

مطالعه نظری برهمکنش های مولکولی مشتق های بنزن پارا استخلاف شده با هیدروژن سیانید

آزاده خان محمدی*+

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

چکیده: در این مقاله اثرهای برهمکنش های غیر کووالانسی بررسی شده اند، جایی که سیانید هیدروژن به عنوان یک دهنده پروتون و سامانه های π گوناگون مانند مشتق های بنزن پارا استخلاف شده (CH_3 و NH_2) به عنوان پذیرنده پروتون عمل کرده اند. کمپلکس ها با روش $B3LYP$ با استفاده از مجموعه پایه $6-311++G^{**}$ بهینه شده اند. انرژی برهمکنش بین مولکولی در همان سطح با خطای برهم نهی مجموعه پایه $(BSSE)$ تصحیح شده است. افزون بر پارامترهای ساختاری و انرژی های پیوندی، ویژگی های مکان شناختی چگالی بار الکترون با روش نظری کوانتوم اتم ها در مولکول ها ($QTAIM$) محاسبه شده است. افزون بر این، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) برای به دست آوردن بینش دقیق تری در مورد ماهیت این برهمکنش ها به کار برده شده است. چندین همبستگی بین انرژی، پارامترهای ساختاری و مکان شناختی پیدا شده است. سرانجام، اثرهای برهمکنش ها بر روی داده های NMR برای بررسی بیش تر کمپلکس های مطالعه شده، انجام شده است.

واژه های کلیدی: انرژی برهمکنش بین مولکولی؛ مطالعه DFT ؛ $QTAIM$ ؛ NBO ؛ NMR .

KEYWORDS: Intermolecular interaction energy; DFT study; QTAIM; NBO; NMR.

مقدمه

که در حال حاضر در بسیاری از فرایندها این واقعیت دیده شده است [۵]. معمول ترین برهمکنش های غیر کووالانسی شامل حلقه های آروماتیک، از نوع $\pi-\pi$ ، $\pi-XH$ یا یون- π بوده اند [۹-۶]. نتیجه های تجربی و نظری نشان داده است که برهمکنش های ضعیفی نیز توانسته اند بین حلقه های آروماتیک با ترکیب های $X-H$ (هالیدهای هیدروژن، مشتق های $O-H$ ، $N-H$ ، $C-H$ و غیره) روی داده که این برهمکنش ها ویژگی های ضروری پیوندهای هیدروژنی را داشته اند [۱۰]. پیوند هیدروژنی، برهمکنش غیر کووالانسی مهمی بوده که مستلزم دهنده گی یک پروتون قطبیده (HX)

نیروهای بین مولکولی نقش اساسی در شیمی نوین، برای توضیح پدیده های زیادی از زیست شناسی مولکولی گرفته تا شیمی درشت مولکول ها، بازی کرده اند [۱]. برای نمونه ساختار مایعات، پدیده های حلال پوشی، بلورهای مولکولی [۲]، جذب فیزیکی و ساختار درشت مولکول های حیاتی مانند DNA و پروتئین ها [۳] و شناسایی مولکولی [۴]، چندین پدیده بوده اند که توسط برهمکنش های غیر کووالانسی تعیین شده اند. افزون بر این، یک جنبه جالب از این برهمکنش ها در زمینه زیستی زمانی اتفاق افتاده که حلقه های آروماتیک درگیر بوده اند، همان گونه

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: az_khanmohammadi@yahoo.com

آیا برهمکنش‌های $C-H \cdots Y$ توانسته‌اند به عنوان پیوندهای هیدروژنی طبقه بندی شوند یا نه. بررسی‌های *Taylor* و *Kennard* یکی از اساسی ترین مواردی بوده که از چنین ایده ای حمایت کرده است [۲۴]. از سوی دیگر، ادعا کرده اند که پیوند هیدروژنی یک برهمکنش بدون مرز بوده که از پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی دارای ویژگی پیوندهای کووالانسی گرفته تا پیوندهای هیدروژنی ضعیف $C-H \cdots Y$ دارای ویژگی برهمکنش‌های واندروالسی [۲۵] را شامل شده است. افزون بر این، معیارهای گوناگونی از وجود پیوندهای هیدروژنی نیز پیشنهاد و به کار گرفته شده است. به نظر رسیده که قوی ترین شاهدها در تشکیل پیوند هیدروژنی، کشیدگی پیوند پروتون دهنده در نتیجه تضعیف این پیوند و جابه‌جایی قرمز تغییر حالت کششی متناظر بوده است [۲۱، ۲۰]. با این حال، برهمکنش‌های منحصر به فردی نیز پیدا شده که در آن یک اثر انقباض در پیوند پروتون دهنده دیده شده که متناظر با جابه‌جایی آبی تغییر حالت کششی بوده است [۲۸-۲۶]. از این رو این برهمکنش‌ها پیوندهای هیدروژنی معکوس نامیده شده و اغلب به عنوان پیوندهای هیدروژنی با جابه‌جایی آبی، به کار برده شده‌اند. شایان ذکر است که انقباض به طور معمول در پیوندهای پروتون دهنده $C-H$ دیده شده و اغلب اتم C در این ترکیبات، هیبریداسیون sp^3 [۲۸] داشته اند. گاهی انواع دیگری از جابه‌جایی آبی در پیوندهای هیدروژنی مانند $N-H \cdots Y$ ، $F-H \cdots Y$ ، $P-H \cdots Y$ یا $Si-H \cdots Y$ نیز وجود داشته است [۳۱-۲۹]. با این حال، انقباض پیوند $C-H$ در برهمکنش‌های $C-H \cdots Y$ شایع‌تر بوده، که این نیز دلیل دیگری است که چرا برهمکنش‌های $C-H \cdots Y$ ، موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده اند.

در این پژوهش، برهمکنش‌های هیدروژن سیانید (HCN) با سامانه‌های π گوناگون مانند بنزن (A)، ۱،۴-دی فلئوروبنزن (B)، ۱،۴-دی کلرو بنزن (C)، هیدروکینون (D)، بنزن ۱،۴-دی تیول (E)، p -زایلین (F) و بنزن ۱،۴-دی آمین (G) بررسی شده است. (شکل ۱). در این کمپلکس‌ها، سیانید هیدروژن به عنوان دهنده پروتون و مشتق‌های بنزن پارا استخلاف شده (H، F، Cl، OH، SH، CH_3 و NH_2) به عنوان پذیرنده‌های پروتون در نظر گرفته شده‌اند. هدف عمده این مطالعه، بررسی اثرهای برهمکنش $C-H \cdots R$ در ویژگی‌های ساختاری، انرژی پیوندی و ویژگی‌های مکان شناختی کمپلکس‌های بنزن استخلاف شده با گروه‌های الکترون دهنده یا کشنده بوده است. برای این هدف،

و یک میدانی با دانسیته الکترونی بالا (Y) در نظر گرفته شده که به‌طور معمول با اتم‌های شامل اوربیتال جفت غیر پیوندی یا الکترون‌های π -تشکیل شده است [۱۱]. به تازگی، برای اولین بار برهمکنش اوربیتال بین مولکولی بین بنزن و متان در کمپلکس بنزن - متان انجام شده است. این برهمکنش ضعیف، وجود پیوند هیدروژنی $CH-\pi$ را بین بنزن و متان نشان داده که با استفاده از محاسبه‌ها از اساس و با روش‌ها و توابع پایه گوناگون بررسی شده است [۱۲]. در سال ۲۰۱۲ میلادی، پیوند هیدروژنی $CH-\pi$ بین گروه ایزوپروپیل با جهت‌گیری محوری در α -فلاندرن^(۱) و صورت‌بندی تاخوردی لووپیماریک اسید^(۲)، با محاسبه‌های سطح بالای اوربیتال مولکولی از اساس بررسی شده است. در این مقاله مفهوم پیوند هیدروژنی $CH-\pi$ در زیست‌شناسی ساختار همچنین بحث شده است [۱۳]. تعداد زیادی از مطالعه‌های نظری، در سال‌های اخیر، روی ساختار، پایداری و طیف ارتعاشی با محاسبه‌ها از اساس و نظریه تابعی چگالی بر روی کمپلکس‌های دارای پیوند هیدروژنی انجام شده است [۱۵، ۱۴]. برخی از نویسندگان به تازگی پیشنهاد کرده‌اند که این برهمکنش‌ها اصولاً یک برهمکنش الکترواستاتیک بین دانسیته الکترون π حلقه و ترکیب‌های گوناگون (یون، اسید و...) بوده است [۱۷، ۱۶]. تجزیه و تحلیل انرژی پیوندی به مؤلفه‌های کلاسیکی (الکترواستاتیک) و غیر کلاسیکی (همستگی - تعویضی) نشان داده است که برخلاف گزارش‌های پیشین، در برخی از این برهمکنش‌ها سهم غیر کلاسیکی انرژی پیوندی بر سهم کلاسیکی آن برتری دارد [۱۹، ۱۸].

دلیل‌های گوناگونی وجود داشته که چرا پیوندهای هیدروژنی $C-H \cdots Y$ موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است [۲۰]. از چندین سال پیش، چنین برهمکنش‌هایی دیده شده و با پیوندهای هیدروژنی معمولی $X-H \cdots Y$ (X پروتون دهنده، Y پروتون پذیرنده) که در آن X و Y مراکز اتم‌های الکترونگاتیو بوده، مقایسه شده اند [۲۱]. بیانیه بالا تعریف ارایه شده *Pauling* برای پیوند هیدروژنی را در بردارد [۲۲]. برای برهمکنش $C-H \cdots Y$ پروتون دهنده یک اتم الکترونگاتیو نبوده و از این رو اختلاف‌های بسیاری بین برهمکنش‌های معمولی $X-H \cdots Y$ و برهمکنش‌های $C-H \cdots Y$ وجود داشته است [۲۳]. با این حال، شباهت‌های زیادی نیز بین آن‌ها وجود داشته و به همین دلیل بوده که برهمکنش‌های $C-H \cdots Y$ بیش‌تر به عنوان پیوندهای هیدروژنی طبقه‌بندی شده‌اند [۲۳]. البته این موضوع مورد بحث و اختلاف‌های زیادی بوده که

(۱) α -Phellandrene

(۲) Levopimaric acid

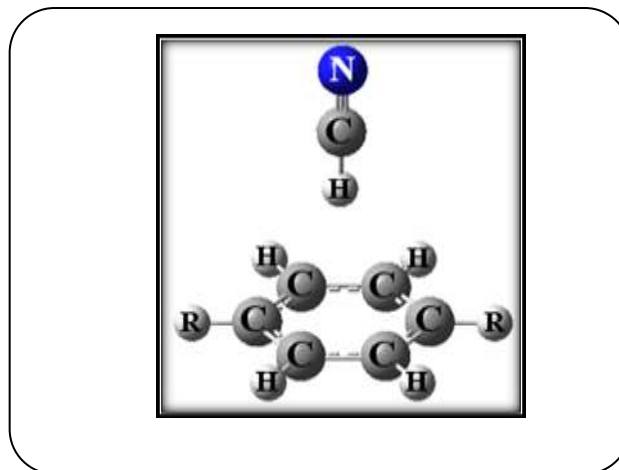
به منظور فهم بهتر طبیعت انرژی برهمکنش در این ترکیبات، تجزیه و تحلیل اوربیتال های اتمی پیوند (NBO) [۳۷] روی ساختار بهینه شده با استفاده از برنامه NBO [۳۸] تحت بسته نرم افزاری Gaussian 03 نیز انجام شده است. مقدارهای پوشیدگی مطلق NMR (مقدارهای σ) [۳۹]، با کمک نظریه GIAO [۴۰] در سطح B3LYP/6-311++G** محاسبه شده اند. برخی ثابت های جفت شدن اسپین- اسپین (J_{C-H} ، J_{C-C} ، J_{C-R}) و مقدارهای تانسورهای پوششی پروتون نیز در نظر گرفته شده است. مقدارهای پوششی ایزوتروپیک، $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ ، برای مؤلفه های تانسور اصلی می باشد، (شیمیایی ایزوتروپیک δ نسبت به TMS، $\delta_{iso}^X = (\sigma_{iso}^{TMS} - \sigma_{iso}^X)$ ، به کار رفته است.

نتیجه ها و بحث

در این مطالعه، ساختار بهینه شده کمپلکس ها مطابق با موقعیت استخلاف ها (R) روی حلقه بنزن، نامگذاری شده اند (شکل ۱). نتیجه های محاسباتی نشان داده که ماهیت سامانه π عامل مؤثری است که برهمکنش ها را تحت تأثیر قرار داده است. در این مقاله، بر روی پارامترهای ساختاری، مکان شناختی و تجزیه و تحلیل NBO که تغییرها در حلقه بنزن را در طی برهمکنش هایش با هیدروژن سیانید توصیف نموده، بحث شده است.

ساختار مولکولی و انرژی های پیوندی

پارامترهای ساختاری و مقدارهای انرژی کمپلکس (ΔE) برای کمپلکس های تشکیل شده بین سیانید هیدروژن (HCN) و سامانه های π گوناگون مانند مشتق های بنزن پارا استخلاف شده (H, F, Cl, OH, SH, CH₃, NH₂) در جدول ۱ گردآوری شده است. نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده که ویژگی های الکترونی استخلاف ها قدرت پیوندی را تحت تأثیر قرار داده است [۴۱]. همان گونه که در جدول ۱ دیده شده، استخلاف های الکترون کشنده مانند F و Cl برهمکنش بین هیدروژن مربوط به اسید و حلقه بنزن (H...R) را ضعیف نموده، در حالی که استخلاف های الکترون دهنده (CH₃ و NH₂) آن را قوی کرده است. برای کمپلکس های مطالعه شده، وابستگی بین ΔE و $d_{H...R}$ (فاصله بین هیدروژن اسید و حلقه آروماتیک) در نظر گرفته شده است. نتیجه های نظری نشان داده که کاهش $d_{H...R}$



شکل ۱- کمپلکس های بین مشتقات بنزن پارا استخلاف شده و اسید HCN. (R = H, F, Cl, OH, SH, CH₃, NH₂)

محاسبه های DFT انجام شده و همچنین روش های AIM و NBO به کار گرفته شده است. افزون بر آن، برای فهم عمیق تر این موضوع، بررسی جامعی از برهمکنش های C-H...R روی داده های NMR در کمپلکس های بررسی شده، انجام شده است.

روش محاسبه ها

تمامی محاسبه های کوانتوم مکانیکی با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 [۳۲] انجام شده است. پارامترهای ساختاری کمپلکس ها و منومرهایش در سطح محاسباتی B3LYP [۳۳] با کمک تابع پایه 6-311++G** بهینه شده است. محاسبه های فرکانس نیز در سطح محاسباتی بالا برای بررسی شیوه های ارتعاشی و تصحیح نقطه صفر انجام شده است. برای سامانه های بررسی شده، انرژی های برهمکنش بین مولکولی با ارزیابی اختلاف بین انرژی های کل کمپلکس و منومرهای مجزا محاسبه شده و در معادله (۱) نشان داده شده است:

$$\Delta E = E_{H...R} - (E_{acid} + E_{\pi\text{-system}}) \quad (1)$$

در اینجا ΔE انرژی برهمکنش بین مولکولی، $E_{H...R}$ انرژی کل کمپلکس، E_{acid} و $E_{\pi\text{-system}}$ به ترتیب، انرژی های کل منومرهای اسید HCN و بنزن های پارا استخلاف شده بوده و ΔE با خطای برهم نهی مجموعه پایه (BSSE) [۳۴] موجود در بسته ی نرم افزاری Gaussian تصحیح شده است. ویژگی های مکان شناختی چگالی بار الکترون از طریق نظریه اتم در مولکول AIM [۳۵] Bader به کمک نرم افزار AIM2000 [۳۶] بررسی شده است.

جدول ۱- مقدارهای پارامترهای ساختاری (d نشان دهنده‌ی طول پیوندهای بر حسب آنگستروم، \AA)، بارهای اتمی طبیعی (بر حسب e)، انرژی کمپلکس‌ها (کیلو ژول بر مول، kJ/mol) و فرکانس‌های کششی (ν بر حسب cm^{-1}) برای کمپلکس‌های بررسی شده در سطح محاسباتی $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$.

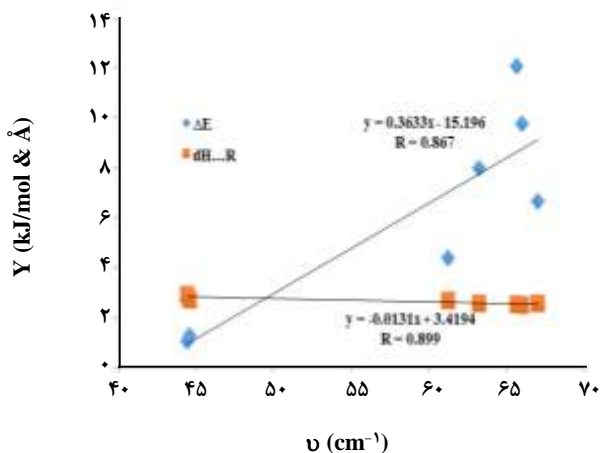
	d_{C-C}	d_{C-H}	$d_{C-R'}$	$d_{H-C(\text{acid})}$	$d_{H...R}$	q_H (acidic)	$q_{R'}$	ΔE	$\nu_{(H...R)}$
A	۱٫۳۹۶	۱٫۰۸۴	۱٫۰۸۴	۱٫۰۶۹	۲٫۵۸۵	۰٫۱۹۲	۰٫۱۷۴	-۷٫۹۸	۶۳٫۲۰
B	۱٫۳۹۴	۱٫۰۸۳	۱٫۳۵۳	۱٫۰۶۸	۲٫۷۴۴	۰٫۱۹۱	-۰٫۱۵۴	-۱٫۲۸	۴۴٫۵۹
C	۱٫۳۹۳	۱٫۰۸۳	۱٫۷۵۶	۱٫۰۶۸	۲٫۹۱۹	۰٫۲۲۷	۰٫۳۲۵	-۱٫۰۶	۴۴٫۴۶
D	۱٫۳۹۵	۱٫۰۸۳	۱٫۳۷۱	۱٫۰۷۰	۲٫۵۷۴	۰٫۱۷۶	-۰٫۲۱۳	-۶٫۶۸	۶۶٫۹۸
E	۱٫۴۰۰	۱٫۰۸۴	۱٫۷۸۶	۱٫۰۷۰	۲٫۶۸۷	۰٫۲۲۷	-۰٫۳۳۷	-۴٫۴۱	۶۱٫۲۰
F	۱٫۴۰۰	۱٫۰۸۶	۱٫۵۱۰	۱٫۰۷۰	۲٫۵۰۱	۰٫۱۹۸	-۰٫۶۱۵	-۹٫۷۹	۶۵٫۹۶
G	۱٫۴۰۱	۱٫۰۸۶	۱٫۴۰۷	۱٫۰۷۱	۲٫۵۴۴	۰٫۲۴۰	-۰٫۲۵۲	-۱۲٫۱۰	۶۵٫۶۰

R' نشان دهنده‌ی اتم‌های H, F, Cl, O, C, S, N در استخلاف R به ترتیب، مربوط به کمپلکس‌های A, B, C, D, E, F و G می‌باشد.

$\text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{OH} > \text{SH} > \text{F} > \text{Cl}$

پارامترهای ساختاری دیگر نیز در حضور برهم‌کنش‌های $\text{H}\cdots\text{R}$ تغییر کرده است. نتیجه‌های نظری تأیید کرده که افزایش مقدارهای $|\Delta E|$ در کمپلکس‌های بنزن دارای استخلاف الکترون دهنده، با افزایش در طول پیوندهای $\text{C}-\text{C}$ (d_{C-C}) و $\text{C}-\text{H}$ (d_{C-H}) همراه بوده که این نتیجه برای استخلاف‌های الکترون کشنده برعکس بوده است. علاوه بر این، بر مبنای داده‌های جدول ۱، در کمپلکس‌های مطالعه شده، پیوند $\text{H}-\text{C}$ اسید در استخلاف‌های الکترون دهنده (به جز در کمپلکس E) افزایش، در صورتی که این طول پیوند، برای کمپلکس‌های مربوطه در استخلاف‌های الکترون کشنده کاهش یافته است. همان‌گونه که از نتیجه‌های جدول ۱ دیده می‌شود، با برهم‌کنش‌های $\text{H}\cdots\text{R}$ ، طول پیوند $\text{C}-\text{R}'$ نیز در کمپلکس‌های با استخلاف الکترون دهنده نسبت به الکترون کشنده افزایش یافته است (به جز کمپلکس C). برای نمونه، مقایسه‌ای از طول پیوندهای $\text{C}-\text{N}$ در کمپلکس‌های NH_2 و NH_2 انجام شده که تغییرهای جزئی را در طی تشکیل کمپلکس نشان داده است. در مورد کمپلکس G ، طول پیوند $\text{C}-\text{N}$ نسبت به منومرش کوتاه‌تر شده است ($\Delta d_{C-N} = -0.002 \text{ \AA}$) اختلاف بین طول پیوندهای $\text{C}-\text{N}$ در کمپلکس و منومرش است. اسید HCN همزمان با انتقال مقدار معینی از چگالی الکترون توسط اتم N ، پیوند $\text{C}-\text{N}$ را قطبی کرده است. از طرفی دیگر، پیوند $\text{C}-\text{C}$ در مقایسه با منومرش، بلندتر ($\Delta d_{C-C} = 0.002 \text{ \AA}$) شده است. بنابراین طولانی شدن

با کاهش در مقدار ΔE همراه بوده است. کم‌ترین و بیش‌ترین فاصله‌های $\text{H}\cdots\text{R}$ ، به ترتیب، مربوط به کمپلکس بنزن CH_3 استخلاف شده و کمپلکس بنزن استخلاف شده با Cl بوده است. پارامترهای ساختاری جدول ۱ نشان داده است که استخلاف‌های الکترون دهنده نسبت به استخلاف‌های الکترون کشنده پیوند کوتاهتری با حلقه بنزن ایجاد کرده است. این نتیجه‌ها به نوع استخلاف‌های متصل به بنزن وابسته اند؛ استخلاف‌های F و Cl پذیرنده‌های σ بوده در صورتی که CH_3 ، NH_2 ، OH و SH به عنوان دهنده‌های σ و π عمل کرده اند. در کمپلکس‌های مطالعه شده، اثرهای الکترواستاتیک (القایی و رزونانس) استخلاف‌ها، انرژی‌های پیوندی را در جهت‌های مخالف تحت تأثیر قرار داده است. مقایسه انرژی‌های کمپلکس نشان داده است که در حلقه استخلاف شده با NH_2 ، عامل عمده اثر رزونانس (در مقایسه با اثر القایی) بوده است. از طرف دیگر در گروه‌های الکترون کشنده، برای نمونه در حلقه استخلاف شده با F ، به دلیل اینکه F یک اتم الکترون‌گاتیو و در آن اثر القایی بر اثر رزونانس غالب بوده، کمپلکس‌های با استخلاف الکترون کشنده F ناپایدار شده اند. چون این برهم‌کنش‌ها با افزایش در خاصیت الکترون دهنده‌ی استخلاف متصل به حلقه بنزن، افزایش یافته است، بنابراین بر مبنای نتیجه‌های نظری، سیانید هیدروژن برهم‌کنش قویتری با بنزن استخلاف شده با گروه NH_2 نسبت به سایر مشتق‌های بنزن داشته اند. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، قدرت برهم‌کنش برای هر یک از کمپلکس‌های تشکیل شده به ترتیب زیر کاهش یافته است:



شکل ۲- نمودار مقدارهای انرژی کمپلکس و فاصله هیدروژن اسید تا حلقه (Y) در مقابل فرکانس $H\cdots R$ (ν).

تأیید کرده است که برهم کنش $H\cdots R$ در طی تشکیل این کمپلکس ها کاهش یافته اند. همچنین، مطابق با نتیجه های نظری، در کمپلکس های D, F و G نسبت به کمپلکس A، فرکانس کششی $H\cdots R$ ، جابه جایی آبی^(۲) شیوه های ارتعاشی را نشان داده است. نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده که این کمپلکس ها به اعداد موج بالاتری نسبت به کمپلکس A جابه جا شده و بنابراین برهم کنش $H\cdots R$ در طی تشکیل این کمپلکس ها افزایش یافته است. ماتریس های همبستگی در پارامتر ν همچنین بررسی شده است. فرکانس های کششی بهترین روابط خطی را با پارامترهای $|\Delta E|$ و $d_{H\cdots\pi}$ به ترتیب، با ضرایب همبستگی قابل قبول (۰/۸۶۷ و ۰/۸۹۹) نشان داده است (شکل ۲). بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرکانس ارتعاشی توانسته است پارامتر مفیدی در تعیین قدرت برهم کنش ها باشد. یعنی افزایش مقدار فرکانس ارتعاشی کششی به برهم کنش دهنده - پذیرنده قوی تر مربوط بوده است.

تجزیه و تحلیل اتم ها در مولکول ها (AIM)

در بررسی های مکان شناختی (QTAIM) [۳۵]، ماهیت برهم کنش های پیوندی از روی ویژگی های چگالی الکترون و مشتقاتش بررسی شده است. پارامترهای مکان شناختی (چگالی الکترون ρ لاپلاسیان این چگالی ها $\nabla^2\rho$) با روش AIM محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است. لاپلاسیان $\rho(r)$ مربوط به انرژی برهم کنش پیوندی بر مبنای بیان قاعده ویربال به شکل معادله زیر بوده است [۴۲]:

پیوند C-C و کوتاه تر شدن پیوند C-N به علت این بوده که اتم N در استخلاف الکترون دهنده NH_2 تمایل به جبران کمبود الکترون در حلقه را داشته است.

بارهای طبیعی در اتم های H اسیدی و R' و $Q_{H(acidic)}$ و $Q_{R'}$ در جدول ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در این جدول مشخص شده، برهم کنش $H\cdots R$ ، مقدارهای $Q_{R'}$ را کاهش و در برخی موردها (برای نمونه کمپلکس های G و E) مقدارهای Q_H اسیدی را افزایش داده است. از روی نتیجه های به دست آمده قابل دیدن است که در همه کمپلکس ها، با تغییر نوع استخلاف متصل به حلقه بنزن قدرت پیوندی محاسبه شده، تغییر یافته است. در واقع، افزایش در الکترون دهنده گی این استخلاف ها باعث افزایش برهم کنش الکترواستاتیک بین اسید هیدروژن و مکان های فعال در حلقه بنزن و همچنین، افزایش انتقال بار از مکان های فعال به هیدروژن اسیدی شده است. نتیجه های نظری به روشنی نشان داده است که هیدروژن اسیدی به عنوان مرکزهای دهنده پروتون و حلقه های بنزن پارا استخلاف شده به عنوان مرکزهای پذیرنده پروتون عمل کرده اند.

شاخص دیگری که ارتباط مؤثری با قدرت انرژی کمپلکس داشته، جابه جایی فرکانس های کششی $H\cdots R$ بوده است. به منظور بررسی جامع تر قدرت این برهم کنش ها، فرکانس های ارتعاشی برای همه کمپلکس ها محاسبه شده است. این واقعیت تأیید شده است که هر چه انرژی تشکیل کمپلکس قوی تر باشد، این جابه جایی بزرگ تر است. فرکانس های کششی (ν) برهم کنش $H\cdots R$ برای کمپلکس های بررسی شده در جدول ۱ نشان داده شده است. با مراجعه به این جدول قابل دیدن است که با قوی تر شدن برهم کنش های $H\cdots R$ ، فرکانس های کششی به عددهای موج بالاتر جابه جا شده اند. بیش ترین و کم ترین فرکانس های کششی، به ترتیب، در کمپلکس های با استخلاف های الکترون دهنده و الکترون کشنده، دیده شده است. نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها تأیید کرده است که در کمپلکس B نسبت به کمپلکس A، فرکانس کششی $H\cdots R$ ، جابه جایی قرمز شیوه های ارتعاشی را با مقدار 186 cm^{-1} نشان داده اند. این نتیجه ها در مورد کمپلکس های C و E نیز صدق کرده است (جابه جایی قرمز^(۱)). نتیجه های گردآوری شده در جدول ۱ نشان داده است که در این کمپلکس ها (B, C و E) فرکانس های کششی $H\cdots R$ به اعداد موج پایین تری نسبت به کمپلکس استخلاف نشده (A)، جابه جا شده اند؛ به عنوان یک نتیجه، انجام چنین مقایسه ای

(۱) Red shift

(۲) Blue shift

جدول ۲- مقدارهای پارامترهای مکان شناختی دانسیته الکترون (بر حسب واحد اتمی a.u.) برای کمپلکس های بررسی شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**.

	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$	ρ_{C-C}	ρ_{C-H}	$\rho_{C-R'}$	ρ_H (acidic)	$\rho_{R'}$
A	۰/۰۰۴۹	۰/۰۱۵۱	۰/۳۰۷۹	۰/۲۸۱۹	۰/۲۸۲۰	۰/۷۸۳۴	۰/۹۶۳۰
B	۰/۰۰۳۹	۰/۰۱۱۸	۰/۳۱۵۸	۰/۲۸۲۳	۰/۲۵۰۹	۰/۷۹۲۴	۹/۶۱۴۰
C	۰/۰۰۵۲	۰/۰۱۴۵	۰/۳۰۹۵	۰/۲۸۲۵	۰/۱۹۳۱	۰/۷۹۱۹	۱۷/۱۷۰۰
D	۰/۰۰۶۰	۰/۰۱۷۷	۰/۳۰۵۳	۰/۲۸۱۶	۰/۲۸۰۵	۰/۷۸۳۱	۹/۰۶۲۷
E	۰/۰۰۶۵	۰/۰۱۸۷	۰/۳۰۳۷	۰/۲۸۱۶	۰/۱۸۸۸	۰/۷۸۳۲	۱۵/۸۰۳۰
F	۰/۰۰۵۶	۰/۰۱۷۵	۰/۳۰۶۲	۰/۲۸۰۵	۰/۲۴۹۶	۰/۷۷۹۴	۵/۹۶۶۴
G	۰/۰۰۷۵	۰/۰۲۲۱	۰/۳۰۵۰	۰/۲۷۹۰	۰/۲۹۱۸	۰/۷۷۴۳	۸/۰۱۶۵

لاپلاسین چگالی الکترون (بازه ی $\nabla^2\rho_{LCP}$ از ۰/۰۱۱۸ a.u. تا ۰/۰۲۲۱ a.u.) بوده است. این نتیجه ها نشان داده که این برهم کنش ها به انقباض چگالی بار، بیرون از سطح بین اتمی و به سوی هر یک از هسته های گونه برهم کنش کننده مربوط بوده و به برهم کنش قشر بسته تعلق داشته است.

نتیجه های جدول ۲ تغییرهای ρ در LCPs را برای پیوندهای C-C (ρ_{C-C})، C-R' ($\rho_{C-R'}$) و C-H (ρ_{C-H}) در کمپلکس های تشکیل شده، نشان داده است. در این بررسی دیده شده است که در حضور برهم کنش های $H\cdots R$ با کاهش مقدار ΔE در کمپلکس های بنزن دارای استخلاف الکترون دهنده، مقدارهای ρ_{C-H} و ρ_{C-C} کاهش یافته است که این روند برای استخلاف های الکترون کشنده برعکس بوده است. همان گونه که از این جدول دیده است، بین برهم کنش های $H\cdots R$ و چگالی الکترون در LCP پیوند C-R' روند منظمی به دست نیامده است. همچنین، نتیجه ها نشان داده است که بین مقدارهای ρ_{C-H} و ρ_{C-C} و طول پیوندهای C-H و C-C یک رابطه معکوس وجود داشته است (جدول های ۱ و ۲).

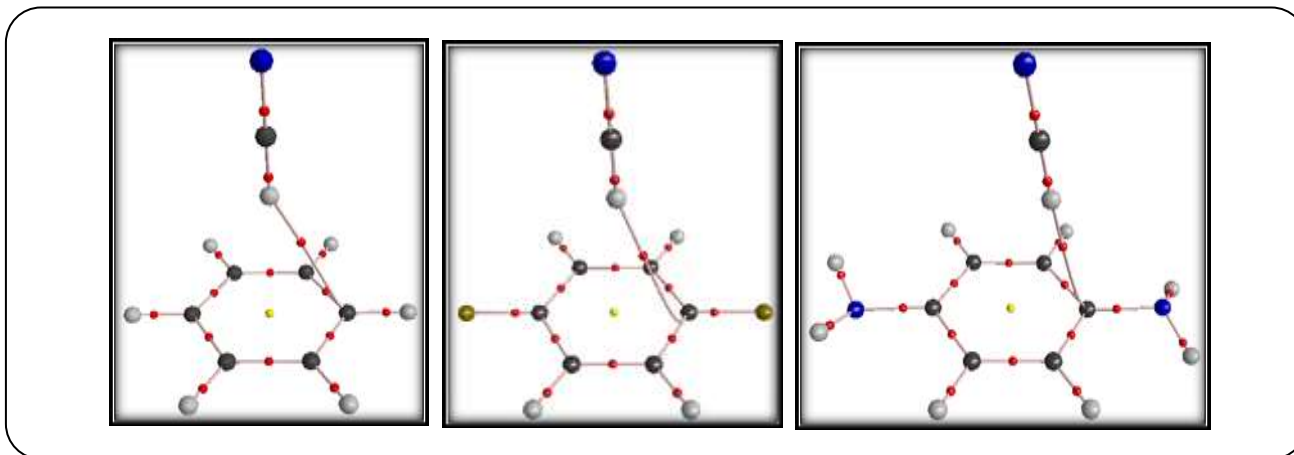
تغییر چگالی الکترون اتم های هیدروژن اسیدی و R' ($\rho_{R'}$ و $\rho_{H(acidic)}$) در این کمپلکس ها (جدول ۲) همچنین بررسی شده است. این مقدارها به چگالی الکترون در نقاط بحرانی هسته مربوط بوده اند. نتیجه های نظری تأیید کرده است که برهم کنش بین هیدروژن اسیدی و حلقه بنزن در کمپلکس های دارای استخلاف الکترون دهنده، مقدارهای ρ_{H} و $\rho_{R'}$ (به استثناء کمپلکس B) را کاهش داده و این نتیجه برای استخلاف های الکترون کشنده برعکس بوده است (جدول ۲).

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

$G(r)$ ، چگالی انرژی جنبشی الکترونی و $V(r)$ ، چگالی انرژی پتانسیل الکترونی است که به ترتیب، دارای مقدارهای مثبت و منفی بوده اند [۴۳]. مقدار مثبت لاپلاسین $\rho(r)$ کمبود بار الکترونی را در امتداد پیوند نشان داده، که نشان دهنده برهم کنش الکترواستاتیک لایه بسته بوده و از طرفی دیگر، مقدار منفی لاپلاسین $\rho(r)$ ، تجمع بار الکترونی را در ناحیه بین هسته ای نشان داده که برهم کنش با اشتراک الکترون (یا کووالانسی) را نشان داده است [۴۴].

شکل ۳ نمایش هندسی مولکولی سه کمپلکس بررسی شده را نشان داده است. در این کمپلکس ها، سیانید هیدروژن به تقریب عمود با حلقه بنزن قرار گرفته اند و به عنوان دهنده پروتون عمل کرده اند در صورتی که مشتق های بنزن استخلاف شده به عنوان پذیرنده پروتون نقش بازی کرده اند. همان گونه که در این شکل دیده شده است شناسایی نقطه بحرانی پیوند (LCPs) [۴۵]، در این کمپلکس ها، حضور یک الگوی (۳،-۱) و یک الگوی (۳،+۱) را نشان داده است. به عبارتی دیگر، نتیجه های محاسبه ها، وجود LCP بین اتم هیدروژن و یک اتم کربن حلقه بنزن را در همه کمپلکس ها پیش بینی کرده است.

با مراجعه به جدول ۲، بررسی ویژگی های چگالی الکترون نشان داده است که برهم کنش $H\cdots R$ در این کمپلکس ها، دارای مقدارهای به نسبت کم چگالی الکترون (بازه ی ρ_{LCP} از ۰/۰۰۳۹ تا ۰/۰۰۷۵ a.u.) و همچنین مقدارهای مثبت برای



شکل ۳- نمایش طرح کلی توزیع نقاط بحرانی در کمپلکس های A (a)، B (b) و G (c). دایره های قرمز کوچک، دایره های زرد کوچک و خطوط، به ترتیب نقاط بحرانی پیوند (BCPs)، نقاط بحرانی حلقه (RCPs) و مسیرهای پیوند را نشان می دهد.

(به جز کمپلکس F)، بوده است. نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده است که استخلاف های الکترون کشنده توانایی π -C را برای دادن چگالی الکترون به اوربیتال σ^*_{H-C} کم و از این رو مقدارهای $E^{(2)}$ را کاهش داده و برهم کنش های $H \cdots R$ را ضعیف نموده، در صورتی که این نتیجه ها برای استخلاف های الکترون دهنده بر عکس بوده است. افزون بر این، در بیش تر موارد، نتیجه های به دست آمده با مقدارهای عدد اشغال و انرژی های مربوط به آنها نیز همخوانی داشته است، یعنی برهمکنش های قوی تر با کاهش در عدد اشغال π -C همراه بوده اند. نتیجه های محاسبه های نظری همچنین نشان داده است که در کمپلکس های استخلاف شده نسبت به کمپلکس بدون استخلاف، مقدارهای $E^{(2)}$ افزایش یافته است، که تأیید کرده است که برهم کنش های $H \cdots R$ در این کمپلکس ها قوی تر از کمپلکس بدون استخلاف بوده اند (به جز کمپلکس B). از نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نتیجه گرفته شده است که، در بیش تر موارد، ترتیب انرژی این برهم کنش ها $E^{(2)}$ ، با پارامترهای $|\Delta E|$ و ρ_{LCP} یکسان بوده است (جدول های ۱ تا ۳).

در این کمپلکس ها انتقال بار از π -C حلقه بنزن به اسید، همچنین بررسی شده است. داده های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده است که انتقال بار در کمپلکس های دارای استخلاف الکترون دهنده مهم تر از کمپلکس های دارای استخلاف الکترون کشنده بوده است. (جدول ۳). نتیجه های انتقال بار در کمپلکس های مطالعه شده، همچنین نشان داده است که، بار اتمی هیدروژن اسیدی ($H_{(acidic)}$) در این کمپلکس ها بزرگتر از هیدروژن مربوط به

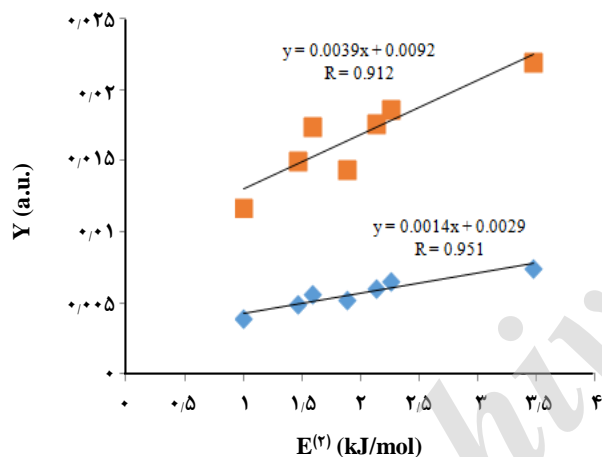
نتیجه های به دست آمده، رابطه خطی به نسبت خوبی را بین مقدارهای ρ_{LCP} و ΔE با ضریب همبستگی ($R = 0.800$) نشان داده است. چنین نتیجه هایی دلالت بر آن داشته که ویژگی های مقدارهای نقطه بحرانی پیوند (ρ_{LCP}) توانسته پارامتر مفیدی برای تخمین قدرت برهم کنش های ($H \cdots R$) بررسی شده باشد.

تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO)

روش اوربیتال پیوند طبیعی (NBO)، مفهوم های پیوندی همچون بار اتمی، ساختار لوئیس، نوع پیوند، هیبریداسیون، مرتبه پیوند، انتقال بار و احتمالات رزونانس را نشان داده است. بررسی NBO ابزار مفیدی برای فهم استقرار نیافتن چگالی الکترون در مولکول، از اوربیتال های پیوند طبیعی لوئیس اشغال شده (دهنده) به اوربیتال های پیوند طبیعی غیر لوئیس اشغال نشده (پذیرنده) بوده است. بررسی NBO کمپلکس های مطالعه شده، برای تعیین انتقال بار و برهم کنش بین اوربیتال ها، در جدول ۳ داده شده است. نتیجه ها نشان داده که مهم ترین برهم کنش دهنده - پذیرنده در این کمپلکس ها، برهم کنش π -C (benzene) $\rightarrow \sigma^*_{H-C}$ (acid) بوده است. در این کمپلکس ها، π -C حلقه بنزن و σ^*_{H-C} (acid)، به ترتیب، به عنوان دهنده الکترون و پذیرنده الکترون در برهم کنش های انتقال بار بین مولکولی شرکت کرده اند. انرژی های برهم کنش محاسبه شده، $E^{(2)}$ ، در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ در بازه $0.83-0.24$ kcal/mol قرار داشته اند. در تمام حلقه های بنزن استخلاف شده، کمترین و بیشترین مقدارهای $E^{(2)}$ ، به ترتیب، مربوط به استخلاف های الکترون کشنده و استخلاف های الکترون دهنده

جدول ۳- مقادیر انرژی اختلال مرتبه دوم $E(2)$ (برحسب کیلو ژول بر مول، kJ/mol)، عدد اشغال با علامت (O.N) به همراه انرژی های مربوطه و انتقال های بار Δq_{CT} (بر حسب e) برای کمپلکس های بنزن و مشتق های آن با اسید.

	$\pi(C-C) \rightarrow \sigma^*(H-X)$	O.N (π CC)	O.N $\sigma^*(HX)$	$E(\pi$ CC)	$E_{\sigma^*(HX)}$	Δq_{CT}
A	۱/۴۶	۱/۶۶۳۰	۰/۰۱۴۲	-۰/۲۷۰۶	۰/۳۹۹۰	-۰/۰۱۱
B	۱/۰۰	۱/۶۶۳۱	۰/۰۱۳۸	-۰/۳۰۴۷	۰/۳۸۴۷	-۰/۰۰۳
C	۱/۸۸	۱/۶۸۱۰	۰/۰۱۳۴	-۰/۳۰۷۵	۰/۳۸۵۴	-۰/۰۰۴
D	۲/۱۳	۱/۶۴۸۶	۰/۰۱۵۰	-۰/۲۷۸۴	۰/۳۹۹۷	-۰/۰۱۳
E	۲/۲۶	۱/۶۷۳۴	۰/۰۱۴۲	-۰/۲۹۰۴	۰/۳۹۵۸	-۰/۰۱۱
F	۱/۵۹	۱/۶۴۹۲	۰/۰۱۴۵	-۰/۲۶۰۲	۰/۴۰۵۲	-۰/۰۲۱
G	۳/۴۷	۱/۶۵۴۰	۰/۰۱۵۳	-۰/۲۶۲۳	۰/۴۱۰۱	۰/۰۰۸



شکل ۴- نمودار پارامترهای توپولوژیکی دانسیته الکترون (Y) در مقابل انرژی اختلال مرتبه دوم، $E(2)$.

بررسی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و ثابت های

جفت شدن اسپین - اسپین

داده های NMR در سطح نظری B3LYP/6-311++G** محاسبه و در جدول ۴ داده شده است. همان گونه که در این جدول دیده می شود، بیشترین و کمترین مقدار ایزوتروپیک تانسور پوششی پروتون، به ترتیب، به کمپلکس های G و A تعلق داشته اند. این ترتیب در جابجایی شیمیایی ایزوتروپیک اتم H (δ^H) برعکس بوده اند. نتیجه های همانندی در مقادیر ایزوتروپیک تانسور پوششی پروتون اسید (IS اسیدی)، برای کمپلکس های مطالعه شده،

اسید منزوی بوده اند. انتقال های بار (Δq_{CT}) برای کمپلکس های بررسی شده در جدول ۳ ارایه شده است. مقدار انتقال بار بین حلقه های بنزن استخلاف شده و یک هیدروژن اسید به سادگی با اختلاف بین بار کل هیدروژن اسید مجزا و بارهای اتمی کل هیدروژن اسید در کمپلکس هایش تعیین شده است. از جدول ۳، به روشنی، دیده شده است که بزرگترین قدر مطلق انتقال بار $|\Delta q_{CT}|$ به کمپلکس های بنزن الکترون دهنده و کوچکترین آن به کمپلکس های بنزن الکترون کشنده تعلق داشته است. نتیجه های به دست آمده از کمپلکس های بررسی شده، نشان داده است که بزرگترین انتقال بار از π -C حلقه بنزن به اسید، مربوط به کمپلکس G بوده است. در کمپلکس استخلاف شده با NH_2 ، مقدار بار مثبت روی هیدروژن HCN، $|e| = 0.24$ بوده که نشان دهنده آن است که کمپلکس، مقادیر بیشتری از بار را نسبت به کمپلکس های دیگر انتقال داده است (جدول ۱ را ببینید).

نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده است که انرژی مربوط به همپوشانی $E(2)$ ، $\pi_{C-C} \rightarrow \sigma^*_{H-C}$ (acid)، همبستگی خوبی با پارامترهای مکان شناختی داشته است. برای نمونه، همبستگی خوبی بین مقادیرهای $E(2)$ با مقادیرهای ρ_{LCP} و $\nabla^2\rho_{LCP}$ وجود داشته که ضریب های همبستگی، به ترتیب برابر با ۰/۹۵۱ و ۰/۹۱۲ بوده است (شکل ۴). این نتیجه ها دلالت بر آن دارد که ویژگی های انتقال بار بین π -C حلقه بنزن و σ^*_{H-C} اسید توانسته پارامتر مفیدی برای تخمین قدرت برهم کنش های $H \cdots R$ باشد.

جدول ۴- مقدارهای ایزوتروپیک و جابجایی شیمیایی ^1H (بر حسب ppm) و ثابت های جفت شدن اسپین-اسپین (هرتز، Hz) برای کمپلکس های بنزن و مشتقاتش با اسید.

	Benzenic IS (ppm)	δ^{H} (ppm)	acidic IS(ppm)	δ^{H^*} (ppm)	$^1\text{J}_{\text{C-C}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{C-R}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{C-H}}$ (Hz)
A	۲۴,۳۴	۷,۴۱	۳۲,۴۲	-۰,۶۶	۵۶,۹۳	۱۶۶,۴۸	۱۶۶,۵۹
B	۲۴,۸۰	۶,۹۶	۳۱,۸۵	-۰,۱۰	۷۳,۷۴	-۳۱۸,۳۵	۱۷۲,۴۳
C	۲۴,۶۳	۷,۱۳	۳۱,۰۵	۰,۷۱	۶۷,۳۲	-۳۲,۸۹	۱۷۴,۵۱
D	۲۵,۱۰	۶,۶۶	۳۱,۸۷	-۰,۱۱	۷۲,۱۷	۲۳,۲۰	۱۶۸,۸۱
E	۲۴,۹۳	۶,۸۳	۳۱,۳۳	۰,۴۲	۶۲,۲۲	-۱۷,۹۸	۱۶۸,۰۴
F	۲۴,۶۵	۷,۱۰	۳۲,۵۱	-۰,۷۶	۵۷,۹۴	۴۴,۳۳	۱۶۳,۰۵
G	۲۵,۴۳	۶,۳۳	۳۱,۳۱	۰,۴۵	۶۴,۴۳	۷,۳۷	۱۶۱,۰۵

مقدارهای δ^{H^*} مربوط به جابجایی شیمیایی هیدروژن اسیدی در سیانید هیدروژن می باشد.

به کمپلکس بدون استخلاف افزایش یافته است. در مقایسه با $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ و $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ ، اثر استخلاف برای مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-R}}$ بر عکس بوده است. ارتباط میان ثابت های جفت شدن $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ ، $^1\text{J}_{\text{C-R}}$ و $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ و طول پیوندهای آنها در کمپلکس های H^{R} نیز بررسی شده است. در این کمپلکس ها، در حضور برهم کنش های H^{R} ، مقدار طول پیوند C-C ($d_{\text{C-C}}$) افزایش یافته است؛ به طوری که کوتاه ترین و بلندترین $d_{\text{C-C}}$ ، به ترتیب، به کمپلکس های دارای استخلاف های الکترون کشنده و الکترون دهنده تعلق داشته است. در برهم کنش های H^{R} ، کاهش در مقدار $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ ، با افزایش در طول پیوند C-C همراه بوده است. همان گونه که در جدول ۴ دیده شده است، کمترین و بیشترین مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ ، به ترتیب، مربوط به استخلاف های الکترون دهنده و الکترون کشنده بوده است. تأثیر برهم کنش های H^{R} در $^1\text{J}_{\text{C-R}}$ ، همچنین بررسی شده است. نتیجه های به دست آمده نشان داده است که، به جز کمپلکس C، در سایر کمپلکس ها با برهم کنش های H^{R} ، طول پیوند C-R' افزایش یافته است. بلندترین و کوتاه ترین طول پیوند در C-R' زمانی دیده شده که حلقه های بنزن دارای استخلاف های الکترون دهنده و کشنده، به ترتیب، با اسید برهم کنش کرده اند. نتیجه های به دست آمده از محاسبه ها نشان داده است که افزایش در $d_{\text{C-R'}}$ ، همراه با افزایش در مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-R'}}$ بوده است. بنابراین، تغییر مقدار $d_{\text{C-R'}}$ در حضور برهم کنش های H^{R} به مقدار زیادی $^1\text{J}_{\text{C-R'}}$ را تحت تأثیر قرار داده است. برهم کنش های H^{R} در مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ نیز مؤثر بوده اند. این برهم کنش ها مقدار $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ را کاهش داده است. کمترین و بیشترین مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-H}}$

به دست نیامده است. این نتیجه ها تحت تأثیر برهم کنش های اسید-بنزن بوده اند و استخلاف ها توانسته اند در مقدار ایزوتروپیک تانسور پوششی پروتون در کمپلکس های بررسی شده مؤثر باشند. در مقایسه با کمپلکس های استخلاف نشده، مقدار ایزوتروپیک تانسور پوششی پروتون، برای همه استخلاف ها افزایش، در صورتی که جابجایی شیمیایی ایزوتروپیک اتم H (δ^{H}) کاهش یافته است. نتیجه های نظری ارتباطی با معنی بین داده های NMR و پارامترهای ساختاری (جدول های ۴ و ۱) نشان داده است. همان گونه که در جدول ۴ دیده شده است، برهم کنش H^{R} مقدار ایزوتروپیک تانسورهای پوششی پروتون بنزن (IS بنزنی) را افزایش داده به طوری که بیشترین مقدار $|\Delta E|$ با بیشترین پوششی های H مطابقت داشته است (به جز کمپلکس F). جابجایی های شیمیایی ایزوتروپیک هیدروژن بنزنی (δ^{H}) و هیدروژن اسیدی (δ^{H^*}) در کمپلکس های بررسی شده، در جدول ۴ گردآوری شده است. در این جدول دیده می شود که افزایش مقدار تانسورهای پوششی H، با کاهش در جابجایی های شیمیایی این اتم همراه بوده اند. وقتی پوششی های H با جابجایی های شیمیایی جایگزین شده است، ارتباط بین پوششی های H و فاصله H^{R} ، برعکس شده است.

در این پژوهش، اثر استخلاف روی ثابت جفت شدن اسپین-اسپین $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ ، $^1\text{J}_{\text{C-R}}$ و $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ نیز بررسی شده است (جدول ۴). بیش تر ثابت های جفت شدن (J) مقدارهای مثبت داشته اند. با توجه به جدول ۴، مقدارهای $^1\text{J}_{\text{C-C}}$ و $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ (به جز در استخلاف های الکترون دهنده F و G) در کمپلکس های استخلاف دار نسبت

به ترتیب، به استخلاف‌های الکترون دهنده و کشنده تعلق داشته است. در کمپلکس‌های تشکیل شده، تغییرهای d_{C-H} نیز در نظر گرفته شده است. در برهم‌کنش‌های $H\cdots R$ ، طول پیوند C-H افزایش یافته است. رابطه با معنی بین طول پیوند C-H و مقدار $^1J_{C-H}$ دیده شده است؛ در این مورد، $^1J_{C-H}$ با زیاد شدن طول پیوند C-H کاهش یافته است. در میان ثابت‌های جفت شدن اسپین - اسپین، $^1J_{C-H}$ رابطه خطی خوبی را با پارامتر ΔE ، با ضریب همبستگی برابر با ۰٫۹۶۹ نشان داده است. این نتیجه‌ها دلالت بر آن دارد که ثابت‌های جفت شدن توانسته اند معیارهای خوبی در قدرت برهم‌کنش‌های $H\cdots R$ باشند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، اثرهای ساختاری و الکترونی برهم‌کنش هیدروژن سیانید (HCN) با سامانه‌های π گوناگون مانند مشتق‌های بنزن پارا استخلاف شده (H, F, Cl, OH, SH, CH₃ و NH₂) با نظریه تابعی چگالی B3LYP با استفاده از مجموعه پایه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۵

مراجع

- [1] Hobza P., Zaradnik R., "Intermolecular Complexes: The Role of Vander Waals Systems in Physical Chemistry and the Biodisciplines", Elsevier, Amsterdam (1988).
- [2] Geronimo I., Lee E.C., Singh N.J., Kim K.S., How Different are Electron-rich and Electron-poor π Interactions?, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**: 1931-1934 (2010).
- [3] Tarakeshwar P., Choi H.S., Kim K.S., Olefinic vs. Aromatic π -H Interaction: a Theoretical Investigation of the Nature of Interaction of First-Row Hydrides with Ethene and Benzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 3323-3331 (2001).
- [4] Kim K.S., Tarakeshwar P., Lee J.Y., Molecular clusters of Ti-Systems: Theoretical Studies of Structures, Spectra and Origin of Interaction Energies, *Chem. Rev.*, **100**: 4145-4185 (2000).
- [5] Meyer E.A., Castellano R.K. and Diederich F., Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**: 1210-1250 (2003).
- [6] Raju R.K., Bloom J.W.G., An Y., Wheeler S.E., Substituent Effects on Non-Covalent Interactions with Aromatic Rings: Insights from Computational Chemistry, *Chem. Phys. Chem.*, **12**: 3116-3130 (2011).
- [7] Gal J.-F., Maria P.-C., Decouzon M., M^o O., Yáñez M., Abboud L.M., Lithium-Cation/ π Complexes of Aromatic Systems. The Effect of Increasing the Number of Fused Rings, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 10394-10401 (2003).

- [8] Frontera A., Quiñonero D., Deyá P.M., [Cation- \$\pi\$ and Anion- \$\pi\$ Interactions](#), *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **1**: 440-459 (2011).
- [9] Wheeler S.E., Houk K.N., [Substituent Effects in Cation/ \$\pi\$ Interactions and Electrostatic Potentials above the Centers of Substituted Benzenes Are Due Primarily to Through-Space Effects of the Substituents](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 3126-3127 (2009).
- [10] Tang T.-H., Hu W.-J., Yan D.-Y., Cui Y.-P., [A Quantum Chemical Study on Selected \$\pi\$ -Type Hydrogen-Bonded Systems](#), *Theochem* **207**: 319-326 (1990).
- [11] Pakiari A.H., Farrokhnia M., [Theoretical Study of Heteroatom Resonance-Assisted Hydrogen Bond: Effect of Substituent on \$\pi\$ -Delocalization](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**: 197-210 (2010).
- [12] Li J., Zhang R.-Q., [Strong Orbital Interaction in a Weak CH- \$\pi\$ Hydrogen Bonding System](#), *Scientific Reports*, **6**: 22304 (2016).
- [13] Nishio M., [The CH/ \$\pi\$ Hydrogen Bond: Implication in Chemistry](#), *Journal of Molecular Structure*, **1018**: 2-7 (2012).
- [14] Zabardasti A., Kakanejadifard A., Ghasemian M., Jamshidi Z., [Theoretical Study of Molecular Interactions of Sulfur Ylide with HF, HCN, and HN₃](#), *Structural Chemistry*, **24**: 271-277 (2013)
- [15] Roohi H., Nowroozi A.R., Anjomshoa E., [H-bonded Complexes of Uracil with Parent Nitrosamine: A Quantum Chemical Study](#), *Comput. Theor. Chem.*, **965**: 211-220 (2011).
- [16] Engerer L.K., Hanusa T.P., [Geometric Effects in Olefinic Cation- \$\pi\$ Interactions with Alkali Metals: A Computational Study](#), *J. Org. Chem.*, **76**: 42-49 (2011).
- [17] Roohi H., Bagheri S., [Influence of Substitution on the Strength and Nature of CH \$\cdots\$ N Hydrogen Bond in XCCH \$\cdots\$ NH₃ Complexes](#), *Int. J. Quantum Chem.*, **111**: 961-969 (2011).
- [18] Foroutan-Nejad C., Badri Z., Marek R., [Multi-Center Covalency: Revisiting the Nature of Anion- \$\pi\$ Interactions](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 30670-30679 (2015).
- [19] Badri Z., Foroutan-Nejad C., Kozelka J., Marek R., [On the Non-Classical Contribution in Lone-Pair- \$\pi\$ Interaction: IQA Perspective](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 26183-26190 (2015).
- [20] Desiraju G.R., Steiner T., "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, New York (1999).
- [21] Pimentel G., McClellan A., "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco (1960).
- [22] Pauling L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- [23] Novoa J.J., Mota F., D'Oria E., "The nature of C-H \cdots X Intermolecular Interactions in Molecular Crystals: a Theoretical Perspective", in: Grabowski S.J. (Ed.), "Hydrogen Bonding – New Insights", in: Leszczynski J. (Ed.), "Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics", Springer (2006).

- [24] Taylor R., Kennard O., [Crystallographic Evidence for the Existence of CH \$\cdots\$ O, CH \$\cdots\$ N and CH \$\cdots\$ Cl Hydrogen Bonds](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **104**: 5063–5070 (1982).
- [25] Desiraju G.R., [Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders](#), *Acc. Chem. Res.*, **35**: 565-573 (2002).
- [26] Pinchas S., [Infrared Absorption of the Aldehydic C–H Group](#), *Anal. Chem.*, **27**: 2-6 (1955).
- [27] Trudeau G., Dumas J.M., Dupuis P., Guerin M., Sandorfy C., [Intermolecular Interactions and Anesthesia: Infrared Spectroscopic Studies](#), *Topics Current Chem.*, **93**: 91-125 (1980).
- [28] Hobza P., Havlas Z., [Blue-Shifting Hydrogen Bonds](#), *Chem. Rev.*, **100**: 4253-4264 (2000).
- [29] Satonaka H., Abe K., Hirota M., [¹³C NMR Spectra of Substituted 2-Thiophene carboxylic Acid Methyl Esters and MNDO Calculations](#), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**: 953-961 (1987).
- [30] Hobza P., [N-H \$\cdots\$ F Improper Blue-Shifting H-Bond](#), *Int. J. Quantum Chem.*, **90**: 1071–1074 (2002).
- [31] Li X., Liu L., Schlegel H.B., [On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 9639-9647 (2002).
- [32] Frisch M.J. et al., “GAUSSIAN 03 (Revision B.03)”, GAUSSIAN, Inc., Pittsburgh, PA (2003).
- [33] Becke A.D., [Density-Functional Thermochemistry. III. The role of Exact Exchange](#), *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648–5652 (1993).
- [34] Boys S.B., Bernardi F., [The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors](#), *Mol. Phys.*, **19**: 553-566 (1970).
- [35] Bader R.F.W. “[Atoms in Molecules: A Quantum Theory](#)”, Oxford University, New York (1990).
- [36] Biegler König F., Schönbohm J., [Update of the AIM2000-Program for Atoms in Molecules](#), *J. Comput. Chem.*, **23**: 1489–1494 (2002).
- [37] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., [Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor–Acceptor Viewpoint](#), *Chem. Rev.*, **88**: 899–926 (1988).
- [38] Glendening D.E., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F., “[NBO](#)”, Version 3.1. Gaussian, Inc, Pittsburgh (1996).
- [39] Pulay P., Hinton J.F., Wolinski K., In: Tossel J.A. (Ed.), “[Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure](#)”, Kluwer, The Netherlands (1993).
- [40] Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A., “[Ab Initio Molecular Orbital Theory](#)”, Wiley, New York (1986).
- [41] Raju Rajesh K., Bloom Jacob W.G., An Yi., Wheeler Steven E., [Substituent Effects on Non-Covalent Interactions with Aromatic Rings: Insights from Computational Chemistry](#), *Chem. Phys. Chem.*, **12**(17): 3116–3130 (2011).
- [42] Bader R.F.W., [A Bond Path: a Universal Indicator of Bonded Interactions](#), *J. Phys. Chem. A.*, **102**: 7314-7323 (1998).

- [43] Cremer D., KraKa E., [A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy](#), *Angew. Chem.*, **23**: 627-628 (1984).
- [44] Poater J., Duran M., Sola M., Silvi B., [Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules \(AIM\) and Electron Localization Function \(ELF\) Topological Approaches](#), *Chem. Rev.*, **105**: 3911–3947 (2005).
- [45] Foroutan-Nejad C., Shahbazian S., Marek R., [Toward a Consistent Interpretation of the QTAIM: Tortuous Link Between Chemical Bonds, Interactions, and Bond/Line Paths](#), *Chem. Eur. J.*, **20**: 10140-10152 (2014).

Archive of SID