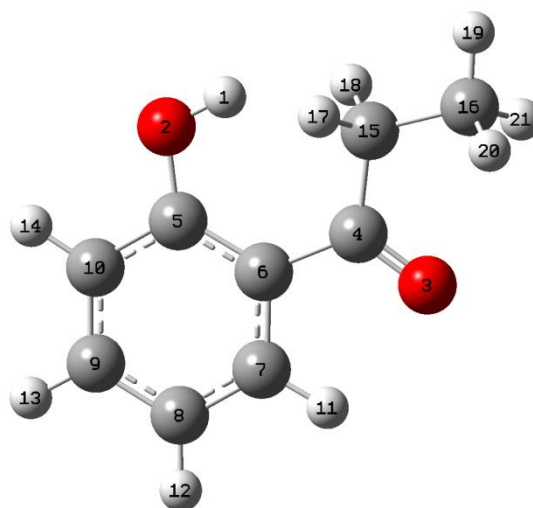
B-I (0.00 kcal.mol⁻¹)



B-II (10.55 kcal.mol⁻¹)



B-III (7.53 kcal.mol⁻¹)



B-IV (6.28 kcal.mol⁻¹)

شکل (۳-۳): ساختار هندسی ترکیب OHPP و انرژی‌های نسبی بر حسب kcal.mol⁻¹

در سطح B3LYP/6-311++G**

جدول (۳-۷): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ترکیب OHPP و مقایسه آن با نتایج متناظر در ترکیب OHBA

	OHPP			OHBA			Exp. ^b
	A	B	C	A	B	C	
<u>Bond lengths(Å)</u>							
O-H	0.993	0.987	0.988	0.989	0.984	0.984	0.985
O...H	1.655	1.678	1.683	1.73	1.753	1.764	1.74
O...O	2.555	2.566	2.568	2.621	2.632	2.639	2.65
C5-O2	1.338	1.337	1.339	1.339	1.338	1.341	1.362
C4=O3	1.242	1.234	1.235	1.235	1.227	1.228	1.225
C5=C6	1.425	1.422	1.422	1.421	1.419	1.419	1.419
C4-C6	1.473	1.475	1.475	1.452	1.453	1.453	1.462
<u>Bond angles(°)</u>							
O3-O2-H1	19.8	20.6	21.0	20.6	21.4	21.9	-
H1-O2-C5	106.2	106.7	107.0	106.9	107.3	107.8	104.8
O2-C5-C6	122.4	122.6	122.5	121.7	121.9	121.9	120.9
C4-C6-C5	119.2	119.4	119.6	119.9	120.1	120.4	121.4
O3=C4-C6	120.8	120.8	120.6	124.4	124.5	124.4	123.8
<u>Dihedral angles(°)</u>							
O3H1O2C5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
C7C6C5O2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	0.0	-
C6C5O2H1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
C6C4O3H1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
C7C6C4O3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-

(a) A, B, C در سطح B3LYP، به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند.

(b) [۶۳]

مطابق نتایج موجود در جدول (۳-۷)، در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** در مقایسه با OHBA، فاصله‌ی O...O و O...H به ترتیب به میزان ۰/۰۸۱Å و ۰/۰۷Å کاهش یافته است. هر چه فاصله‌ی O...O کوتاه‌تر باشد پروتون به سمت اتم اکسیژن گروه کربونیلی جابه‌جا می‌شود. بنابراین از آن‌جا که فاصله‌ی O...O در ترکیب OHPP کوتاه‌تر شده است، تمایل هیدروژن به تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر می‌شود، به عبارتی با کوتاه‌تر شدن فاصله‌ی O...H پیوند هیدروژنی قوی‌تری حاصل می‌شود، که در اعداد داده شده در جدول (۳-۷) نیز، این موضوع به خوبی مشهود است. طول پیوند O-H

نیز افزایش اندکی به میزان 0.004 \AA و پیوند C-O کاهش اندک به میزان 0.002 \AA نشان می‌دهد. طول پیوندهای C=C و C=O نیز به ترتیب 0.003 \AA و 0.007 \AA افزایش داشته است. برای پیوند C-C افزایشی به میزان 0.022 \AA مشاهده می‌شود. این نتایج با نتایج حاصل از جابه‌جایی شیمیایی پروتون و فرکانس کششی و خمشی خارج صفحه $\nu\text{OH(D)}$ و $\delta\text{OH(D)}$ سازگاری خوبی نشان می‌دهد. مطابق نتایج محاسباتی موجود در جدول (۳-۸)، مقدار جابه‌جایی شیمیایی پروتون، (δ_H) ، نیز از $11/72 \text{ ppm}$ در OHBA به $12/60 \text{ ppm}$ در OHPP افزایش یافته است. انرژی پیوند هیدروژنی محاسبه شده، E_{HB} ، در OHPP برابر $13/22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ است که حدود $2/13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ از OHBA بیش‌تر است. این اعداد نشان می‌دهد که پیوند هیدروژنی در ترکیب OHPP نسبت به OHBA قوی‌تر است.

جدول (۳-۸) برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی OHBA و OHPP

	$\nu\text{OH}(\text{cm}^{-1})$	$\nu\text{OD}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma\text{OH}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma\text{OD}(\text{cm}^{-1})$	$\delta_H(\text{ppm})$	$E_{HB}(\text{kcal mol}^{-1})$
	A	A	A	A	A	B
OHPP	3209	2340	813	598	12.60	13.22
OHBA	3280	2391	768	564	11.72	11.09

(a) نتایج به دست آمده در سطح B3LYP با تابع پایه $6-311++G^{**}$.

(b) $E_{B-I} - E_{B-III}$ ، انرژی پیوند هیدروژنی محاسباتی.

۲-۵-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO

برای بررسی عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی از مرتبه‌ی پیوند، عدم استقرار الکترون و دافعه

فضایی در روش NBO در سطح $6-311++G^{**}$ استفاده می‌شود.

۳-۵-۲-۱ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی

نتیجه‌ی محاسبه‌ی توزیع بار به کمک NBO برای ساختار بهینه شده‌ی دو ترکیب OHBA و OHPP در جدول (۳-۹) آورده شده است. با توجه به نتایج جدول مشخص می‌شود که بار مثبت بر روی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی و اتم اکسیژن گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل در ترکیب OHPP نسبت به ترکیب OHBA به ترتیب به اندازه‌ی ۰/۰۰۱ و ۰/۰۳۳ و ۰/۰۱۱ واحد بار بیش‌تر شده است. بنابر این پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی در ترکیب OHPP از پروتون OHBA اسیدی‌تر است به طور کلی بار ترکیب OHPP به میزان ۱/۰۴ افزایش یافته است که این تغییرات به دلیل وجود استخلاف C_2H_5 به جای هیدروژن روی کربن آلدئیدی است.

جدول (۳-۹): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G** برای دو ترکیب OHBA و OHBA

Atom	OHPP	OHBA
H1	0.505	0.504
O2	-0.677	-0.666
O3	-0.621	-0.589
C4	0.571	0.417
C5	0.391	0.391
C6	-0.243	-0.255
C7	-0.152	-0.122
C8	-0.251	-0.253
C9	-0.136	-0.143
C10	-0.243	-0.257

۳-۵-۲-۲ مرتبه‌ی پیوند ویبرگ

نتایج مربوط به مرتبه‌ی پیوند ویبرگ برای دو ترکیب OHBA و OHPP در جدول (۳-۱۰) گزارش شده است. مطابق نتایج موجود در جدول، در ترکیب OHPP در مقایسه با ترکیب OHBA، مرتبه‌ی

پیوندی $C=O$ ، $C-C$ و $O-H$ کاهش و مرتبه‌ی پیوندی $C=C$ و $C-O$ افزایش مشاهده می‌شود. در واقع به دلیل وجود گروه الکترون دهنده C_2H_5 چگالی الکترونی در حلقه‌ی کی‌لیتی افزایش می‌یابد در نتیجه عدم استقرار الکترون در قسمت $O=C-C$ حلقه‌ی کی‌لیتی افزایش یافته و مرتبه‌ی پیوند $C-C$ و $C=O$ کاهش می‌یابد. افزایش در مرتبه‌ی پیوندی $C=C$ و $C-O$ به کاهش عدم استقرار الکترون در قسمت $C=C-O$ می‌توان نسبت داد. همان‌طور که قبلاً بیان شد با کاهش فاصله‌ی بین $O\cdots O$ ، مرتبه‌ی پیوند $O-H$ نیز کاهش می‌یابد.

مرتبه‌ی پیوند $O\cdots H$ و $O\cdots O$ در ترکیب OHPP بیشتر از ترکیب OHBA است. همان‌طور که در جدول (۹-۳) نشان داده شد فاصله‌ی $O\cdots H$ و $O\cdots O$ در ترکیب OHPP، کوتاه‌تر از ترکیب OHBA است که این واقعیت در مرتبه‌ی پیوند نیز مشهود است. لذا با توجه به مطالب فوق ملاحظه می‌شود که در ترکیب-OHPP تشکیل پیوند هیدروژنی قوی‌تر با افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج همراه شده و لذا تمایل برای یکسان شدن مرتبه‌ی پیوند در حلقه‌ی کی‌لیتی در OHPP بیش‌تر است.

جدول (۳-۱۰): مرتبه‌های پیوند و بیرگ انتخابی محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای دو ترکیب OHPP و OHBA

Bond order	OHPP	OHBA
O-H	0.642	0.668
C4=O3	1.638	1.701
C5-O2	1.112	1.107
C4-C6	1.111	1.133
C5=C6	1.277	1.266
O2...O3	0.040	0.034
O3...H1	0.087	0.063

۳-۵-۲-۳ عدم استقرار الکترون

در جدول (۳-۱۱)، انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه دوم، $E^{(2)}$ ، محاسبه شده بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در OHBA و OHPP نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $E^{(2)}$ بر حسب kcal/mol در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای دو ترکیب OHBA و OHPP

Type	Donor	Type	Acceptor	OHPP	OHBA
LP(2)	O3	LP*(1)	H ₁	37.32	24.67
LP(2)	O2	π^*	C5-C6	37.5	25.51
π	C5-C6	π^*	C4-O3	26.63	18.13
LP(1)	O2	σ^*	C5-C6	6.57	5.07
LP(2)	O3	σ^*	O2-H1	16.89	16.4
LP(1)	O3	RY*(1)	C4	11.99	11.58
σ	C5-C6	RY*(1)	C11	1.11	0.8

مطابق جدول بیش‌ترین اختلاف مربوط به $LP^*(1) H_1 \rightarrow LP(2) O_3$ است که $12/65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ در ترکیب OHPP بیش‌تر از OHBA است. دلیل این افزایش، مجاورت گروه الکترون دهنده C_2H_5 با اکسیژن کربونیلی است که منجر به مهاجرت الکترون به سمت O می‌شود و نقش مهمی در تشکیل حلقه‌ی کی‌لیتی و پایداری پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد.

انرژی برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ی دیگر به $\pi O_2 \rightarrow \pi^* C_5-C_6$ مربوط است، که در ترکیب OHPP بیشتر است.

انرژی برهم‌کنش دیگر مربوط به $\pi C_5-C_6 \rightarrow \pi^* C_4-O_3$ است که ناشی از افزایش بار الکترونی در حلقه‌ی کی‌لیتی به دلیل حضور گروه الکترون دهنده C_2H_5 به جای اتم هیدروژن گروه کربونیل است.

انرژی برهم‌کنش مربوط به $H1 \rightarrow RY^*(1) O2$ و $H1 \rightarrow LP^*(1) O2-C5$ در ترکیب OHPP بیش‌تر از OHBA است که قبلاً در جدول (۳-۱۱) نیز ملاحظه گردید که بار منفی بر روی اکسیژن کربونیلی در ترکیب OHPP نسبت به OHBA بیش‌تر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که چون در OHPP، گروه C_2H_5 به عنوان یک گروه الکترون دهنده، در مجاورت پیوند $C=O$ قرار دارد، سهم رزونانس پیوند دوگانه $C=O$ در حلقه‌ی رزونانسی کی‌لیتی بیش‌تر می‌شود، در نتیجه پیوند هیدروژنی در ترکیب OHPP قوی‌تر می‌شود.

۳-۵-۲-۴ اثرات فضایی

انرژی‌های دافعه بر حسب کیلوکالری بر مول، $\Delta E(i,j)$ ، بین اوربیتال‌های مولکولی مستقر طبیعی i و j ، $NLMO(i,j)$ در جدول (۳-۱۲) آمده است. انرژی‌های دافعه‌ی $LP(2)O3 \rightarrow LP(2)O2$ و $\pi C5-C6 \rightarrow LP(2)O2$ و $\pi C5-C6 \rightarrow \pi^* C4-O3$ در ترکیب OHPP وجود دارد، که در ترکیب OHBA مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد تراکم الکترون در حلقه‌ی کی‌لیتی، در ترکیب OHBA کمتر است، که این ناشی از وجود گروه الکترون دهنده C_2H_5 به‌جای هیدروژن آلدهیدی در ترکیب OHBA است. در واقع گروه C_2H_5 دافعه‌ای به میزان $23/08 \text{ kcal.mol}^{-1}$ به ترکیب وارد می‌کند. به‌طور کلی انرژی برهم‌کنش در ترکیب OHPP به اندازه $44/53 \text{ kcal.mol}^{-1}$ بیش‌تر از OHBA می‌باشد. این نتایج نقش اثر فضایی را در کاهش فاصله $O \cdots O$ تایید می‌کند. در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب OHPP نسبت به ترکیب OHBA افزایش می‌یابد.

جدول (۳-۱۲) انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی، بر حسب $\Delta E(i,j)$ (kcal/mol) در سطح B3LYP/6-311++G** برای دو ترکیب OHBA و OHPP

$\Delta E(i,j)$					
NLMO(i)		NLMO(j)		OHPP	OHBA
LP(2)	O3	LP(3)	O2	18.37	-
π	C5-C6	LP(2)	O2	10.69	-
π	C5-C6	π	C4-O3	8.62	-
σ	C4-C6	LP(1)	O3	3.59	2.33
σ	C4-O3	LP(3)	O2	1.01	0.67
σ	C5-O2	σ	C4-C6	1.19	0.99
σ	C5-C6	LP(3)	O2	4.82	4.57

۳-۶ بررسی شیوه‌های ارتعاشی حلقه‌ی فنیلی

انتساب شیوه‌های ارتعاشی ترکیبات مورد نظر طبق نشانه گذاری ویلسون^۱ انجام شد. ویلسون

شیوه‌های نرمال بنزن را طبق شکل (۳-۴) شماره‌گذاری و نام‌گذاری کرد [۶۷].

این ارتعاشات به‌طور کلی به ارتعاشات مماسی^۲، شعاعی^۳ و خارج صفحه^۴ تقسیم بندی می‌شوند. این سه

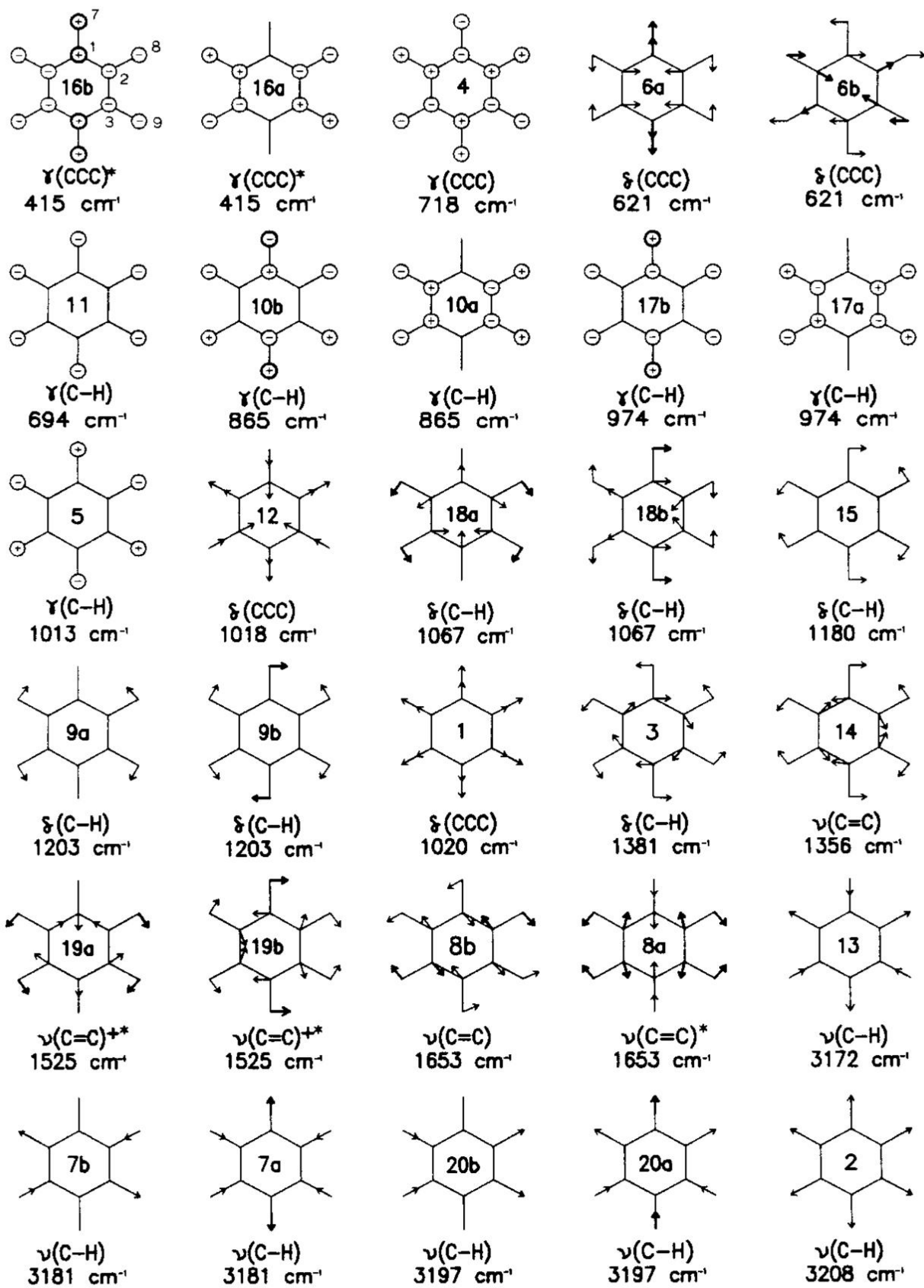
شیوه‌ی ارتعاشی در ترکیبات OHBA، 2H5N و OHPP به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرد.

¹ - Wilson

² - Tangential vibrations

³ - Radial vibrations

⁴ - Out of plane



شکل (۳-۴): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون [۶۷]، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح

B3LYP/6-31G** گزارش شده است [۶۸].

۳-۶-۱ ارتعاشات مماسی

۳-۶-۱-۱ ارتعاشات کششی C-C

ارتعاشات کششی C-C شامل یک شیوهی ارتعاشی 14 و دوجفت هم‌تراز 19 و 8 است که ارتعاش 14 در طیف زیرقرمز و رامان بنزن دیده نمی‌شود. به‌طور کلی شکافتگی نوارهای ارتعاشی هم‌تراز به‌دلیل پدیده‌ی رزونانس فرمی¹ و یا به‌دلیل اثر اختلال مولکول‌های مجاور در فاز مایع از بین می‌رود. در بنزن زوج هم‌تراز 8a و 8b از 1585cm^{-1} تا 1606cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۶۹]. گستره‌ی فرکانسی 8a و 8b برای گونه‌های دواستخلافی در موقعیت ارتو به ترتیب در گستره‌ی 1565cm^{-1} تا 1616cm^{-1} و 1577cm^{-1} تا 1625cm^{-1} تعیین شده است [۷۰]. برای گونه‌های سه استخلافی نامتقارن گستره‌ی فرکانسی 8a بین 1610cm^{-1} تا 1560cm^{-1} و 8b بین 1620cm^{-1} تا 1617cm^{-1} قرار دارد [۷۱].

تمام فرکانس‌های نظری در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ گزارش شده‌اند. در محاسبات نظری، شیوه‌ی ارتعاشی 8a برای OHBA در 1627cm^{-1} و برای 8b در 1582cm^{-1} ظاهر می‌شود، برای 2H5N ، شیوه‌ی ارتعاشی 8a در 1672cm^{-1} و 1630cm^{-1} و در OHPP در 1620cm^{-1} ظاهر می‌شود، شیوه‌ی ارتعاشی 8b نیز در 2H5N در 1585cm^{-1} و 1543cm^{-1} و در OHPP در 1650cm^{-1} ، 1583cm^{-1} پدیدار می‌شود.

طیف OHBA در حلال تتراکلریدکربن نوارهای ارتعاشی 8a و 8b را به ترتیب در فرکانس 1622cm^{-1} و 1582cm^{-1} نشان می‌دهد [۷۲]. در 2H5N ارتعاش 8a در 1672cm^{-1} و 1630cm^{-1} و 8b در 1585cm^{-1} و 1543cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 8a در OHPP مشاهده نمی‌شود و 8b در 1648cm^{-1} ظاهر می‌گردد.

در فاصله 1400 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} سه نوار توسط گاریگو^۱ - لاگرانژ^۲ و همکارانش [۷۳] مشاهده شد که آنها این سه فرکانس را به ترتیب افزایش فرکانس به ارتعاشات 14، 19a و 19b اختصاص دادند. وارسانی^۳ گستره 1402 cm^{-1} تا 1480 cm^{-1} را برای 19b و فرکانس 1518 cm^{-1} را به 19a منسوب کرده است [۷۱]. گستره‌ی فرکانسی 19b برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو بین 1410 cm^{-1} تا 1473 cm^{-1} و 19a از 1450 cm^{-1} تا 1520 cm^{-1} تعیین شده است [۷۴]. گستره‌ی فرکانسی 19a و 19b برای گونه‌های سه استخلافی در موقعیت ارتو به ترتیب در گستره‌ی 1370 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} و 1530 cm^{-1} تا 1460 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱].

شیوه‌های ارتعاشی 19a و 19b در محاسبات نظری ترکیب OHBA به ترتیب در 1488 cm^{-1} و 1458 cm^{-1} و در طیف IR تجربی این ترکیب در CCl_4 ، به ترتیب در 1487 cm^{-1} و 1476 cm^{-1} و 1461 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۷۲]. در محاسبات نظری، برای 2H5N، شیوه‌ی ارتعاشی 19a در 1476 cm^{-1} و برای OHPP در 1492 cm^{-1} ظاهر می‌شود. همچنین شیوه‌ی ارتعاشی 19b در 2H5N در 1449 cm^{-1} و در OHPP در 1452 cm^{-1} و 1394 cm^{-1} پدیدار می‌گردد. در طیف تجربی دو ترکیب 2H5N و OHPP در تتراکلریدکربن، 19a به ترتیب در 1472 cm^{-1} و 1491 cm^{-1} مشاهده می‌شود. شیوه ارتعاشی 19b برای 2H5N مشاهده نمی‌شود و برای OHPP در 1443 cm^{-1} و 1380 cm^{-1} ظاهر می‌گردد.

به طور کلی بدون توجه به موقعیت استخلاف، وجود گروه‌های الکترون دهنده شدت ارتعاش 19 را افزایش می‌دهد که به خوبی در ترکیب OHPP قابل مشاهده است.

در شیوه‌ی ارتعاشی 14 حرکت کربن‌ها از حرکت هیدروژن‌ها مهم‌تر است. هرزفلد^۴ و همکاران [۶۹] فرکانس 1311 cm^{-1} را برای ارتعاش 14 در نظر می‌گیرند. وارسانی [۷۱] پیشنهاد کرد که این نوار، برای مشتقات دو استخلافی بنزن در موقعیت ارتو در ترکیبات غیرهالوژنه بالاتر از 1300 cm^{-1} واقع می‌شود.

1 - Garrigou
2 - Lagrange
3 - Varasanyi
4 - Herzfeld

برای گونه‌های سه استخلافی نیز بین 1290 cm^{-1} تا 1240 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. این ارتعاش در OHBA با شیوهی ارتعاشی 3 ترکیب شده و در طیف IR تجربی در CCl_4 در 1322 cm^{-1} و 1374 cm^{-1} ، 1229 [۷۲] و در محاسبات در فرکانس 1322 cm^{-1} و 1231 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. برای $2\text{H}_5\text{N}$ نیز دو شیوهی ارتعاشی 14 و 3 با هم ترکیب شده و در طیف IR تجربی این ترکیب در CCl_4 در 1374 cm^{-1} ، 1346 cm^{-1} و 1319 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. محاسبات، این دو شیوه ارتعاشی ترکیب شده را در 1371 cm^{-1} ، 1337 cm^{-1} و 1330 cm^{-1} نشان می‌دهد. برای OHPP شیوهی ارتعاشی 14 بر طبق محاسبات در 1358 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین ترکیب دو شیوهی ارتعاشی 3 و 14 نیز در فرکانس‌های 1322 cm^{-1} و 1243 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۳-۶-۱-۲ ارتعاشات خمشی داخل صفحه C-H

فرکانس ارتعاشی خمشی داخل صفحه‌ای C-H معمولاً پایین‌تر از 500 cm^{-1} قرار می‌گیرد و به دلیل جفت شدن با ارتعاشات داخل صفحه‌ای حلقه‌ی بنزن این ارتعاش ضعیف است. شش شیوهی خمشی داخل صفحه‌ای CH در بین شیوه‌های ارتعاشی بنزن وجود دارد. در این شش ارتعاش، دو شیوهی ارتعاشی ناهم‌تراز 3 و 15 و دو جفت هم‌تراز 9 و 18 پیش‌بینی می‌شوند، که ارتعاش 3 و 15 در طیف IR و رامان بنزن دیده نمی‌شوند. کهلروش^۱ برای ارتعاش 3 بنزن، فرکانس 1258 cm^{-1} و برای ارتعاش 15، فرکانس 1147 cm^{-1} را به دست آورد [۷۵]. گستره‌ی فرکانسی ارتعاش 3 برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، بین 1272 cm^{-1} تا 1292 cm^{-1} و ارتعاش 15 بین 1158 cm^{-1} تا 1181 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. برای ترکیبات سه استخلافی در موقعیت ارتو، ارتعاش 3 بین 1140 cm^{-1} تا 1170 cm^{-1} و ارتعاش 15 بین

1- Kohlrausch

1140 cm^{-1} تا 1170 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. طبق محاسبات نظری، در ترکیب OHBA ارتعاش 3 در 1381 cm^{-1} و 1292 cm^{-1} و ارتعاش 15، نیز در 1154 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 3 برای 2H5N در 1301 cm^{-1} و 1226 cm^{-1} و برای OHPP نیز در 1389 cm^{-1} و 1285 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 15 در ترکیب 2H5N مشاهده نمی‌شود و برای OHPP در 1226 cm^{-1} ظاهر می‌شود. در طیف‌های IR تجربی OHBA، 2H5N و OHPP در CCl_4 ، ارتعاش 3، برای OHBA در 1339 cm^{-1} و 1283 cm^{-1} و ارتعاش 15، در 1150 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۷۲]. ارتعاش 3، در 2H5N در 1294 cm^{-1} و 1223 cm^{-1} ظاهر و ارتعاش 15 مشاهده نمی‌گردد. در OHPP ارتعاش 3 در 1377 cm^{-1} و 1286 cm^{-1} و ارتعاش 15 در 1163 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 9 طبق مشاهدات انگیوس^۱ و همکارانش در cm^{-1} 1177 گزارش شد [۷۶]. این حرکت دارای دو زوج 9a و 9b می‌باشد. گستره‌ی فرکانسی 9b برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو بین 1103 cm^{-1} تا 1148 cm^{-1} و 9a بین 1149 cm^{-1} تا cm^{-1} 1200 گزارش شده است [۷۱]. در ترکیبات سه استخلافی گستره‌ی فرکانسی 18a بین 1020 cm^{-1} تا 1051 cm^{-1} و 18b بین 1011 cm^{-1} تا 1056 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱].

ارتعاش 9a در OHBA، 2H5N و OHPP مشاهده نمی‌گردد. شیوه‌ی ارتعاشی 9b، در محاسبات نظری، برای OHBA در 1198 cm^{-1} و 1116 cm^{-1} و در 2H5N در فرکانس‌های 1186 cm^{-1} و 1123 cm^{-1} و در OHPP، در فرکانس‌های 1123 cm^{-1} و 1126 cm^{-1} و 1204 cm^{-1} ظاهر می‌شود. در طیف تجربی ترکیبات OHBA و 2H5N در CCl_4 ، 9b در OHBA در فرکانس‌های 1114 cm^{-1} و 1201 cm^{-1} و در 2H5N در فرکانس‌های 1180 cm^{-1} و 1124 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. در طیف تجربی OHPP ارتعاش 9b در 1210 cm^{-1} مشاهده می‌شود. یکی از قوی‌ترین نوارها در طیف IR بنزن ارتعاش 18 است که این ارتعاش را لامبرت^۲ و لاکومته^۳ در 1030 cm^{-1} گزارش دادند [۷۷]. این ارتعاش دارای دو زوج هم‌تراز 18a

1- Angus
2- Lambert
3- Lecomte

و 18b می‌باشد. برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، گستره‌ی فرکانسی ارتعاش 18a بین 1020 cm^{-1} تا 1051 cm^{-1} و ارتعاش 18b بین 1011 cm^{-1} تا 1056 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. برای ترکیبات سه استخلافی ارتعاش 18b در گستره‌ی فرکانسی 1194 cm^{-1} تا 1121 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. ترکیبات OHBA و 2H5N فاقد ارتعاش 18a می‌باشد و 18b در طیف IR تجربی OHBA و 2H5N در CCl_4 ، به ترتیب در 1029 cm^{-1} و 1094 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. در طیف IR تجربی OHPP در 18a، CCl_4 در 1074 cm^{-1} و 18b در 1040 cm^{-1} مشاهده می‌شود. محاسبات نظری ارتعاش 18b را در OHBA و 2H5N به ترتیب در 1028 cm^{-1} و 1081 cm^{-1} نشان می‌دهد. برای OHPP نیز ارتعاش 18a در 1075 cm^{-1} و 1003 cm^{-1} و 18b در 1034 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۳-۶-۲ ارتعاشات شعاعی

ارتعاشات محوری اسکلتی مشتقات بنزن به دو گروه تنفسی یا خمشی C-C-C و ارتعاشات کششی C-H تقسیم می‌شوند و ارتعاشات 2، 7، 13، 20، 12، 1 و 6 را شامل می‌شوند. ارتعاش تنفسی یا خمشی داخل صفحه‌ای C-C-C بنزن شامل ارتعاشات 1، 12 و 6 است. شیوه‌ی ارتعاشی 12 و 1 فرکانسی در حدود 1000 cm^{-1} و شیوه‌ی ارتعاشی 6 فرکانسی در حدود 600 cm^{-1} دارد. برای ترکیبات دواستخلافی در موقعیت ارتو، گستره فرکانسی ارتعاش 1 در گستره‌های 1130 cm^{-1} تا 1020 cm^{-1} و 630 cm^{-1} - 780 cm^{-1} و گستره فرکانسی ارتعاش 12، 1050 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} و 750 cm^{-1} - 860 cm^{-1} و گستره‌ی فرکانسی ارتعاش 6a، 600 cm^{-1} - 560 cm^{-1} و ارتعاش 6b بین 750 cm^{-1} - 560 cm^{-1} و زیر 560 cm^{-1} تعیین شده‌اند. وجود این گستره‌های فرکانسی به دلیل حساس بودن شیوه‌ی ارتعاشی به جرم استخلاف‌ها است (حساس به استخلاف) [۶۹]. در طیف IR تجربی OHBA در CCl_4 ، ارتعاش 6a در 666 cm^{-1} و ارتعاش 6b در 563 cm^{-1} ظاهر

1- X-Sensitive

می‌گردد [۷۱]. محاسبات این دو شیوه ارتعاشی را به ترتیب در 662 cm^{-1} و 561 cm^{-1} نشان می‌دهد. ارتعاش 6a در 2H5N مشاهده نمی‌شود و در طیف IR تجربی OHPP در CCl_4 ، در 572 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 6b در 2H5N و OHPP به ترتیب در 675 cm^{-1} و 572 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. محاسبات برای 2H5N ارتعاش 6b را در 572 cm^{-1} نشان می‌دهد. در OHPP نیز ارتعاش 6a در cm^{-1} 572^1 و ارتعاش 6b در 572 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش 1 فرکانسی در حدود 1000 cm^{-1} دارد. این ارتعاش، از ارتعاشات حساس به استخلاف می‌باشد. برای استخلافات سنگین این شیوهی ارتعاشی بالای 1100 cm^{-1} است. در OHBA، 2H5N و OHPP این حرکت با حرکت 12 ترکیب می‌شود. در طیف IR تجربی 2H5N در CCl_4 ، این حرکت به دلیل هم‌پوشانی حلال مشاهده نمی‌شود و در OHBA و OHPP به ترتیب در 757 cm^{-1} و 832 cm^{-1} ظاهر می‌شود. بر طبق محاسبات حرکات 1 و 12 نیز در OHBA، 2H5N و OHPP به ترتیب در 763 cm^{-1} ، 766 cm^{-1} و 832 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۳-۶-۳ ارتعاشات خارج صفحه

ارتعاشات خارج صفحه‌ی خمشی شامل 4، 5، 10، 11، 16 و 17 است که گستره‌ی فرکانسی $400-1000\text{ cm}^{-1}$ را برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو شامل می‌شود. ارتعاش 4 مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ی CH است. برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، گستره‌ی فرکانسی 4، $685-735\text{ cm}^{-1}$ و برای ترکیبات سه استخلافی در 946 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱]. برای بنزن این ارتعاش در 703 cm^{-1} مشاهده شد [۶۹]. این شیوه ارتعاشی برای OHBA در محاسبات نظری در فرکانس 674 cm^{-1} و در طیف IR تجربی در CCl_4 در فرکانس 709 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۷۲]. محاسبات برای ترکیب 2H5N این شیوهی ارتعاشی را در 675 cm^{-1} نشان می‌دهد و در طیف تجربی فرکانسی برای این شیوهی ارتعاشی دیده نمی‌شود. در ترکیب OHPP نیز محاسبات، این شیوه را در

719 cm^{-1} و 569 cm^{-1} و در طیف IR تجربی در CCl_4 در فرکانس 567 cm^{-1} نشان می‌دهد.

انگیوس و همکارانش [۷۶] ارتعاش 5 و 17 را برای ترکیب بنزن به ترتیب در فرکانس‌های 1000 cm^{-1} و 891 cm^{-1} به دست آوردند. محاسبات برای OHBA ارتعاش 5 را در 999 cm^{-1} و 967 cm^{-1} و ارتعاش 17b را در 938 cm^{-1} نشان می‌دهد. طیف IR تجربی در CCl_4 نیز برای این ترکیب، ارتعاش 5 را در 1008 cm^{-1} و 979 cm^{-1} و ارتعاش 17b را در 942 cm^{-1} نشان می‌دهد [۷۱]. محاسبات نظری در $2\text{H}_5\text{N}$ ، ارتعاش 5 را در 1001 cm^{-1} و 976 cm^{-1} و ارتعاش 17b را در 914 cm^{-1} نشان می‌دهد. در طیف IR تجربی در CCl_4 ، ارتعاش 5 در 1010 cm^{-1} و ارتعاش 17b در 910 cm^{-1} ظاهر می‌شود. محاسبات نظری در OHPP ارتعاش 5 را در 973 cm^{-1} و ارتعاش 17b را در 941 cm^{-1} نشان می‌دهد. در طیف IR تجربی این ترکیب در CCl_4 ارتعاش 5 را در 960 cm^{-1} نشان می‌دهد و نوار ارتعاشی 17b مشاهده نشده است. ارتعاش 11 در بنزن توسط لامبرت و لکومته در ناحیه 616 cm^{-1} گزارش شد [۷۷]. محاسبات برای OHBA این ارتعاش را در 783 cm^{-1} و 763 cm^{-1} نشان می‌دهد. این ارتعاش در طیف IR تجربی OHBA در CCl_4 ، در فرکانس‌های 767 cm^{-1} و 714 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۷۱]. برای ترکیب $2\text{H}_5\text{N}$ محاسبات این ارتعاش را در 788 cm^{-1} و 708 cm^{-1} و طیف IR تجربی در CCl_4 در 712 cm^{-1} نشان می‌دهد. در OHPP بر طبق محاسبات نوار ارتعاشی 11 در 813 cm^{-1} و 749 cm^{-1} و در طیف IR تجربی در CCl_4 در 817 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. ارتعاش 10 در بنزن در فرکانس 849 ظاهر می‌شود [۶۹]. محاسبات نظری، ارتعاش 10b را در سه ترکیب OHBA، $2\text{H}_5\text{N}$ و OHPP به ترتیب در فرکانس‌های 850 cm^{-1} ، 840 cm^{-1} و 855 cm^{-1} نشان می‌دهد. در طیف IR تجربی OHBA و $2\text{H}_5\text{N}$ در CCl_4 ، ارتعاش 10b به ترتیب در 860 cm^{-1} و 845 cm^{-1} ظاهر می‌شود. شیوهی ارتعاشی دیگر 16 است که مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-C است. این شیوهی ارتعاشی در بنزن در فرکانس 406 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۶۹]. برای ترکیبات دو استخلافی در موقعیت ارتو، 16a و 16b، در گستره‌ی 420 cm^{-1} - 530 cm^{-1} و برای ترکیبات سه استخلافی نیز در گستره‌ی فرکانسی 600 cm^{-1} تا 1420 cm^{-1} تعیین شده است [۷۱].

در طیف IR تجربی OHBA در CCl_4 ، شیوهی ارتعاشی 16a و 16b به ترتیب در 430 cm^{-1} و 538 cm^{-1} مشاهده شده‌اند [۷۲]. محاسبات، این دو شیوه را به ترتیب در 426 cm^{-1} و 530 cm^{-1} نشان می‌دهد. در محاسبات نظری، شیوهی ارتعاشی 16a و 16b در ترکیب 2H5N در فرکانس‌های 424 cm^{-1} و 505 cm^{-1} و در ترکیب OHPP در فرکانس‌های 426 cm^{-1} و 522 cm^{-1} مشاهده شدند. شیوهی ارتعاشی 16a در طیف‌های IR تجربی 2H5N و OHPP در CCl_4 مشاهده نمی‌شود و ارتعاش 16b به ترتیب در فرکانس‌های 523 cm^{-1} و 515 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

۳-۷ فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی 2H5N

فرکانس‌های مادون قرمز و رامان تجربی 2H5N(A-I) و فرکانس مادون قرمز تجربی مشتق دوتره‌ی آن همراه با فرکانس‌ها و شدت‌های محاسبه شده در سطح $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ و انتساب شیوه‌های ارتعاشی^۱ به آن‌ها در جدول‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) آورده شده‌اند. فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان محاسبه شده در سطح B3LYP با توابع پایه‌ی مختلف برای ترکیبات 2H5N و OHBA و مشتق دوتره‌ی ترکیب 2H5N نیز در جدول‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) و (۳-۱۸) پیوست آورده شده‌اند. برای مقایسه بهتر نتایج نظری و تجربی از ضریب تصحیح 0.9604 برای ناحیه بالاتر از 2000 cm^{-1} و برای ناحیه زیر 2000 cm^{-1} از ضریب تصحیح 0.9806 استفاده شد.

طیف IR تجربی 2H5N و مشتق دوتره‌ی آن در CH_2Cl_2 در شکل (۳-۵) پیوست و طیف‌های IR تجربی 2H5N در تتراکلرید کربن و در فاز جامد، طیف رامان تجربی 2H5N در فاز جامد و طیف‌های IR و رامان نظری 2H5N و OHBA و مشتق دوتره‌ی آن‌ها در شکل‌های (۳-۶) تا (۳-۱۲) پیوست نشان داده شده است. هم‌چنین جداسازی و تفکیک^۲ نوارهای ارتعاشی ترکیب 2H5N در ناحیه‌ی

1- Assignment
2 - Deconvolution

cm^{-1} ۲۶۵۰-۳۵۰۰ در شکل (۱۳-۳) پیوست آورده شده است. طیف NMR ترکیب $2H5N$ نیز در شکل (۱۴-۳) پیوست نشان داده شده است. خطوط نقطه‌چین در این شکل‌ها طیف دوتره مربوط به این ترکیب را نشان می‌دهد. در ترکیب دوتره $2H5N$ اتم دوتریم (D) به جای اتم هیدروژن (H) درگیر در پیوند هیدروژنی جایگزین شده است. با دوتره کردن یک ترکیب جایابی اتم هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی در طیف‌های تجربی قابل حدس‌تر و دقیق‌تر است.

اختلاف‌های مشاهده شده از مقایسه بین نتایج حاصل از محاسبات نظری با نتایج تجربی، ناشی از این حقیقت است که طیف‌های تجربی در فاز مایع یا جامد به دست آمده در صورتی که محاسبات نظری سیستم را در حالت گازی بررسی می‌نماید. علت دیگر این اختلاف ناشی از در نظر نگرفتن ناهماهنگی در توابع پتانسیل ارتعاشی مولکول است. برخی برهم‌کنش‌ها مانند تشدید فرمی که در طیف تجربی وجود دارد نیز در نتایج نظری و طیف‌های حاصل از آن لحاظ نمی‌شوند.

۳-۷-۱ ناحیه $1700-3600\text{cm}^{-1}$

جداسازی طیف زیر قرمز $2H5N$ در در محلول تتراکلریدکربن، CCl_4 ، یک نوار پهنی با نیم پهنا در نیم ارتفاع که مرکز آن در 3130cm^{-1} است نشان می‌دهد، شکل (۱۳-۳). این نوار مربوط به νOH است که با دوتره شدن این نوار ناپدید می‌شود و نوار جدیدی با نیم پهنا در نیم ارتفاع کمتر با مقدار 300 در 2368cm^{-1} ظاهر می‌شود. بنابراین این نوار در حدود 916cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد، این عدد با مقدار پیش بینی شده در محاسبات سازگاری خوبی نشان می‌دهد. محاسبات نظری برای ترکیب $2H5N$ در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ گزارش شده‌اند. محاسبات این نوار را در 3248cm^{-1} نشان می‌دهد، که با دوتره کردن هیدروژن گروه هیدروکسی این نوار ناپدید شده و ارتعاش کششی OD در فرکانس

2368 cm^{-1} ظاهر می‌شود، شکل (۳-۹) پیوست.

شدت و پهناى این نوار به قدرت پیوند هیدروژنى درون مولکولى بستگی دارد. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنى، شدت کاهش و پهنا افزایش می‌یابد. دو نوار ضعیف در طیف زیر قرمز $2\text{H}5\text{N}$ در CCl_4 ، در 2850 cm^{-1} و 3068 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به νCH حلقه‌ها نسبت داده می‌شود. بر طبق محاسبات نظری، این نوارها در فرکانس‌های 2848 cm^{-1} و 3074 cm^{-1} ظاهر می‌شود. توصیف نظری ارتعاشات اصلی تجربی در ناحیه بالای 2000 cm^{-1} کاملاً معین نیست. یک دلیل آن مربوط به ضعیف بودن کشش CH و حضور اورتونها در این ناحیه است. پهناى کشش OH که خصوصیت ویژه پیوند هیدروژنى درون مولکولى کی‌لیت شده است، مشکل دیگری است که تعیین مرکز نوار را مشکل می‌سازد. نسبت $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ در محاسبات تئوری در دو ترکیب $2\text{H}5\text{N}$ و OHBA تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد.

۳-۷-۲ ناحیه $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

علاوه بر شیوه‌های کششی متقارن و نامتقارن NO_2 ، شیوه‌های کششی C-C و خمشی C-H گروه فنیل، نوارهای کششی C-O ، C=O ، C=C ، C-C و حرکت خمش داخل صفحه O-H در این ناحیه مشاهده می‌شود.

طیف IR تجربی $2\text{H}5\text{N}$ در CH_2Cl_2 ، یک نوار قوی در فرکانس 1670 cm^{-1} نشان می‌دهد. این نوار مربوط به کشش متقارن C-O و C=O است که با کشش C=C حلقه و δCH آلدیدی و δOH جفت شده است. محاسبات نظری، این نوار را در فرکانس 1682 cm^{-1} نشان می‌دهد و در اثر دوتره کردن به فرکانس 1678 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. در طیف IR تجربی $2\text{H}5\text{N}$ در CH_2Cl_2 ، در فرکانس 1585 cm^{-1} کشش C-O و C=C حلقه و خمش داخل صفحه OH همراه با کشش متقارن NO_2 مشاهده می‌شود که

در اثر دوتره شدن به فرکانس 1576 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. در فرکانس 1541 cm^{-1} یک نوار متوسطی مشاهده می‌شود که در آن δNO_2 با δOH و ارتعاش حلقه فنیل جفت شده است که این نوار با دوتره شدن 18 cm^{-1} به سمت فرکانس پایین جابه‌جا می‌شود. محاسبات این ارتعاش را در فرکانس 1552 cm^{-1} نشان می‌دهد که با دوتره شدن به فرکانس 1539 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود.

نوار 1474 cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه‌ی فنیل است که با δOH و کشش حلقه‌ی فنیل با $\text{C}=\text{O}$ جفت شده است و در اثر دوتره شدن 2 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد. دو نوار در 1370 cm^{-1} و 1346 cm^{-1} مشاهده می‌شود که در آن‌ها δOH با δCH و $\nu\text{C}=\text{C}$ حلقه فنیل جفت شده است. علاوه بر این، در 1370 cm^{-1} ، δCH آلدیدی و $\nu\text{C}-\text{O}$ و در 1346 cm^{-1} کشش نامتقارن NO_2 و $\nu\text{C}-\text{N}$ مشاهده می‌گردد. نوار 1294 cm^{-1} مربوط به شیوه‌های کششی $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}-\text{N}$ است که با خمش داخل صفحه CH حلقه و کشش نامتقارن NO_2 جفت شده است.

۳-۷-۳ ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه انتظار مشاهده‌ی خمش OH و CH خارج صفحه، تغییر شکل حلقه‌ی داخل صفحه و خارج صفحه و کشش $\text{O}\cdots\text{O}$ می‌رود. بر طبق محاسبات نظری، نوار نسبتاً پهن در 788 cm^{-1} مربوط به γOH است که با γCH حلقه جفت شده است و با دوتره کردن ترکیب $2\text{H}_5\text{N}$ ، این نوار ناپدید شده و نوار جدیدی در فرکانس 578 cm^{-1} ظاهر می‌شود که در حدود 210 cm^{-1} جابه‌جایی نشان می‌دهد. ρNO_2 در 536 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. یک ارتعاش مهم در این ناحیه مربوط به $\nu\text{O}\cdots\text{O}$ است که در 392 cm^{-1} مشاهده می‌شود. برای ترکیب OHBA این ارتعاش در 414 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

جدول (۳-۱۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی $2H5N$

Theoretical					Experimental				
NO.	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R. A	IR1	IR2	IR3	R-s	Assignment
1	3382	3248	65	29	3150		3150		vOH
2	3222	3094	1	27	3095	3104	3095		20a
3	3202	3075	0	36	3061	3070	3069	3079 m	7b
4	3201	3074	0	1	3060	3070	3068	3070 m	13
5	2966	2848	13	32	2860	2888	2850	2893 w	vCH(al.)
6	1715	1682	87	26	1670-s	1664 s	1672 s	1664 ms	vC=O,dCH(al.), δ OH,8a,vC-O
7	1663	1631	35	8	1630	1628	1630 m	1625	8a, δ OH,nC=O,vaNO ₂
8	1617	1585	27	20	1585 m	1580m	1585 m	1580	8b, δ OH,vaNO ₂ ,vC=O
9	1582	1552	26	8	1541 m	1541 m	1543 m	1540	vasNO ₂ , δ OH,8b
10	1505	1476	30	1	1474 m	1474 m	1472 m	1475	19a, δ OH,vPh-C=O
11	1477	1449	0	7	1448 vw	1452 vw		1443	19b, δ OH, δ CH(al.),vC=O
12	1424	1397	5	4				1380	δ OH, δ CH(al.),14,vPh-C
13	1398	1371	6	0	1370 vw	1367 vw	1374 vw	1363	δ CH(al.), δ OH,3-14,vC-O
14	1363	1337	100	100	1346 vs	1344 vs	1346 vs	1338	vsNO ₂ ,vC-N, δ OH,3-14
15	1357	1330	9	17	1319 m	1325 m	1319 m		δ OH,14-3,vPh-C
16	1326	1301	32	8	1294 s	1291 s	1294 s	1286	vC-O,3,vsNO ₂ ,vC-N
17	1250	1226	9	6	1224	1226	1223	1225	3,vPh-CO, δ OH,vC-N, δ CH(al.)
18	1209	1186	18	6	1180	1181 m	1180 m	1184	vPh-CO, δ OH,9b(vC=C, δ CH), δ CH(al.)
19	1146	1123	1	1	1125 vw	1130 vw	1124 vw	1134	9b
20	1102	1081	24	9	1094 m	1094 m	1094 m	1095	vC-N,18b,vPh-C
21	1020	1001	1	0	1010 vw	1013 vw	1010 vw	1011	γ CH(al.),5, γ Ph-CO
22	996	976	0	0					5, γ CH(al.)
23	948	929	6	2	933	930	933	930	12,vC-N, δ NO ₂ ,vPh-C,vPh-OH
24	933	914	3	0	910	914	910		δ CH(al.),17b(δ CH(1))
25	857	840	1	0	845	866	845		10b, γ OH
26	851	834	2	1	835	837	835	839	δ NO ₂ ,12

ادامه جدول (۳-۱۳)

27	804	788	26	0	-	786	*		γ OH,11
28	782	766	2	10	*	773	*	773	1-12
29	731	717	11	0	*	719	721		δ NO ₂ , δ C=O
30	722	708	4	0	*	709	712		γ C-N,11
31	689	675	0	0					4, δ CH(al.)
32	646	634	3	1	633	634	633	634	6b, δ NO ₂
33	547	536	1	1	538 vw	539		542	ρ NO ₂
34	515	505	1	0	523 m	529	523		16b, γ CH(al.), γ C-N, γ COH
35	465	456	1	1	457 m	463		463	δ C-OH, δ C=O
36	433	424	0	0	438 w	438			16a, γ CH(al.)
37	400	392	1	1	396 m	399		400	ν O · · O, ρ NO ₂ , δ C-C-C (ph)
38	352	345	0	1				354	ν C(ph)-NO ₂
39	325	318	1	0				328	γ Ring, g Ph-COH
40	293	287	1	0				293	δ Ph-COH, ρ NO ₂
41	256	251	0	0				256	τ COH(al.), γ Ring, γ NO ₂
42	186	183	2	0					δ PhNO ₂ , δ COH(al.)
43	144	141	0	0					γ C-phOH, γ C=O
44	107	105	2	0					γ C-NO ₂
45	52	51	0	0					τ NO ₂

F3 (a) فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311++G** است؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰

و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛

IR1(b) ، طیف تجربی IR در CH₂Cl₂؛ IR2 ، طیف تجربی IR در فاز جامد؛ IR3 ، طیف تجربی IR در CCL₄؛ R-s ، طیف تجربی رامان در فاز جامد است.

w نوار طیفی ضعیف، vw خیلی ضعیف، m متوسط، vs خیلی قوی، sh شانه، br پهن و * همپوشانی حلال را نشان می‌دهند.

جدول (۳-۱۴): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و فرکانس‌های مادون قرمز تجربی دوتره‌ی 2H5N

NO.	Theoretical		r.IR.I	r.R.A	IR1	Assignment
	F3	F3 ^a				
1	3222	3094	1	29	3095	2
2	3202	3075	1	41		7b
3	3201	3074	0	1	3061	13
4	2966	2848	17	38	2860	vCH(al.)
5	2466	2368	45	12	2276	vOD
6	1711	1678	91	19	1670	vC=O,δCH(al.),8a,vC-O,vOD
7	1657	1625	51	10	1630	8a,δOD,vC=O,vaNO ₂
8	1608	1577	40	10	1576	8b,vaNO ₂ ,vC=O,δOD
9	1569	1539	5	15	1523	vasNO ₂ ,8b,δOD
10	1495	1466	19	5	1472	19a,vPh-C=O,δOD
11	1468	1439	2	1	1438	19b,δCH(al.),vPh-C=O
12	1402	1374	3	1		δCH(al.),14-3
13	1386	1359	4	2	1382- vw	14,δOD,δCH(al.)
14	1363	1337	100	100	1346	vsNO ₂ ,vC-N,3-14
15	1326	1300	29	6		vC-O,3,vsNO ₂ ,vC-N
16	1278	1254	1	0		3,δOD
17	1230	1206	17	11	1487 m	vPh-CO,δCH(al.),3-14(δCH, vC-C),vC-N,δOD,
18	1156	1134	13	1	1135-s	9b,δOD
19	1103	1082	31	7	1095	vC-N,18a,vPh-C
20	1028	1008	20	1	1009	δOD,12
21	1019	1000	0	1	993	γCH(al.),5,γPh-CO
22	996	976	0	0	979	5,γCH(al.)
23	942	923	4	2	927	12,vC-N,δOD,δNO ₂ ,vPh-C
24	933	914	3	0	910	δCH(al.),17b(δCH(1))
25	853	836	7	0	843	10b
26	847	830	4	1	830	δNO ₂ ,12
27	781	766	2	9	769	1-12
8	727	713	6	1	*	δNO ₂ , δC=O,δOD
29	722	708	13	0	*	γ C-N,11
30	690	677	0	0	*	4,δCH(al.)
31	645	632	4	1	633	6b,δNO ₂
32	589	578	13	0	563	γOD,
33	546	536	1	1	538	ρNO ₂
34	512	502	3	0	514	16b, γCH(al.),γC-N
35	453	444	1	1	445	δC-OD, δC=O

ادامه جدول (۳-۱۴)

36	433	424	0	0	-	16a, γ CH(al.)
37	397	390	1	1	395	ν O...O, ρ NO ₂ , δ C-C-C(ph)
38	351	344	0	1	-	ν C(ph)-NO ₂
39	325	318	1	1	326	γ Ring, γ Ph-COH
40	287	281	2	0	-	δ Ph-COH, ρ NO ₂
41	255	250	0	0	-	τ COH(al.), γ Ring, γ NO ₂
42	186	183	2	0	-	δ PhNO ₂ , δ COH(al.)
43	144	141	0	0	-	γ C-phOH, γ C=O
44	106	104	2	0	-	γ C-NO ₂
45	52	51	0	0	-	τ NO ₂

F3 (a) فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311++G** است؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامن؛ IR1(b) طیف دوتره تجربی IR در CH₂Cl₂؛ vw نوار طیفی خیلی ضعیف، m متوسط، s قوی، و * همپوشانی حلال را نشان می‌دهد.

۳-۸ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی OHPP

فرکانس‌های مادون قرمز و رامان OHPP در فاز مایع [۷۸] همراه با فرکانس‌های محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ و انتساب شیوه‌های ارتعاشی آن‌ها در جدول (۳-۱۵) داده شده است. فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز محاسبه شده در سطح B3LYP با توابع پایه‌ی مختلف برای ترکیب OHPP و مشتق دوتری آن نیز در جدول‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) پیوست آورده شده‌اند. طیف‌های IR و رامان نظری OHPP و مشتق دوتری آن در شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) پیوست نشان داده شده است.

۳-۸-۱ ناحیه $3600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

محاسبات نوار مربوط به ν_{OH} را در فرکانس 3201 cm^{-1} نشان می‌دهد که با دوتره شدن به فرکانس 2251 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود شکل (۳-۱۵) پیوست. به دلیل ضعیف بودن و پهنای زیاد نوار کششی مربوط به OH در طیف تجربی عدد دقیقی برای آن گزارش نشده است [۷۶]. نسبت ν_{OH}/ν_{OD} در محاسبات تئوری در دو ترکیب OHBA و OHPP تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد. در طیف مادون قرمز OHPP در 2983 cm^{-1} کشش نامتقارن CH_3 با CH_2 جفت شده است. همچنین نوار موجود در 2920 cm^{-1} به کشش متقارن CH_3 نسبت داده می‌شود.

۳-۸-۲ ناحیه $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

طیف IR تجربی OHPP در CCL_4 ، نواری را در ناحیه 1645 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به کشش C-O است و با کشش C-C حلقه و δ_{OH} جفت شده است. محاسبات آن را در 1650 cm^{-1}

نشان می‌دهد و در اثر دوتره شدن به 1492 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. نوار 1495 cm^{-1} به $\nu\text{C}=\text{C} + \delta\text{OH} + \delta\text{CH}_2$ نسبت داده شده است. در فرکانس‌های 1474 cm^{-1} و 1466 cm^{-1} δaCH_3 مشاهده می‌گردد. در فرکانس 1375 cm^{-1} کشش نامتقارن $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ با δOH و δCH_3 جفت شده است که محاسبات آن را در فرکانس 1389 cm^{-1} نشان می‌دهد و با دوتره کردن، این نوار به فرکانس 1207 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. نوار 1275 cm^{-1} مربوط به کشش $\nu\text{C}-\text{O}$ است که با شیوه‌های خمشی داخل صفحه CH حلقه و ωCH_2 و ρCH_3 جفت شده است. با دوتره کردن، این نوار به فرکانس 1207 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود.

۳-۸-۳ ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه، مشاهده‌ی حرکات خمشی داخل صفحه و خارج صفحه $\text{C}-\text{CH}_3$ ، خمش OH و CH خارج صفحه، تغییر شکل حلقه‌ی داخل صفحه و خارج صفحه کشش $\text{O}\cdots\text{O}$ انتظار می‌رود. نوار مشاهده شده در 817 cm^{-1} مربوط به γOH است که با $\gamma\text{CH} + \gamma\text{Ph}-\text{CO} + \text{twCH}_2 + \pi\text{CH}_3$ جفت شده است. بر طبق محاسبات نظری این نوار در فرکانس 813 cm^{-1} ظاهر می‌شود که با دوتره شدن به فرکانس 615 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. در نوار 652 cm^{-1} ، δCCC حلقه‌ی فنیل همراه با $\delta\text{C}=\text{O}$ و ρCH_3 مشاهده می‌گردد. $\gamma\text{C}=\text{O}$ با ωCH_2 و δCCC در 564 cm^{-1} جفت شده است. محاسبات نظری نوار مربوط به حرکت کششی $\text{O}\cdots\text{O}$ برای دو ترکیب OHPP و OHBA ، به ترتیب در فرکانس‌های 322 cm^{-1} و 419 cm^{-1} نشان می‌دهند. این نوارها با دوتره کردن ترکیبات OHPP و OHBA ، به ترتیب در فرکانس‌های 355 cm^{-1} و 414 cm^{-1} ظاهر می‌شوند، که با نتایج به دست آمده از پارامترهای ساختاری ترکیبات، توافق دارند و نشان دهنده‌ی پیوند هیدروژنی قوی تر در ترکیب OHPP است. در فرکانس 240 cm^{-1} ، $\gamma\text{C}=\text{O} + \gamma\text{Ring} + \tau\text{CH}_3$ مشاهده می‌گردد.

جدول (۳-۱۵): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی OHPP

Theoretical					Experimental			
NO	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A	IR1	IR2	IR3	Assignment
1	3342	3209	100	37	3180	3160		vOH
2	3202	3075	2	100	-			2
3	3196	3070	3	25				20a
4	3185	3059	2	38				7a
5	3170	3044	1	30				13
6	3116	2993	6	17	2992		3000	vaCH3,vaCH2
7	3107	2984	6	32	2975	2983	2987	vaCH3,vsCH2
8	3049	2928	1	22	2952		2930	vaCH2, vaCH3
9	3043	2923	8	81	2920	2920		vsCH3
10	3022	2902	5	39	2890		2900	vsCH2
11	1683	1650	82	34	1648	1645	1660	vC=O, δ OH,8b
12	1652	1620	12	6	1619	1623	1637	8a, δ OH, vC=O
13	1614	1583	19	10		1588	1598	δ OH,8b,vC=O
14	1522	1492	19	1	1491	1495	1497	19a, δ OH, δ CH2
15	1501	1472	3	2	1476	1474	1484	δ aCH3
16	1493	1464	2	4	1464	1466	1467	δ aCH3
17	1481	1452	21	9	1443			19b,vC-O,vC=O, δ CH2
18	1459	1431	2	2	1418	1410		δ CH2
19	1422	1394	12	4	1380		1380	δ OH,19b, vPh-C, δ sCH3-, ω CH2
20	1416	1389	19	3	1377	1375	1374	δ sCH3, δ OH,3
21	1385	1358	11	2				ω CH2,vaPh-CO-CH2, δ aCH3,14
22	1348	1322	2	17			1332	14-3, δ OH,vasO=C-CH2, ω CH2
23	1311	1285	32	1	1286	1275	1278	vC-O, ω CH2,3, δ asCH3,vPh-C
24	1283	1259	0	2	1269			τ CH2 14-3(vasC=C-CO, δ CH), δ OH, ρ CH3, ω CH2
25	1268	1243	20	13	1241	1245	1250	
26	1227	1204	37	4	1210	1213	1210	δ OH,vPh-CO,9b(vC=C, δ CH), ω CH2, ρ CH3
27	1182	1160	14	2	1163	1163	1180	15
28	1148	1126	2	3				9b, δ OH
29	1097	1075	1	6	1074	1074	1070	ρ CH3,18a
30	1089	1068	0	0	1065		1065	τ ω CH2, π CH3
31	1055	1034	3	12	1040	1040	1035	18b
32	1023	1003	6	1				ω CH2, ρ CH3,18a
33	992	973	0	0	960	964	962	5
34	964	946	11	1				12, ρ CH3
35	959	941	0	0				17b
36	871	855	0	0				10b, γ OH, τ ω CH2, π CH3
37	844	827	3	4	832	830	835	1-12,vC-OH, vC-CH2, ρ CH3
38	829	813	16	0	817	817	817	γ OH, π CH3, τ ω CH2, γ Ph-CO,11
39	815	799	7	0	795	794	805	γ OH, π CH3, π CH2,10a
40	764	749	23	0				11, γ OH
41	746	731	1	9	731	732	744	1,vsPh-CO-C, ρ CH3

ادامه جدول (۱۵-۳)

42	734	719	2	0				4, π CH ₃ , π CH ₂ , γ OH
43	662	649	5	0	655	652	640	6a, δ C=O, ρ CH ₃
44	580	569	0	0	567	564	567	γ C=O, ω CH ₂ , 4
45	567	556	1	4	535	540	540	6b
46	522	512	2	0	515	514	510	16b, ρ CH ₂
47	503	494	2	2	488	490	488	δ Ph-OH, δ Ph-CO-C
48	447	438	1	2	447	448	440	δ Ph-COCH ₃ ,6a
49	426	417	0	0				16a, ρ CH ₂
50	347	341	2	0	322	329	322	ν O...O, δ C-C-C (ph)
51	312	306	2	1				δ C ₂ H ₅
52	246	242	0	0	240	240	240	τ CH ₃ , γ Ring, γ C=O
53	208	204	0	0				τ CH ₃
54	173	169	0	0				ρ C ₂ H ₅
55	141	138	0	1				γ C-phOH, γ C=O, τ CH ₃
56	85	83	0	0				τ C-COCH ₃
57	55	54	0	1				τ C ₂ H ₅

F3(a) فرکانس محاسباتی در سطح B3LYP/6-311++G** است؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب صحیح ۰/۶۰۴

برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.I؛ شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A

فعالیت نسبی رامان؛.

IR1(b) طیف تجربی IR در CH₂Cl₂؛ IR2؛ طیف تجربی IR در فاز جامد؛ IR3؛ طیف تجربی IR در CCL₄؛ R-s

طیف تجربی رامان در فاز جامد است.

۳-۹ نتیجه گیری

پارامترهای ساختاری و فواصل پیوند هیدروژنی $O\cdots O$ و $O\cdots H$ که در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ محاسبه شده‌اند در توافق خوبی با مقادیر تجربی تعیین شده برای $2H5N$ و $OHPP$ هستند، به همین دلیل از همین سطح و تابع پایه برای مطالعه‌ی دو ترکیب $2H5N$ و $OHPP$ استفاده شد. پارامترهای ساختاری، انرژی پیوند هیدروژنی و داده‌های طیف‌بینی نشان داد که با وجود گروه الکترون کشنده‌ی NO_2 ، پیوند هیدروژنی در ترکیب $2H5N$ به مقدار جزئی از ترکیب $OHBA$ قوی‌تر است. ترکیب $OHPP$ نیز نسبت به $OHBA$ دارای پیوند هیدروژنی قوی‌تر است.

بررسی دو ترکیب $2H5N$ و $OHPP$ با تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی، NBO ، نشان داد که استخلاف NO_2 که به جای هیدروژن بر روی هیدروژن آلهیدی در ترکیب $OHBA$ قرار گرفته است، گرچه به‌عنوان یک گروه الکترون کشنده وجود دارد اما اثرات رزونانس استخلاف NO_2 تا حدی باعث جبران اثر الکترون کشندگی گروه NO_2 می‌شود، بنابراین قدرت پیوند هیدروژنی به میزان جزئی در این ترکیب نسبت به $OHBA$ افزایش یافته است. همچنین در ترکیب $OHPP$ نیز به دلیل حضور استخلاف اتیل به عنوان گروه الکترون دهنده و نیز اثرات دافعه‌ی فضایی این گروه، پیوند هیدروژنی در این ترکیب نسبت به $OHBA$ قوی‌تر می‌گردد. ترتیب افزایش پیوند هیدروژنی در این سه ترکیب به صورت زیر است:



این نتایج طیفی توافق خوبی با پارامترهای ساختاری و جابه‌جایی شیمیایی NMR دارد.

۳-۱۰ آینده‌نگری

- بررسی حالت گذار ترکیبات 2H5N و OHPP در مسیر انتقال پروتون
 - بررسی اثر استخلاف‌های دهنده و پذیرنده الکترون در موقعیت‌های متفاوت حلقه‌ی فنیلی
- در ترکیبات 2H5N و OHPP، بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی

پیوست ها

جدول (۳-۱۶): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری 2H5N

Theoretical										
NO.	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3317	68	30	3372	68	30	3382	3248	65	29
2	3245	1	28	3224	1	31	3222	3094	1	27
3	3225	1	36	3203	1	36	3202	3075	0	36
4	3223	0	4	3202	0	9	3201	3074	0	1
5	2986	17	33	2959	17	41	2966	2848	13	32
6	1741	76	20	1725	81	21	1715	1682	87	26
7	1682	39	6	1669	37	7	1663	1631	35	8
8	1642	32	13	1625	33	16	1617	1585	27	20
9	1621	9	11	1602	15	9	1582	1552	26	8
10	1524	32	1	1510	32	1	1505	1476	30	1
11	1494	0	6	1483	0	7	1477	1449	0	7
12	1445	7	4	1430	7	4	1424	1397	5	4
13	1413	3	1	1400	5	0	1398	1371	6	0
14	1393	100	100	1374	100	100	1363	1337	100	100
15	1375	24	6	1360	14	13	1357	1330	9	17
16	1349	18	5	1333	27	6	1326	1301	32	8
17	1256	9	4	1250	9	5	1250	1226	9	6
18	1220	18	3	1211	19	5	1209	1186	18	6
19	1148	2	2	1144	2	2	1146	1123	1	1
20	1111	22	5	1103	23	7	1102	1081	24	9
21	1027	0	1	1028	0	1	1020	1001	1	0
22	999	0	0	1000	0	0	996	976	0	0
23	952	5	2	949	7	2	948	929	6	2
24	941	2	0	942	3	0	933	914	3	0
25	869	3	1	862	1	0	857	840	1	0
26	844	26	0	852	3	1	851	834	2	1
27	851	3	1	839	28	0	804	788	26	0
28	788	2	9	783	2	9	782	766	2	10
29	732	5	0	734	3	1	731	717	11	0
30	755	13	0	743	12	0	722	708	4	0
31	721	2	0	723	3	0	689	675	0	0
32	647	4	1	647	3	1	646	634	3	1
33	548	1	1	548	1	1	547	536	1	1
34	538	0	0	533	1	0	515	505	1	0
35	471	1	1	468	1	1	465	456	1	1

ادامه جدول (۳-۱۶)

36	447	0	0	447	0	0	433	424	0	0
37	401	1	1	401	1	1	400	392	1	1
38	355	0	1	353	1	1	352	345	0	1
39	336	1	1	335	0	1	325	318	1	0
40	298	1	0	298	2	0	293	287	1	0
41	265	0	0	262	0	0	256	251	0	0
42	189	2	0	187	1	0	186	183	2	0
43	153	0	0	149	0	0	144	141	0	0
44	111	2	0	109	2	0	107	105	2	0
45	63	0	0	57	0	0	52	51	0	0

F1، F2 و F3 فرکانس‌های محاسباتی در سطح B3LYP به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**، 6-311G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛

جدول (۳-۱۷): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره 2H5N

NO.	Theoretical									
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3245	1	27	3224	1	28	3222	3094	1	29
2	3225	1	36	3203	1	33	3202	3075	1	41
3	3223	0	4	3202	0	9	3201	3074	0	1
4	2986	15	33	2959	17	39	2966	2848	17	38
5	2419	44	12	2458	46	12	2466	2368	45	12
6	1735	82	19	1721	91	19	1711	1678	91	19
7	1677	50	9	1663	53	10	1657	1625	51	10
8	1640	31	10	1622	40	9	1608	1577	40	10
9	1597	0	16	1581	3	16	1569	1539	5	15
10	1513	18	5	1499	19	5	1495	1466	19	5
11	1482	1	0	1471	2	1	1468	1439	2	1
12	1415	2	2	1403	3	1	1402	1374	3	1
13	1405	3	1	1388	4	1	1386	1359	4	2
14	1393	100	100	1374	100	100	1363	1337	100	100
15	1349	19	4	1332	28	6	1326	1300	29	6
16	1281	1	1	1277	1	1	1278	1254	1	0
17	1243	16	9	1232	17	11	1230	1206	17	11
18	1158	11	1	1155	13	1	1156	1134	13	1
19	1113	28	5	1104	31	7	1103	1082	31	7
20	1044	18	1	1036	19	1	1028	1008	20	1
21	1026	0	1	1028	0	1	1019	1000	0	1
22	999	0	0	1000	0	0	996	976	0	0
23	947	3	1	943	4	2	942	923	4	2
24	941	2	0	942	3	0	933	914	3	0
25	861	5	1	859	7	0	853	836	7	0
26	841	4	1	848	4	1	847	830	4	1
27	787	2	9	782	2	9	781	766	2	9
28	755	6	0	744	6	1	727	713	6	1
29	728	12	0	730	13	0	722	708	13	0
30	726	0	0	729	0	0	690	677	0	0
31	645	4	1	646	4	1	645	632	4	1
32	626	13	0	613	12	0	589	578	13	0
33	547	1	1	547	1	1	546	536	1	1
34	533	2	0	527	3	0	512	502	3	0
35	459	1	1	455	1	1	453	444	1	1
36	447	0	0	447	0	0	433	424	0	0
37	398	1	1	398	1	1	397	390	1	1

ادامه جدول (۳-۱۷)

38	354	0	1	352	0	1	351	344	0	1
39	336	1	1	334	1	1	325	318	1	1
40	292	1	0	292	2	0	287	281	2	0
41	264	0	0	261	0	0	255	250	0	0
42	189	2	0	187	2	0	186	183	2	0
43	152	0	0	149	0	0	144	141	0	0
44	110	2	0	108	2	0	106	104	2	0
45	63	0	0	57	0	0	52	51	0	0

F1(a), F2 و F3 فرکانس‌های محاسباتی در سطح B3LYP به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G* و 6-311++G** به دست آمده‌اند؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛

جدول (۳-۱۸): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHBA

NO.	Theoretical									
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3245	1	27	3224	1	28	3222	3094	1	29
2	3225	1	36	3203	1	33	3202	3075	1	41
3	3223	0	4	3202	0	9	3201	3074	0	1
4	2986	15	33	2959	17	39	2966	2848	17	38
5	2419	44	12	2458	46	12	2466	2368	45	12
6	1735	82	19	1721	91	19	1711	1678	91	19
7	1677	50	9	1663	53	10	1657	1625	51	10
8	1640	31	10	1622	40	9	1608	1577	40	10
9	1597	0	16	1581	3	16	1569	1539	5	15
10	1513	18	5	1499	19	5	1495	1466	19	5
11	1482	1	0	1471	2	1	1468	1439	2	1
12	1415	2	2	1403	3	1	1402	1374	3	1
13	1405	3	1	1388	4	1	1386	1359	4	2
14	1393	100	100	1374	100	100	1363	1337	100	100
15	1349	19	4	1332	28	6	1326	1300	29	6
16	1281	1	1	1277	1	1	1278	1254	1	0
17	1243	16	9	1232	17	11	1230	1206	17	11
18	1158	11	1	1155	13	1	1156	1134	13	1
19	1113	28	5	1104	31	7	1103	1082	31	7
20	1044	18	1	1036	19	1	1028	1008	20	1
21	1026	0	1	1028	0	1	1019	1000	0	1
22	999	0	0	1000	0	0	996	976	0	0
23	947	3	1	943	4	2	942	923	4	2
24	941	2	0	942	3	0	933	914	3	0
25	861	5	1	859	7	0	853	836	7	0
26	841	4	1	848	4	1	847	830	4	1
27	787	2	9	782	2	9	781	766	2	9
28	755	6	0	744	6	1	727	713	6	1
29	728	12	0	730	13	0	722	708	13	0
30	726	0	0	729	0	0	690	677	0	0
31	645	4	1	646	4	1	645	632	4	1
32	626	13	0	613	12	0	589	578	13	0
33	547	1	1	547	1	1	546	536	1	1
34	533	2	0	527	3	0	512	502	3	0
35	459	1	1	455	1	1	453	444	1	1
36	447	0	0	447	0	0	433	424	0	0
37	398	1	1	398	1	1	397	390	1	1

ادامه جدول (۳-۱۸)

38	354	0	1	352	0	1	351	344	0	1
39	336	1	1	334	1	1	325	318	1	1
40	292	1	0	292	2	0	287	281	2	0
41	264	0	0	261	0	0	255	250	0	0
42	189	2	0	187	2	0	186	183	2	0
43	152	0	0	149	0	0	144	141	0	0
44	110	2	0	108	2	0	106	104	2	0
45	63	0	0	57	0	0	52	51	0	0

F1(a), F2 و F3 فرکانس‌های محاسباتی در سطح B3LYP به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G* و 6-311++G** به دست آمده‌اند؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛

جدول (۳-۱۹): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHPP

NO.	Theoretical									
	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3281	100	31	3340	100	31	3342	3209	100	37
2	3219	2	100	3201	2	100	3202	3075	2	100
3	3214	4	13	3196	3	21	3196	3070	3	25
4	3201	3	32	3185	3	37	3185	3059	2	38
5	3187	2	30	3169	1	31	3170	3044	1	30
6	3144	6	16	3117	7	17	3116	2993	6	17
7	3136	6	31	3110	7	34	3107	2984	6	32
8	3068	2	21	3050	2	23	3049	2928	1	22
9	3063	8	51	3045	8	62	3043	2923	8	81
10	3036	5	30	3023	5	34	3022	2902	5	39
11	1709	65	26	1693	71	28	1683	1650	82	34
12	1669	12	4	1656	13	4	1652	1620	12	6
13	1634	25	6	1619	22	6	1614	1583	19	10
14	1537	26	1	1525	22	1	1522	1492	19	1
15	1513	3	4	1503	3	3	1501	1472	3	2
16	1507	2	9	1494	2	5	1493	1464	2	4
17	1499	18	9	1486	21	9	1481	1452	21	9
18	1472	2	4	1461	2	3	1459	1431	2	2
19	1440	25	7	1428	24	7	1422	1394	12	4
20	1428	7	1	1418	9	1	1416	1389	19	3
21	1398	11	3	1385	12	2	1385	1358	11	2
22	1367	2	13	1353	2	13	1348	1322	2	17
23	1331	25	1	1316	27	1	1311	1285	32	1
24	1286	0	4	1284	0	2	1283	1259	0	2
25	1281	24	8	1271	21	10	1268	1243	20	13
26	1238	35	3	1229	37	4	1227	1204	37	4
27	1188	12	2	1182	15	2	1182	1160	14	2
28	1155	2	3	1149	2	3	1148	1126	2	3
29	1102	0	4	1097	1	4	1097	1075	1	6
30	1091	0	0	1091	0	0	1089	1068	0	0
31	1061	2	7	1056	2	9	1055	1034	3	12
32	1025	6	0	1022	6	0	1023	1003	6	1
33	992	0	0	993	0	0	992	973	0	0
34	968	10	1	965	11	1	964	946	11	1
35	954	0	0	959	0	0	959	941	0	0
36	876	0	1	874	1	0	871	855	0	0
37	848	27	0	845	23	0	844	827	3	4

ادامه جدول (۳-۱۹)

38	864	3	3	853	3	3	829	813	16	0
39	821	0	1	819	2	0	815	799	7	0
40	768	16	1	767	19	0	764	749	23	0
41	748	1	8	746	1	8	746	731	1	9
42	735	1	0	739	4	0	734	719	2	0
43	662	5	0	663	5	0	662	649	5	0
44	582	0	0	584	0	0	580	569	0	0
45	567	0	3	568	1	4	567	556	1	4
46	528	1	0	527	2	0	522	512	2	0
47	505	2	1	505	2	1	503	494	2	2
48	451	2	2	448	2	2	447	438	1	2
49	429	0	0	429	0	0	426	417	0	0
50	349	2	0	350	2	0	347	341	2	0
51	314	2	1	313	2	1	312	306	2	1
52	252	0	1	249	0	1	246	242	0	0
53	212	0	0	206	0	0	208	204	0	0
54	173	0	0	173	0	0	173	169	0	0
55	147	0	1	144	0	1	141	138	0	1
56	95	0	0	90	0	0	85	83	0	0
57	58	0	1	56	0	1	55	54	0	1

F1 a, F2 و F3 فرکانس‌های محاسباتی در سطح B3LYP به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-31G**, 6-311G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛

جدول (۳-۲۰): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره OHPP

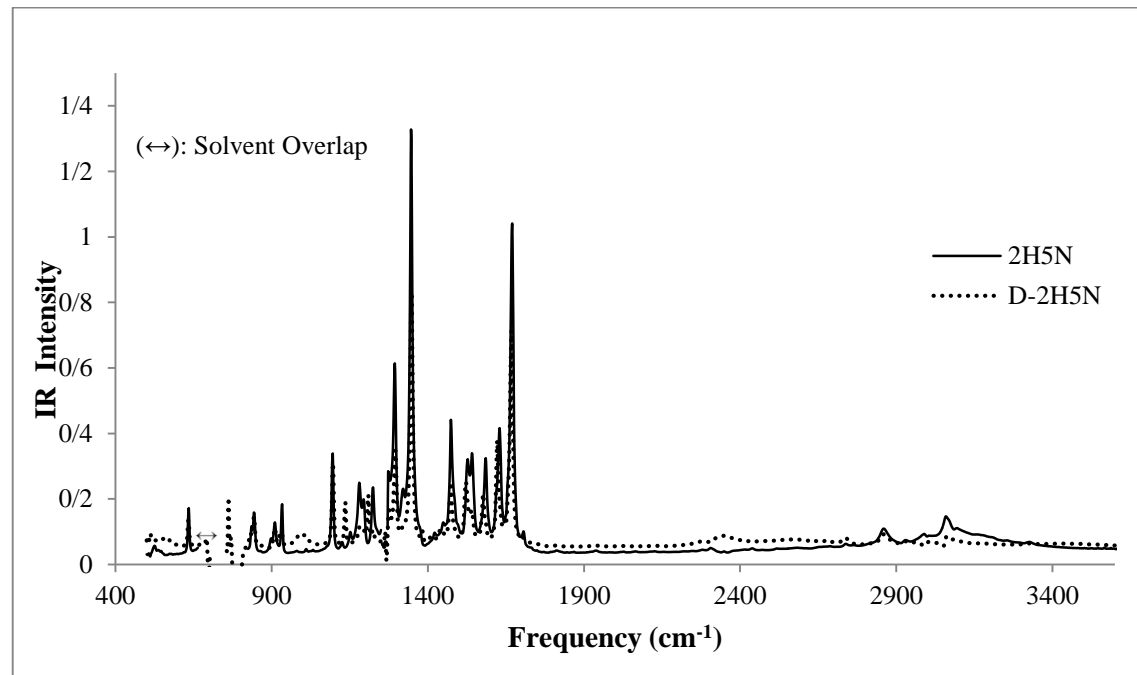
جدول (۳-۲۰): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره OHPP

Theoretical										
NO.	F1	r.IR.I	r.R.A	F2	r.IR.I	r.R.A	F3	F3 ^a	r.IR.I	r.R.A
1	3219	3	100	3201	3	100	3202	3075	5	100
2	3214	6	13	3196	4	21	3196	3070	8	13
3	3201	4	32	3185	3	37	3185	3059	5	19
4	3187	2	29	3169	1	31	3170	3044	2	13
5	3144	8	16	3117	8	17	3116	2993	12	0
6	3136	8	31	3110	8	34	3107	2984	11	2
7	3068	3	21	3050	2	23	3049	2928	14	24
8	3063	10	50	3045	10	62	3043	2923	4	1
9	3036	7	30	3023	7	34	3022	2902	9	3
10	2393	76	13	2435	72	13	2436	2340	96	14
11	1700	100	24	1686	100	25	1676	1644	100	4
12	1667	14	5	1653	15	5	1649	1617	25	13
13	1606	21	14	1593	20	15	1590	1560	26	12
14	1515	18	2	1504	14	2	1502	1473	4	0
15	1513	1	4	1503	1	3	1501	1472	3	54
16	1507	2	9	1494	3	5	1493	1464	8	12
17	1499	24	9	1486	25	9	1480	1452	30	12
18	1472	1	4	1460	2	3	1459	1431	1	1
19	1429	2	1	1418	3	1	1418	1391	5	0
20	1399	16	3	1386	16	2	1386	1359	12	1
21	1377	7	8	1360	6	10	1357	1331	6	17
22	1340	13	1	1328	12	1	1324	1298	14	10
23	1303	8	0	1296	11	0	1292	1267	15	0
24	1286	0	4	1284	0	2	1283	1259	0	15
25	1259	65	13	1247	61	15	1245	1221	79	0
26	1189	12	2	1184	13	2	1184	1161	17	2
27	1168	13	2	1163	14	2	1162	1139	18	2
28	1102	1	5	1097	1	5	1097	1076	1	0
29	1091	0	0	1091	0	0	1089	1068	0	22
30	1069	3	9	1063	2	10	1061	1041	6	1
31	1040	25	1	1033	23	1	1029	1009	24	1
32	1023	8	1	1019	8	1	1018	999	9	6
33	992	0	0	993	0	0	992	973	0	10
34	965	15	0	961	16	1	960	941	20	5
35	954	0	0	959	0	0	959	941	0	1

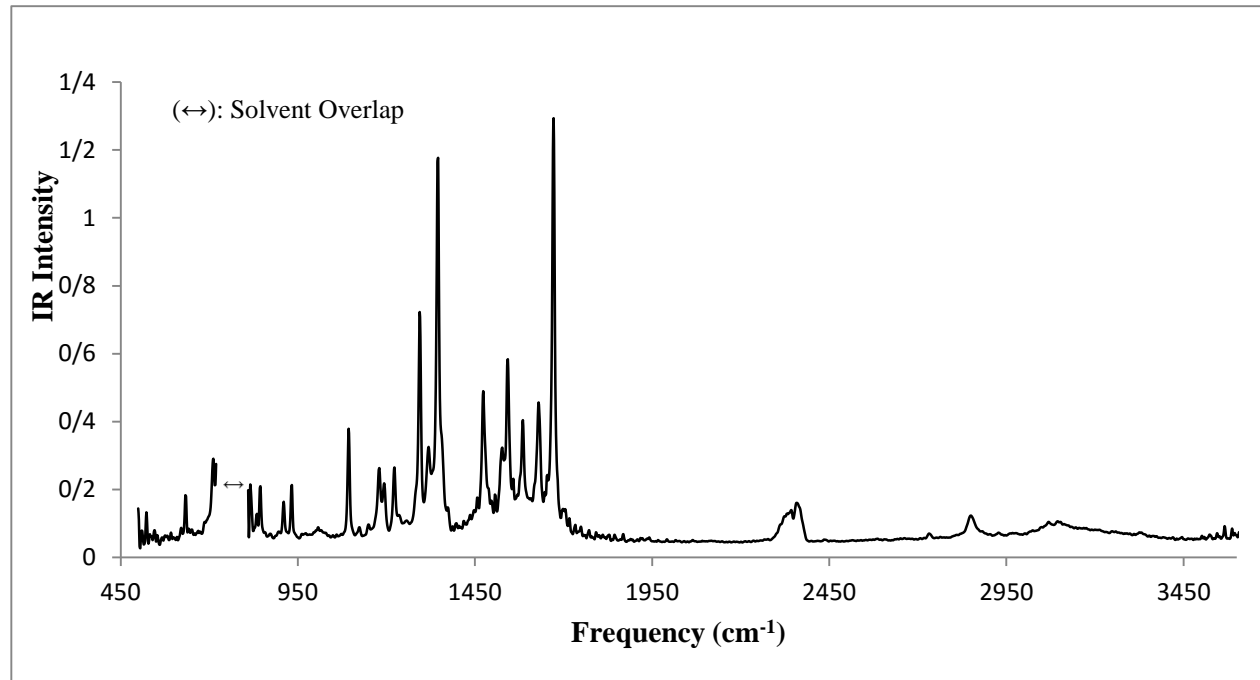
ادامه جدول (۳-۲۰)

36	874	2	1	874	3	0	870	853	3	3
37	845	2	3	842	2	3	840	824	3	3
38	824	1	0	825	1	0	821	805	1	1
39	768	20	1	767	24	0	764	749	28	0
40	748	1	8	746	1	8	745	731	0	3
41	739	0	0	744	1	0	735	721	2	2
42	661	7	0	662	6	0	661	648	7	0
43	632	14	0	624	11	0	610	598	16	0
44	572	3	0	571	4	0	567	556	2	0
45	563	1	3	564	1	4	562	551	1	0
46	527	2	0	526	3	0	521	511	3	0
47	494	3	1	494	3	1	492	483	4	0
48	449	2	2	445	2	2	443	435	2	0
49	428	0	0	429	0	0	425	417	0	0
50	343	3	0	343	3	0	341	334	4	0
51	313	2	1	312	2	1	311	305	2	0
52	251	0	1	248	0	1	245	240	0	0
53	211	0	0	206	0	0	208	204	0	0
54	172	0	0	172	0	0	172	168	0	0
55	147	0	1	144	0	1	140	138	0	0
56	95	0	0	90	0	0	85	83	0	0
57	58	0	1	56	0	1	55	54	0	0

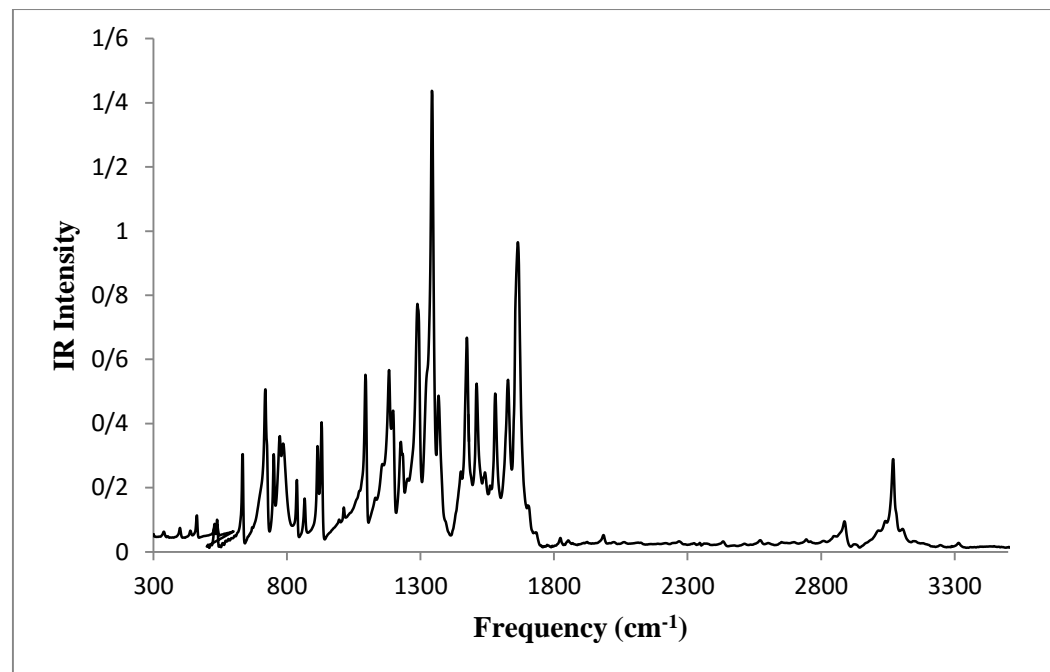
(a) F1, F2 و F3 فرکانس‌های محاسباتی در سطح B3LYP به ترتیب با توابع پایه‌ی 6-311G**, 6-31G** و 6-311++G** به دست آمده‌اند؛ F3^a فرکانس تصحیح شده با ضریب تصحیح ۰/۹۶۰۴ برای فرکانس‌های بالاتر از ۲۰۰۰ و ۰/۹۸۰۶ برای فرکانس‌های زیر ۲۰۰۰؛ r.IR.I شدت نسبی زیر قرمز؛ r.R.A فعالیت نسبی رامان؛



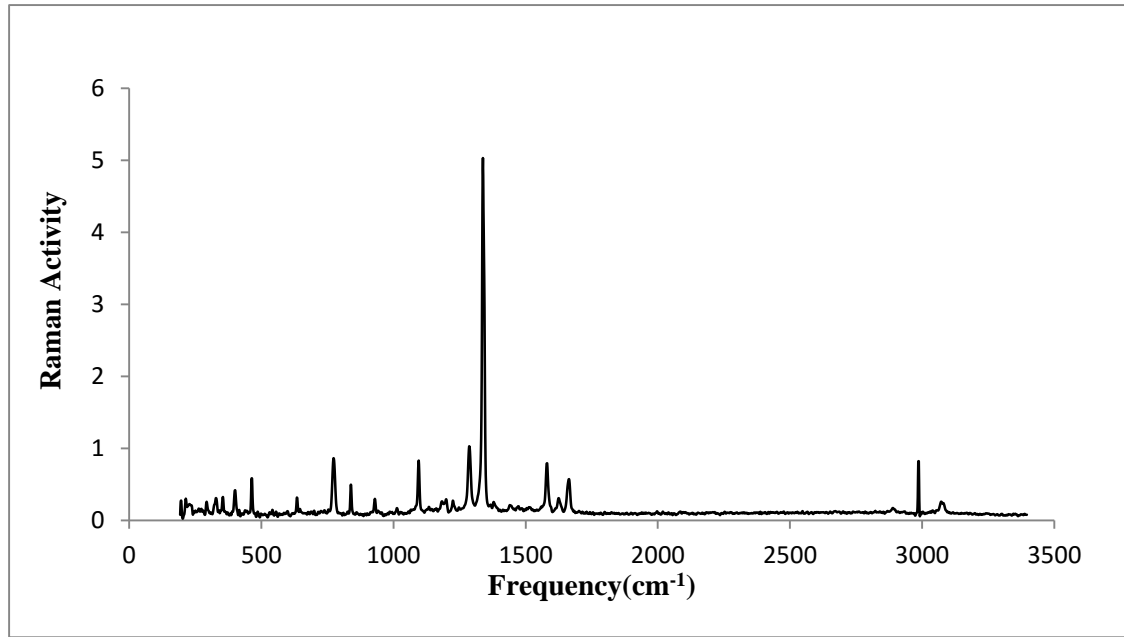
شکل (۳-۵): طیف تجربی زیرقرمز 2H5N و مشتق دوتره‌ی (...). آن در CH_2Cl_2



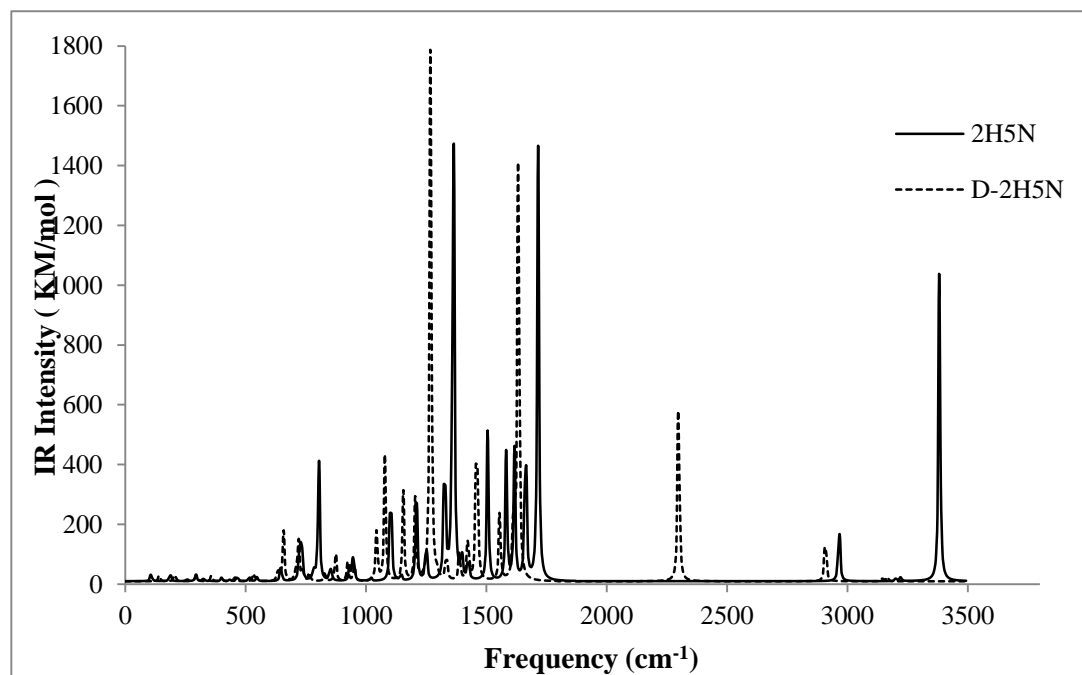
شکل (۳-۶): طیف تجربی زیر قرمز 2H5N در CCl₄



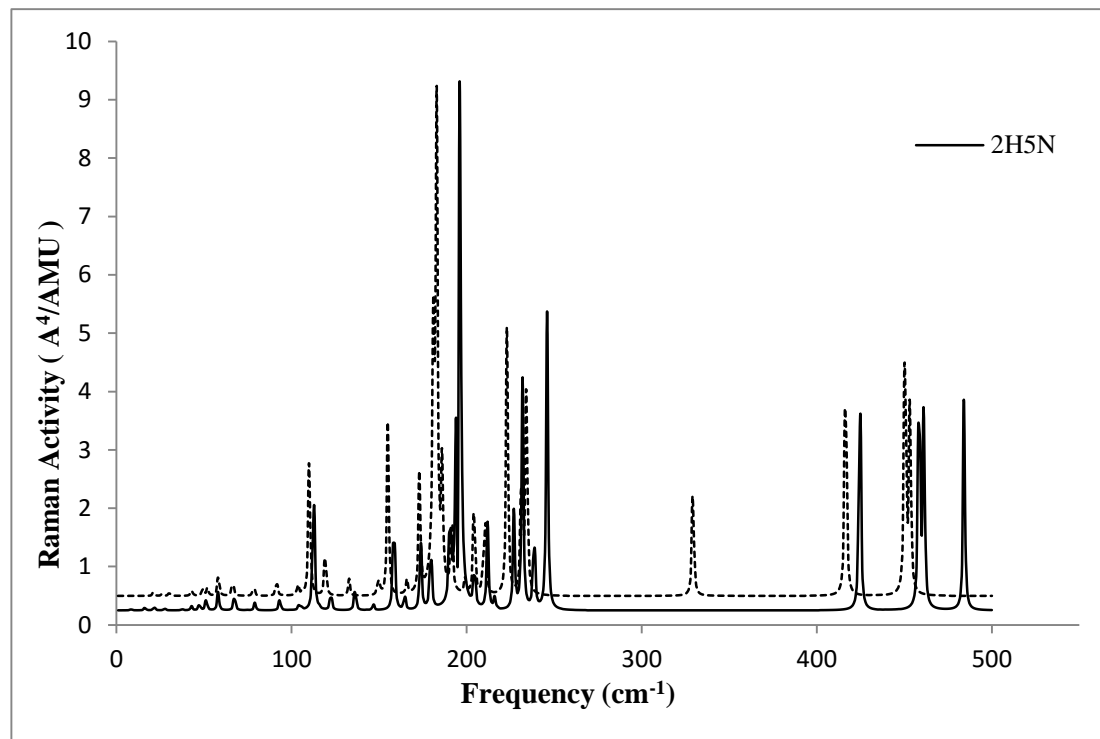
شکل (۷-۳): طیف تجربی زیر قرمز 2H5N در فاز جامد



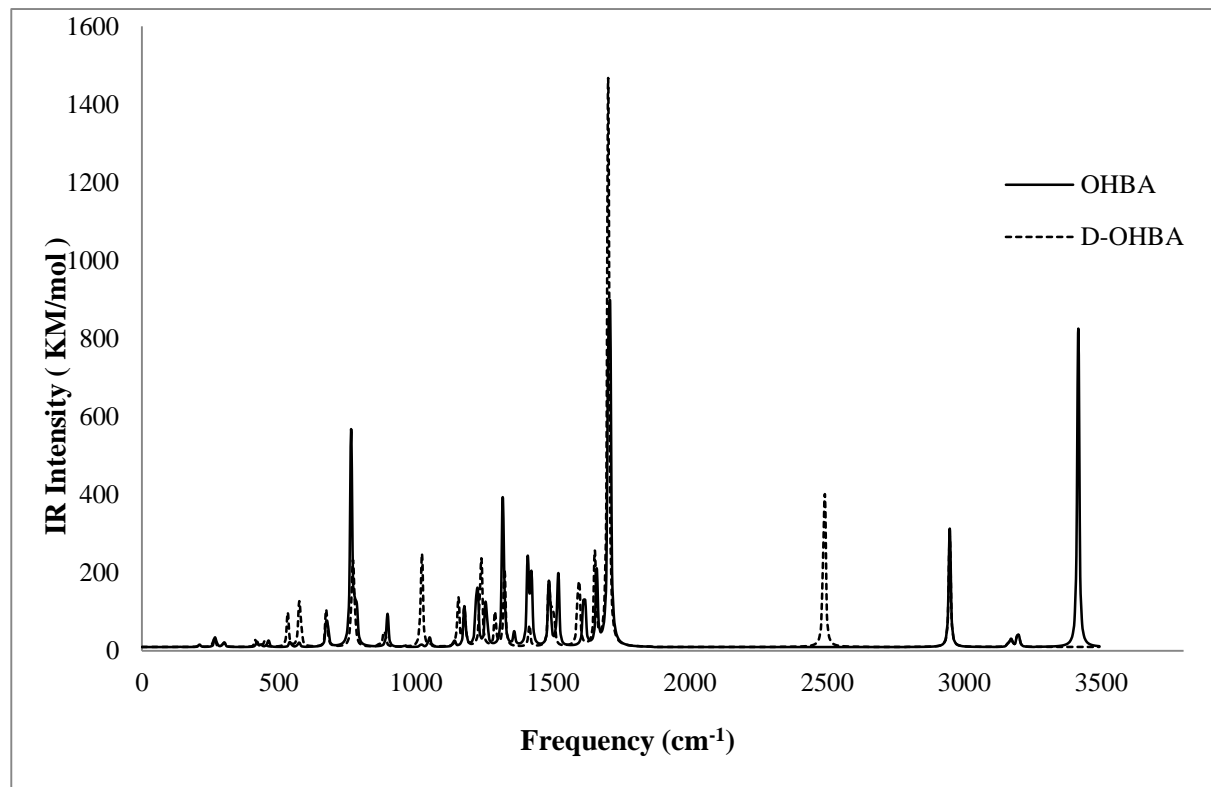
شکل (۸-۳): طیف تجربی رامان 2H5N در فاز جامد



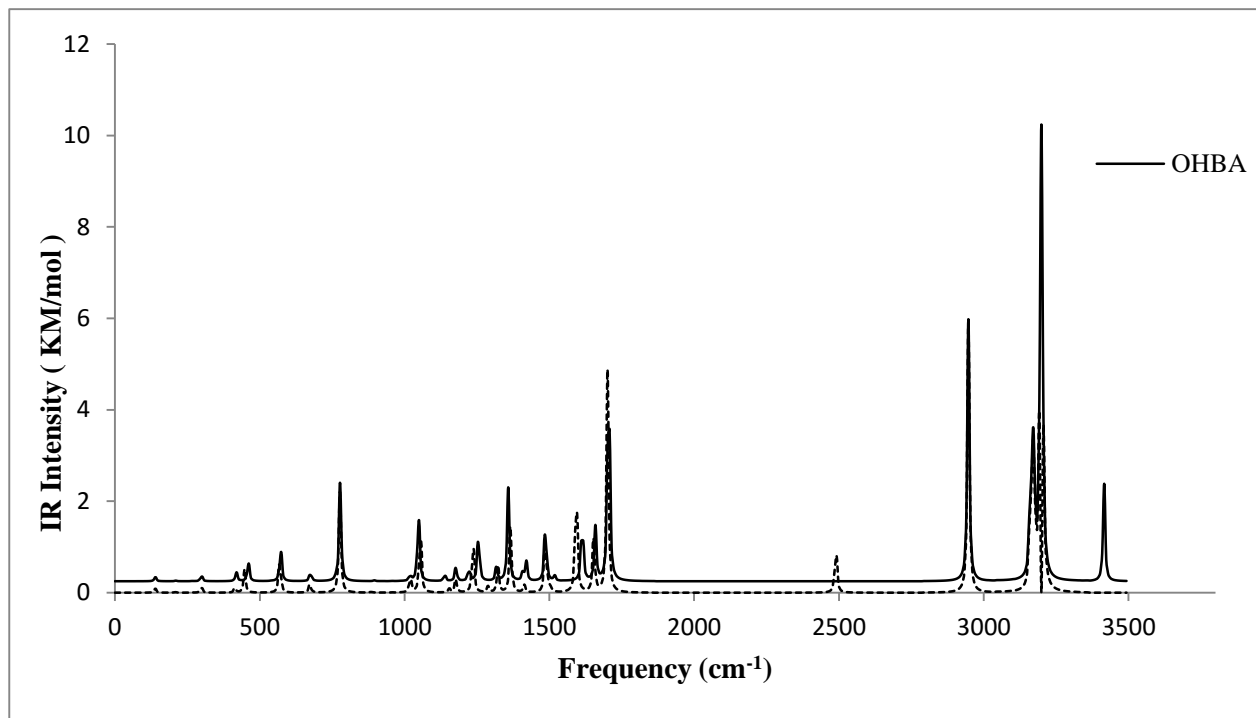
شکل (۳-۹): طیف زیرقرمز محاسباتی 2H5N و مشتق دوتره‌ی آن (...) با روش B3LYP/6-311++G**



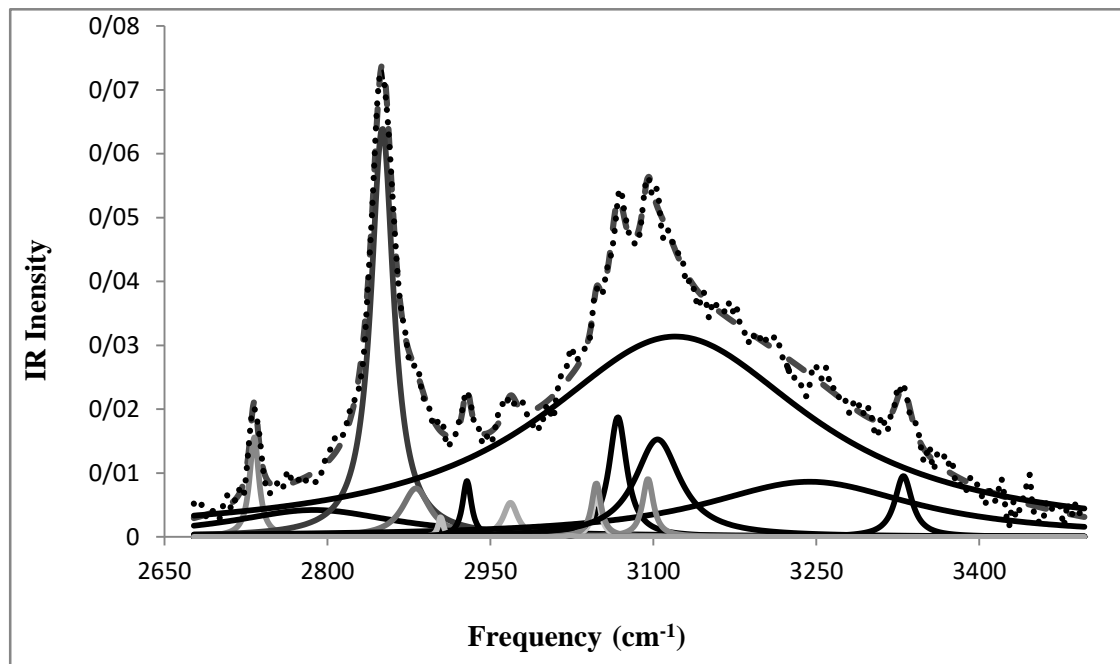
شکل (۳-۱۰): طیف رامان 2H5N و دوتره‌ی (....) محاسباتی با روش B3LYP/6-311++G**



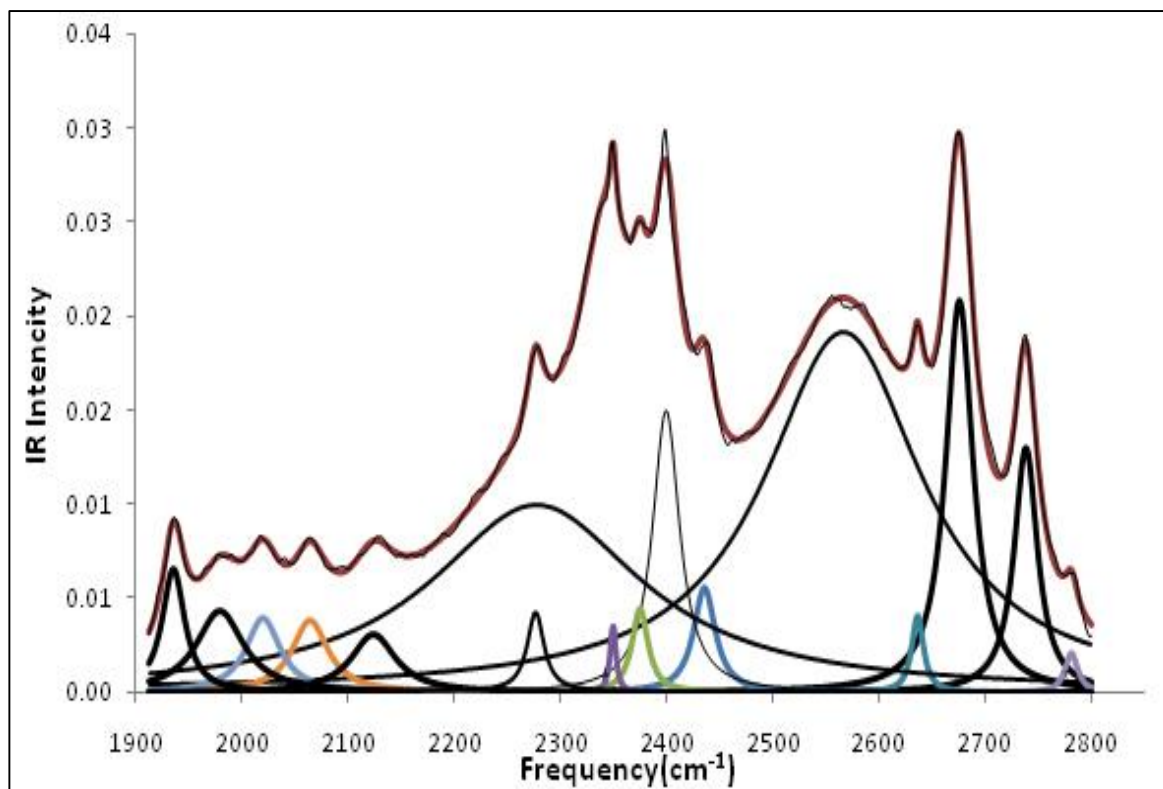
شکل (۳-۱۱): طیف زیرقرمز محاسباتی OHBA و مشتق دوتره‌ی آن (...) با روش B3LYP/6-311++G**



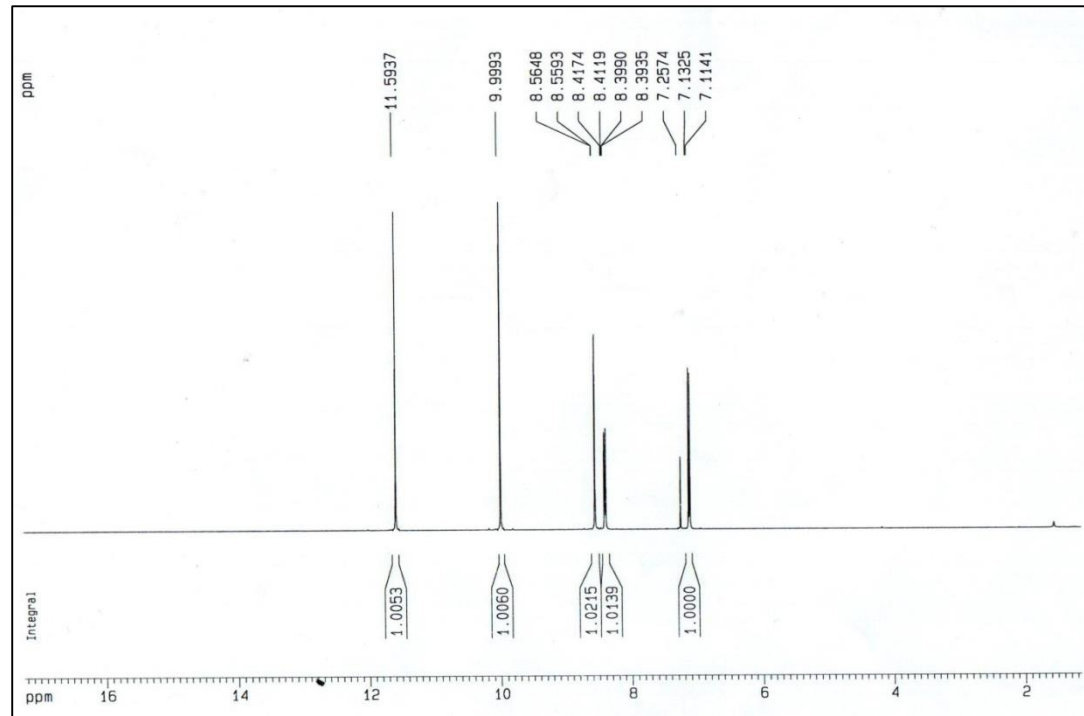
شکل (۳-۱۲): طیف رامان محاسباتی OHBA و مشتق دوتره‌ی آن (....) با روش B3LYP/6-311++G**



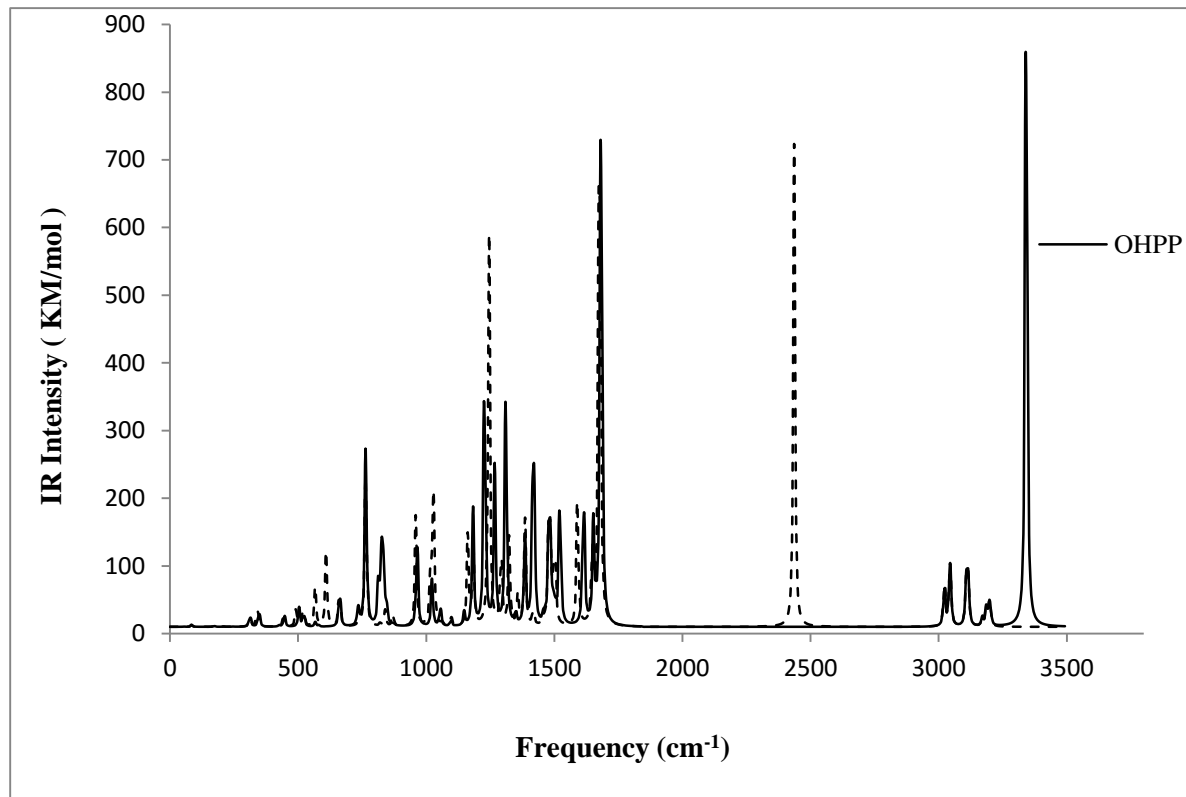
شکل (۳-۱۳): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب 2H5N در CCl₄ در ناحیه‌ی ۲۶۵۰-۳۵۰۰ cm⁻¹



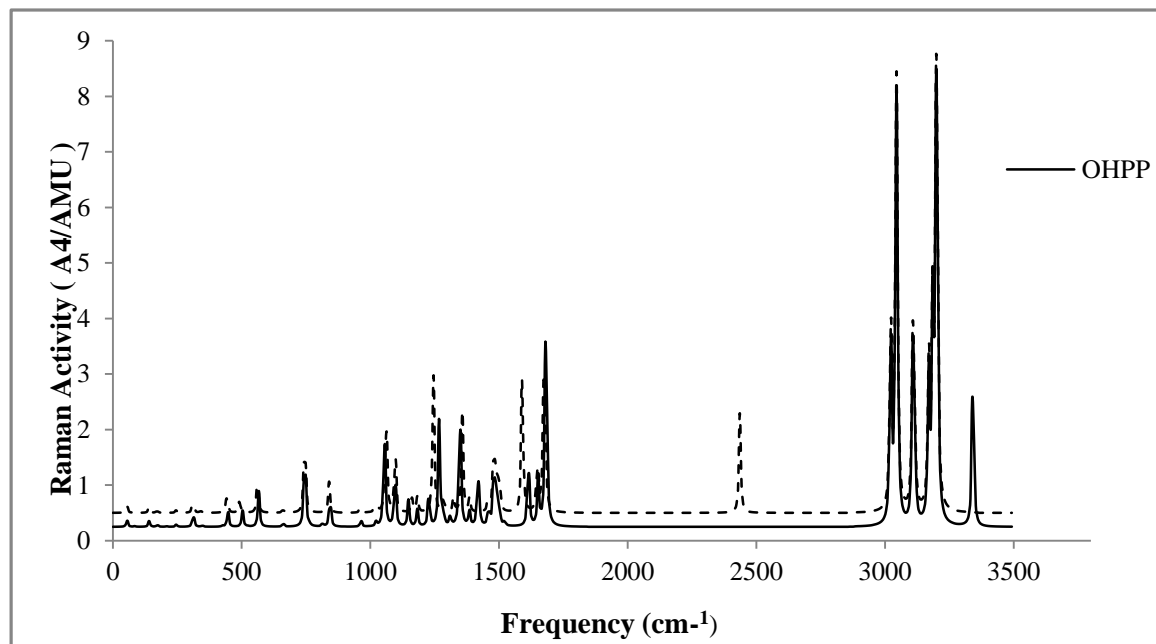
شکل (۳-۱۴): طیف IR تفکیک شده‌ی دوتره‌ی 2H5N در CCl₄ در ناحیه‌ی ۱۹۰۰-۲۸۰۰ cm⁻¹



شکل (۳-۱۵): طیف تجربی ^1H NMR ترکیب 2H5N در CDCl_3



شکل (۳-۱۶): طیف زیرقرمز محاسباتی OHPP و مشتق دوتره‌ی آن (...) با روش B3LYP/6-311++G**



شکل (۳-۱۷): طیف رامان محاسباتی OHPP و مشتق دوتره‌ی آن (...) با روش B3LYP/6-311++G**

منابع

- [1] D. McNaughton, A. Wilkinson, **"IUPAC Compendium of Chemical Terminology"**, 2nd Ed, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [2] S. Scheiner, **Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective**, Oxford University Press, New York (2002).
- [3] K.Szalewicz, **Encyclopedia of physical Science and Technology**, 3rd Ed, Academic Press, New York (2002).
- [4] A.D. Buckingham; **The Hydrogen Bond: An Electrostatic Interaction?**, D. Hadzi, B8 Ed, in **Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding**, J. Wiley, Chichester, U.K. 305(1997)221.
- [5] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, **The Hydrogen Bond**, North-Holland, Amsterdam (1976).
- [6] G.A. Jeffrey, W. Saenger, **Hydrogen Bonding in Biological Structures**, Springer, Verlag, Berlin (1991).
- [7] R. Talor, O. Kennard, **J. Am. Chem. Soc.** 104(1982)5063.
- [8] T. Steiner, **J. Chem. Soc. Perkin Trans.** 2(1995)1315.
- [9] M. Takasuka, M. Yamakawa, F. Wantanable, **J. Chem. Soc.** 111(1998)443.
- [10] R. Rossetti, L.E. Brus, **J. Chem. Phys.** 73(1980)1546.
- [11] M. Moet-Ner, **J. Am. Chem. Soc.** 110(1986)3075.
- [12] T. Dziembowska, **"Intermolecular Hydrogen Bonding"**, (in Polish) Akademia Rolnicza, Szczecin (1990).
- [13] G. Gilli, F. belluci, V. Ferretti, and V. bertolesi, **J. Am. Chem. Soc.** 111(1989)-1023.

- [14] P. Gilli, V. Ferretti, V. Bertolesi, G. Gilli, **J. Am. Chem. Soc.** 116(1994)909.
- [15] V. Bertolesi, G. Gilli, P. Gilli, **J. Am. Chem. Soc.** 113(1991)4971.
- [16] V. Bertolesi, G. Gilli, P. Gilli, **J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans. 2**(1997)945.
- [17] A. Bondi, **J. Phys. Chem.** 68 (1964)447.
- [18] K. Morokuma, **J. Chem. Phys.** 55(1971)1236.
- [19] I.G. Kaplan, **Theory of Molecular Interactions; Studies in Physical and Theoretical Chemistry**, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1986).
- [20] G.R. Desikajv, T. Steiner, **The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology**, oxford university Press, oxford (1999).
- [21] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, **Chem. Rev.** 105(2005)3513.
- [22] T. Steiner, *Angew*, **Chem. Int.** 41(2002)48.
- [23] A. Novak, **Struct. Bonding.** 18(1974)111.
- [24] J.J. Morris, L.R. Hughes, A.T. Glen, P.J. Taylor, **J. Med. Chem.**, 34(1991)447.
- [25] T.R. Singh, J.L. Wood, **J. Chem, Phys.** 50(1969)3572.
- [26] G.A. Jeffry, W. Saenger, "**Hydrogen bonding in Biological Structures**", spring-valerg, Berlin, Germany (1990).
- [27] W.C. Hamilton, J.A. Ibers, W.A. Benjamin, "**The Hydrogen Bonding in Solid**", McGraw-Hill Book Co. Inc, Sanfransisco (1968).
- [28] J.C. Speakman, "**The Hydrogen Bond and other Intermolecular Forces**", The Chemical Society, London (1975).
- [29] K. Iijima, K. Ohnogi, S. Shibata, **J. Mol. Struct.** 156(1987)111.
- [30] R.Taylor, O. Kennard, **J. Am. Chem. Soc.** 104(1982)5063.

- [31] R.M. Badger, **J. Chem. Phys.** 3(1935)710.
- [32] M. Tichy, **Adv. Inorg. Chem.** 5(1965)117.
- [33] H. Arson, **Topics in Stereochemistry.** 11(1979)1.
- [34] M.D. Josten, Y.Schad, "**Hydrogen Bonding**", Marcel Becker, Inc. NewYork (1974).
- [35] D. E. Ellis, "**Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids**", Kluwer Academic Publications, Dordrecht, The Netherlands (1995).
- [36] S. Bratos and M. Raragczak, **J. Chem. Phys.** 73(1982)77.
- [37] V. M. Schrieber, **J. Mol. Struct.** 197(1989)73.
- [38] H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, **Molecular Interactions**, Wiley, New York (1980).
- [39] J. G. Duijneveidt-Van De Riydt et al., **J. Mol. Struct.** 109(1984)331.
- [40] M.D. Josten, Y. Schad, "**Hydrogen Bonding**", Marcel Becker, Inc. NewYork (1974).
- [41] W.C. Hamilton, J.A. Ibers, "**Hydrogen Bonding in Solid**, Benjamin", NewYork (1968).
- [42] F.B. van Duijneveldt, **J. Mol. Struct.** 109(1984)331.
- [43] N. Skolv, B. Savlov, **Teort. Ekspeiem. Khim.** 14(1997)29.
- [44] E.Odinokovs, A.Naloullin, A.A. Mashkovsky, **Spectrochim. Acta.** 39A (1983)-1055.
- [45] A.V. Logansen, **Spectrochim.Acta.** 55A(1999)1585.
- [46] S. Nagaoka, Y. Shinde, K. Mukai, **J. Phys. Chem.** 101A(1997)380.
- [47] M. Cuma, S. Scheiner, T. Kar, **J. Mol. Struct.** 467(1991).
- [48] R.G. Parr, W. Yang, "**Density Functional Theory of Atoms and Molecules**", Oxfoerd University Press, New York (1989).

- [49] W. Kohn, L.J. Sham, **Phys. Rev.** 140A(1965)1133.
- [50] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, **Phys. Rev.** 37B(1988)785.
- [51] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, "**Valence – Theory**", John Wiley, London (1965).
- [52] M.J. Frisch, I.N. Ragazos, M.A. Robb, H.B. Schlegel, **Chem. Phys. Lett.** 189(1992)524.
- [53] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer, **J. Comp. Chem.** 4(1983)294.
- [54] P.-O. Löwdin, **Phys. Rev.** 97(1955)1474-1489.
- [۵۵] لواین. ایران، (۱۳۸۴) "شیمی کوانتوم" جلد اول، ویرایش پنجم، اسلامپورغ و جلیلی س، چاپ دوم، انتشارات علمی و فنی، تهران.
- [56] P. Hohenberg, and W. Kohn, **Phys. Rev.** 136B(1964)864.
- [57] D.A. Atwood, M.J. Harvey, **Chem. Rev.** 101(2001)37.
- [58] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. reven, N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A.

Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

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

[60] \acute{E} . Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington, T. A. Keith, J. Millam, Gaussian, Inc. 340 Quinpiac Street Building 40, Wallingford, CT 06492 USA, www.Gaussian.Com.

[61] F. London, **Phys. Radium**. 8(1937)397.

[62] H. Tanak, M. Macit, M. Yavuz, S. Isik, **Acta Cryst.** E65(2009)259.

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

[64] F. London, **Phys. Radium**. 8(1937)397.

[65] M. Gadaniec, **Acta Cryst Sect.** 47C (1991)1499.

[66] J. Palomar, J. L. G. De Paz, J. Catalan, **Chem. Phys.** 246(1999)167.

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

- [68] M.A. Palafox, **Int. J. Quant. Chem.** 77(2000)661.
- [69] N. Herzfeld, C.K. Ingom, H.G. Pwle, **J. Chem. Soc.** (1946) 316.
- [70] G.E. Morales. Raul, P. Jara. Gregorio, V. Vargas, **Spectrosc. Lett.** 34(2001)1.
- [71] G. Varsanyi, D. Sc, **Vibrational Spectra of Benzene Derivatives**, Academic Press, Newyork and London (1960).
- [72] J. Palomar, J.L.G. DePaz, J. Catalám, **Chem. Phys.** 246(1999)167.
- [73] M.R. Fenske, G.W. Braun, R.V. Wiegand, D. Quiggle, R.M. McComick, D.H. Rank, **Anal. Chem.** 19(1974)700.
- [74] A.R. Katritzky, **Quant. Rev.** 13(1959)353.
- [75] K.W.F. Kohlrausch, **J. Phys. Chem.** 30B(1935)305
- [76] W.R. Angus, C.K. Ingold , A.H. Leckie, **J. Chem. Soc.** B33(1936)965.
- [77] P. Lambert, J. Lecomte, **Ann. Phy.s.** 118(1932)329.
- [78] A.L.K. AL-Rashid, F. EL-Bermani, **Spectrochim. Acta.** 47A (1991)35.

Abstract

In this research, molecular structure, vibrational frequencies and the chemical shifts of ^1H NMR of 2-Hydroxy-5-Nitrobenzaldehyde (2H5N) and 2-Hydroxypropiophenone (OHPP) were investigated by means of density functional theory (DFT) calculations and then the results were compared with the calculated parameters of 2-hydroxybenzaldehyde (OHBA). The effect of nitro and ethyl groups on the intramolecular hydrogen bonding strength studied by the natural bond orbital (NBO) analysis.

The ratio of vibrational frequencies $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ and $\gamma_{\text{OH}}/\gamma_{\text{OD}}$ for 2H5N were calculated at 1.372 and 1.363, and for OHPP at 1.371 and 1.360, respectively, which were consistent with the calculated geometry and proton chemical shift results. The results of NBO analysis indicated that the electron-withdrawing effect of nitro group decreased the hydrogen bond strength, but the resonance increased the strength of this bond. In OHPP, the strength of the bond was increased because of the electron-donating effect of ethyl group along with the steric effects respect to OHBA.

Keywords: 2-Hydroxy-5-Nitrobenzaldehyde (2H5N), 2-Hydroxypropiophenone (OHPP), Intramolecular hydrogen bonding, Density functional theory (DFT), Natural Bond Orbital (NBO).