

وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی
طرح پژوهشی

مطالعهٔ ۴-فنیل یورازول با استفاده از سطوح تئوری هارتری فاک
ab initio و تابعی چگال B3LYP و B3PW91

با کد ۲۲۰۱۱

آذر ۱۳۸۳

مجری: حسین نصر اصفهانی
عضو هیئت علمی دانشکدهٔ شیمی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

این گزارش نتیجه طرح پژوهشی با عنوان: "مطالعه ۴-فنیل یورازول با استفاده از سطوح تئوری هارتری فاک ab initio و تابعی چگال B3LYP و B3PW91" است که در تاریخ ۱۳۸۳/۳/۱۷ به تصویب شورای پژوهشی دانشگاه رسیده است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : مقدمه

- ۱-۱) تهیه بعضی از مشتقات خاص یورازولها از طریق تشکیل حلقه یورازولی ۱
- ۱-۱-۱) تهیه ۴-آمینو یورازول ۱
- ۱-۱-۲) تهیه ۴-فنیل یورازول ۲
- ۱-۱-۳) تهیه ۴- [۱،۱-دی متیل اتیل) فنیل | یورازول ۲
- ۱-۱-۴) تهیه ۴،۱-دی فنیل یورازول (۱۰) در فاز جامد ۳
- ۱-۱-۶) تهیه ۴- (۴'-آمینوفنیل) یورازول ۵
- ۱-۱-۷) تهیه ۴-سیکلو هگزیل یورازول ۶
- ۲-۱) تهیه بعضی از مشتقات خاص یورازولها از طریق واکنش یورازولها ۶
- ۲-۱-۱) تهیه رنگینه های آزویی حاوی ۴-فنیل یورازول ۶
- ۲-۲-۱) واکنش ترکیبات یورازولی حاوی استخلاف در موقعیت ۴ با آسیل هالیدها ۷
- ۲-۲-۳) واکنش ترکیبات یورازولی حاوی استخلاف در موقعیت ۴ با ایزوسیاناتها ۹
- ۳-۱) اکسایش ۴-فنیل یورازول به ۴-فنیل تری آزولین دی اون ۱۰
- ۴-۱) مطالعه ساختار یورازولها ۱۰

فصل دوم: مطالعه ۴-فنیل یورازول با روش های کوانتم مکانیکی *ab initio* و تابعی چگالی

- ۱-۲) تعیین پارامترهای ساختاری ۱۲
- ۲-۲) آنالیز ارتعاشی ۱۴
- ۳-۲) آنالیز NBO ۲۰
- ۴-۲) بارهای اتمی مولیکن ۲۱
- ۵-۲) جابجایی های شیمیایی NMR ۲۲

مراجع ۲۳

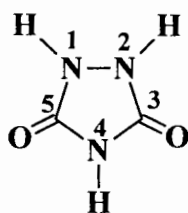
چکیده

ساختار مولکولی و برخی خواص ۴-فنیل یورازول با روش‌های مکانیک کوانتمی *ab initio* و تابعی چگال مطالعه گردید. هندسه مولکول بدون هیچ محدودیت تقارنی توسط سطوح تئوری RHF، B3LYP و B3PW91 با مجموعه پایه 6-31G** بهینه شد. نتایج نشان داد که فقط یک فرم پایدار برای فنیل یورازول وجود دارد (تقارن C₂). آنالیز ارتعاشی با ساختار بهینه شده *ab initio* و DFT با همان سطوح تئوری و همان مجموعه پایه انجام شد. نتایج به دست آمده از این آنالیز مشخص کرد که ساختار بهینه شده در مینیمم سطح انرژی پتانسیل قرار دارد. بر اساس آنالیز ارتعاشی در سطوح تئوری مورد بررسی، فرکانسهای ارتعاشی و شدتهای IR استخراج گردید و همه مدهای نرمال با موفقیت به یکی از سه نوع حرکت کششی، خمشی و وایچیدگی پیوندها تخصیص داده شد. همچنین، آنالیز NBO حضور دو اتم نیتروژن هرمی (sp³) و یک اتم نیتروژن مسطح (sp²) را در حلقه یورازولی نشان داد. بارهای اتمی مولیکن این ترکیب نیز محاسبه و ارائه گردید. در نهایت جابجایی شیمیایی NMR هسته‌های ¹H و ¹⁵N و ¹³C روی ساختارهای بهینه شده RHF، B3LYP و B3PW91 این ترکیب توسط روش IGAIM محاسبه و گزارش گردید.

فصل اول

مقدمه

یورازول نام مصطلح ترکیبی با فرمول $C_2H_3N_3O_2$ می‌باشد. نام سیستماتیک این ترکیب ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون است. این ترکیب و بخصوص مشتقات آن به دلیل قابلیت‌های بسیار زیاد آن در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی مورد توجه زیاد دانشمندان قرار دارد؛ که این توجه زیاد، هم به دلیل کاربردهای بسیار متنوع و جالب یورازول‌ها و هم به دلیل امکان مطالعه مکانیسم بعضی از فرایندهای شیمیایی که منحصراً توسط مشتقات یورازول و تعداد اندکی از مواد شیمیایی دیگر امکان پذیر است می‌باشد.

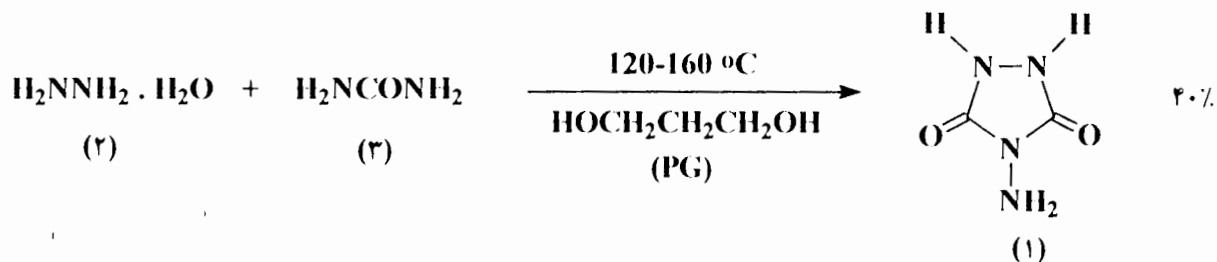


در این کار ضمن بررسی نحوه تهیه بعضی از مشتقات خاص یورازول چه از طریق تشکیل حلقه یورازولی و چه از طریق واکنش یورازول‌ها، تعدادی از مهم‌ترین روش‌های شناسایی آن‌ها، و همچنین تعدادی از مهم‌ترین روش‌های اکسایش آن‌ها به گروه عاملی تری‌آزولین دی‌اون - که فقط در اثر اکسایش یورازول‌ها به دست می‌آیند - مرور می‌شود.

۱-۱) تهیه بعضی از مشتقات خاص یورازول‌ها از طریق تشکیل حلقه یورازولی

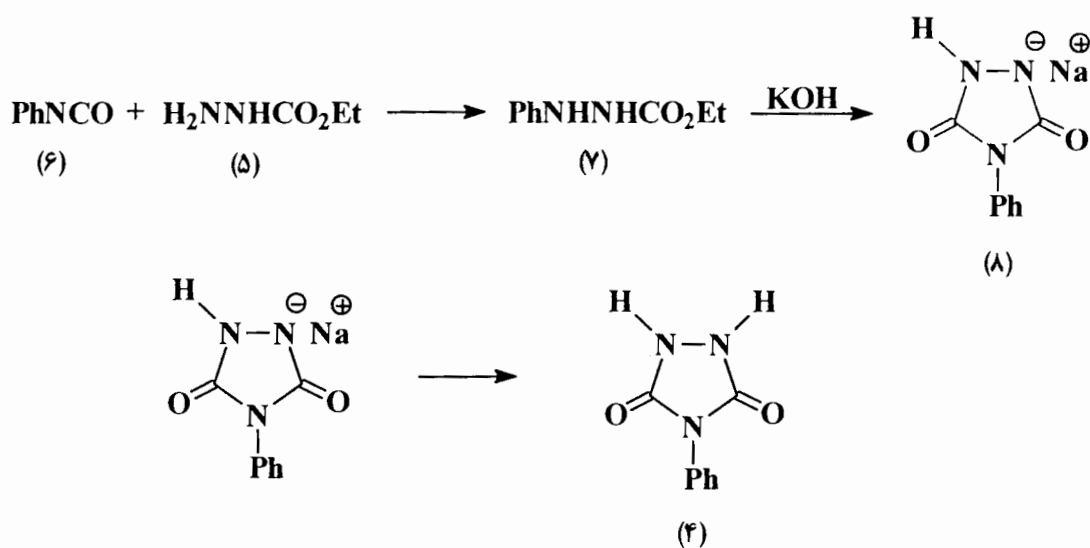
۱-۱-۱) تهیه ۴-آمینو یورازول (۱)

برای تهیه این ترکیب هیدرازین هیدرات (۲) با اوره (۳) در یک حلال قطبی با نقطه جوش بالا حرارت داده می‌شود. محصول واکنش به صورت کریستال به دست می‌آید [۱].



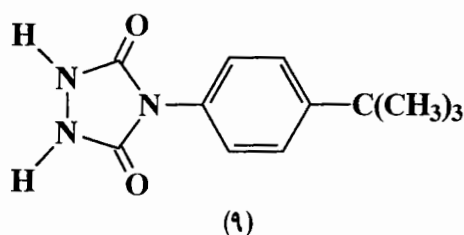
۲-۱-۱ تهیه ۴-فنیل یورازول (۴)

اتیل کربازات (۵) با فنیل ایزوسیانات (۶) وارد واکنش شده، ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازاید (۷) به دست می آید. ترکیب جدید، در محیط قلیایی به وسیله پتاسیم هیدروکسید تحت واکنش بسته شدن حلقه قرار گرفته، نمک پتاسیم ۴-فنیل یورازول را به دست می دهد. اسیدی کردن این نمک به وسیله هیدروکلریک اسید، ۴-فنیل یورازول (۸) را آزاد می نماید [۲].



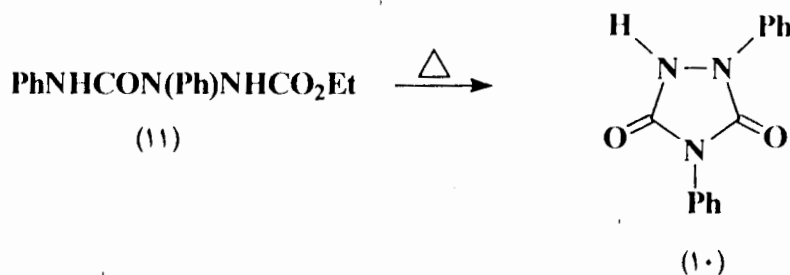
۳-۱-۱ تهیه ۴- [۱،۱-دی متیل اتیل) فنیل] یورازول (۹)

مرحله نهایی تهیه این ترکیب نیز بسته شدن حلقه ۴-R سمی کاربازاید می باشد. در تهیه این ترکیب علاوه بر استفاده از واکنش اتیل کربازات با ایزوسیانات مربوطه، از روش های به کار گیری ۴-R' - آنیلین و ۴-R' - بنزوئیک اسید به عنوان ماده اولیه واکنش نیز استفاده شده است [۳].

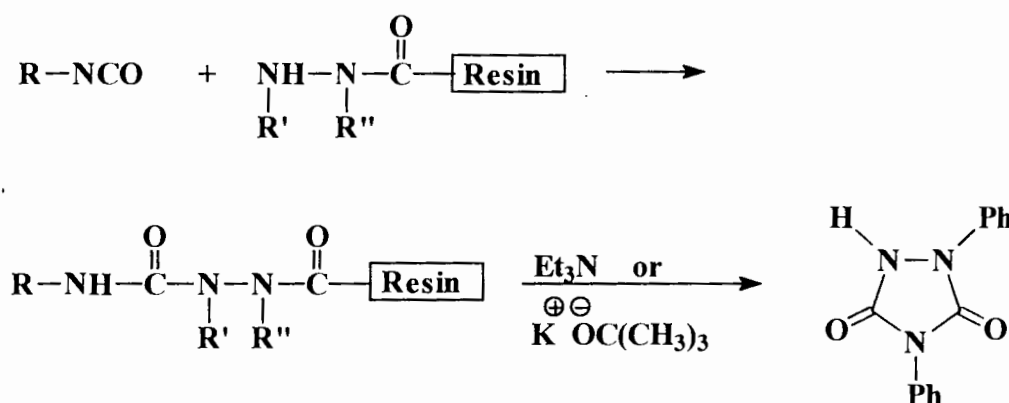


۱-۱-۴) تهیه ۴،۱-دی فنیل یورازول (۱۰) در فاز جامد

در این روش ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۲،۴-دی فنیل سمی کاربازاید (۱۱) در فاز جامد و بدون استفاده از کاتالیست، حرارت داده شده، محصول (۱۰) به دست آمده است [۴].

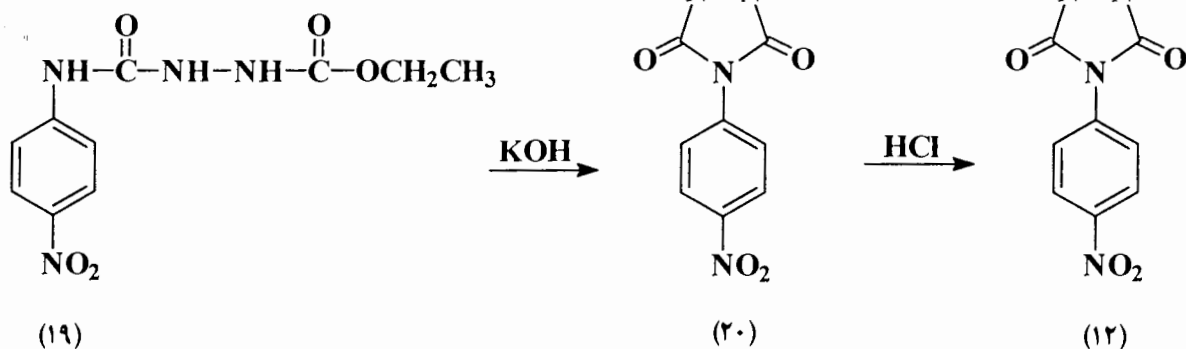
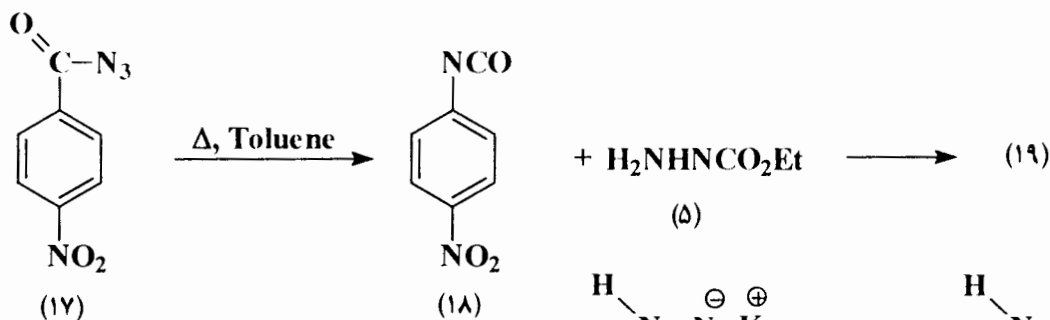
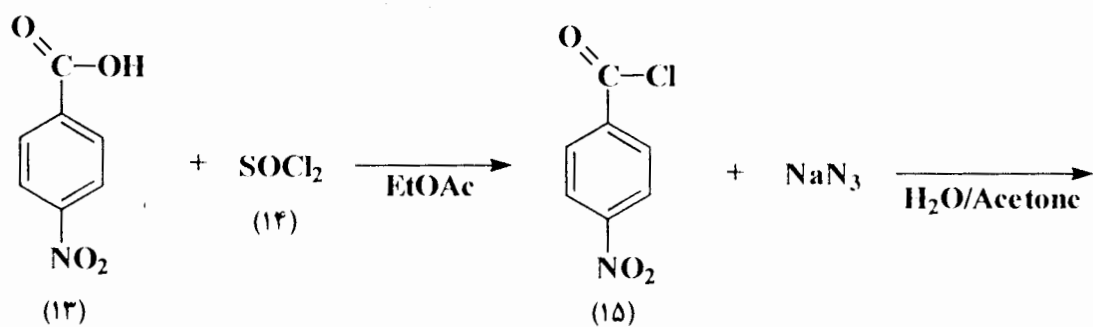


در یک روش سنتز جامد دیگر، هیدرازین ۲،۱- دو استخلافی با یک رزین حامل گروه کربونیل ایمیدازول، واکنش داده، سپس کربازات حاصل با ایزوسیانات‌های مختلف وارد واکنش شده، سمی کاربازاید متصل به رزین به دست آمده است که متعاقباً به وسیله تری اتیل آمین یا پتاسیم ترشیوبوتوکسید، واکنش بسته شدن حلقه روی آن صورت گرفته است [۵].

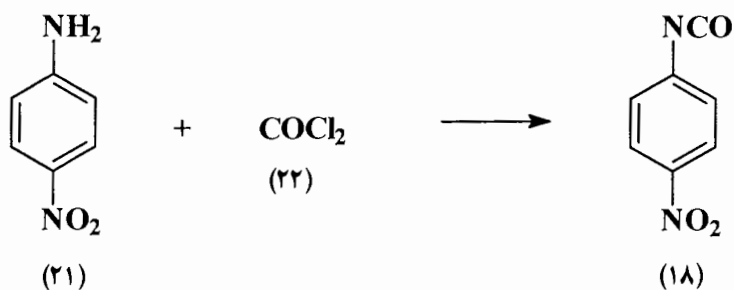


۱-۱-۵) تهیه ۴- (۴'-نیتروفنیل) یورازول (۱۲)

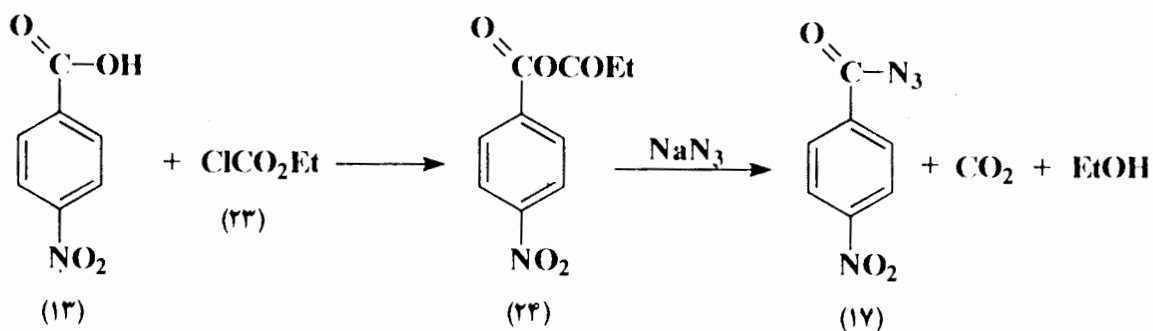
برای تهیه این ترکیب، از ۴-نیترو بنزوئیک اسید (۱۳) به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. واکنش ترکیب (۱۳) با تیونیل کلراید (۱۴) ۴-نیترو بنزوئیل کلراید (۱۵) را به دست می‌دهد. ترکیب (۱۵) در اثر واکنش با سدیم آزید (۱۶) ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۱۷) را تولید می‌کند. حرارت دادن ترکیب (۱۷) در یک حلال بی اثر خشک با نقطه جوش نسبتاً بالا مثل تولوئن ۴-نیترو فنیل ایزوسیانات (۱۸) را به دست می‌دهد. ترکیب (۱۸) در اثر واکنش با اتیل کربازات (۵) ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۲،۴- (۴'-نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۱۹) را تولید می‌کند. واکنش بسته شدن حلقه یورازولی به وسیله نمک پتاسیم ۴- (۴'-نیتروفنیل) یورازول (۲۰) را به دست می‌دهد؛ که در اثر اسیدی شدن، ترکیب (۱۲) را آزاد می‌نماید [۶].



البته ترکیب (۱۸) از روش دیگری نیز تهیه شده، که عبارت است از واکنش نیترو آنیلین (۲۱) با گاز فسژن (۲۲) [۷ و ۸].

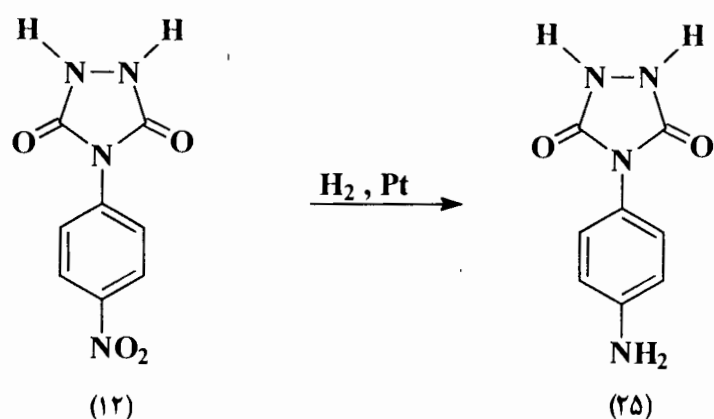


ترکیب (۱۷) نیز می‌تواند از روش دیگری به دست آید: در این روش، ۴-نیترو بنزوئیک اسید (۱۳) با اتیل کلروفورمات (۲۳) واکنش داده، انیدرید حاصل (۲۴) با سدیم آزید وارد واکنش می‌شود تا ترکیب (۱۷) را ایجاد نماید [۹].

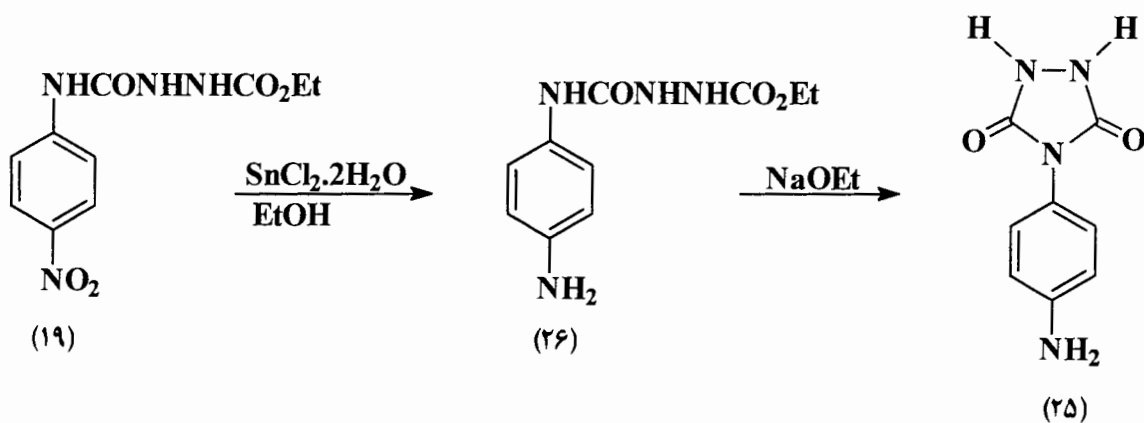


۱-۱-۶) تهیه ۴-(۴'-آمینوفنیل) یورازول (۲۵)

برای تهیه این ترکیب، ترکیب ۴-(۴'-نیتروفنیل) یورازول (۱۲) به وسیله گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور پلاتین، احیا شده است [۱۰ و ۱۱].

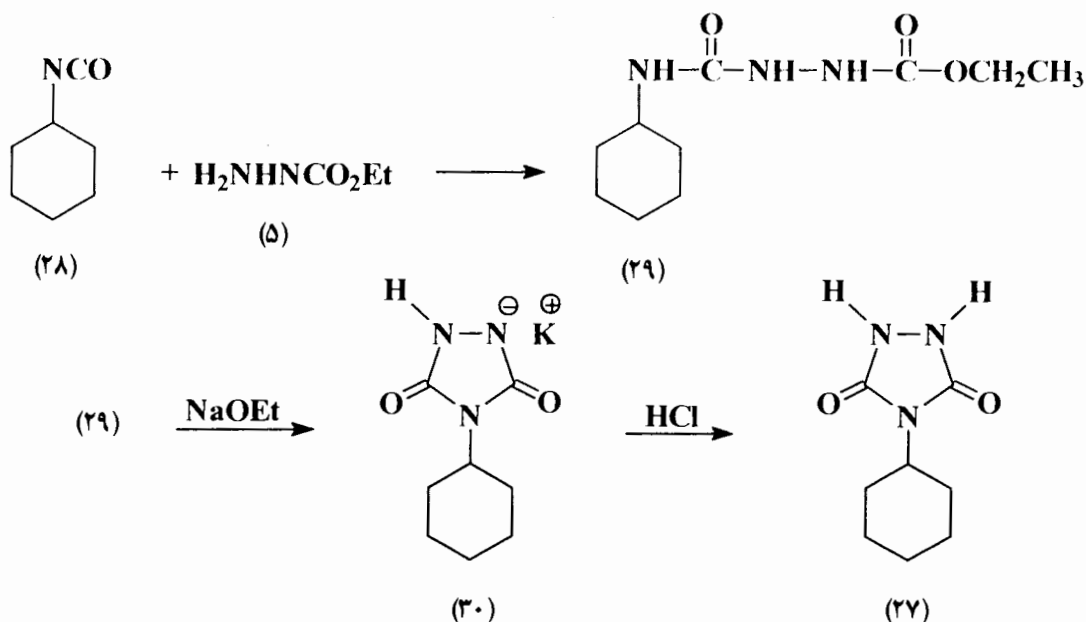


احیای ترکیب (۱۲) با استفاده از احیا کننده‌های فلزی مثل فلز روی، فلز آهن و کلرید قلع در حضور اسید هیدروکلریک، موفقیت آمیز نبوده است؛ چون شرایط احیا به وسیله این معرف‌ها برای ترکیب (۱۲) غیر قابل تحمل بوده، حلقه یورازولی در این شرایط گسسته می‌شود. بنابراین در روش تهیه دیگری، ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴'-نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۱۹) به وسیله کلرید قلع دو آبه در اتانول، احیا شده، ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴'-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۲۶) به دست آمده است. سپس واکنش بسته شدن حلقه یورازول به وسیله سدیم اتوکسید، انجام شده، ترکیب (۲۵) ایجاد شده است [۶].



۷-۱-۱ تهیه ۴-سیکلوهگزیل یورازول (۲۷)

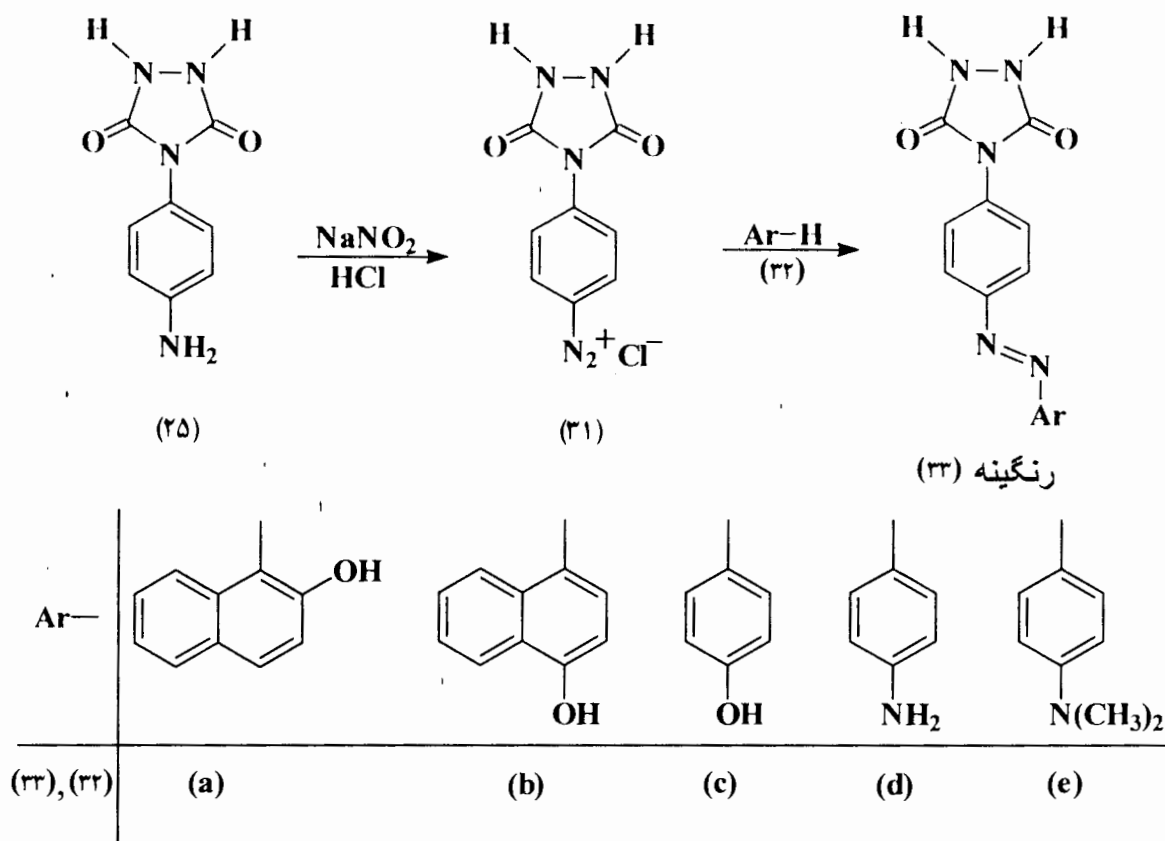
برای تهیه این ترکیب نیز از واکنش اتیل کربازات (۵) با سیکلوهگزیل ایزوسیانات (۲۸) استفاده شده است. ۱-اتوکسی کربونیل-۴-سیکلوهگزیل سمی کاربازاید (۲۹) حاصل، در اثر واکنش با سدیم اتوکسید، نمک سدیم ۴-سیکلوهگزیل یورازول (۳۰) را تولید نموده است. نمک (۳۰) در حضور اسید هیدروکلریک، یورازول (۲۷) را آزاد کرده است [۱۲].



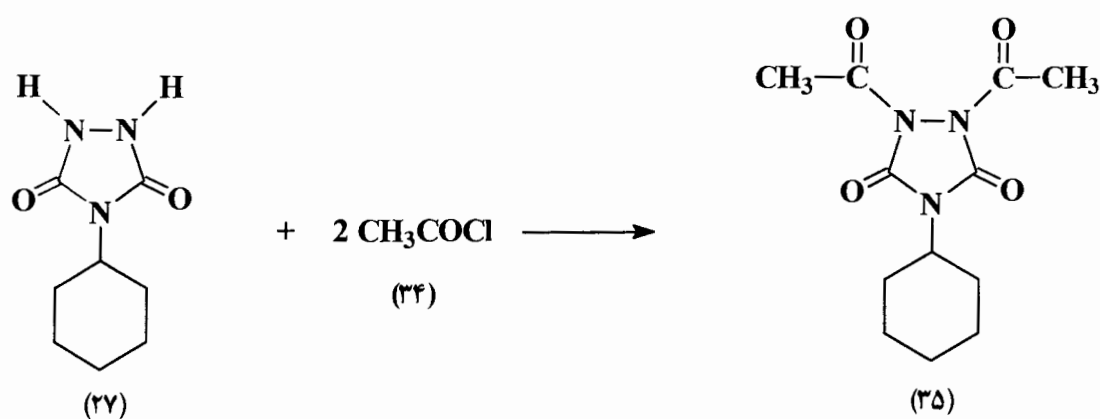
۲-۱ تهیه بعضی از مشتقات خاص یورازول ها از طریق واکنش یورازول ها

۱-۲-۱ تهیه رنگینه‌های آزویی حاوی ۴-فنیل یورازول

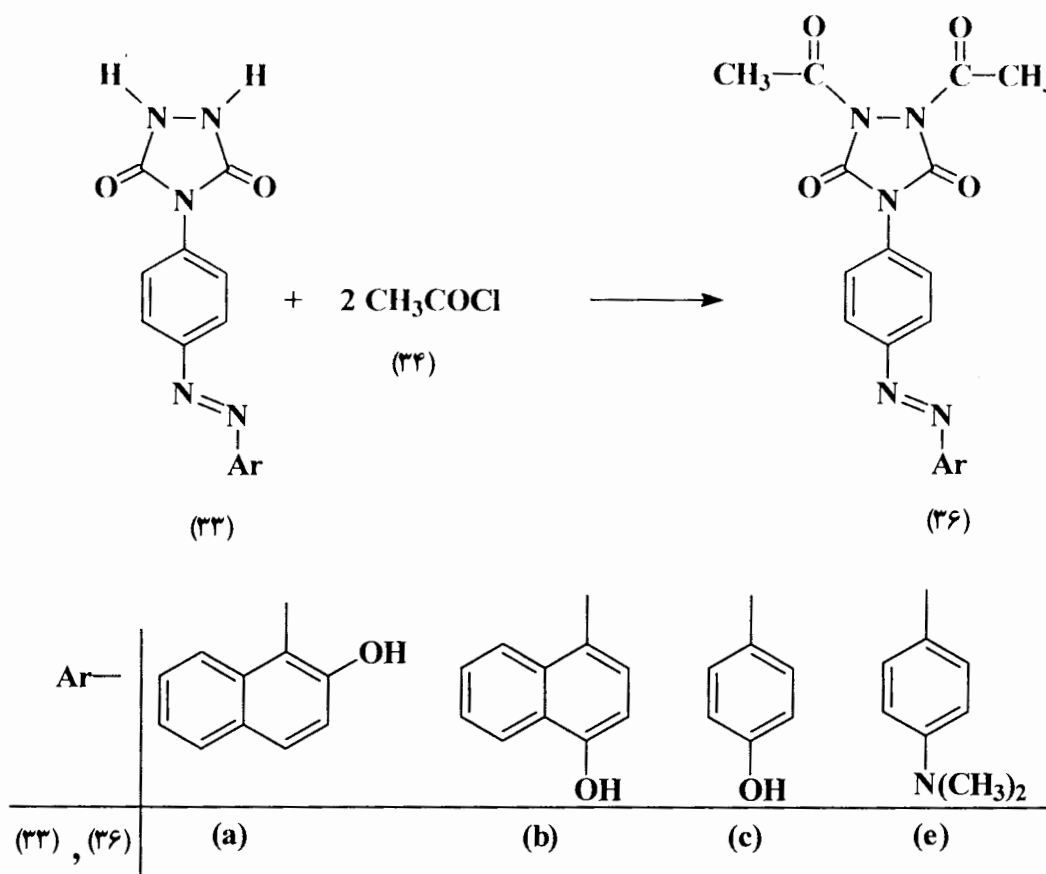
برای تهیه این دسته از ترکیبات، از ماده اولیه ۴-۴'-آمینوفنیل) یورازول (۲۵) استفاده می‌شود. ترکیب (۲۵) با اسید نیترو - که از واکنش سدیم نیتريت با اسید هیدروکلریک در محیط واکنش ایجاد می‌شود - واکنش می‌دهد. در اثر این واکنش، قسمت آنیلینی ترکیب (۲۵)، دی آزوته شده، نمک دی آزونیوم مربوطه (۳۱) را به دست می‌دهد. جفت شدن نمک دی آزونیوم (۳۱) با ترکیبات آروماتیک غنی از الکترون (۳۲a - ۳۲e)، سری رنگینه‌های آزویی (۳۳a - ۳۳e) را تولید می‌نماید [۶].



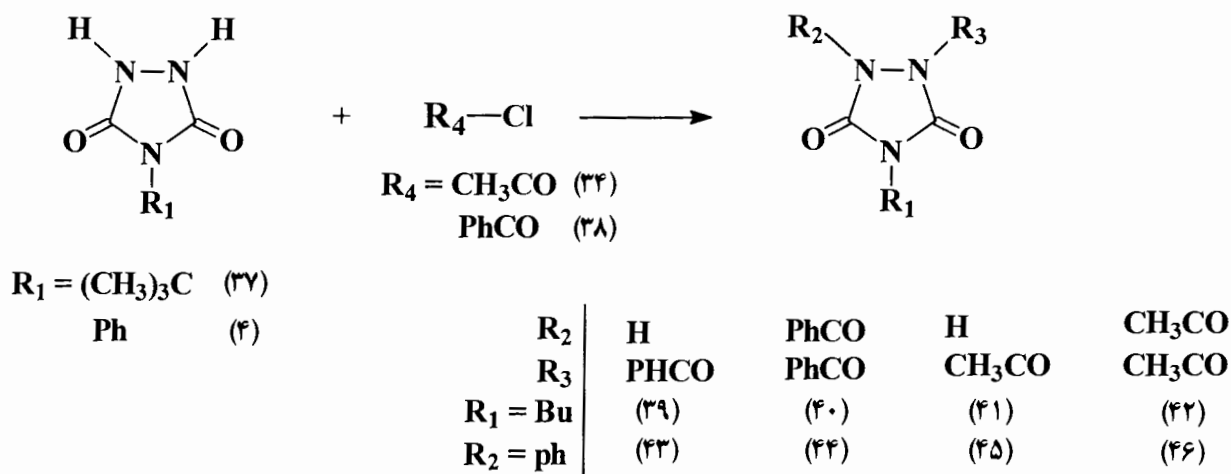
۲-۲-۱) واکنش ترکیبات یورازولی حاوی استخلاف در موقعیت ۴ با آسیل هالیدها از آنجا که جفت الکترون روی نیتروژن‌های ۱ و ۲ یورازول‌ها به علت اثر آلفا، دارای خاصیت هسته دوستی می‌باشند، نیتروژن‌های ۱ و ۲ می‌توانند با الکترون دوست‌هایی مانند آسیل کلریدها وارد واکنش شوند که در نتیجه، استخلاف‌های مختلفی از طریق گروه عاملی آمیدی به نیتروژن‌های ۱ و ۲ متصل می‌شود؛ و به این ترتیب مشتقات جدیدی از یورازول‌ها را می‌توان تهیه نمود. به عنوان مثال، واکنش ۴-سیکلوهگزیل یورازول (۲۷) با استیل کلراید (۳۴) منجر به تولید ۴-سیکلوهگزیل-۱،۲-دی‌اتانویل یورازول (۳۵) شده است [۱۲].



در واکنشی مشابه، رنگینه‌های (۳۳a-۳۳c و ۳۳c) در اثر واکنش با استیل کلراید (۳۴)، مشتقات ۲،۱-دی‌آسیل (۳۶a-۳۶c و ۳۶c) را تولید نموده است [۱۳].

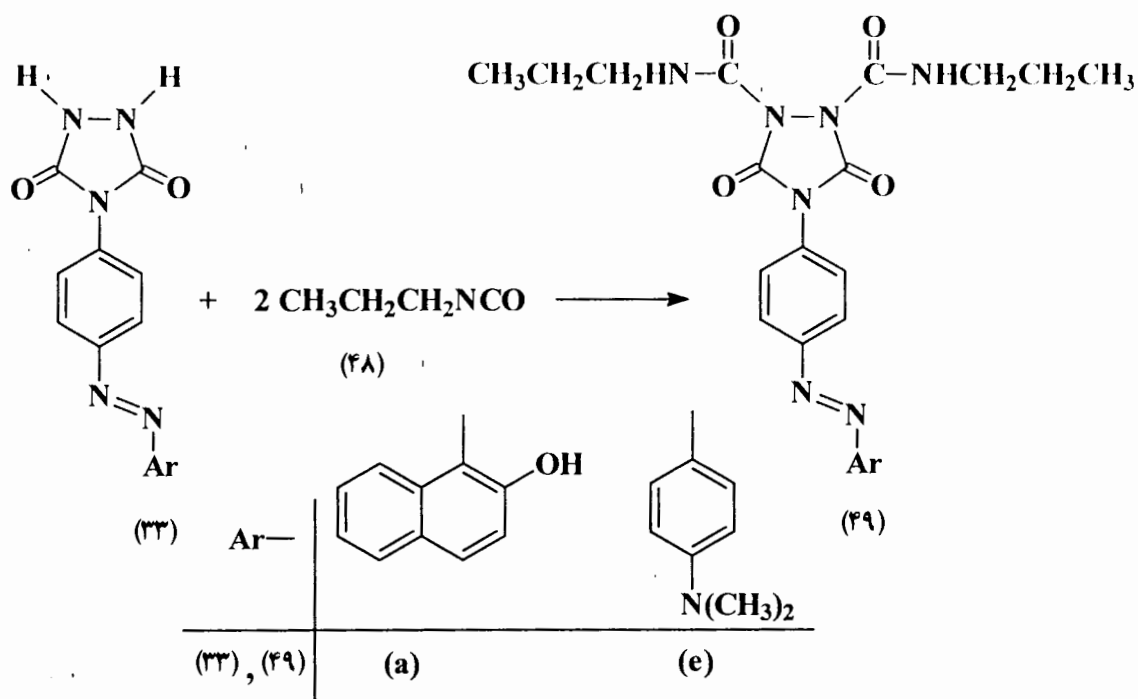


همچنین واکنش ۴-فنیل یورازول (۴) و ۴-ترشیویوتیل یورازول (۳۷) با استیل کلراید (۳۴) و بنزوئیل کلراید (۳۸) انجام شده و مشتقات مونو استیل، مونو بنزوئیل، دی استیل و دی بنزوئیل آن‌ها به دست آمده است. ترکیبات مونو آسیله و دی آسیله حاصل، در برابر رطوبت، ناپایدار می‌باشند. ساختار محصولات، جهت اطمینان از آسیله شدن نیتروژن‌های ۱ و ۲ یا به وسیله روش‌های مختلف طیف‌سنجی مطالعه شده و ثابت شده است که نیتروژن‌های ۱ و ۲ آسیله می‌شوند ولی گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی آسیله نمی‌شوند [۱۴].

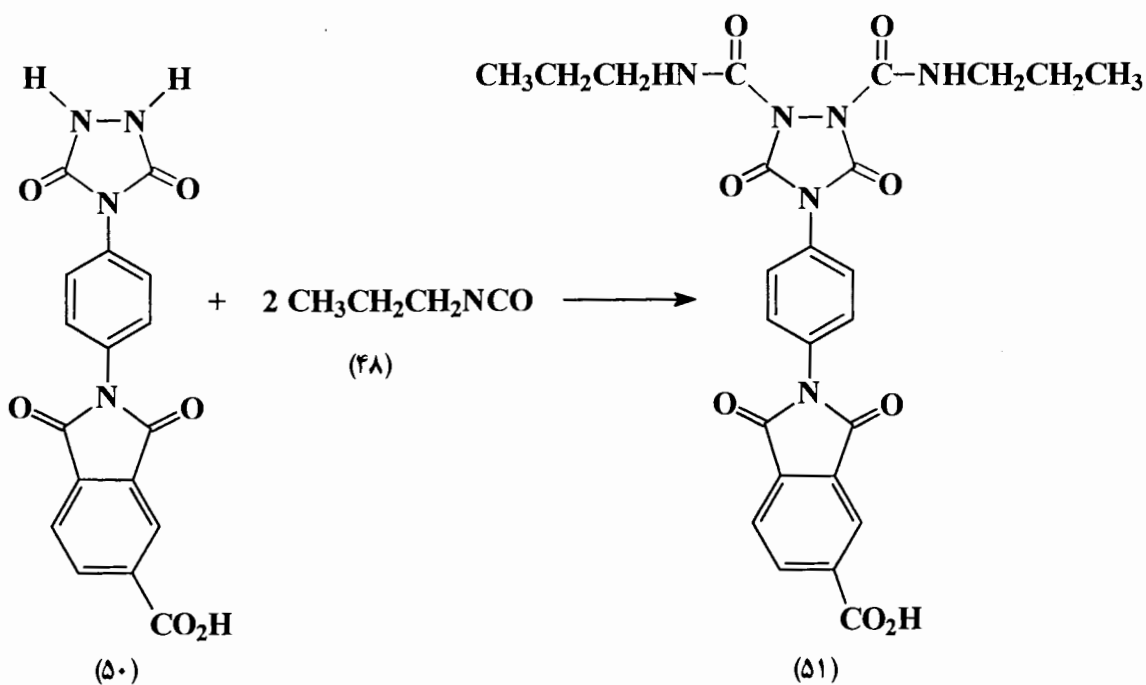


۳-۲-۱ واکنش ترکیبات یورازولی حاوی استخلاف در موقعیت ۴ با ایزوسیانات‌ها

یورازول‌های حاوی استخلاف در موقعیت ۴ همچنین می‌توانند به عنوان هسته دوست با ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شوند. در نتیجه این واکنش، استخلاف‌های مختلفی از طریق گروه عاملی اوره به نیتروژن‌های او یا ۲ متصل می‌گردد. به عنوان مثال، رنگینه‌های آزویی (۳۳a) [۱۵] و (۳۳c) [۱۶] با n-پروپیل ایزوسیانات (۴۸) واکنش داده، ترکیبات (۴۹a) و (۴۹c) را تولید نموده‌اند.

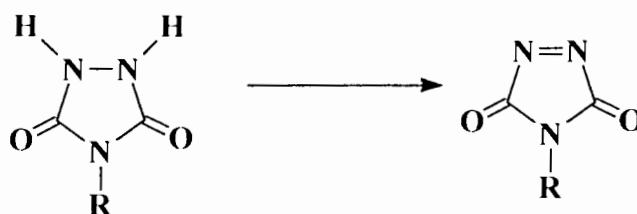


در همین زمینه می‌توان به واکنش ۴-(N-۴'-تری‌ملیتیل‌ایمیدوفنیل) یورازول (۵۰) با n-پروپیل ایزوسیانات (۴۸) اشاره کرد که منجر به تولید محصول (۵۱) شده است [۱۷].



۳-۱) اکسایش ۴-فنیل یورازول به ۴-فنیل تری آزولین دی اون

اکسایش، مهم ترین واکنش یورازولها می باشد که طی آن گروه عاملی یورازولی به گروه عاملی تری آزولین دی اون تبدیل می شود. اکسایش یورازولها تنها مسیر تهیه تری آزولین دی اونها می باشد. تری آزولین دی اونها دارای خواص بسیار منحصر به فرد بوده همچنین دی انوفیل های قوی می باشند که حتی با وجود ممانعت فضایی شدید در دی ان، با آن واکنش داده، مشتقات بسیار متنوعی از یورازولها را تولید می کنند. واکنش دیلز-آلدو تری آزولین دی اونها علاوه بر تولید مشتقات جدید یورازولها، در زمینه مطالعه مکانیزمی این واکنشها نیز اهمیت دارد.



تری آزولین دی اون

اکسایش یورازولها به تری آزولین دی اونها به وسیله معرف های متنوعی می تواند انجام شود که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) استفاده از نیترات سرب به عنوان منبع تولید گاز NO_2 [۲].

ب) استفاده از مخلوط نمک های کلرید معدنی قابل هیدرولیز با کمپلکس هیدروژن پراکسید-اوره در حضور SiO_2 مرطوب [۱۸].

پ) استفاده از دی فریک تری نیترات نه آبه $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [۱۹].

ت) استفاده از NO_2 جذب شده روی پلی اتیلن گلیکول [۲۰].

ث) استفاده از HIO_3 یا H_5IO_6 (فرم هیدراته HIO_4) مخلوط با NaNO_2 که تولید NO^+IO_3^- یا NO^+IO_4^- می کند [۲۱].

ج) استفاده از مخلوط NaNO_2 با $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ در حضور SiO_2 مرطوب [۲۲].

۴-۱) مطالعه ساختار یورازولها

ساختار یورازولها به روش های مختلفی مطالعه شده است که از آن جمله می توان به روش های طیف سنجی زیر قرمز IR، رزونانس مغناطیسی هسته ای برای پروتون $^1\text{H-NMR}$ ، کربن $^{13}\text{C-NMR}$ ، و نیتروژن ^{15}N NMR اشاره کرد [۱۴].

در روش طیف سنجی زیر قرمز، یک نوار جذبی قوی در 3200 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H یورازولهای دارای استخلاف در موقعیت ۴ و دو نوار جذبی قوی در 1770 cm^{-1} و 1700 cm^{-1}

فصل دوم

مطالعه ۴-فنیل یورازول با روش‌های مکانیک کوانتومی *ab initio* و تابعی چگال

۱-۲- تعیین پارامترهای ساختاری

برای انجام این مطالعه، ابتدا ساختار مولکولی ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۴-فنیل یورازول) به کمک نرم افزار گوسین ۹۸ و به وسیله روش‌های کوانتم مکانیکی *ab initio* و تابعی چگال بهینه شد. برای این منظور هندسه مولکول بدون هیچ محدودیت تقارنی توسط سطوح تئوری RHF، B3LYP و B3PW91 با مجموعه پایه 6-31G** بهینه شد. سپس همه خصوصیات ساختاری آن استخراج گردید که برخی از نتایج آن در جدول (۱) آورده شده است.

همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود روش‌های مکانیک کوانتومی *ab initio* و تابعی چگال نتایج مشابهی را برای مقادیر طول پیوند و زوایا به دست می‌دهند. از آنجا که استفاده از توابع موج نفوذی (مجموعه پایه 6-31++G** روی اتمها نسبت به استفاده از توابع موج پلاریزه (مجموعه پایه 6-31G**) تأثیر چندانی در پارامترهای ساختاری نداشت (حدود ۰/۰۰۲ آنگستروم و ۰/۴ درجه روی پارامترهای ساختاری بهینه شده)، لذا در این مطالعه از مجموعه پایه 6-31G** استفاده شد.

مقایسه مشخصه‌های ساختاری بهینه شده برای این ترکیبات با مجموعه پایه 6-31G** نشان می‌دهد که دو گروه کربونیل یورازولی با توجه به زاویه دو وجهی C-N-N-C حدود ۱۵ درجه نسبت به هم وایپچیدگی دارند که این بر مسطح بودن حلقه یورازول دلالت دارد. مسطح نبود حلقه یورازولی از زاویه دو وجهی N-C-C-N که خارج

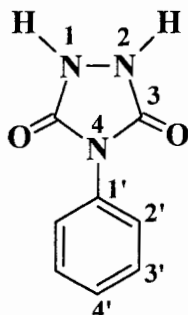
بودن حدود ۱۲ درجه‌ای نیتروژن ۴ از صفحه زاویه N-N-C را نشان می‌دهد، نیز مشخص می‌شود. مقادیر زاویه

دو وجهی H-N-N-H که ۹۱/۹ تا ۹۴/۰ درجه می‌باشد، نشان می‌دهد که دو پیوند N-H هم صفحه نیستند.

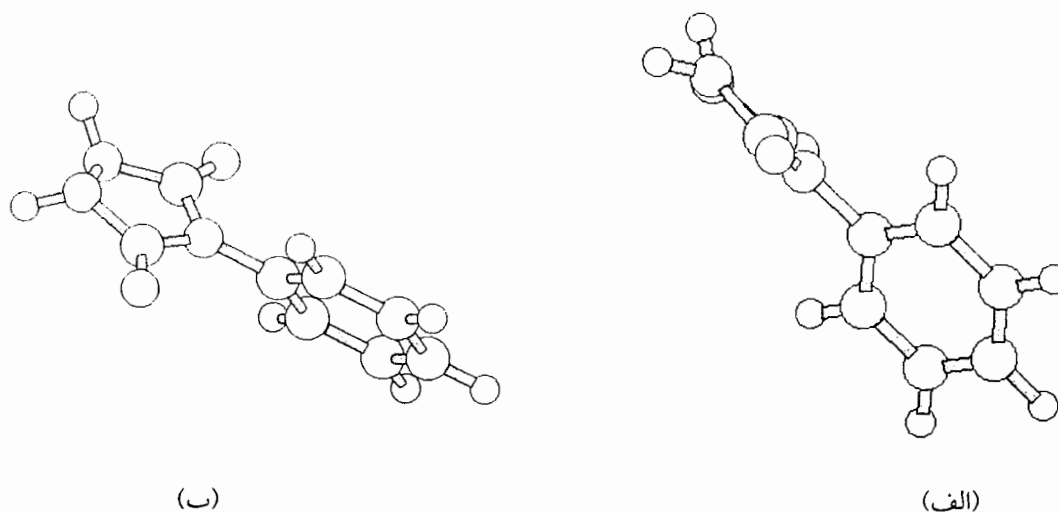
جدول (۱): تعدادی از مشخصه‌های ساختاری بهینه شده ۴-فنیل یورازول در سطوح تئوری مختلف

مشخصه	RHF	B3LYP	B3PW91
N-N	۱۴۰/۶	۱۴۲/۲	۱۴۱/۰
C-N(۱)	۱۳۸/۴	۱۴۰/۱	۱۳۹/۶
H-N	۹۹/۸	۱۰۱/۶	۱۰۱/۴
C(۳)-N(۴)	۱۳۸/۳	۱۴۰/۴	۱۴۰/۱
C=O	۱۱۸/۶	۱۲۱/۱	۱۲۱/۰
C(۱')-N	۱۴۳/۰	۱۴۳/۲	۱۴۲/۶
C-N-N	۱۰۷/۷	۱۰۷/۷	۱۰۸/۰
H-N-N	۱۱۳/۴	۱۱۳/۲	۱۱۳/۶
N-C-N	۱۰۶/۰	۱۰۵/۸	۱۰۵/۷
O=C-N(۱)	۱۲۵/۹	۱۲۵/۵	۱۲۵/۶
C(۱')-N-C	۱۲۴/۷	۱۲۴/۸	۱۲۴/۸
C(۳)-N-C(۵)	۱۱۰/۵	۱۱۰/۴	۱۱۰/۴
H-N-N-C	۱۴۱/۱	۱۴۱/۸	۱۴۲/۰
C-N-N-C	۱۵/۲	۱۶/۳	۱۵/۷
N-C-N-N	۱۲/۱	۱۲/۹	۱۲/۴
H-N-N-H	۹۳/۰	۹۲/۷	۹۱/۷
O=C-N-N	۱۶۷/۰	۱۶۶/۷	۱۶۷/۰
O=C-N-H	۴۱/۰	۴۱/۰	۴۰/۴
C-C-N-C	۵۰/۸	۳۵/۴	۳۵/۵
O=C-N-C(۱')	۵/۶	۵/۴	۵/۴

تمامی طول پیوندها بر حسب پیکومتر و تمامی زاویه‌ها بر حسب درجه می‌باشد.



زاویه دو وجهی $O=C-N-H$ خارج بودن این هیدروژن‌ها از صفحه $O=C-N$ به میزان $41/0$ تا $42/2$ درجه و در نتیجه هم‌صفحه نبودن این هیدروژن‌ها با حلقه یورازولی را نشان می‌دهد. در ضمن زاویه دو وجهی $H-N-N-H$ نشان می‌دهد که این هیدروژن‌ها در دو سمت مختلف صفحه حلقه یورازولی جهت‌گیری کرده‌اند (شکل ۱-الف). زاویه دو وجهی $C-N-C-C$ نشان دهندهٔ واپس‌چیدگی حلقه یورازولی و حلقه فیل نسبت به همدیگر می‌باشد (شکل ۱-ب). با توجه به این نتایج، فقط یک فرم پایدار با تقارن C_2 برای فیل یورازول وجود دارد



شکل (۱): ساختار فیل یورازول بهینه شده

۲-۲- آنالیز ارتعاشی

فرکانسهای ارتعاشی ساختار بهینه شده به وسیله روش‌های مکانیک کوانتومی *ab initio* و تابعی چگال با استفاده از مجموعه پایه $6-31G^{**}$ محاسبه شدند. روش *ab initio* نتایج بسیار متفاوتی را نسبت به روش DFT نشان داد که این موضوع، قابل پیش‌بینی بود، زیرا روش *ab initio* برای محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی مولکول خطای زیادی دارد. همچنین بین سطوح تئوری مختلف روش تابعی چگال، سطح تئوری B3PW91 دارای مقدار جزئی خطا نسبت به B3LYP می‌باشد. نتایج مربوط به آنالیز ارتعاشی در جدول (۲) آورده شده است. به طور کلی، فرکانس‌های ارتعاشی خام محاسبه شده در تمامی روش‌های محاسباتی دارای خطای سیستماتیک شناخته شده‌ای هستند که باعث می‌شود نتایج حدود $10-12\%$ بیشتر از مقدار واقعی تخمین زده شوند. مقدار این خطا به روش محاسبه بستگی زیادی داشته (روشهایی که همبستگی الکترونها را کمتر در نظر می‌گیرند خطای

بیشتری دارند) و وابستگی کمتری نسبت به تغییر مجموعه پایه دارد. بنابراین، یک Scaling Factor برابر

۰/۸۹۲۹ برای تصحیح مقادیر فرکانس ارتعاشی به کار برده می‌شود:

$$\text{مقدار محاسبه شده} = ۰/۸۹۲۹ \times \text{مقدار واقعی فرکانس}$$

عدم حضور فرکانس مجازی (imaginary) نشان می‌دهد که ساختار بهینه شده با نقطه مینیمم (global) روی سطح انرژی پتانسیل بین مولکولی مطابقت دارد.

بر مبنای آنالیز ارتعاشی در سطوح تنوری مختلف، فرکانسهای ارتعاشی و شدتهای IR (اعداد داخل پرانتز در جدول ۲) محاسبه شدند و همه مدهای نرمال فنیل یورازول با در نظر گرفتن تقارن C2 به طور موفقیت آمیزی به یکی از سه نوع حرکت کششی، خمشی و وایپجیدگی برای پیوندهای مختلف تخصیص داده شدند.

جدول (۲): فرکانسهای ارتعاشی بر حسب cm^{-1} و شدتهای IR بر حسب km/mol (اعداد داخل پرانتز) برای ساختار بهینه شده ۴-فنیل یورازول با استفاده از سطوح تنوری مختلف و مجموعه پایه 6-31G**

ارتعاش	شماره شکل	B3LYP	B3PW91
N-H (کششی)	۲-الف	۳۱۷۵ (۳۰)	۳۲۰۰ (۳۶)
N-H (کششی)	۲-ب	۳۱۷۰ (۵۱)	۳۱۹۵ (۶۱)
C-H (کششی)	۲-پ	۲۸۵۶ (۲۲)	۲۸۶۷ (۱۹)
C-H (کششی)	۲-ت	۲۸۴۵ (۱۷)	۲۸۵۶ (۱۵)
C=O (کششی)	۲-ث	۱۶۷۹ (۲۴)	۱۶۹۵ (۲۵)
C=O (کششی)	۲-ج	۱۶۳۰ (۷۴۳)	۱۶۴۷ (۷۵۷)
C=C (کششی)	۲-چ	۱۴۷۷ (۱۵)	۱۴۸۷ (۱۷)
C-H (خمشی)	۲-ح	۱۳۷۴ (۹۴)	۱۳۷۷ (۱۲۴)
C-N (کششی)	۲-خ	۱۲۸۱ (۳۸۹)	۱۲۹۶ (۳۸۴)
N-H (خمشی)	۲-د	۱۲۱۶ (۶۹)	۱۲۲۳ (۴۲)
C-H (خمشی)	۲-ذ	۱۱۲۶ (۲۲)	۱۱۴۵ (۲۴)
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ر	۱۰۸۹ (۵۱)	۱۱۰۱ (۵۷)
C-H (خمشی)	۲-ز	۱۰۰۵ (۲۲)	۱۰۰۹ (۲۶)
C-H (خمشی)	۲-ژ	۹۷۴ (۱۷)	---

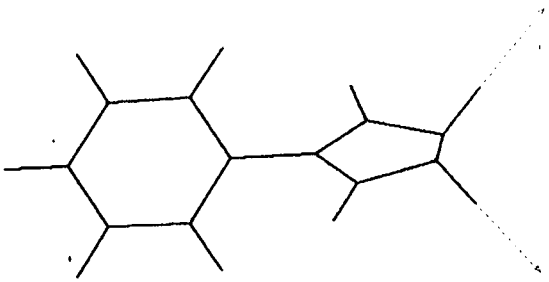
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-س	۷۱۷ (۲۷۱)	۷۱۶ (۲۶۵)
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ش	۷۰۲ (۶۷)	۷۰۸ (۷۲)
C-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ص	۶۹۳ (۸۸)	۶۹۵ (۸۳)
C-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ط	۶۲۷ (۱۶)	۶۲۶ (۲۰)
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ظ	۶۱۳ (۱۲)	۶۱۵ (۱۶)
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ظ	۵۲۴ (۱۵۲)	۵۴۲ (۱۶۴)
N-H (خمشی خارج از صفحه)	۲-ش	۵۲۱ (۶۱)	۵۱۷ (۷۱)

فرکانس ۳۱۷۵ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند N-H می‌باشد. ارتعاش کششی متقارن پیوند N-H در فرکانس ۳۱۷۵ ظاهر شده است. در تمامی ارتعاشات کششی، ارتعاش نامتقارن در فرکانس بالاتری نسبت به ارتعاش متقارن ظاهر می‌شود. فرکانس ۲۸۵۶ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و فرکانس ۲۸۴۵ مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند C-H می‌باشد. ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C=O در فرکانس ۱۶۷۹ و ارتعاش کششی متقارن این پیوند در فرکانس ۱۶۳۰ ظاهر شده است. فرکانس ۱۴۷۷ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C می‌باشد. پیوندهای C-N در فرکانس ۱۲۸۱ ارتعاش می‌کنند. پیوندهای C-H آروماتیک ارتعاش‌های خمشی داخل صفحه خود را در فرکانس‌های مختلفی انجام می‌دهند که عبارتند از: ۱۳۷۴، ۱۱۲۶، ۱۰۰۵ و ۹۷۴. ارتعاشات خمشی داخل صفحه مربوط به این فرکانس‌ها ترکیبی از حرکت‌های پیوندهای C-H به صورت همسو و غیر همسو می‌باشد.

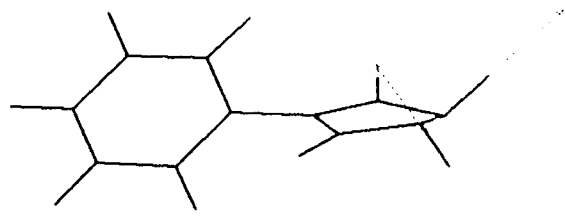
پیوندهای C-H همچنین ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه خود را در فرکانس‌های ۶۹۳ و ۶۲۷ برای هیدروژن‌های موجود روی کربن‌های ۲' و ۴' نشان می‌دهند. ارتعاش‌های خمشی داخل صفحه ناهمسو و همسو مربوط به پیوندهای N-H به ترتیب در فرکانس‌های ۱۲۱۶ و ۱۰۸۹ ظاهر می‌شود. این پیوندها ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه خود را در ۷۱۷، ۶۱۳ و ۵۲۴ برای ارتعاش‌های خمشی ناهمسو و ۷۰۲ و ۵۲۱ برای ارتعاش‌های خمشی همسو نشان می‌دهند.

تمامی ارتعاش‌های ۴-فنیل یورازول به صورت ترسیمی در شکل (۲) آورده شده است.

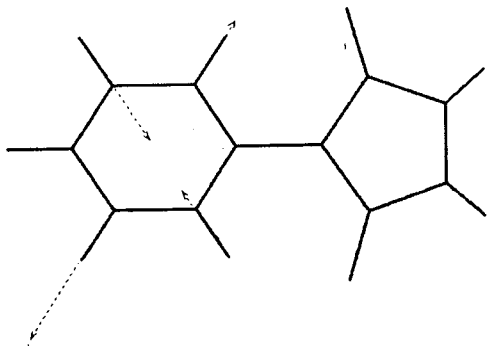
شکل (۲) نمایش ارتعاش‌های مختلف ۴-فنیل پورازول



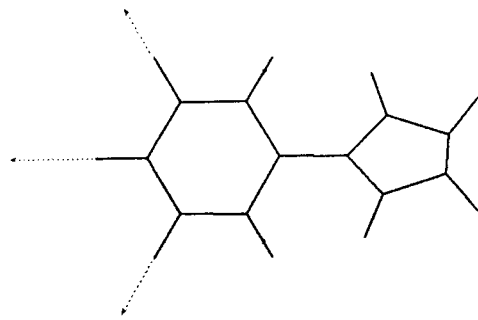
۳۱۷۰ (ب)



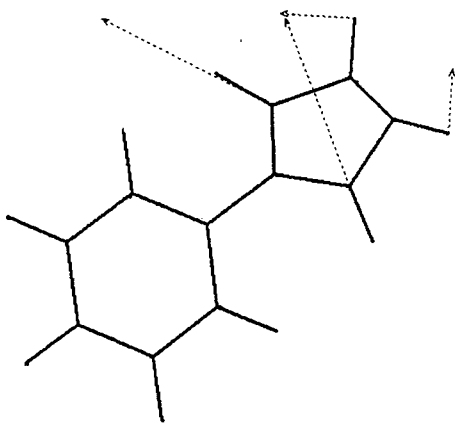
۳۱۷۵ (الف)



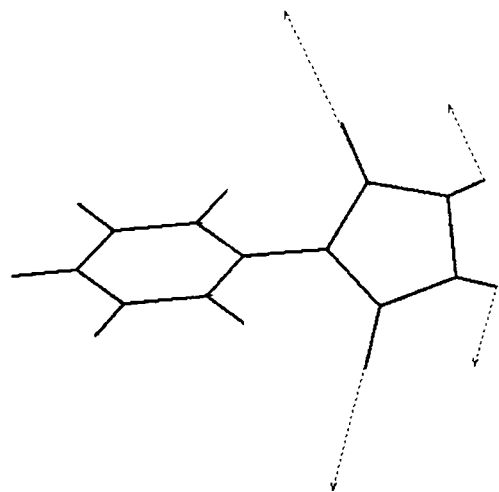
۲۸۴۵ (ت)



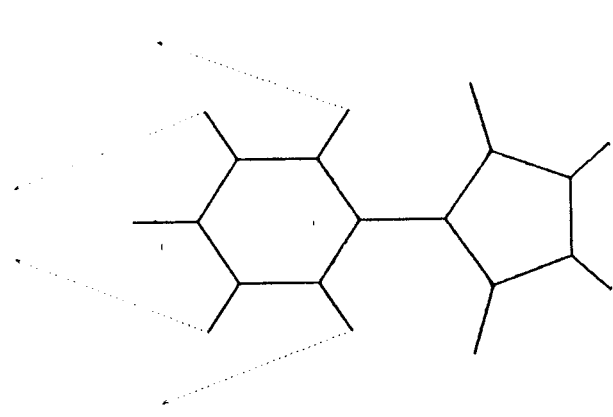
۲۸۵۶ (پ)



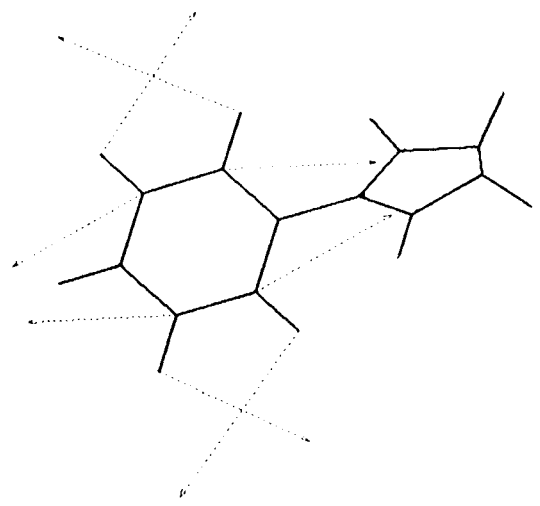
۱۶۳۰ (ج)



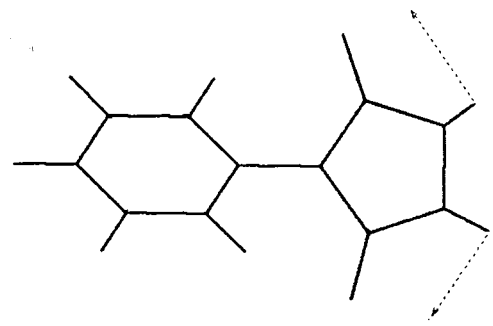
۱۶۷۹ (ث)



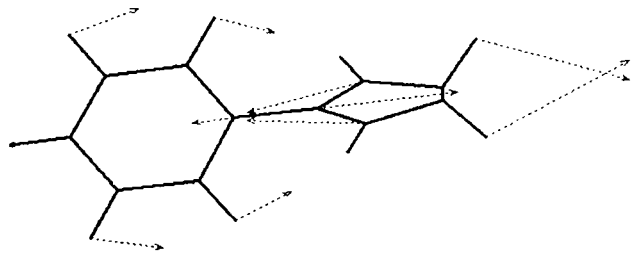
١٣٧٤ (ا)



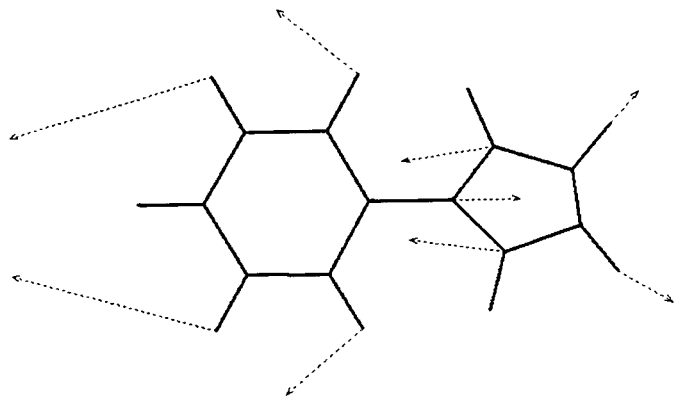
١٤٧٧ (ب)



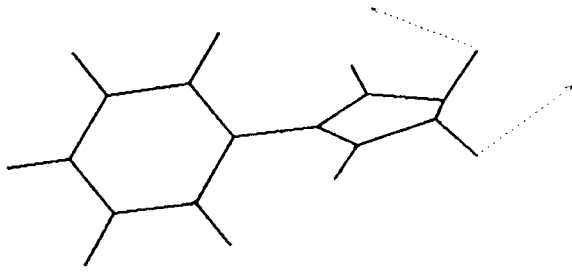
١٣١٦ (ج)



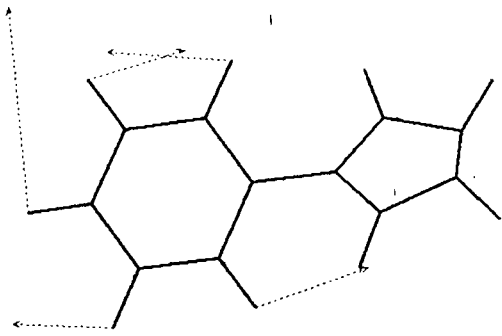
١٣٨١ (د)



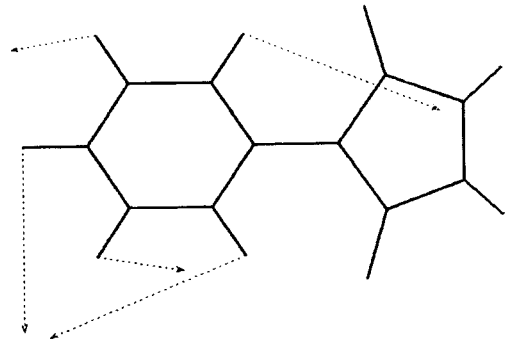
١١٣٦ (هـ)



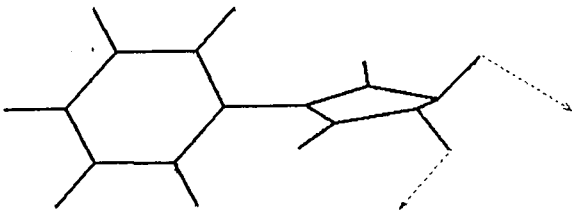
۱۰۸۹ (ج)



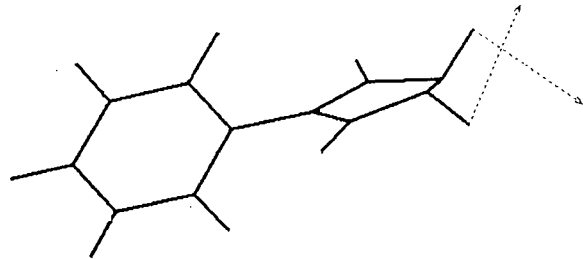
۹۷۴ (ز)



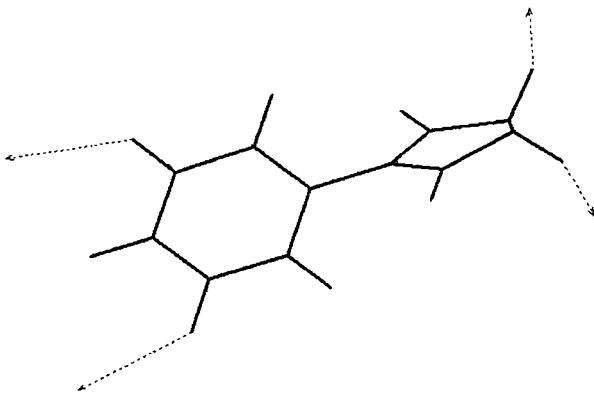
۱۰۰۵ (ز)



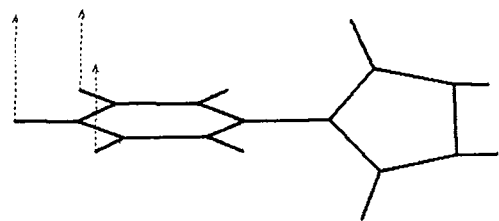
۵۲۱ و ۷۰۲ (ش)



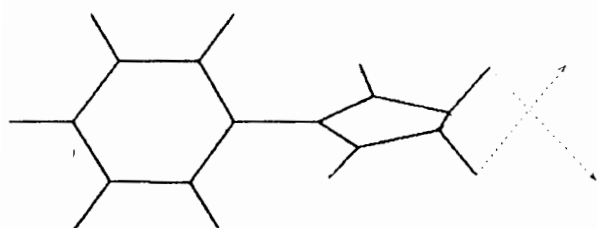
۷۱۷ (س)



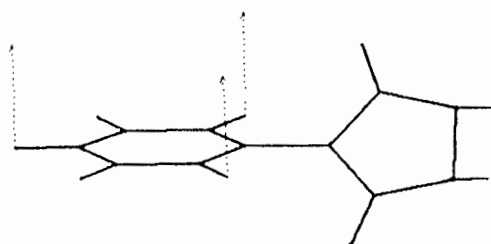
۶۵۱ (ص)



۶۹۳ (ص)



(ظ) ۶۱۳ و ۵۲۴



(ط) ۶۲۷

۲-۳- آنالیز مرتبه پیوند طبیعی (NBO)

آنالیز NBO روی ساختارهای بهینه شده به وسیله روش های مکانیک کوانتومی *ab initio* RHF و تابعی چگال B3PW91، B3LYP با استفاده از مجموعه پایه 6-31G** انجام شد. نتایج مربوط به این آنالیز در جدول (۳) آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که نیتروژن های ۱ و ۲ از هیبریداسیون sp^3 استفاده می کنند. هیبریداسیون نیتروژن ۴ بسیار نزدیک به sp^2 می باشد. این موضوع از زاویه دو وجهی (۱') O=C-N-C با مقدار حدود ۵ درجه قابل پیش بینی بود.

جدول (۳): نتایج آنالیز NBO ۴-فنیل یورازول به دست آمده از سطوح تئوری RHF

B3PW91 و B3LYP با مجموعه پایه 6-31G**

پیوند	اتم	RHF	B3LYP	B3PW91
N-N	N1	$sp^{3.10}$	$sp^{3.27}$	$sp^{3.18}$
	N2	$sp^{3.10}$	$sp^{3.27}$	$sp^{3.18}$
N1-C	N1	$sp^{1.99}$	$sp^{2.00}$	$sp^{1.99}$
	C	$sp^{2.16}$	$sp^{2.18}$	$sp^{2.18}$
N-H	N	$sp^{2.72}$	$sp^{2.93}$	$sp^{2.93}$
	H	s	s	s
C3-N4	C	$sp^{2.13}$	$sp^{2.11}$	$sp^{2.12}$
	N	$sp^{2.13}$	$sp^{2.16}$	$sp^{2.16}$

C-O	C	sp ^{2.69}	sp ^{2.18}	sp ^{2.14}
	O	sp ^{2.04}	sp ^{1.83}	sp ^{1.80}
	C	sp ^{9.63}	sp ^{19.35}	sp ^{20.93}
	O	sp ^{7.63}	sp ^{16.12}	sp ^{17.44}
N4-C1'	N	sp ^{1.76}	sp ^{1.73}	sp ^{1.72}
	C	sp ^{2.90}	sp ^{2.88}	sp ^{2.86}
C1'-C2'	C1'	sp ^{1.69}	sp ^{1.72}	sp ^{1.70}
	C2'	sp ^{1.93}	sp ^{1.70}	sp ^{1.96}
C2'-H	C1'	p	p	p
	C2'	p	p	p
	C2'	Sp ^{2.31}	Sp ^{2.32}	Sp ^{2.32}
	H	s	s	s

۲-۴- بارهای اتمی مولیکن

مقادیر بارهای اتمی مولیکن محاسبه شده برای ساختار بهینه ۴-فنیل یورازول در جدول (۴) آورده شده است. تلاش برای استخراج بارهای اتمی از طریق محاسبات AIM موجود در برنامه گوسین ۹۸ بی نتیجه ماند که این موضوع ناشی از محدودیت‌های داخلی خود برنامه AIM در نرم افزار گوسین ۹۸ می باشد.

جدول (۴): بارهای اتمی مولیکن برای اتمهای ۴-فنیل یورازول

اتم	RHF	B3LYP	B3PW91
N (۱)	-۰/۵۱	-۰/۴۲	-۰/۴۵
C (۳)	۱/۰۰	۰/۷۶	۰/۷۹
H (یورازولی)	۰/۳۴	۰/۳۰	۰/۳۲
N (۴)	-۰/۸۶	-۰/۶۳	-۰/۶۸
O	-۰/۵۸	-۰/۴۹	-۰/۵۰
C _۱ '	۰/۲۷	۰/۲۷	۰/۲۶
C _۲ '	-۰/۱۱	-۰/۰۸	-۰/۱۱
C _۳ '	-۰/۱۶	-۰/۱۰	-۰/۱۴
C _۴ '	-۰/۱۴	-۰/۰۷	-۰/۱۱
C _۵ '	-۰/۱۶	-۰/۱۰	-۰/۱۴
C _۶ '	-۰/۱۱	-۰/۰۸	-۰/۱۱

۵-۲- جابجایی‌های شیمیایی NMR

جابجایی شیمیایی ایزوتروپی NMR برای هسته‌های ^1H و ^{15}N و ^{13}C روی ساختارهای بهینه شده RHF، B3LYP و B3PW91 فنیل یورازول توسط روش IGAIM محاسبه و گزارش گردید. نتایج این محاسبات در جدول ۵ گزارش شده است. برای محاسبه جابجایی شیمیایی ایزوتروپی هسته‌های مختلف، مولکولهای مرجع نیترومتان برای هسته ^{15}N و TMS برای هسته‌های ^1H و ^{13}C با همان سطوح تنوری و همان مجموعه پایه به کار رفته در بهینه سازی هندسه فنیل یورازول، بهینه شدند و خواص NMR مولکولهای مرجع محاسبه شدند. بعد جابجایی شیمیایی ایزوتروپی هر هسته A مورد نظر چنین به دست می‌آید:

$$\sigma_{\text{iso}}(A) = \sigma_{\text{iso}}(A \text{ در مرجع}) - \sigma_{\text{iso}}(A \text{ در مولکول})$$

جابجایی‌های شیمیایی NMR محاسبه شده از روش SGO غیر واقعی هستند و از این رو در این جا گزارش نشدند. علاوه، روشهای IGAIM و CSGT مقادیر مشابهی را برای جابجایی شیمیایی همه هسته‌های فنیل یورازول به دست می‌دهند. لازم به تذکر است که اثرات حلال تغییرات مهم و قابل توجهی را روی ثابتهای جابجایی NMR در فاز مایع ایجاد می‌کند.

جدول ۵: جابجایی شیمیایی ایزوتروپی NMR بر حسب ppm برای ۴-فنیل یورازول با استفاده از سطوح تنوری RHF B3LYP و B3PW91 با مجموعه پایه 6-31G**

اتم	RHF	B3LYP	B3PW91
C (۳)	۱۶۰	۱۴۹	۱۵۰
H (یورازولی)	۲	۲	۲
N (۱)	-۳۳۴	-۲۵۶	-۲۵۴
N (۴)	-۲۶۸	-۲۲۱	-۲۱۶
C ^{۱'}	۱۲۸	۱۲۷	۱۲۷
C ^{۲'}	۱۲۶	۱۱۶	۱۱۷
C ^{۳'}	۱۲۵	۱۱۹	۱۲۱
C ^{۴'}	۱۲۶	۱۱۹	۱۱۹
H ^{۲'}	۵	۵	۵
H ^{۳'}	۵	۵	۵
H ^{۴'}	۵	۵	۵

1. Massaki, T., Masyuki, T., Yasuo, O., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 47, 277 (2002).
2. Mallakpour, S. E., *J. Chem. Educ.*, 69(3), 238-41 (1992).
3. Little, T., Weara, J., Ruan, F., Nguyen, M., Qabar, M., *Synthetic Communications*, 32(11), 1741-1749 (2002).
4. Park, K., Cox, L. J., *Tetrahedron Letters*, 43(21), 3899-3901 (2002).
5. Phoon, C. W., Sim, M. M., *Journal of Combinatorial Chemistry* 4(5), 491-495 (2002).
6. Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Indian Journal of Chemistry*, 41B, 169-174 (2002).
7. Shriner, R. L., Cox, R. F. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1601-1603 (1931).
8. Shriner, R. L., Horne, W. H., Cox, R. F. B., *Organic Synthesis, Collect. 2.*, 453-455 (1943).
9. Weinstock, J., *J. Org. Chem.*, 26, 3511 (1961).
10. Seidel, U., Hellman, J., Schollmeyer, D., Hilger, C., Stadler, R., *Supramolecular Science*, 2, 45-50 (1995).
11. Seidel, U., Guiger, T., Tabatabai, M., Stadler, R., Fuller, G. G., *Polymer Prepr.*, 37(1), 465 (1996).
12. Mallakpour, S. E. Nasr-Isfahani, H., *Polymer Science, Section B*, 43, 105-111 (2001).
13. Mallakpour, S. E. Nasr-Isfahani, H., *Polymer Science, Section A*, 43, 1907-1912 (2001).
14. Izydore, R. A., Riberio, A. A., Hall, I. H., *J. Org. Chem.* 61(11), 3733-3737 (1996).
15. Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3177-3183 (2001).
16. Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Iranian Polymer Journal*, 10, 107-114 (2001).
17. Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Iranian Polymer Journal*, 11, 57-61 (2002).
18. Zoffigol, M. A., Bagherzadeh, M., Chehardoli, G., Mallakpour, S. E., Mamaghani, M., *Journal of Chem. Research*, 9, 390-393 (2001).
19. Wamhoff, H., Zlotskii, S. S., Saprigina, V. A., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(2), 332, (2002).
20. Qiao, R., Zhang, Y., Hui, X., Xu, P., Zhang, Z., Wang, X., Wang, Y., *Green Chemistry*, 3(4), 186-188 (2001).
21. Zolfigol, M. A., Shirini, F., Chehardoli, G. A., Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Synthetic Communications*, 31, 1965-1970 (2001).
22. Zolfigol, M. A., Kiany, M. B., Mallakpour, S. E., Nasr-Isfahani, H., *Synthetic Communications*, 30, 2573-2585 (2000).
23. Meyers, C. Y., Lufti, H. G., Hou, Y., Robinson, P. D., *Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.*, C53(1), 98-100 (1997).
24. Singh, P., Izydore, R. A., *Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.*, C52(7), 1817-1820 (1996).
25. Hilger, C., Drager, M., Stadler, R., *Macromolecules*, 25, 2498-2501 (1992).
26. Alstanei, A., Hornoiu, C., Aycard, J., Carles, M., Volanschi, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 542, 13-21 (2003).
27. Jensen, J. O., *Spectrochimica Acta part A*, 59, 637-650 (2003).