



مطالعه اثرات پیوند هیدروژنی روی پارامترهای NQR هسته‌های ^{17}O , ^{14}N , ^2H در ساختار بلوری سالیسیلات اکسیم با استفاده از نظریه تابعی چگالی

نرمین نورانی^{۱*}، پخشان اسپوکه^۲، هدایت راحمی^۳

^۱دانشگاه پیام نور، مرکز ارومیه، گروه شیمی

^۲دانشگاه تبریز، گروه فیزیک

^۳موسسه آموزش عالی نژند، ارومیه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۰/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۱/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۱/۲۳

چکیده

اثرات پیوند‌های هیدروژنی درون مولکولی O—H...N و زنجیره‌ای بین مولکولی، O—H...O بر روی ساختار کریستالی سالیسیلات اکسیم (Salicylaldoxime) توسط نظریه تابع چگالی (DFT) مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور ساختمان‌های مونومر و پلیمر سالیسیلات اکسیم موجود در شبکه توسط Gaussview با تقارن C_i شبیه‌سازی شده سپس ساختار آن‌ها با استفاده از برنامه کامپیوتری 03 Gaussian طبق روش‌های $\text{B3LYP/6-311}^{++}\text{G}^{**}$ و $\text{B3LYP/6-311}^{+}\text{G}^{*}$ بهینه شده‌اند. پارامترهای NQR شامل ثابت جفت شدگی چهار قطبی هسته (C_Q) و پارامتر نامتقارن (η_Q) بر روی ساختار کریستالی آن در دمای 130°K کلین برای هسته‌های ^{17}O , ^{14}N , ^2H محاسبه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که به دلیل برهمکنش قوی پیوندهای هیدروژنی O—H...N ، O—H...O پارامترهای NQR در هسته‌های $^{17}\text{O}_{12}$, $^{17}\text{O}_{51}$, $^{17}\text{O}_{52}$, $^2\text{H}_{12}$, $^2\text{H}_{51}$, $^2\text{H}_{52}$, $^{14}\text{N}_{21}$, $^{14}\text{N}_{22}$ تغییرات چشمگیری را از مونومر به پلیمر نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابع چگالی (DFT)، طیف سنجی تشدید چهار قطبی هسته (NQR)، سالیسیلات اکسیم (Salicylaldoxime).

۱. مقدمه

دو مولکول هر کدام با پیوند هیدروژنی داخل حلقه‌ای یک واحد نامتقارن سالیسیلات اکسیم تشکیل را می‌دهد (شکل-۱). در شبکه هر مولکول سالیسیلات اکسیم علاوه بر پیوند هیدروژنی

مشتقات سالیسیلات اکسیم به صورت پیوند هیدروژنی داخل حلقه‌ای و طرح زنجیره‌ای متبلور می‌شوند، (شکل‌های ۱- و ۲).

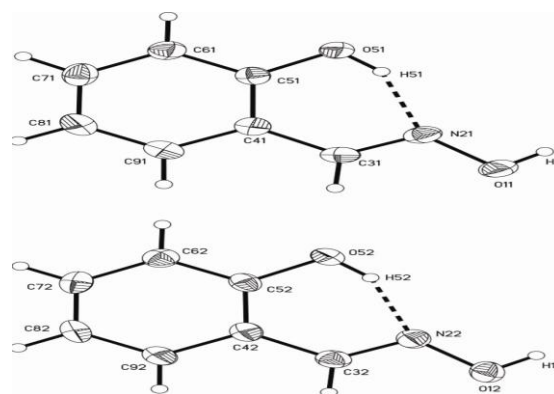
* عهده دار مکاتبات: نرمین نورانی

نشانی: ارومیه - دانشگاه پیام نور - گروه شیمی

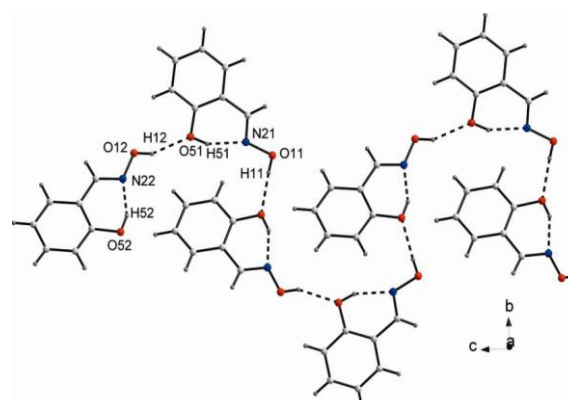
تلفن: ۰۹۱۴۴۴۲۲۵۳ پست الکترونیک: E-mail: Nnorani1@yahoo.com

به علت طبیعت الکتروستاتیکی پیوند هیدروژنی، عواملی که در توزیع بار پیرامون هسته دخیل هستند ماهیت الکتروستاتیکی دارند می توانند تکنیکهای مطمئنی برای توصیف طبیعت پیوند هیدروژنی باشند. اسپکتروسکوپی تشدید چهار قطبی هسته ای، NQR، به عنوان یک تکنیک چند منظوره جهت مطالعه جزئیات توزیع بار هسته ای و الکتریکی پیرامون هسته های مورد علاقه بنا نهاده شده است [۱۱-۱۸]. هر هسته با تکانه زاویه ای اسپینی بیشتر از $1/2$ ، $I > 1/2$ علاوه بر گشتاور دو قطبی هسته ای، گشتاور چهار قطبی الکتریکی هسته ای eQ هم دارد یک چنین هسته ای اگر در میدان الکتریکی ناهمگن قرار بگیرد به علت نامتقارن بودن توزیع بار الکترون ها بین گشتاور چهار قطبی الکتریکی eQ آن هسته و گرادیان میدان الکتریکی EFG برهمکنش الکتروستاتیکی ایجاد می شود این برهمکنش اساس طیف سنجی رزنانس چهار قطبی هسته ای، NQR، است [۱۲]. تانسورهای گرادیان میدان الکتریکی (EFG) افزایش یافته در روی هسته های چهار قطبی پارامترهای فیزیکی مهمی برای شناخت محیط شیمیایی و ساختار مولکولی در اختیار می گذارند. توان این اثرات متقابل بستگی به بزرگی eQ و ویژه مقادیر EFG دارد که می تواند به طور تجربی با اسپکتروسکوپی تشدید چهار قطبی هسته (NQR) اندازه گیری شود. اما حساسیت بالا برای محیط الکتروستاتیکی هسته، ساختارهای الکترونیکی و برهمکنشهای درون مولکولی مثل پیوند هیدروژنی (HB) می تواند یک اثر قابل توجه روی تانسورهای EFG ایجاد کند. محاسبات مکانیک کوانتومی پیشرفته تانسورهای EFG را در سیستم محورهای اصلی، PAS، محاسبه می کند که از جمله پارامترهای قابل اندازه گیری NQR ثابت جفت شدگی چهار قطبی هسته ای (C_Q) و پارامتر نامتقارن (η_Q) هستند. در این کار تانسورهای EFG را در هسته های اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن برای مطالعه ویژگی های برهمکنش HB گروههای O—H...O و O—H...N در سالیسیلات اکسیم مورد مطالعه قرار خواهیم داد. برای این هدف از ساختار بلوری سالیسیلات اکسیم در دمای ۱۳۰ کلوین که از مطالعه اشعه X بدست آمده است [۱] برای بهینه نمودن ساختار سه مولکول (شکل ۱-۲) سود برده و بررسی سیستماتیک ویژگیهای

داخل حلقه ای به صورت پیوند هیدروژنی زنجیره ای و متقارن قرار می گیرد. هر واحد متقارن شبکه از دو مولکول نامتقارن (شکل ۱) تشکیل شده که از برهمکنش های اوربیتال های $\pi - \pi$ بین مولکول ها در زنجیر نتیجه شده اند. در سالیسیلات اکسیم پیوند های هیدروژنی زنجیره ای بیشتر از پیوند های هیدروژنی درون حلقوی با اهمیت هستند. دو مولکول واحد نامتقارن سالیسیلات اکسیم (شکل ۱) به صورت یک در میان در امتداد زنجیره پیوند هیدروژنی O—H...O بین مولکولی (شکل ۲) قرار گرفته اند. و همچنین پیوند های هیدروژنی فنولی درون مولکولی O—H...N شکل می گیرند. برهمکنش زنجیره ها با همدیگر از طریق پیوند $\pi - \pi$ بین دو مولکول نامتقارن ایجاد می شود که نتیجه این اثرات متقابل $\pi - \pi$ در اتمهای حلقه فنیل، فاصله ($^{17}O_{12}$) مولکول ۲ از ($^{17}O_{11}$) مولکول ۱ بین 3.394 \AA و 3.519 \AA خواهد بود و زاویه دی هدرال بین دو سطح فنیل 26.69° است [۱-۷].



شکل ۱- دو مولکول تشکیل دهنده واحد نامتقارن سالیسیلات اکسیم.



شکل ۲- زنجیره پیوند هیدروژنی در شبکه سالیسیلات اکسیم.

هستند، (جدول-۱). باید توجه داشت که طول پیوند و زوایای پیوندی محاسبه شده در فاز گازی بوده و انرژی های شبکه منظور نشده اند و با مقادیر تجربی مقایسه شده اند تفاوت کمی بین مقادیر محاسباتی و روش تجربی وجود دارد و در کل با افزایش قطبیت و نفوذ پذیری سری های پایه به مقادیر تجربی نزدیک تر می شویم. برای مقایسه نزدیکتر طول پیوندهای درگیر در پیوندهای هیدروژنی در (جدول-۲) زیر مرتب شده اند و مقایسه نشان میدهد که طول پیوند O—H داخل حلقه از مونومر به پلی مر کاهش یافته و طول پیوند O—H از مونومر به زنجیر افزایش یافته است در صورتیکه طول پیوند هیدروژنی از مونومر به پلی مر در حدود ۱٪ کاهش نشان می دهد و طبیعی است که دانسیته بار الکترونی روی هسته های ^2H ، ^{14}N ، ^{17}O تغییر یافته و گرادیان نیز تحت تاثیر قرار خواهد گرفت.

در زنجیر مونومرها ی ۱ و ۲ بطور یک در میان قرار گرفته و دارای دو نوع ۱- پیوند هیدروژنی درون حلقه ای -O51-H51...N21 با زاویه 152° و O52-H52...N22 با زاویه 155° ۲- پیوند هیدروژنی بین مولکولی-O11-O52 H11... تقریباً خطی 176° و O12-H12...O51 تحت زاویه 156° خواهیم داشت و طبیعتاً اتم های سازنده پیوندهای هیدروژنی ^2H ، ^{14}N ، ^{17}O گرادیان میدان الکتریکی متفاوتی را تجربه خواهند کرد و بزرگی این تغییرات برای هر هسته بستگی به سهم آن در بر همکنش های متقابل دارد (شکل های ۱ و ۲).

۳-۱. تانسورهای گرادیان میدان الکتریکی

عناصر تانسورهای EFG هسته های مورد نظر را با استفاده از مقادیر ساختاری بهینه شده توسط روش DFT/B3LYP/6-311++G** را با نرم افزار گوسین و با همان روش محاسبه نموده و بعد از قطری نمودن کمیات q_{xx} ، q_{yy} ، q_{zz} بدست آوردیم. با استفاده از معادلات (۱) و (۲) پارامترهای NQR که شامل ثابت جفت شدگی چهار قطبی هسته C_Q و پارامترهای نامتقارن η_Q اند. مقادیر محاسبه شده C_Q و η_Q در هسته های ^2H ، ^{14}N ، ^{17}O در (جدول-۳) لیست شده است. متأسفانه اطلاعات تجربی پارامترهای

پیوند هیدروژنی HB گروههای O—H...O و O—H...N را انجام خواهیم داد.

۲. روش های محاسباتی

در این کار از برنامه های کامپیوتری Gaussian view، Gaussian 03 [۱۳] استفاده شده و همه محاسبات شیمی کوانتومی براساس روش DFT و روش B3LYP و سری های پایه 6-311+G*، 6-311++G** انجام گرفته است.

محاسبات شیمی کوانتومی روی ساختارهای بهینه شده مولکول های مورد نظر جهت ارزیابی تانسورهای EFG هسته های ^2H ، ^{14}N ، ^{17}O طرح ریزی شده است. ساختار کریستالی سالیسیلات اکسیم در حالت پلیمری شامل محتمل ترین برهمکنش متقابل پیوند هیدروژنی بین مولکولی است. تانسورهای EFG، q_{ii} در سیستم محورهای اصلی، PAS، $|q_{xx}|$ ، $|q_{yy}|$ ، $|q_{zz}|$ ، با استفاده از معادلات (۱) و (۲) برای ارزیابی پارامترهای تجربی (C_Q) و (η_Q) محاسبه شده اند.

$$C_Q = (\text{MHz}) = e^2 Q q_{zz} h^{-1} \quad (1)$$

$$\eta_Q = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right| \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad (2)$$

مقادیر استاندارد گشتاور چهار قطبی هسته، eQ ، گزارش شده توسط [۱۴، ۱۵] Pyykkö در معادله (۱) مطابق زیر است:

$$Q(^{17}\text{O})=25.58\text{mb}, Q(^{14}\text{N})=20.44\text{mb}, \text{ and } Q(^2\text{H})=2.86\text{mb}$$

۳. بحث و نتایج ساختاری

با استفاده از نرم افزار گوسین و ساختار کریستالی سالیسیلات اکسیم در دمای ۱۳۰K برای هر سه مولکول به روش B3LYP/DFT/ مجموعه توابع پایه 6-311++G** و 6-311+G* بهینه شدند، انتخاب سری های پایه و روش محاسباتی بر روی مقادیر بدست آمده تاثیر مستقیم دارند و همانطوری که انتظار می رفت نتایج حاصل از سری های پایه 6-311++G** دقیق تر از 6-311+G*

NQR برای هسته هیدروژن و نیتروژن و اکسیژن در مولکول های سالیسیلات اکسیم برای مقایسه با مقادیر محاسبه شده وجود ندارند.

جدول ۱- پارامترهای ساختاری مولکول های شکل ۱ و ۲.

Distance and bond angle	Crystalline data	Optimization	
		6-311+G*	6-311++G**
Monomer 1			
rO11-H11 (Å)	۰/۸۱(۲)	۰/۹۷	۰/۸۲
rO51-H51	۰/۸۶(۲)	۰/۹۹	۰/۸۵
rH51...N21	۱/۸۵(۲)	۱/۴۲	۱/۸۶
Monomer 2			
rO12-H12	۰/۸۷(۲)	۰/۹۷	۰/۸۷
rO52-H52	۰/۸۶(۲)	۰/۹۹	۰/۸۵
rH52...N22	۱/۸۴(۲)	۱/۳۷	۱/۸۶
Polymer			
rO11-H11 (Å)	۰/۸۱(۲)	۰/۸۴	۰/۸۲
rO51-H51	۰/۸۶(۲)	۰/۹۱	۰/۸۷
rH51...N21	۱/۸۵(۲)	۱/۴۵	۱/۸۵
rO12-H12	۰/۸۱(۲)	۰/۸۳	۰/۸۲
rO52-H52	۰/۸۶(۲)	۰/۹۲	۰/۸۶
rH52...N22	۱/۸۴(۲)	۱/۳۱	۱/۸۴
rH11...O52	۲/۰۱(۲)	۲/۲۶	۲/۰۱
rH12...O51	۱/۹۹(۲)	۲/۰۹	۱/۹۹
rO11-H11...O52	۲/۸۱۳۷(۲)	۲/۷۲	۲/۸۲
rO12-H12...O51	۲/۷۹۴۵(۲)	۲/۶۸	۲/۸۰
rO51-H51...N21	۲/۶۳۸۴(۲)	۲/۳۴	۲/۶۴
rO52-H52...N22	۲/۶۲۸۵(۲)	۱/۷۸	۲/۶۵
∠ O11-H11...O52 (°)	۱۷۶(۲)	۱۲۱	۱۷۶
∠ O12-H12...O51	۱۵۵(۲)	۱۱۶	۱۵۶
∠ O51-H51...N21	۱۵۲(۲)	۱۱۵	۱۵۲
∠ O52-H52...N22	۱۵۳/۴(۲)	۱۲۴	۱۵۵

جدول ۲- مقایسه طول پیوند های درگیر در مونومر و پلی مر.

	Mono 1	Poly		Mono 2	Poly
rO11-H11	۰/۸۲	۰/۸۲	rO12-H12	۰/۸۷	۰/۸۲
rO51-H51	۰/۸۵	۰/۸۷	rO52-H52	۰/۸۵	۰/۸۶
rH51...N21	۱/۸۶	۱/۸۵	rH52...N22	۱/۸۶	۱/۸۴

جدول ۳- ثابت های جفت شدگی چهار قطبی (C_Q) و پارامترهای نامتقارن (η_Q).

Nucleus	Basis set	C _Q (MHz)		η _Q	
		Monomer	Polymer	Monomer	Polymer
N21	6-311+G*	۵/۱۸	۴/۳۳	۰/۷۴	۰/۹۹
	6-311++G**	۵/۲۶	۴/۴۴	۰/۷۲	۰/۹۷
N22	6-311+G*	۵/۱۸	۴/۸۹	۰/۷۴	۱/۱۹
	6-311++G**	۵/۲۶	۴/۹۲	۰/۷۲	۱/۱۸
O11	6-311+G*		۱۳/۷۰		۰/۸۲
	6-311++G**		۱۳/۳۶		۰/۸۶
O12	6-311+G*		۱۰/۸۰		۱/۵۵
	6-311++G**		۱۰/۵۷		۱/۵۶
O51	6-311+G*	۸/۹۱	۹/۴۸	۱/۵۱	۱/۳۱
	6-311++G**	۸/۷۹	۹/۳۹	۱/۵۰	۱/۳۰
O52	6-311+G*	۱۳/۸۳	۱۳/۴۲	۰/۸۱	۲/۷۷
	6-311++G**	۱۳/۴۹	۱۳/۵۷	۰/۸۵	۲/۷۶
H11	6-311+G*		۰/۴۶		۲/۵۸
	6-311++G**		۰/۴۸		۲/۶۰
H12	6-311+G*		۰/۳۱		۲/۶۷
	6-311++G**		۰/۳۰		۲/۶۵
H51	6-311+G*	۰/۴۴	۰/۳۲	۲/۷۹	۲/۷۵
	6-311++G**	۰/۴۵	۰/۳۴	۲/۷۸	۲/۷۷
H52	6-311+G*	۰/۴۶	۰/۳۳	۲/۵۹	۲/۹۱
	6-311++G**	۰/۴۸	۰/۳۰	۲/۵۷	۱/۳۴

کنند. بنابراین پارامترهای C_Q و η_Q در مواضع ²H, ¹⁴N, ¹⁷O مخصوصا در هسته ¹⁷O به طور قابل توجهی تحت تاثیر پیوند هیدروژنی از پلیمر به مونومر در شبکه قرار می گیرند، (جدول-۲).

هر مولکول سالیسیلات اکسیم از طریق به اشتراک گذاشتن پیوند های هیدروژنی O—H...N و O—H...O با مولکول های مجاور در شبکه سالیسیلات اکسیم زنجیر هیدروژنی ایجاد می

برای مشخص شدن ویژگی های بر همکنش پیوند هیدروژنی O—H...N روی گرادیان میدان الکتریکی هسته های اتم های در گیر در مولکول سالیسیلات اکسیم از تغییرات عناصر تانسورهای EFG در موضع ^2H که بصورت شیمیایی با $^{17}\text{O}_{52}$, $^{17}\text{O}_{51}$, $^{14}\text{N}_{22}$, $^{14}\text{N}_{21}$ پیوند دارد استفاده شده است. هسته ^2H در پیوند هیدروژنی O—H...O بامولکول های مجاور سهیم است پیوند O—H از مونومر به پلی می افزایش یافته و پیوند H...N کاهش نشان داده و دانسیته بار الکترون را در محور پیوند از پلی می به مونومر تغییر می دهد و به همین دلیل پارامتر C_Q , ^2H ، 0.12kHz از پلی می به مونومر در شبکه کاهش نشان می دهد. که این تغییرات قابل توجه در عناصر تانسور EFG در هسته ^2H قابل مشاهده است و گروه O—H...O نقش اصلی را در اثرات برهمکنش متقابل پیوند هیدروژنی بازی می کند، (جدول-۱) و (شکل-۲و۱). مقادیر C_Q برای ^2H — $^{14}\text{N}_{22}$ ، ^2H — $^{14}\text{N}_{21}$ به ترتیب 0.12kHz و 0.18kHz از پلیمر به مونومر در شبکه سالیسیلات اکسیم کاهش پیدا می کند، (جدول-۳). C_Q ($^{17}\text{O}_{51}$)، 0.06MHz و 0.08MHz C_Q ($^{17}\text{O}_{52}$) از پلیمر به مونومر در شبکه افزایش پیدا می کند، (شکل-۲). در تائید تغییرات η_Q ، 0.2MHz در $^{17}\text{O}_{51}$ کم می شود. قابل توجه است که تغییرات طول پیوند ها در پیوند هیدروژنی به میزان چشمگیری روی عناصر تانسور EFG در $^{17}\text{O}_{51}$ اثر می گذارد در حالی که $^{14}\text{N}_{21}$ ، $^{14}\text{N}_{22}$ در ساختار بلور از طریق طول پیوند و زاویه پیوند هیدروژنی O—H...N اثر می گذارد، مقادیر C_Q هسته های $^{14}\text{N}_{21}$ ، $^{14}\text{N}_{22}$ به مقدار 0.82MHz افزایش و η_Q به اندازه 0.25MHz کاهش پیدا می کنند. تغییرات پارامترهای C_Q از طریق اثرات متقابل پیوند هیدروژنی در سالیسیلات اکسیم بیشتری است.

۵. مراجع

- [1] P.A. Wood, R.S. Forgan, D. Henderson, S. Parsons, E. Pidcock and P.A. Tasker, J.E. Warren, *Acta. Cryst. B.*, 62 (2006) 1099.
- [2] A.E. Koziol and Z.P. Kosturkiewicz, *J. Chem.*, 75 (1984) 58569.
- [3] F.R. Ahmed, S.R. Hall, C.P. Huber and A.C Larson, *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970).
- [4] J.K. Maurin, *Acta. Cryst. C.*, 50 (1994) 1357.
- [5] L.L. Merritt and E. Schroeder, *Acta. Cryst.*, 9 (1956) 194.
- [6] C.E. Pflugger and R.L. Harlow, *Acta. Cryst. B.*, 29 (1973) 2608.
- [7] S.H. Simonsen, C.E. Pflugger and C.M. Thompson, *Acta. Cryst.*, 272 (1961) 14269.
- [8] B. Nogaj, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5863.
- [9] J. Hunt and A.L.M. Hunt, *J. Magn. Reson.*, 22 (1976) 295.
- [10] M.J. Hunt, A.L. Mackay, *J. Magn. Reson.*, 15 (1974) 402.
- [11] J. Murgich, Y. Aray and H.J. Soscum, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9198.
- [12] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1505.
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman and *et.al* GAUSSIAN 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [14] K. Wolinski, J.F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251.
- [15] P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, 99 (2001) 1617.

۴. نتیجه گیری

با یک کار محاسباتی خواص پیوند هیدروژنی را در ساختار کریستالی سالیسیلات اکسیم با استفاده از ارزیابی پارامترهای NQR مورد مطالعه قرار دادیم. برای این منظور ساختار مونومر و پلیمر کریستالی سالیسیلات اکسیم را با استفاده از روش B3LYP/6-