

# مطالعه‌های تجربی و محاسباتی و آنالیز طیف سنجی و NBO روی ترکیب ۴- (۳- (۲،۴-دای کلرووفنیل) تری آز-۱-انیل) بنز آمید

اکرم حسینیان

دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

سمیه سلیمانی امیری

گروه شیمی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

سعیده یحیایی

گروه شیمی، واحد میانه، دانشگاه آزاد اسلامی، میانه، ایران

میرزا آقا بابازاده، لادن اجلائی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

**چکیده:** سنتز و تعیین ساختار ترکیب ۴- (۳- (۲،۴-دی کلرووفنیل) تری آز-۱-انیل) بنز آمید، CTB، با استفاده از طیف سنجی IR و  $^{13}\text{C}$  و  $^1\text{H}$  NMR به دست آمد. ساختارهای بهینه سازی شده، عددهای موج ارتعاشی، مقدارهای جابه‌جایی شیمیایی  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  و پارامترهای NBO مربوط به CTB با روش نظریه تابعیت چگالی (DFT/PBE1PBE) و هارتری فاک (HF) و با استفاده از مجموعه پایه 6-311+G(2d,p) محاسبه شد. عددهای موج ارتعاشی هارمونیک طیف FT-IR به دست آمده از روش‌های محاسباتی و مقدارهای تجربی مقایسه شد. یک تفسیر دقیق از طیف‌های NMR مربوط به CTB گزارش شد. داده‌های به دست آمده از محاسبه‌های نظری با اندازه‌گیری‌های تجربی تطابق خوبی داشتند افزون بر این، مقدار  $\log P$  و ویژگی‌های ترمودینامیکی با برنامه‌های ChemBioOffice، ACD/LogP و ALOGPS محاسبه شد. همچنین آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) برای CTB انجام شد.

**واژه‌های کلیدی:** ۴- (۳- (۲،۴-دی کلرووفنیل) تری آز-۱-انیل) بنز آمید؛ FT-IR؛ NMR؛ DFT؛ آنالیز NBO

**KEYWORDS:** 4-(3-(2,4-Dichlorophenyl)triaz-1-enyl)benzamide; FT-IR; NMR; DFT. NBO analysis.

## مقدمه

به عنوان ترکیب‌های حد واسط در سنتزهای آلی [۲]، لیگانداها در کمپلکس‌های فلزهای گذار [۳]، ضد باکتری [۴]، ضد سرطان [۵] عمل می‌کنند. همچنین در سنسور فلورسانس [۶]، درمان بیماری

اولین تری آزن، ۳،۱- بیس (فنیل) تری آزن، توسط گریس در سال ۱۸۵۷ میلادی سنتز شد [۱]. این دسته از ترکیب‌ها متنوع بوده زیرا آن‌ها کاربردهای گوناگونی می‌توانند داشته باشند که

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: l\_edjlali@iaut.ac.ir

(۳:۱) تبلور دوباره انجام شد. بلورهای میله مانند شیشه‌ای زرد رنگ در طول پنج روز با تبخیر آهسته مخلوط حلال به دست آمد. فراورده‌ی ۸۶٪ (۱/۷۵ گرم، ۵/۷ میلی مول) بر پایه ۴،۲ دی کلروآنیلین قرار گرفته است. FT-IR max/cm<sup>-1</sup>, گلوله‌های KBr : ۳۹۳۲ (آمید, N-H), ۳۶۰۶ (آمین, N-H), ۲۳۷۲ (N=N), ۱۷۹۵ (C=O), ۱۶۰۰ (C=C), ۱۶۵۸ (تغییر شکل یافته, d(N-H)), ۱۲۴۷ (C-N), ۱۰۵۳ (C-O), ۷۴۳ (تغییر شکل یافته, (C-Cl)).

<sup>1</sup>HNMR (۳۰۰MHz, dmSo-d<sub>6</sub>/tms) δ ۱۲/۵۶ (s, 1H, OH), ۷/۲۲-۵/۴۹ (m, 8H, Ph), <sup>13</sup>CNMR (۷۵MHz, dmSo-d<sub>6</sub>) δ ۱۶۸۰ (C=O), ۱۴/۰, ۱۶/۲۹, ۱۱۷/۲, ۱۱۹/۶, ۱۲۵/۳, ۱۲۵/۴, ۱۲۸/۸, ۱۲۹/۱, ۱۲۹/۶, ۱۴۴/۴ (Ph).

### بخش نظری

محاسبه‌های شیمی کوانتومی برای به دست آوردن پارامترهای ساختارهای بهینه سازی شده انجام گرفت. بسامدهای ارتعاشی و تغییرهای شیمیایی با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 به دست آمد [۱۰]. تئوری تابعیت چگالی (DFT/PBE1PBE) و هارتری فاک (HF) با مجموعه پایه‌ی استاندارد 6-311+G(2d,p) برای محاسبه ساختارهای بهینه سازی شده‌ی مولکولی، بسامدهای ارتعاشی، و ویژگی‌های دیگر استفاده شد. پارامترهای ساختارهای بهینه سازی شده و انرژی‌های CTB برای محاسبه بسامد ارتعاشی هارمونیک به کار رفته‌اند. بسامدهای محاسبه شده با ضریب‌های ۰/۹۰۷۳ و ۰/۹۹۴۴ به ترتیب با روش‌های PBE1PBE/6-311+G(2d,p) و HF/6-311+G(2d,p) تئوری تصحیح شدند [۱۱]. نتیجه‌های نظری به ما اجازه بررسی سهم IR تجربی در CTB را داد. تغییرهای شیمیایی به‌وسیله‌ی برنامه‌های ACD/NMR, ChemBioOffice, HyperChem, Gaussian محاسبه شد [۱۲]. از برنامه GaussSum برای محاسبه اوربیتال مولکولی و طیف DOS استفاده گشت [۱۳].

### نتیجه‌ها و بحث

#### مطالعه‌های هندسی

ساختارهای مولکولی بهینه سازی شده در شکل ۱ نشان داده شده است. از آنجایی که طیف X-Ray ترکیب CTB در دسترس نیست، ساختار بهینه سازی شده با دیگر ترکیب‌های همانند دارای ساختار بلورین مقایسه و ارایه شده است [۱۵، ۱۴].

تومور [۷]، تصویرسازی مواد متغیر [۸] و الکترودهای انتخابی برای اندازه‌گیری مقدار اثر یون جیوه در نمونه‌های آب به کار می‌روند [۹]. بخش فعال تری آزن‌ها، (N=N-NH)، باعث ایجاد ویژگی‌های یاد شده برای مولکول هست. در این کار پژوهشی، تری آزن جدید، ۴- (۳-دی‌کلروفنیل) تری آز - ۱ - انیل) بنزآمید (CTB) سنتز شد و به‌وسیله‌ی طیف سنجی FT-IR و NMR شناسایی شد. محاسبه نظری با روش‌های HF و PBE1PBE و با استفاده از مجموعه پایه‌ی 6-311+G(2d,p) انجام شد. جزئیات به دست آمده از طیف تجربی و دیده شده با طیف نظری و محاسبه شده مقایسه شد. افزون بر این، ویژگی‌های ترمودینامیکی به‌طور نظری با استفاده از نرم افزار مناسب انجام شد.

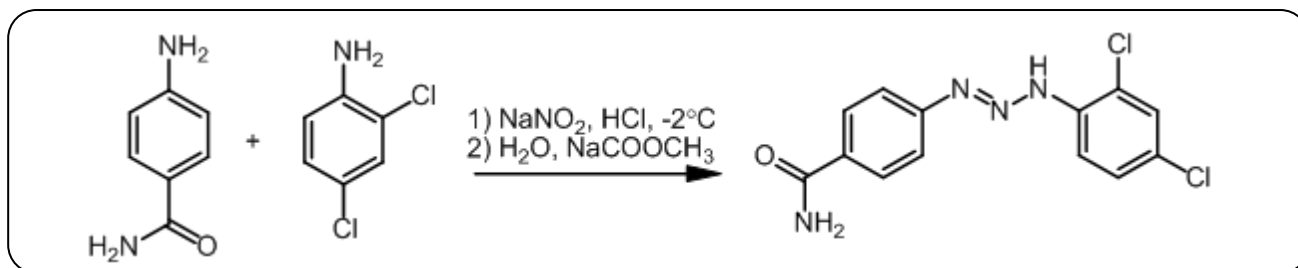
### بخش تجربی

#### روش کلی

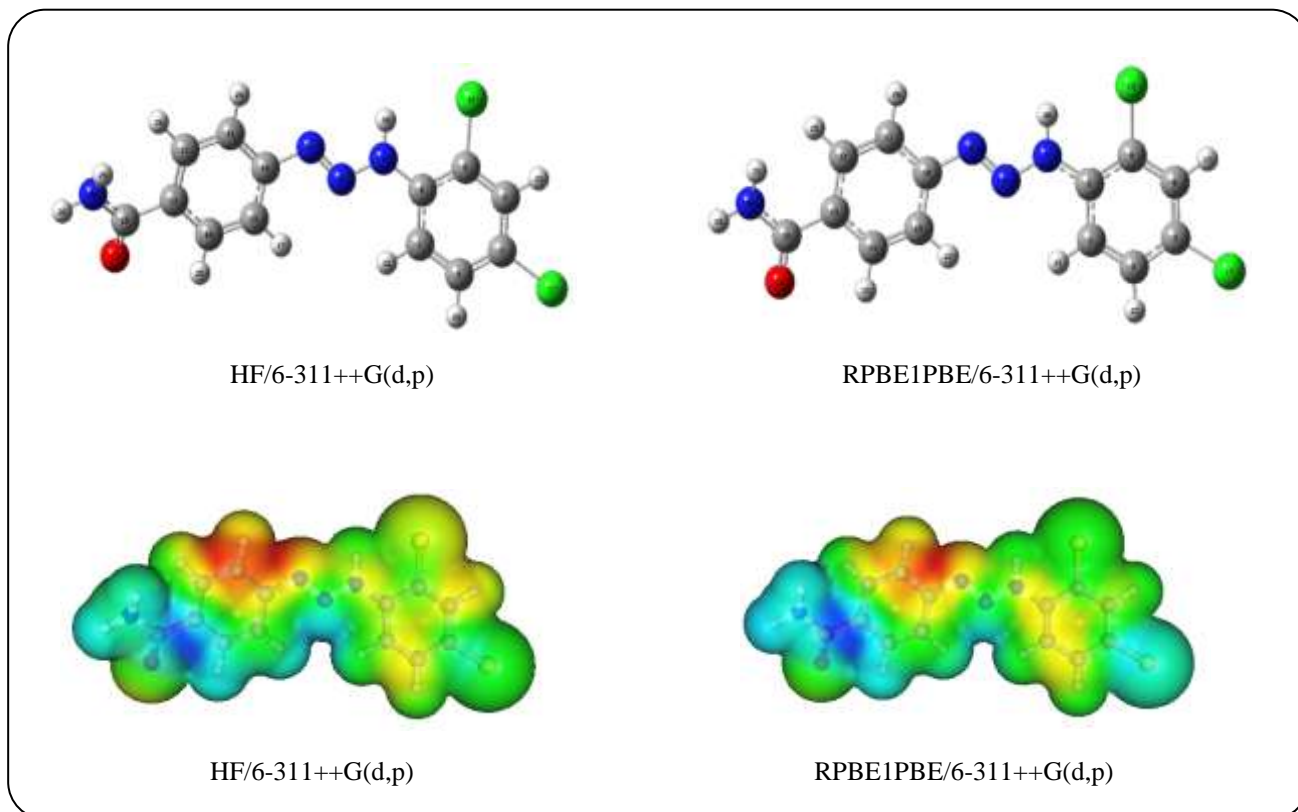
نقطه ذوب با دستگاه Gallenkamp تعیین شد. طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای <sup>1</sup>H و <sup>13</sup>C بر روی Bruker Avance 300 (۳۰۰ مگاهرتز برای H-NMR و ۷۵ مگاهرتز برای C-NMR) با نرم افزار XWINNMR مدل ۳/۱ ثبت شد. تغییرهای شیمیایی در مقیاس δ نسبت به TMS گزارش شده است. طیف فروسرخ CTB در ناحیه‌ی 4000-400 cm<sup>-1</sup> با میزان تفکیک 1cm<sup>-1</sup> ± با استفاده از طیف سنج RXI FT-IR و دیسک‌های KBr ثبت شد.

#### سنتز

۴،۲ دی کلروآنیلین (۱/۲۹۸ گرم، ۸/۰۱ میلی مول) در مخلوطی از ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و دمای سامانه تا ۲- درجه سلسیوس سرد شد. سپس، سدیم نیتريت (۰/۵۸ گرم، ۸/۴۱ میلی مول) با هم‌زدن مداوم افزوده شد. پس از ۱۰ دقیقه تکان دادن، محلول اسیدی ۴- آمینو بنزآمید (۱/۰۹ گرم، ۸/۰۰ میلی مول در استون) افزوده شد و سامانه با افزودن محلول سدیم کربنات، تا pH به تقریب برابر ۷ خنثی شد. مسیر این ترکیب در طرح ۱ نشان داده شده است. رسوب زرد که توسط صاف کردن از هم جدا و با مقدار کمی آب سرد و به دنبال آن با مقدار کمی اتانول سرد شسته شد، در این طرح نشان داده شد. این فراورده به وسیله‌ی کروماتوگرافی ستونی در ژل سیلیکا (۷۰/۳۳۰ شبکه) هگزان: استات اتیل (۷:۳) به عنوان شوینده خالص سازی شد. برای تولید تک بلور از هگزان: استات اتیل



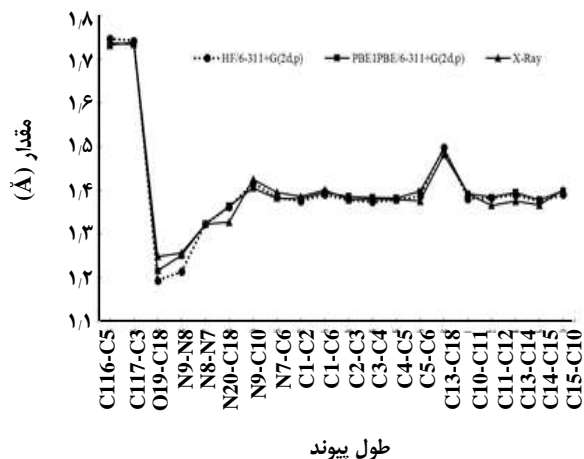
طرح ۱- سنتز ترکیب CTB.



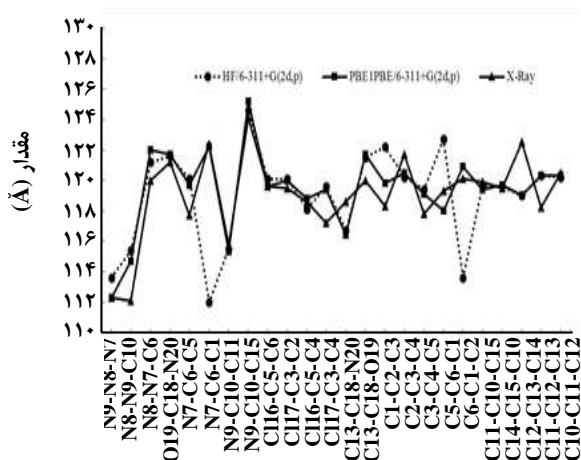
شکل ۱- ساختارهای سه بعدی بهینه سازی شده و پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی ترکیب CTB.

به عنوان نمونه، طول پیوند بهینه سازی شدهی C-C موجود در حلقه فنیل با استفاده از روش محاسباتی RPBE1PBE در بازه‌ی ۱,۳۸۴-۱,۳۹۸ آنگستروم بوده ولی با روش HF در بازه‌ی ۱,۳۸۲-۱,۳۹۰ آنگستروم است. در نتیجه سازگاری خوبی در مقایسه با مولکولی که دارای طول پیوند در بازه‌ی ۱,۴۰۱ تا ۱,۳۶۵ آنگستروم می‌باشد، دارد. با توجه به مقدارهای تجربی، ترتیب شش طول پیوند C-C بهینه سازی شده در حلقه به صورت  $\text{C}_1-\text{C}_2 < \text{C}_2-\text{C}_3 = \text{C}_3-\text{C}_4 = \text{C}_4-\text{C}_5 < \text{C}_5-\text{C}_6 < \text{C}_6-\text{C}_1$  است. برای مقدارهای محاسبه شده با روش RPBE1PBE

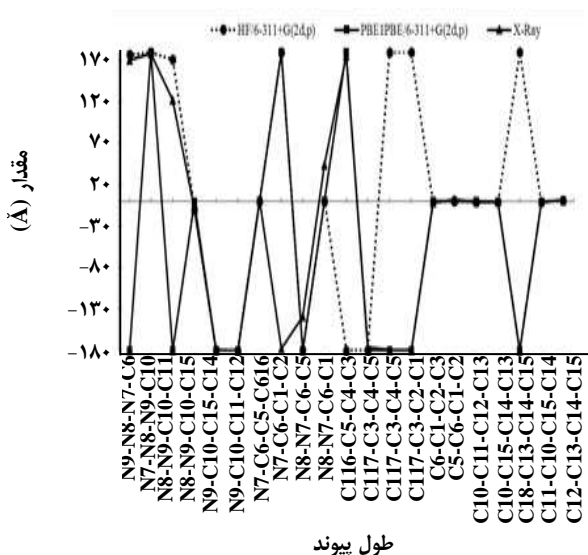
در مولکول تری آزن موردنظر گروه‌های Cl, CO-NH<sub>2</sub> و بخش تری آزن و حلقه بنزن وجود دارد. مقدارهای نظری مانند طول پیوند بهینه سازی شده کمی بیش‌تر از مقدارهای تجربی هست، با توجه به این که محاسبه‌های نظری متعلق به ایزوله شدن مولکول‌ها در فاز گازی بوده در حالی که نتیجه‌های تجربی متعلق به حالت جامد است. مقایسه زاویه‌ی پیوند و طول پیوند نظری تایید می‌کند همبستگی خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه‌های نظری RPBE1PBE در مقایسه با مقدارهای به‌دست آمده از محاسبه‌های نظری HF وجود دارد.



طول پیوند



طول پیوند



طول پیوند

شکل ۲- مقایسه‌ی تفاوت‌های بین پارامترهای هندسی بین روش‌های X-Ray، HF، PBE1PBE و

ترتیب طول پیوندها کمی تغییر می‌کند:  
(حلقه سمت راست):

$$C_5-C_6 (1,397 \text{ \AA}) > C_1-C_6 (1,395 \text{ \AA}) > C_7-C_7 (1,386 \text{ \AA}) > C_7-C_7 (1,383 \text{ \AA}) > C_7-C_8 (1,382 \text{ \AA}) > C_1-C_2 (1,381 \text{ \AA})$$

(حلقه سمت چپ):

$$C_{15}-C_{10} (1,401 \text{ \AA}) > C_{11}-C_{12} (1,397 \text{ \AA}) > C_{11}-C_{13} (1,386 \text{ \AA}) > C_{11}-C_{11} (1,365 \text{ \AA}) > C_{11}-C_{10} (1,397 \text{ \AA}) > C_{11}-C_{12} (1,365 \text{ \AA})$$

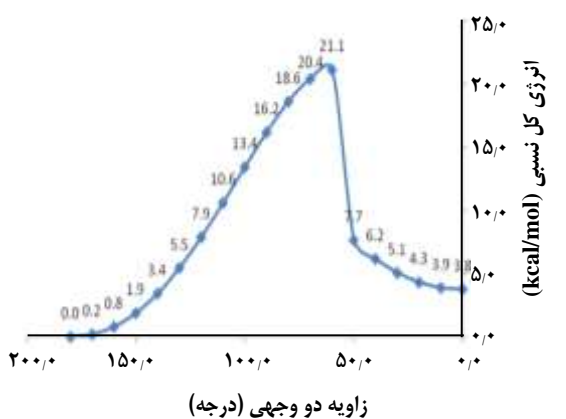
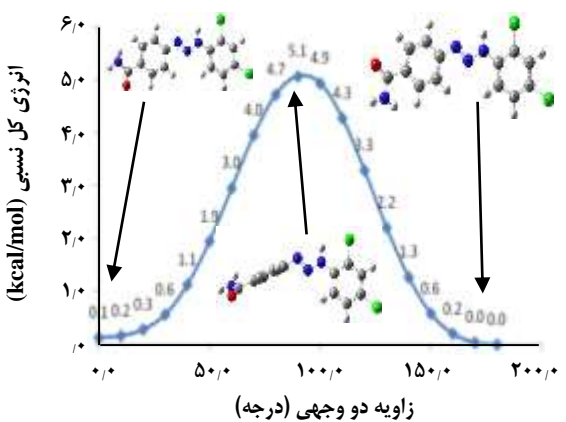
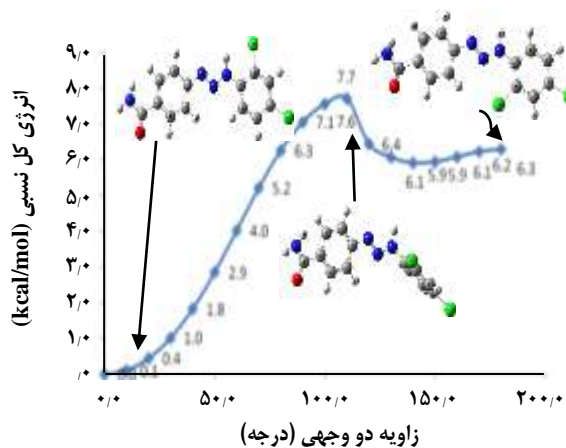
که این نتیجه‌ها مربوط به تفاوت در جانشینی است. افزون بر این، طول پیوندهای پیش بینی شده‌ی C5-C116 و C3-C117 سازگار با مقادیرهای تجربی گزارش شده می‌باشد. طول پیوندهای بهینه سازی شده N-C (N9-C10 و N7-C6) در روش محاسباتی RPBE1PBE به ترتیب برابر با ۱,۳۸۳ و ۱,۳۸۱ آنگستروم و در روش محاسباتی HF به ترتیب برابر با ۱,۴۰۵ و ۱,۴۱۷ آنگستروم هست. با این حال، وجود تفاوت کم در این مقایسه‌ها مربوط به ساختار مولکولی است. زاویه‌های پیوند محاسبه شده در C6-N7-N8 و C10-N8-N9 برای (D) به ترتیب ۱۲۲,۰° و ۱۱۴,۷° هست که ۲,۰° و ۲,۶° از مقدارهای تجربی شان انحراف دارد. نمودارهای مقایسه‌ای پارامترهای هندسی (طول پیوند، زاویه ی پیوند و زاویه دو وجهی) برای مجموعه‌های گوناگون در شکل ۲ نشان داده شده است.

### چرخش محدود شده و ایزومریزاسیون سیس-ترانس

تری آزن‌ها می‌توانند دستخوش برگشت‌پذیری ایزومریزاسیون سیس - ترانس باشد. یکی از ویژگی‌های ساختاری تری آزن‌ها مربوط به مکانیسم ایزومریزاسیون سیس - ترانس چرخش محدود شده یا مانع‌شده حول پیوند N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H است. در مورد تری آزن‌ها، یک شکل رزونانس ۳،۱-دو قطبی وقتی که جفت الکترون تنها در N<sub>2</sub> با الکترون‌های π موجود بر روی پیوند دوگانه N<sub>1</sub>=N<sub>2</sub> مزدوج می‌شود، ایجاد می‌شود. این کار باعث افزایش سد انرژی در چرخش حول پیوند N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H می‌شود.

با مطالعه طیف NMR وابسته به دمای تری آزن‌ها، می‌توان انرژی فعال‌سازی آزاد چرخشی، ΔG<sup>‡</sup>، را به دست آورد. مقدارهای ΔG<sup>‡</sup> نشان می‌دهد که وقتی که گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت پارا حلقه فنیل قرار می‌گیرد انرژی چرخش حول پیوند N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، این نشان می‌دهد که تأثیر ساختار رزونانسی ۳،۱ - دو قطبی در حضور استخلاف الکترون کشنده حلقه فنیل بیش‌تر می‌شود.

محاسبه‌های DFT برای تعیین سد انرژی چرخش مانع دار و ایزومریزاسیون سیس - ترانس انجام شده است. منحنی‌های انرژی

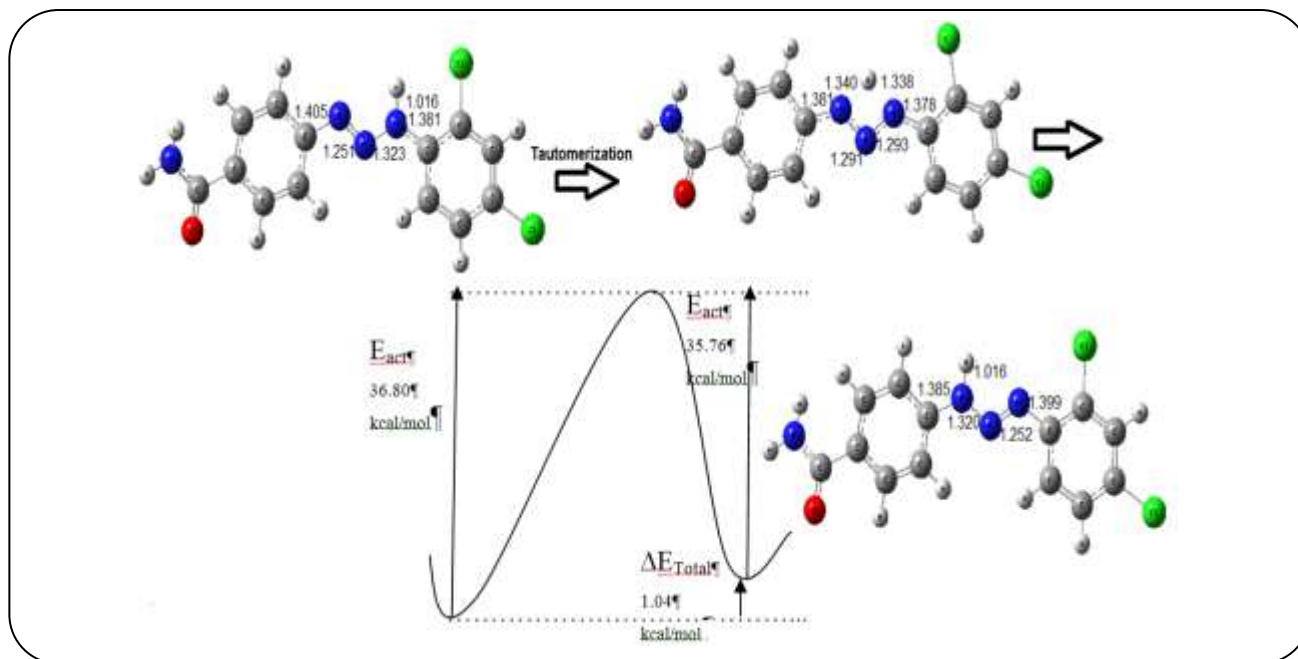


شکل ۳- منحنی‌های انرژی نسبی نسبت به زاویه دو وجهی در ترکیب CTB به‌وسیله روش نظری B3LYP/6-31G(d) ، (a) انرژی نسبی نسبت به زاویه دو وجهی C5-C6-N7-N8 ، (b) انرژی نسبی نسبت به زاویه دو وجهی N8-N9-C10-C11 ، (c) انرژی نسبی نسبت به زاویه دو وجهی C6-N7-N8-N9

نسبی بر حسب زاویه دووجهی برای ترکیب CTB با استفاده از روش نظری B3LYP/6-31G(d) به‌دست آمد (شکل ۳). شکل‌های 3a-c انرژی نسبی بر حسب زاویه دووجهی C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub>، C<sub>10</sub>-N<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-C<sub>10</sub> و N<sub>8</sub>-N<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> را به ترتیب نشان می‌دهد. شکل 3a بیش‌ترین انرژی نسبی را در زاویه دووجهی C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> که برابر با ۱۱۰/۳° است را نشان می‌دهد. بنابراین، سد انرژی چرخشی در Cl-حلقه حول پیوند C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub> برابر با ۷/۷ کیلوکالری بر مول به‌دست آمد. درضمن ساختار CTB پایدارتر (۶/۳۰- کیلو کالری بر مول) از ساختاری با چرخش حول پیوند C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub> است. شکل 3b نیز سد انرژی چرخشی صفحه آمید - حلقه را حول پیوند C<sub>10</sub>-N<sub>9</sub> در زاویه دووجهی C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> نشان می‌دهد که دارای سد انرژی چرخشی ۵/۱ کیلوکالری بر مول است. با مقایسه سد انرژی‌های چرخشی حول پیوندهای C<sub>10</sub>-N<sub>9</sub> و C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub> دیده می‌شود که سد انرژی‌های چرخشی حول پیوند C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub> برابر با ۲/۶ کیلوکالری بر مول بوده که بیشتر از انرژی‌های چرخشی حول پیوند C<sub>10</sub>-N<sub>9</sub> است. شکل 3c سد انرژی چرخشی حول پیوند N<sub>8</sub>-N<sub>9</sub> را در زاویه دووجهی C<sub>6</sub>-N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub>-N<sub>9</sub> نمایش داده است. این چرخش ایزومریزاسیون سیس - ترانس را در CTB نشان می‌دهد. سد انرژی ایزومریزاسیون سیس - ترانس ۲۱/۱ کیلوکالری بر مول به دست آمد. بنابراین ما می‌توانیم نتیجه‌گیری کنیم که چرخش حول پیوند N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> در شرایط عادی امکان‌پذیر نیست. طول پیوند N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> (۱/۳۲) به طور معمول کوچک‌تر از پیوند ساده N-N (۱/۴۷) می‌باشد. ساختار CTB (ایزومر ترانس) (۳/۷۶- کیلو کالری بر مول) پایدارتر از ایزومری است که با چرخش حول پیوند N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> تشکیل شده است.

**توتومریزاسیون**

افزون بر چرخش محدود شده در پیوند N<sub>7</sub>-N<sub>8</sub> در تری آزن‌ها، توتومریزاسیون از دیدگاه‌های مهمی در تری آزن‌های نامتقارن است. از آنجایی که، استخلاف‌های گوناگون روی گروه‌های فنیل باعث شده N<sub>3</sub> و N<sub>1</sub> نتوانند یکسان باشند، یک ترکیب آمیخته از دو ساختار توتومری شده که قابل تشخیص هستند، وجود دارد. تعادل توتومری به ویژگی‌های الکترونیکی استخلاف‌ها که به وسیله‌ی ثابت تعادل (K<sub>T</sub>) تعیین می‌شوند، بستگی دارند. اثر استخلاف در یک سری از ترانس - ۳،۱ - دی تری آزن‌های نامتقارن با استفاده از طیف سنجی فروسرخ در کربن تتراکلرید مطالعه شده است. ثابت تعادل (K<sub>T</sub>) مربوط به یک سری از ترانس - ۳،۱ - دی تری آزن‌های نامتقارن نشان می‌دهد که گروه‌های



شکل ۴- منحنی‌های انرژی نسبی در توتومریزاسیون  $CTB \leftrightarrow CTB_T$  به وسیله روش نظری B3LYP/6-311+G(2d,p).

در جذب IR فعال نیستند. بسامدهای ارتعاشی هارمونیک برای CTB با استفاده از روش‌های HF و DFT (PBE1PBE) و مجموعه پایه‌ی 6-311+G(2d,p) محاسبه شد. طیف FT-IR به دست آمده از محاسبه‌ها در شکل ۵ ارائه شده است. بسامدهای FT-IR برای مدل‌های گوناگون ارتعاش‌ها در جدول ۲ گردآوری شده است. مقایسه بسامدهای محاسبه شده با روش HF با مقدارهای تجربی نشان می‌دهد که مدل ارتعاشی محاسبه شده به دلیل ارتعاش‌های غیرهارمونیک در سامانه واقعی بیش‌تر به دست آمده‌اند. تئوری تابعیت چگالی شامل همبستگی الکترونی، دارای بسامدهایی کوچک‌تر از بسامدهای HF است. نمودارهای همبستگی بسامدهای تجربی و محاسبه شده در شکل ۶ ارائه شد. مقدارهای محاسبه شده با دستور PBE1PBE/6-311+G(2d,p) بهترین سازگاری را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

#### ارتعاش‌های C-H

ارتعاش‌های کششی C-H ساختارهای آروماتیک را در ناحیه  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  نمایش می‌دهد [۱۶]. در این ناحیه، گروه‌ها به‌طور چشمگیری تحت تأثیر ماهیت استخلاف‌ها نیستند. عددهای موجی  $3298\text{ cm}^{-1}$  و  $3201\text{ cm}^{-1}$  به‌طور تجربی برای ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های فیل می‌باشند. آن پیک‌ها

الکترون کشنده در پارا اثر توتومری  $CTB_T$  را برتری می‌دهد، در حالی که گروه‌های الکترون دهنده در پارا اثر توتومری  $CTB$  را افزایش می‌دهد. شکل ۴ منحنی انرژی نسبی توتومریزاسیون را در  $CTB \leftrightarrow CTB_T$  که به وسیله روش نظری B3LYP/6-311+G(2d,p) محاسبه شده‌اند را نشان می‌دهد. سد انرژی توتومریزاسیون در  $CTB \leftrightarrow CTB_T$  ۳۶/۸۰ کیلو کالری بر مول است که ۱/۰۴ کیلو کالری بر مول بیش‌تر از عکس توتومریزاسیون می‌باشد که نشان می‌دهد که گروه‌های الکترون کشنده در پارا اثر توتومری  $CTB_T$  را ترجیح می‌دهد، در حالی که گروه‌های الکترون دهنده در پارا اثر توتومری  $CTB$  را افزایش می‌دهد.

#### طیف سنجی FT-IR

ساختار ترکیب CTB شامل ۳۰ اتم و ۸۴ مدل نرمال است که مربوط به ارتعاش‌ها می‌باشد. ۸۴ مدل نرمال ارتعاش‌ها شامل ۷۸ مدل ارتعاش‌ها در داخل صفحه و ۶ مدل باقی مانده ارتعاش‌ها در بیرون از صفحه قرار دارد. پیوندهای موجود در درون صفحه مربوط به مولکول‌هایی است که با  $A'$  نشان می‌دهد و در بیرون از صفحه مربوط به مولکول‌هایی است با  $A''$  نمایش داده می‌شود. بنابراین ۸۴ مدل نرمال ارتعاش‌های CTB به صورت  $\Gamma_{\text{vib}} = 78A' + 6A''$  توزیع شده است. براساس تقارن  $C_s$  همه ۸۴ ارتعاش‌های بنیادی

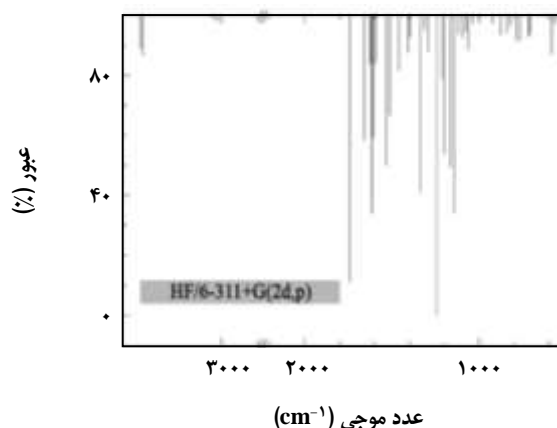
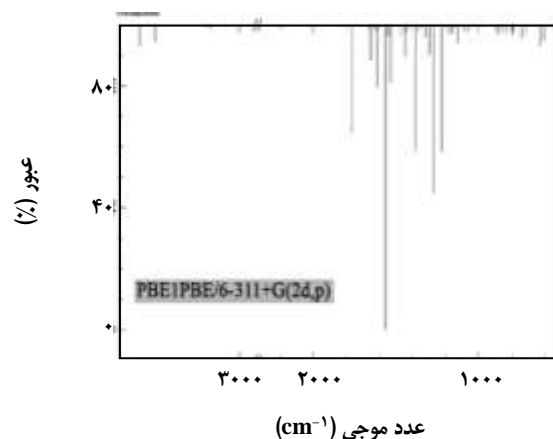
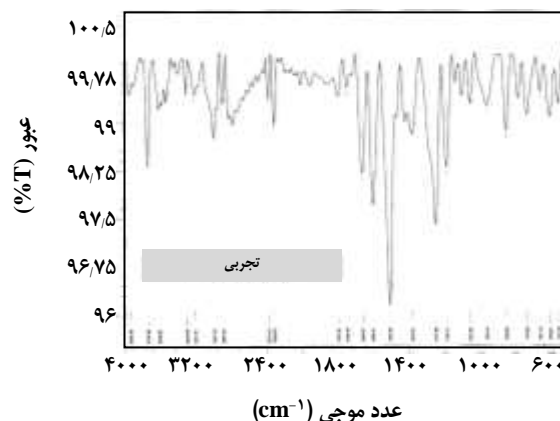
در  $3333 \text{ cm}^{-1}$  (با روش PBE1PBE/6-311+G(2d,p)) و  $3377 \text{ cm}^{-1}$  (با روش HF/6-311+G(2d,p)) به  $\nu\text{C-H}$  مربوط می‌شود که PED % برابر با ۹۹ دارند. ارتعاشاتی که با روش PBE1PBE/6-311+G(2d,p) تخمین زده شده‌اند سازگاری خیلی خوبی را با داده‌های طیفی تجربی نشان می‌دهد. در ترکیب‌های آروماتیک، ارتعاش‌های خمیده C-H در داخل و خارج صفحه به ترتیب در ناحیه‌های  $3000-1000 \text{ cm}^{-1}$  و  $1500-750 \text{ cm}^{-1}$  اتفاق می‌افتند. پیک‌های این گروه‌ها تیز هستند ولی شدت آن‌ها به‌طور متوسط ضعیف است. در مورد مطالعه، با روش PBE1PBE، عدد موجی C-H بیرون از صفحه حلقه‌ی فنیل که مربوط به ارتعاش  $\delta\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_3\text{H}_{22}$  می‌باشد (PED % برابر با ۸۳) حدود  $966 \text{ cm}^{-1}$  (در مقایسه با عدد موج C-H در طیف IR که برابر با  $960 \text{ cm}^{-1}$  است، محاسبه شد. عدد موجی C-H در شیوه خمشی داخل صفحه حلقه‌ی فنیل برابر با  $847 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau\text{HC}_{11}\text{C}_{12}\text{C}_{13}$ ) با PED % حدود ۹۳ با روش PBE1PBE محاسبه شد که در طیف تجربی IR برابر با  $850 \text{ cm}^{-1}$  دیده شد. ارتعاش‌های خمشی C-H در درون و بیرون از صفحه نشان دهنده‌ی سازگاری خوبی با داده‌های پیشین است. پس در این ناحیه می‌توان پیش بینی نمود که همه‌ی نوارهای ارتعاشی C-H با شدت قوی ساختار بنزن را نشان می‌دهد.

### ارتعاش‌های C=C

به طور کلی ارتعاش‌های کششی C=C در حلقه‌های آروماتیک در بازه‌های  $1590-1625$ ،  $1575-1590$ ،  $1470-1540$ ،  $1430-1465$  و  $1280-1380 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است [۱۷]. در این ترکیب، بسامد ارتعاشی در طیف تجربی FT-IR در  $1659 \text{ cm}^{-1}$  دیده شده است که به ارتعاش‌های کششی C=C اختصاص دارد. بسامد ارتعاش‌های کششی  $\nu\text{C}_{10}=\text{C}_{11}$  با PED % حدود ۵۲ که با PBE1PBE محاسبه شده است برابر با  $1672 \text{ cm}^{-1}$  بوده که نشان دهنده‌ی سازگاری رضایت بخشی با مقدارهای تجربی است. افزون بر این، بسامد ارتعاشی در  $1672 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\beta\text{H}_{24}\text{C}_{11}\text{C}_{12}$  با PED % حدود ۱۱ می‌باشد. به طور کلی ارتعاش‌های کششی C=C در حلقه تحت تأثیر الکترون‌های غیرپیوندی N=N در حلقه هستند.

### ارتعاش‌های C-C

ارتعاش‌های C-C در حلقه آروماتیک به‌طور معمول در ناحیه  $1600-1400 \text{ cm}^{-1}$  اتفاق می‌افتد. سه نوار قوی در طیف تجربی



شکل ۵ - طیف FT-IR تجربی و محاسبه شده‌ی ترکیب CTB.

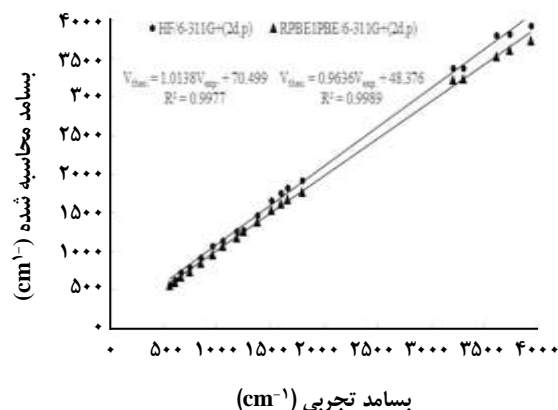
$\beta\text{HN}_\nu\text{N}_\lambda$  (%PED=۱۳) در  $1305\text{ cm}^{-1}$  برای  $\beta\text{H30N7N8}$  در  $1279\text{ cm}^{-1}$  برای  $\beta\text{HN}_\nu\text{N}_\lambda$  (%PED=۱۵) در  $960\text{ cm}^{-1}$  برای  $\beta\text{HN}_\nu\text{N}_\lambda\text{N}_\eta$  (%PED=۱۹) در  $631\text{ cm}^{-1}$  برای  $\tau\text{HN}_\nu\text{N}_\lambda\text{N}_\eta$  (%PED=۹۳) در  $501\text{ cm}^{-1}$  برای  $\tau\text{C10NNN7}$  (%PED=۱۴) در  $355\text{ cm}^{-1}$  برای  $\tau\text{C10NNN7}$  (%PED=۲۳) در  $332\text{ cm}^{-1}$  برای  $\tau\text{C}_\epsilon\text{NNN}_\eta$  (%PED=۳۰) در  $175\text{ cm}^{-1}$  برای  $\tau\text{C}_\epsilon\text{NNN}_\eta$  (%PED=۳۹) و  $11\text{ cm}^{-1}$  برای (%PED=۷۴)  $\tau\text{C}_\epsilon\text{NNN}_\eta$  به دست آمد.

### ارتعاش‌های C-N و N-H

ترکیب CTB دارای نوار بسیار قوی حدود  $3606\text{ cm}^{-1}$  در طیف FT-IR که مربوط به ارتعاش کششی N-H است، می‌باشد. عدد موج نظری ارتعاش کششی N-H با روش PBE1PBE برابر با  $3529\text{ cm}^{-1}$  سازگاری خوبی با داده‌های تجربی به دست آمده دارد. مقدار PED تایید کننده‌ی خالص بودن شیوه ارتعاشی ( $\nu\text{N}_{20}\text{-H}$ ) با %PED برابر با ۱۰۰ است یعنی با هیچ شیوه ارتعاشی دیگری قابل ترکیب نیست. شناسایی ارتعاش‌های C-N بسیار چالش برانگیز است، زیرا شاید چندین نوار ترکیبی در این ناحیه وجود دارد. جذب کشش C-N در بازه‌ی  $1382\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$  برای آمین‌های آروماتیک تعیین شده است. در این کار نوار در  $1379\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به  $\nu\text{C-C}$  و  $\beta\text{H-N-C1}$  است را دیدند. عدد موج نظری این ارتعاش با روش PBE1PBE که در  $1386\text{ cm}^{-1}$  واقع می‌شود سازگاری خوبی با داده‌های تجربی دارد. عدد موج نظری این ارتعاش مربوط به  $\nu\text{C}_{13}\text{-C}_{18}$  با %PED برابر با ۴۳ و  $\beta\text{H}_{28}\text{-N-C}_{18}$  با %PED برابر با ۱۰ است. نوارهای قوی به‌طور تجربی در  $1248\text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاش کششی C-N دیده شد. عدد موج نظری این ارتعاش در  $1265\text{ cm}^{-1}$  با روش PBE1PBE می‌باشد که مربوط به ارتعاش کششی  $\nu\text{N}_9\text{-C}_{10}$  با %PED برابر با ۴۹ است.

### ارتعاش‌های CONH<sub>2</sub>

در مطالعه‌ی حاضر ارتعاش کششی C=O برابر با  $1796\text{ cm}^{-1}$  در طیف تجربی FT-IR دیده شده است. عدد موجی محاسبه شده برای همان شیوه ارتعاشی برابر با  $1774\text{ cm}^{-1}$  با روش PBE1PBE است که سازگاری خوبی با مقادیر تجربی که مربوط به  $\nu\text{C}_{18}\text{=O}$  با %PED=۷۹ است را دارد. گروه NH<sub>2</sub> دارای



شکل ۶ - نمودارهای همبستگی بسامدهای محاسبه شده و تجربی ترکیب CTB.

در  $1053$ ،  $734$  و  $661\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند. به صورت محاسباتی این پیک‌ها در بسامد ارتعاشی خمشی داخل صفحه  $\beta\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  در حدود  $1073\text{ cm}^{-1}$  با %PED ۵۷، بسامد ارتعاش کششی داخل صفحه  $\nu\text{C}_{13}\text{C}_{14}$  در  $774\text{ cm}^{-1}$  با %PED ۲۹ و بسامد خمشی داخل صفحه  $\beta\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  در  $679\text{ cm}^{-1}$  با %PED ۴۴ و بسامد کششی  $\nu\text{Cl-C}$  در  $679\text{ cm}^{-1}$  با %PED ۱۱ با روش محاسباتی PBE1PBE/6-311+G(2d,p) به دست آمده‌اند. این یافته‌ها مطابق با یافته‌های کارهای پیشین هستند.

### ارتعاش‌های N=N و N=N

ترکیب‌های آزو در طبیعت به صورت غیر قطبی یافت می‌شود. بنابراین برای این ترکیب‌های پیک‌هایی در طیف سنجی IR دیده نمی‌شود. از سوی دیگر، جذب ضعیف گروه آزو توسط جذب ناحیه حلقه آروماتیک همزمان می‌باشد. بنابراین، به‌طور تجربی هیچ پیکی برای بسامد ارتعاش کششی N=N، بسامد ارتعاش کششی N-N و بسامد ارتعاش‌های خمشی در درون و بیرون صفحه N=N-N برای این ترکیب‌ها دیده نشده است. بنابراین برخی از طول موج‌ها به‌طور نظری برای بسامد ارتعاش کششی N=N، بسامد ارتعاش کششی N=N شامل  $\nu\text{N}_9\text{N}_8$  (%PED= ۲۹) در  $1570\text{ cm}^{-1}$  و  $\nu\text{N}_9\text{N}_8$  (%PED= ۴۴) در  $1279\text{ cm}^{-1}$  و  $\nu\text{N}_7\text{N}_8$  (%PED= ۲۹) در  $1279\text{ cm}^{-1}$  و  $\nu\text{N}_7\text{-N}_8$  (%PED=۳۲) در  $1227\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد. افزون بر این ارتعاش‌های خمشی در درون و بیرون صفحه در  $1570\text{ cm}^{-1}$  برای  $\beta\text{H30N7N8}$  (%PED=۲۴) در  $1479\text{ cm}^{-1}$  برای (%PED=۲۶)



استفاده می‌شود. با هدف تعیین توزیع بار در مولکول و پیش‌بینی مکان‌های واکنش برای حمله‌های الکتروفیلی و نوکلئوفیلی مولکول، RPBE1PBE/6-311+G(2d,p) و HF/6-311+G(2d,p) با MESP محاسبه شد (شکل ۵). ناحیه‌های منفی (رنگ قرمز) و مثبت (رنگ آبی) MESP به ترتیب مربوط به واکنش الکتروفیلی و نوکلئوفیلی هستند. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده می‌شود این مولکول دارای دو مکان ممکن برای حمله الکتروفیلی دارد. ناحیه‌های منفی به طور عمده بر روی  $C_{11}$  و ناحیه جزئی در وسط اتم‌های  $N_9$ ،  $C_{10}$  و  $C_{11}$  هستند\*.

### محاسبه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی و شیمی فیزیکی

عامل‌های ترمودینامیکی بسیاری از CTB با استفاده از روش‌های نظری RPBE1PBE/6-311+G(2d,p) و HF/6-311+G(2d,p) محاسبه شد (همه محاسبه‌ها در دمای ۲۹۸ K انجام شده است). فاکتورهای تصحیح برای پیش‌بینی و تعیین دقیق انرژی‌های ارتعاشی نقطه صفر استفاده می‌شوند. انرژی کل مولکول برابر با مجموع انرژی‌های انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی است. انرژی ارتعاشی نقطه صفر CTB برابر با  $-۱۷۰۹۷۳۵$  و  $-۱۷۱۴۸۳۵$  که به ترتیب با روش‌های HF/6-311+G(2d,p) و RPBE1PBE/6-311+G(2d,p) به دست آمدند، می‌باشد. لگاریتم ضریب تقسیمی ( $\log P$ ) برای  $n$  - اوکتانول/آب CTB با استفاده از سه نرم افزار که به طور تجاری در دسترس هست شامل (ALOGPS و ACD/LogP, ChemBioOffice Ultra 11.0) می‌باشد. محاسبه شده است [۱۸]. مقدار  $\log P$  یک معیار مورد استفاده در شیمی دارویی برای ارزیابی خصلت دارویی مولکول و برای محاسبه بازده چربی دوست است. کارامدی چربی دوستی، یک تابع قدرت، و  $\log P$  کیفیت ترکیب‌های پژوهشی را تعیین می‌کند. مقدار  $\log P$  در CTB بیشتر از پارا-دی‌کلروبنزن و کم‌تر از  $-۵،۴،۲،۲$ -پنتاکلرو بی‌فنیل است.

### آنالیز NBO

برنامه‌ی NBO برای تعیین اوربیتال اتمی طبیعی (NAOs)، اوربیتال هیبریدی طبیعی (NHOs)، اوربیتال پیوندی طبیعی (NBOs) و اوربیتال مولکولی موضعی طبیعی (NLMOs) انجام شده است. همچنین با استفاده از این برنامه آنالیز جمعیت طبیعی (NPA) انجام شد. هیبریدهای اتمی طبیعی ( $h_A$ ) هر NBO شامل ضریب قطبش ( $C_A$ ) است، نشانه هیبریدی را با  $sp^n$  (درصد خصلت  $s$ ،

دو ارتعاش کششی N-H که یکی نامتقارن و دیگری متقارن است. بسامد ارتعاشی نامتقارن بیش‌تر از بسامد ارتعاشی متقارن می‌باشد. در مطالعه ما نوارهای قوی در FT-IR برابر با  $3932 \text{ cm}^{-1}$  و  $3735 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن هستند دیده شد. مطابق با این مشاهده‌ها، مقدارهای عددی موجی به‌طور نظری با استفاده از روش محاسباتی RPBE1PBE/6-311G+(2d,p) برابر با  $3745 \text{ cm}^{-1}$  و  $3618 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن  $\nu_{N_{20}-H}$  هستند، به دست آمده‌اند. همه نتیجه‌های به دست آمده مطابق با نتیجه‌های به دست آمده از کارهای پیشین می‌باشند.

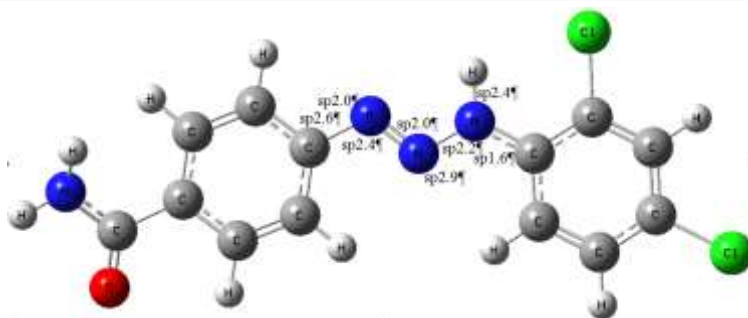
### طیف سنجی NMR

پس از بهینه‌سازی ساختار مولکولی، محاسبه‌های جابه‌جایی شیمیایی هسته‌ها (NMR) با استفاده از دستورهای RPBE1PBE/6-311G+(2d,p) و HF/6-311+G(2d,p) انجام شد. روش GIAO یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای محاسبه بردارهای همگرایی پوششی مغناطیس هسته می‌باشد. بنابراین محاسبه‌های طیف NMR با استفاده از نرم افزار ACD/HNMR انجام شد. برطبق این داده‌ها و مقایسه مقدارهای ضریب همبستگی، دیده می‌شود که نتیجه‌های به دست آمده از ACD/NMR نزدیک‌تر از روش‌های محاسباتی دیگر برای داده‌های تجربی است. پروتون‌های فنیل به‌طور تجربی در بازه‌ی گسترده  $7.05 - 8.27 \text{ ppm}$  به دست آمد که بازه‌ی  $6.71 - 8.59$  با روش RPBE1PBE و بازه‌ی  $6.78 - 9.12 \text{ ppm}$  با روش HF و بازه‌ی  $8.34 - 9.46 \text{ ppm}$  در نرم افزار ACD/HNMR پیش‌بینی شده. یکتایی دیده شده در  $12.56 \text{ ppm}$  مربوط به  $HN-N=N$  است که با روش‌های RPBE1PBE و HF محاسبه شده و به ترتیب مقدارهای  $10.51$ ،  $9.65$  و  $8.75 \text{ ppm}$  به دست آمده‌اند. پیک‌ها در  $122.1$  و  $150.5 \text{ ppm}$  مربوط به اتم‌های  $C_1-C_6$  بوده و مقدارهای محاسبه شده با نرم افزار ACD/CNMR در بازه‌ی  $119.12 - 147.52 \text{ ppm}$  می‌باشد.

### نمودارهایی از پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی

نمودار پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی (MESP) یک وسیله‌ی مؤثری در بسیاری از زمینه‌های شیمی است. MESP به‌طور گسترده برای پیش‌بینی ناحیه‌هایی که بیش‌ترین احتمال حمله الکتروفیلی یا واکنش دهنده‌های قطبی در مولکول‌های آلی

\* به فاصله pdf مقاله مراجعه شود.



شکل ۷ - هیبریداسیون گروه C-N=N-NH-C در CTB.

$q_i$  اوربیتال دهنده اشغال شده،  $\epsilon_i$  و  $\epsilon_j$  عناصر قطری و  $F_{ij}$  عناصر غیر قطری ماتریس فوک NBO است.  $E(2)$  بزرگتر، قدرت برهمکنش بین الکترون دهنده و پذیرنده شدیدتر می‌شود. به عنوان مثال اهداکننده تمایل شدیدی به دادن الکترون از دهنده‌ی الکترون به پذیرنده الکترون دارد و بیشترین میزان جفت شدگی در کل سامانه است. برهمکنش درون مولکولی توسط همپوشانی اوربیتالی بین  $\sigma(C-C)$  و  $\pi^*(C-C)$  و  $\pi(C-C)$  می‌شود؛ اوربیتال پیوندی LP(1) و LP(2) تشکیل می‌شود. در نتیجه انتقال بار درون مولکولی (ICT) باعث پایداری سامانه می‌شود. استقرار یافتن الکترون  $\pi$  در مولکول حول پیوندهای  $C_3-C_4$ ،  $C_1-C_2$  و  $C_5-C_6$  نسبت به ضد پیوندی ( $\pi^*$ ) حول پیوندهای  $C_1-C_2$ ،  $C_3-C_4$  و  $C_5-C_6$  بیشترین توزیع را دارد. عدم استقرار  $\pi \rightarrow \pi^*$  و انرژی‌های پایداری (کیلوکالری بر مول) به صورت زیر می‌باشند.

$\pi(C_3-C_4) \rightarrow \pi^*(C_3-C_4)$  ۲۰/۰۳؛  $\pi(C_1-C_2) \rightarrow \pi^*(C_5-C_6)$  ۲۳/۶۸؛  $\pi(C_3-C_4) \rightarrow \pi^*(C_1-C_2)$  ۲۱/۴۵؛  $\pi(C_3-C_4) \rightarrow \pi^*(C_5-C_6)$  ۱۸/۶۰؛  $\pi(C_5-C_6) \rightarrow \pi^*(C_1-C_2)$  ۱۷/۴۰؛  $\pi(C_5-C_6) \rightarrow \pi^*(C_3-C_4)$  ۲۳/۳۲؛  $\pi(N_8-N_9) \rightarrow \pi^*(C_1-C_{11})$  ۱۱/۹۱؛  $\pi(C_1-C_{11}) \rightarrow \pi^*(N_8-N_9)$  ۲۲/۲۰؛  $\pi(C_1-C_{11}) \rightarrow \pi^*(C_{12}-C_{13})$  ۲۳/۰۵؛  $\pi(C_1-C_{11}) \rightarrow \pi^*(C_{14}-C_{15})$  ۱۸/۱۵؛  $\pi(C_{12}-C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_1-C_{11})$  ۲۰/۸۵؛  $\pi(C_{12}-C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_{14}-C_{15})$  ۲۰/۲۷؛  $\pi(C_{12}-C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_{18}-O_{19})$  ۱۸/۳۴؛  $\pi(C_{14}-C_{15}) \rightarrow \pi^*(C_1-C_{11})$  ۲۲/۹۳؛  $\pi(C_{14}-C_{15}) \rightarrow \pi^*(C_{12}-C_{13})$  ۲۰/۵۹.

بیشترین انرژی پایداری در برهمکنش درون مولکولی  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C5-C6)$  ۲۳/۶۸ kcal/mol با انرژی پایداری رخ داده است. دو برهمکنش درون مولکولی  $\pi(C10-C11) \rightarrow \pi^*(N8-N9)$  و  $\pi(N8-N9) \rightarrow \pi^*(C10-C11)$  ۱۱/۹۱ اتفاق افتاده که انرژی‌های پایداری به ترتیب برابر با

خصلت  $p$  و غیره) برای هر  $h_A$  و اتم نشان می‌دهد. اوربیتال پیوندی  $\sigma_{C6-N7}$  از برهمکنش هیبرید  $sp^{2.60}$  (۷۲/۵٪)  $p$  دارد) بر روی کربن با هیبرید  $sp^{1.6}$  (۶۱/۱٪)  $p$  (خصلت  $p$  دارد) بر روی نیتروژن به دست می‌آید. گروه  $C-N=NH-C$  با خصلت هیبریدهای اتمی که با پارامتر  $h_A$  نشان می‌دهد به صورت زیر مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۷):

$$\sigma_{C6-N7} = 0.62 (sp^{2.6})_{C6} + 0.78 (sp^{1.6})_{N7}; \sigma_{N7-N8} = 0.73 (sp^{2.2})_{N7} + 0.68 (sp^{2.9})_{N8}$$

$$\sigma_{N7-H} = 0.85 (sp^{2.4})_{N7} + 0.53 (s)_H; \sigma_{N8-N9} = 0.72 (sp^{2.0})_{N8} + 0.70 (sp^{2.4})_{N9}$$

$$\pi_{N8-N9} = 0.68 (p^{1.0})_{N8} + 0.73 (p^{1.0})_{N9}; \sigma_{N9-C10} = 0.77 (sp^{2.0})_{N9} + 0.64 (sp^{2.6})_{C10}$$

هیبریداسیون اوربیتال پیوندی روی  $C_6$  ( $sp^{2.64}$ ) همانند با  $C_{10}$  ( $sp^{2.61}$ ) می‌باشد. خصلت  $p$  مربوط به  $N_7$  در پیوند  $N_7-N_8$  بیش‌تر از پیوند  $N_7-C_6$  است. الکترونگاتیویترین اتم در پیوند می‌تواند خصلت  $s$  را افزایش و خصلت  $p$  را کاهش دهد مانند  $N_7$  در پیوند  $C_6-N_7$ . آنالیز اوربیتال پیوندی NBO همه‌ی برهمکنش‌های احتمالی بین باز لوئیس (الکترون دهنده) و اسید لوئیس (الکترون کشنده) را بررسی می‌نماید. اوربیتال‌های موضعی در بهترین ساختار لوئیس می‌توانند به شدت برهمکنش دهند. اوربیتال جفت تنها در اوربیتال پیوندی و اوربیتال ضد پیوندی به ترتیب به عنوان دهنده و پذیرنده الکترون عمل می‌کند. این برهمکنش‌ها می‌توانند پیوندها را تقویت و تضعیف نمایند. بنابراین نقطه‌های قوت عدم استقرار برهمکنش‌ها  $E(2)$ ، توسط نظریه اختلال مرتبه دوم به‌وسیله‌ی معادله زیر برآورد شده است.

$$E_{ij} = \Delta E_{ij} = q_i \times F(i,j)^2 / \epsilon_j - \epsilon_i$$

از مقایسه میزان سازگاری ساختارهای هندسی بهینه سازی شده با روش‌های محاسباتی RPBE1PBE و HF با مقادارهای تجربی می‌توان نشان داد که طول پیوند و زاویه پیوند و زاویه دووجهی به دست آمده از دستور RPBE1PBE بهتر از دستور HF می‌باشد. عددهای موج ارتعاشی طیف FT-IR به دست آمده از روش‌های محاسباتی و تجربی یکدیگر را به طور قابل قبولی حمایت می‌کنند. تفاوت بین مقادارهای عدد موج دیده شده و محاسبه شده بسیار کوچک است. مقایسه تغییرهای شیمیایی محاسبه شده و تجربی نشان می‌دهد که نتیجه ACD/NMR نزدیک‌تر از دو روش DFT و HF به بسامدهای تجربی می‌باشد. مطالعه MESP نشان داد که ناحیه‌های منفی به طور عمده بر روی  $C_{11}$  و ناحیه جزئی در وسط اتم‌های  $N_8$ ،  $C_{11}$  و  $C_{10}$  هستند.  $LogP$  در CTB بیش‌تر از پارا-دی‌کلروبنزن و کم‌تر از ۲،۴،۴،۵-پنتاکلرو بی‌فنیل است. آنالیز NBO نشان داد که رزونانس الکترون‌های جفت تنها در  $N_7$  نسبت به  $N_8-N_9$  نقش کلیدی در برهمکنش درون مولکولی بازی می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

و ۲۲/۲۰ هستند. یکی دیگر از برهمکنش‌های فوق مزدوج شدگی عبارتند از:  $(1)NY \rightarrow \pi^*(C5-C6)$  ۴۳/۲۷;  $LP(1)NY \rightarrow \pi^*(N8-N9)$  ۵۳/۷۵;  $LP(2)O19 \rightarrow \sigma^*(C13-C18)$  ۲۰/۰۶;  $LP(2)O19 \rightarrow \sigma^*(C18-N20)$  ۲۷/۳۴;  $LP(1)N20 \rightarrow \pi^*(C18-O19)$  ۴۷/۴۶ kcal/mol که تضعیف پیوندهای مربوطه منجر به پایداری مولکول می‌شوند. بیش‌ترین انرژی پایداری در برهمکنش درون مولکولی  $LP(1)N7 \rightarrow \pi^*(N8-N9)$  با انرژی پایداری ۵۳/۷۵ کیلوکالری بر مول رخ داده است. بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که رزونانس الکترون‌های جفت تنها در  $N_7$  نسبت به  $N_8-N_9$  نقش کلیدی در برهمکنش درون مولکولی و در نتیجه پایداری مولکول بازی می‌کند.

### نتیجه‌گیری

ترکیب CTB از طریق واکنش ۴-آمینوبنزآمید و ۲،۴-دی‌کلروآنیلین سنتز شد. ساختار و ویژگی‌های آن‌ها توسط طیف  $^{13}C$  NMR، FT-IR و  $^1H$  مشخص شد. ساختار هندسی مولکولی، بسامدهای ارتعاشی هارمونیک، تغییرهای شیمیایی، MESP و ویژگی‌های ترمودینامیکی CTB تعیین و با روش‌های HF و DFT (RPBE1PBE) و مجموعه پایه ۶ 6-311+G(2d,p) آنالیز شد.

### مراجع

- [1] Griess P., *On New Nitrogenous Derivatives of the Phenyl- and Benzoyl-Series*, *Proc. Royal Soc. London*, **9**: 594–597 (1857).
- [2] Enders D., Rijkse C., Köbberling E.B., Gillner A., Köbberling, *A Triazene-Based New Photolabile Linker in Solid Phase Chemistry*, *J. Tetrahedron Lett.*, **45**: 2839–2841 (2004).
- [3] Fereyduni E., Rofouei M.K., Kamaee M., Ramalingam S., Sharifkhani S.M., *Single Crystal Structure, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR) Studies, Physico-Chemical Properties and Theoretical Calculations of 1-(4-chlorophenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene*, *Spectrochim. Acta A*, **90**: 193–201 (2012).
- [4] Santos A.J.R.W.A., Hörner R., Paraginski G.L., Machado F.C., Hörner M., *Crystal Structure of 3-Phenyl-1-methyltriazene 1-oxide*, *Anal. Sci.*, **23**: x251–x252 (2007).
- [5] Iglesias B.A., Hörner M., Toma H.E., Araki K., *5-(1-(4-phenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene)-10,15,20-triphenylporphyrin*, *J. Porphyrins, Phthalocyanines*, **16**: 200–209 (2012).
- [6] Oliveira G.M., Hörner M., Machado A., Back D.F., Monteiro J.H.S.K., Davolos M.R., *New Chelate Complexes of Trivalent Y and Lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a Triazene N-Oxide: Synthesis, Structural Characterization and Luminescence Properties*, *Inorg. Chim. Acta.*, **366**: 203–208 (2011).

- [7] Kimball D.B., Herges R., Haley M.M., Two Unusual, Competitive Mechanisms for (2-Ethynylphenyl)triazene Cyclization: Pseudocoarctate versus Pericyclic Reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 1572-1573 (2002).
- [8] Zhao P., Zhang Z., Wang P. J., Liu D.S., 1,3-diphenyltriazene as a Possible Optical Molecular Switch: A First-Principles Study, *Physica B*, **404**: 3462- (2009).
- [9] Khani H., Rofouei M.K., Arab P., Gupta V.K., Vafaei Z., Multi-Walled Carbon Nanotubes-Ionic Liquid-Carbon Paste Electrode as a Super Selectivity Sensor: Application to Potentiometric Monitoring of Mercury Ion(II), *J. Hazard. Mater.*, **183**: 402-409 (2010).
- [10] Frisch M.J., et al., "Gaussian 03 Revision C.02", Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [11] Jeffrey P. Merrick, Moran D., Radom L., An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, *J. Phys. Chem. A*, **111**: 11683-11700 (2007).
- [12] ACD/HNMR and ACD/CNMR; "Advanced Chemistry Development", Inc., <http://www.acdlabs.com>.
- [13] Oboyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M., cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms, *J. Comput. Chem.*, **29**: 839-845 (2008).
- [14] Domingues V.O., Hörner R., Reetz L.G.B., Kuhn F., Coser V.M., Rodrigues J.N., Bauchspiess R., Pereira W.V., Paraginski G.L., Locatelli A., Fank J.O., Giglio V.F., Hörner M., *In Vitro* Evaluation of Triazenes: DNA Cleavage, Antibacterial Activity and Cytotoxicity Against Acute Myeloid Leukemia Cells, *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 2226-2237 (2010).
- [15] Melardi M.R., Aghamohamadi M., Gharamaleki J.A., Rofouei M.K., Notash B., 1-(3,5-Dichlorophenyl)-3-(2-methoxyphenyl)triaz-1-ene, *Acta Cryst.*, E68, o724 (2012).
- [16] Fereyduni E., Vessally E., Yaaghubi E., Sundaraganesan N., One-Pot Synthesis, FT-IR, NMR and Density Functional Method (B3LYP) Studies on 2-(cyclohexylamino)-2-oxo-1-(pyridin-2-yl)ethyl Benzoate, *Spectrochim. Acta A*, **81**: 64-71 (2011).
- [17] Vessally E., Fereyduni E., Erdogdu Y., Habibi A., Eskandari K., Gulluoglu M.T., Synthesis, Spectroscopic and DFT Investigation of Dimethyl-2-(5-acetyl-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yl)-3-(triphenylphosphinylidene)Succinate, *J. Mol. Struct.*, **985**: 120-127 (2011).
- [18] Chem Bio Draw Ultra, Version 11.0, Available from CambridgeSoft.