



سنتر لیگاندهای باز شیف جدید از مشتقات بنزهیدرازید و محاسبه طیفی لیگاندها توسط محاسبات DFT

شهلا مسعودیان*، حوریه یحیایی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۳/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۵/۲۶

چکیده

لیگاندهای باز شیف جدیدی با بازده بالا سنتز شدند. ساختار محصولات توسط طیف سنجی های FT-IR، ¹H-NMR و آنالیز عنصری CHN شناسایی شدند. محاسبات FT-IR و ¹H-NMR در دو مدل CGST و GIAO و با روش های HF و B3LYP انجام شده است که این دو روش با سری های پایه 6-31G*، 6-311G*، 6-311+G** و 6-311++G** انجام شده است. با بررسی نتایج تطابق بسیار خوبی بین محاسبات FT-IR و ¹H-NMR تئوری و FT-IR و ¹H-NMR تجربی مشاهده می شود.

واژه‌های کلیدی: باز شیف، لیگاند، DFT طیف NMR

علت ویژگی خاص کوئوردینانسیونی و کاربرد مشتقات آنها بسیار مورد بررسی قرار گرفته اند [۲].

کمپلکس های فلزی با لیگاندهای باز شیف نقش مهمی را در شیمی کوئوردینانسیون بازی می کنند. بسیاری از کمپلکس های باز شیف به عنوان مدل هایی برای گونه های مهم زیستی محسوب می شوند و برخی از آنها فعالیت ضد تومور و ضد قارچ از خود نشان داده اند. لیگاندهای باز شیف به علت انعطاف پذیری بالا، می توانند با انواع یون های فلزی پیوند تشکیل داده و کمپلکس هایی با خاصیت مناسب ایجاد کنند. روش های آسان سنتز این ترکیبات باعث شده مقادیر زیاد آنها به راحتی و با قیمت کم برای کاربردهای صنعتی تهیه شود. بسیاری از کمپلکس های باز شیف

۱. مقدمه

بازهای شیف ترکیباتی هستند که از واکنش تراکمی آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل دار حاصل می شوند. گروه عاملی مشخصه بازهای شیف R'-N=CR- می باشد که ایمین نامیده می شود که دارای پیوند دو گانه بین کربن و نیتروژن است. واکنش تهیه باز شیف دارای دو مرحله تعادلی است که کربونیل آمین به عنوان حدواسط شناخته می شود. ترکیبات باز شیف در صورتی که یک گروه عاملی مناسب مانند OH، SH و... در مجاورت محل تراکم داشته باشند، می توانند به عنوان یک کی لیت دهنده خوب مورد استفاده قرار بگیرند [۱]. در دهه های اخیر لیگاندهای باز شیف به

* عهده دار مکاتبات: شهلا مسعودیان

نشانی: زنجان - دانشگاه آزاد اسلامی - گروه شیمی

تلفن: ۰۲۴۱-۴۲۴۹۱۸۹ - پست الکترونیکی: E-Mail:sh_m_chem@yahoo.com

محاسبات 1HNMR در دو مدل GIAO و CGST با سربهای پایه $6-31G^*$ ، $6-311G^*$ ، $6-311++G^*$ و $6-311++G^*$ انجام شده است. همچنین سعی بر آن شده است که با استفاده از سری های پایه مختلف مقایسه ای بر روی دقت و تطابق آنها بین نتایج محاسباتی و تجربی صورت بگیرد. بطور مثال استفاده از سری پایه $6-31G^*$ به این علت است که کلیه اثرات قطبیت را برای کلیه اتم ها به جز هیدروژن مورد محاسبه قرار می دهد و این در حالی است که استفاده از سری پایه $6-31++G^*$ کلیه اثرات نفوذ و قطبیت را برای همه اتم ها و از جمله هیدروژن محاسبه قرار می دهد، این مقایسه در جدول ۱۰ بیان شده است.

۳. بخش تجربی

۳-۱. سنتز لیگاند (۲- هیدروکسی - بنزیلیدین) بنزویدرازید H2L1
 ۰/۱۳۶ گرم (۱ mmol) بنزویدرازید را در ۱۵ میلی لیتر متانول حل کرده و به آن ۰/۱۲۲ گرم ۲- هیدروکسی بنزآلدهید به آرامی اضافه شد. مخلوط نهایی به مدت دو ساعت رفلکس شد. پس از تبخیر حلال و شستشوی رسوب با متانول، رسوب زرد رنگی با بازده ۹۳٪ (۰/۳g) و نقطه ذوب $172^{\circ}C$ حاصل شد.

۳-۲. سنتز لیگاند ۳- (۲- بنزویل هیدرازونو) فنیل بوتانامید H2L3
 ۰/۱۳۶ گرم (۱ میلی مول) بنزویدرازید و ۰/۱۷۷ گرم (۱ میلی مول) استواستانیلید در یک بالن ته گرد همراه با ۱۰ میلی لیتر متانول به مدت سه ساعت رفلکس شد که محلول بی رنگی به دست آمد. این محلول به درون ارلن منتقل شد و در دمای محیط به مدت ۱۵ ساعت نگهداری شد. پس از تبخیر حلال، رسوب به دست آمده صاف شد و با حلال متانول شستشو داده شد. بعد از خشک شدن، رسوب سفید رنگی با بازده ۷۵٪ (۰/۲۲ g) و نقطه ذوب $190^{\circ}C$ به دست آمد.

۳-۳. سنتز لیگاند (۱- (پیریدین- ۲- ایل) اتیلیدین) بنزویدرازید HL2
 ۰/۳۶۲ گرم (۰/۳ میلی مول) ۲- متیل پیریدین کتون و ۰/۰۴ گرم (۰/۳ میلی مول) بنزویدرازید در یک بالن ته گرد همراه با ۱۰ میلی لیتر متانول به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. محلول بی رنگی تشکیل

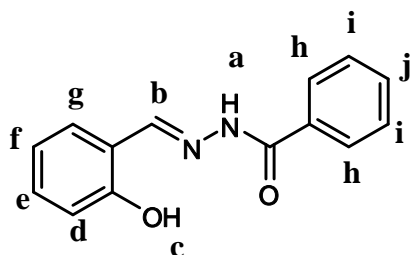
کاربردهای کاتالیستی در اپوکسید کردن نامتقارن و اکسایش اولفین ها دارند [۳]. نظریه تابعیت چگالی (DFT) یکی از مهمترین مباحث شیمی محاسباتی است [۴-۸]. اهمیت این نظریه از آن جهت می باشد که در آن به کلیه سهم های تعویض و همبستگی پرداخته می شود. در حالیکه در محاسبات Ab initio تنها سهم تعویض محاسبه شده و از سهم همبستگی صرف نظر می شود. در این مقاله در قسمت FT-IR فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده است و در بخش 1HNMR جابجایی شیمیایی اتم های مشخص شده مورد محاسبه قرار گرفته شده است.

به طور کلی از آن جایی که روش B3LYP جزء روش های نظریه تابعیت چگالی می باشد و پارامتر های تعویض و همبستگی به دقت محاسبه می شود، در این تحقیق نیز از این روش برای محاسبه فرکانس های ارتعاشی در FT-IR و جابجایی شیمیایی در 1HNMR استفاده شده است. و نتایج تئوری به طور قابل ملاحظه ای با نتایج تجربی همخوانی دارد.

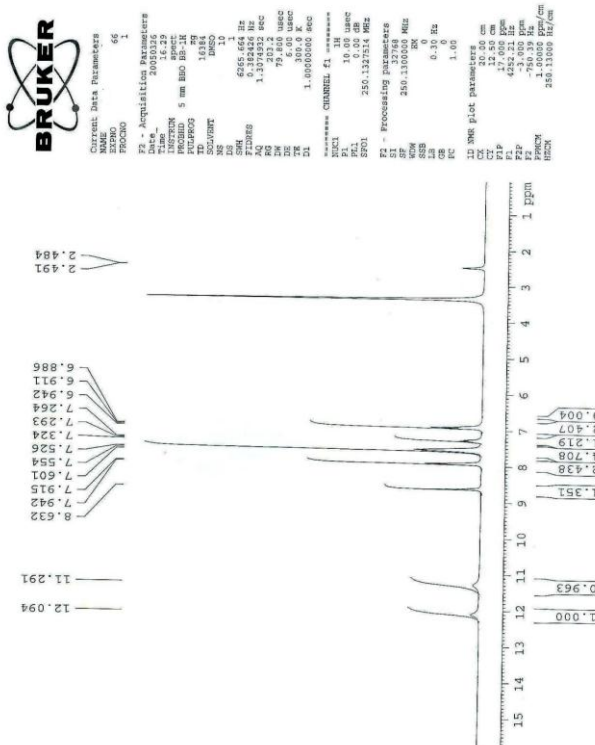
در این مقاله سه لیگاند باز شیف جدید سنتز شده و توسط آنالیز عنصری CHN و طیف سنجی های FT-IR و 1H-NMR شناسایی شدند و سپس محاسبات FT-IR و 1H-NMR برای این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش ها

مواد شیمیایی که در این تحقیق استفاده شدند عبارت بودند از، متانول (۹۹٪، مرک)، استونتریل (۹۹٪، مرک)، استواستانیلید (مرک)، بنزویدرازید (۹۹٪، مرک)، ۲- هیدروکسی بنزآلدهید (۹۹٪، مرک)، سالیسیل آلدهید (۹۹٪، مرک)، ۲- متیل پیریدین کتون (مرک). طیف های IR کمپلکس ها پس از خالص سازی و تهیه قرص KBr با استفاده از دستگاه FT-IR Mattson 1000 در ناحیه $400-4000\text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. طیف 1HNMR با دستگاه 250MHz Bruker تهیه شد. فرکانس های ارتعاشی در FT-IR و جابجایی های شیمیایی در 1HNMR به وسیله بسته نرم افزاری گوسین 2003 محاسبه شده است. این ساختارها توسط روش های HF و B3LYP بهینه شده است و محاسبات FT-IR با سری های پایه $6-31G^*$ ، $6-311G^*$ ، $6-311++G^*$ و $6-311++G^*$



شکل ۲- نام گذاری هیدروژن های لیگاند H2L1.



شکل ۳- طیف 1H NMR (250 MHz) لیگاند H2L1.

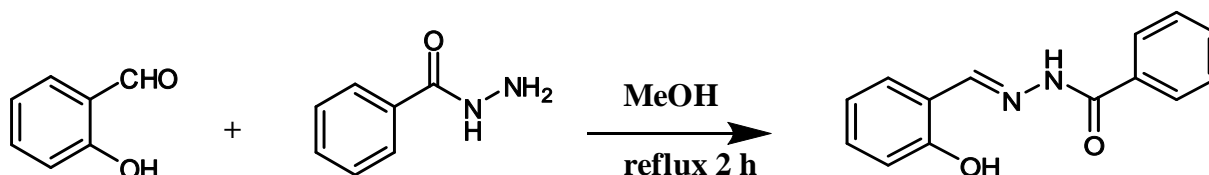
شد. این محلول به درون ارلن منتقل شد و در دمای محیط به مدت ۱۵ ساعت نگهداری شد. پس از تبخیر حلال، رسوب به دست آمده را صاف نموده و با حلال متانول شستشو داده سپس بعد از خشک شدن، رسوب سفیدرنگی با بازده ۵۲٪ (۰/۰۳۶۷ g) و نقطه ذوب 150°C به دست آمد.

۴. نتایج و بحث

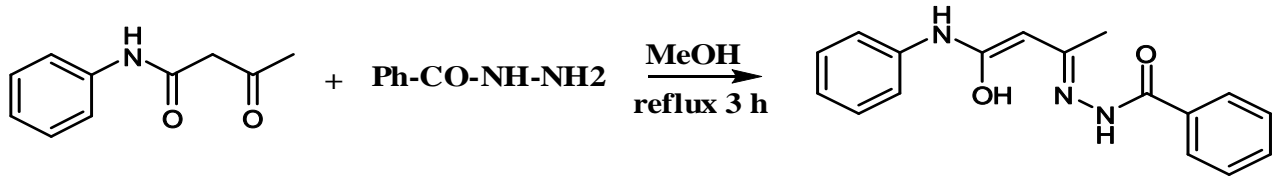
لیگاند H2L1 از رفلاکس مخلوط ۲- هیدروکسی بنزالدهید و بنزهدرازید با نسبت های مولی ۱:۱ در حلال متانول تهیه شد. شکل ۱ مسیر سنتز این لیگاند را نشان می دهد.

تفسیر طیف 1H NMR لیگاند H2L1 (شکل ۳) بر اساس نام گذاری (شکل ۲) به این صورت است که هیدروژن گروه NH (a) در $12/09$ δ هیدروژن $-\text{CH}=\text{N}$ (b) در $8/6$ δ (یکتایی)، هیدروژن OH (c) در $11/29$ δ ، هیدروژن موقعیت d (دوتایی) به همراه هیدروژن موقعیت f در $6/9$ δ (سه تایی) با سطح زیر پیک دو هیدروژن، هیدروژن های موقعیت z، i و g در $7/5$ δ با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، هیدروژن های موقعیت h در $7/9$ δ (دوتایی) و هیدروژن های موقعیت e در $7/29$ δ (سه تایی) ظاهر می شوند.

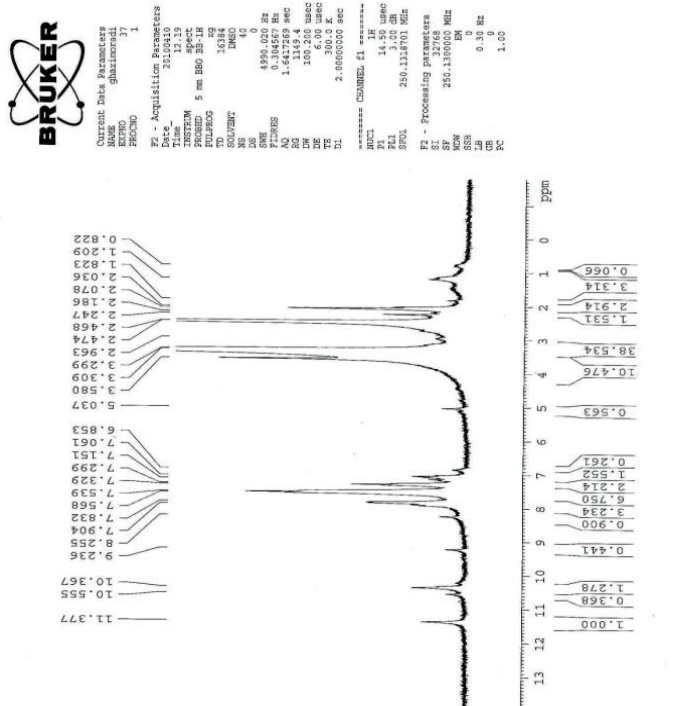
لیگاند H2L3 از رفلاکس مخلوط بنزهدرازید و استواستانیلید با نسبت مولی مولی ۱:۱ در حلال متانول تهیه شد، شکل ۴ مسیر سنتز این لیگاند را نشان می دهد.



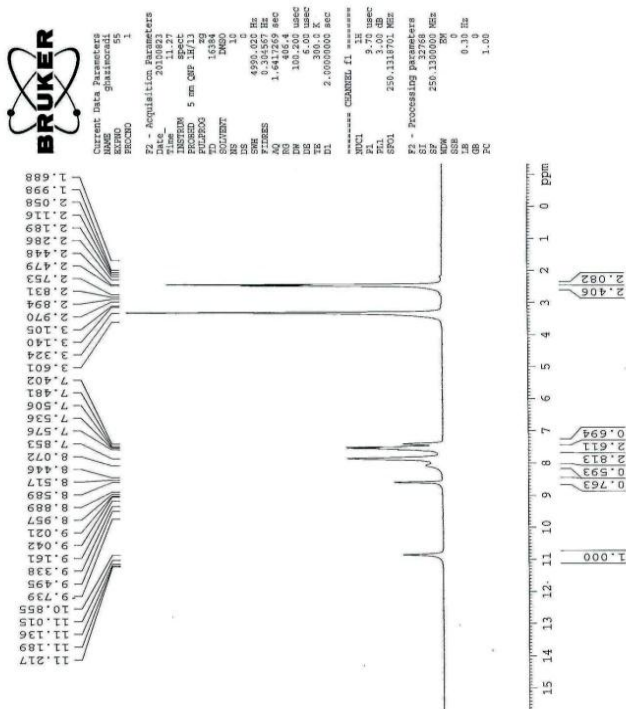
شکل ۱- مسیر سنتز لیگاند H2L1.



شکل ۴- مسیر سنتز لیگاند H2L1.

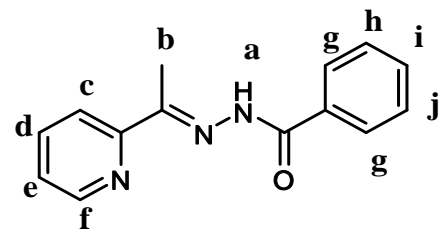
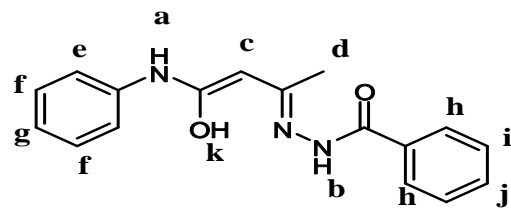


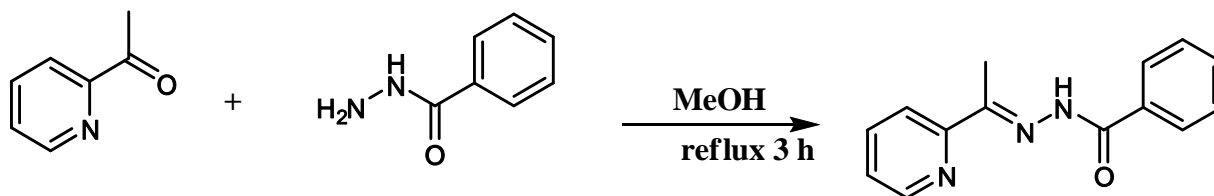
شکل ۶- طیف 1H NMR (250 MHz) لیگاند H2L3.



شکل ۹- طیف 1H NMR (250 MHz) لیگاند HL2.

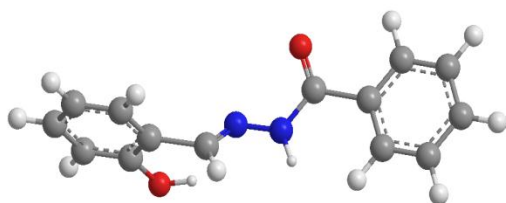
تفسیر طیف 1H NMR لیگاند H2L³ (شکل ۶) بر اساس نام گذاری شکل ۵ به این صورت است که هیدروژن گروه OH (k) در δ ۱۱/۳۶ هیدروژن گروه NH (b) در δ ۱۱/۳۷ هیدروژن موقعیت (d) در δ ۲/۰۷، هیدروژن گروه NH (a) در δ ۳/۵۸ و هیدروژن موقعیت (c) در δ ۵ ظاهر می شوند. در طیف این ترکیب هیدروژن های آروماتیک در δ های ۷/۰۶ تا ۸/۲۵ ppm ظاهر می شوند. لیگاند HL² از رفلاکس مخلوط ۲-متیل پیریدین کتون و بنزیدرازید با نسبت های مولی ۱:۱ در حلال متانول تهیه شد. شکل ۷ مسیر سنتز این لیگاند را نشان می دهد. تفسیر طیف 1H NMR لیگاند HL² (شکل ۹) بر اساس نام گذاری (شکل ۸) به این صورت است که هیدروژن گروه NH (a) در δ ۱۰/۸۵، هیدروژن (b) CH₃ در δ ۲/۴، هیدروژن (f) CH در δ ۸/۵۸ ظاهر می شوند. در طیف این ترکیب هیدروژن های آروماتیک در δ های ۷/۴ تا ۸/۰۷ ppm ظاهر می شوند.



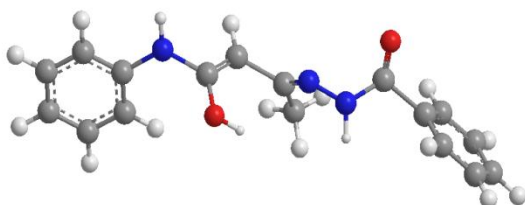


شکل ۷- مسیر سنتز لیگاند HL2.

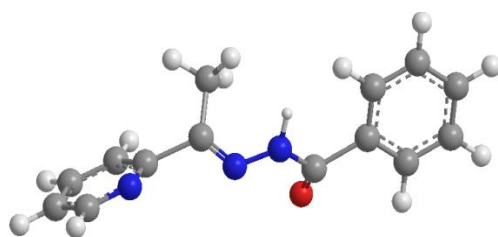
تجربی 1H NMR برای هر سه لیگاند در جدول ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰- لیگاند H2L1.



شکل ۱۱- لیگاند H2L3.



شکل ۱۲- لیگاند HL2.

سه لیگاند باز شیف توسط روش های HF و B3LYP مورد محاسبه قرار گرفته اند. در این قسمت فرکانس های ارتعاشی در IR و جابجایی شیمیایی در 1H NMR را می توان در جداول ۱ تا ۹ مشاهده کرد.

بطور مثال در مورد H2L1 در 1H NMR اتم N-H در حلال CDCl₃ در ۱۲/۰۹ دیده شده است و در HF/6-311++G** در دو مدل GIAO در ۱۲/۱۶ و در CGST در ۱۱/۵۱ مشاهده شده است. همچنین در B3LYP/6-311++G** در دو مدل GIAO در ۱۲/۰۶ و در CGST در ۱۲/۰۷ مشاهده شده است. اطلاعات مربوطه را می توان در جداول ۱ و ۲ مشاهده نمود.

در لیگاند H2L1 در محاسبات FT-IR گروه عاملی N-H فرکانس ارتعاشی مشاهده شده در ۳۲۶۹ می باشد و این در حالی است که فرکانس مشاهده شده در HF/6-311++G**، 3261 و در B3LYP/6-311++G**، ۳۲۶۸ می باشد. اطلاعات مربوطه را می توان در جدول ۳ مشاهده نمود که نتایج تئوری به شکل قابل ملاحظه ای با نتایج تجربی هم خوانی دارد. با توجه به این که برنامه محاسباتی گوسین کلیه محاسبات خود را در فاز گازی و شرایط STP انجام می دهد (دما=۲۹۸K و فشار=۱atm) فرکانس های ارتعاشی ذکر شده نیز بر همین مبنا محاسبه شده است و این در حالی است که در تجربی کلیه فرکانس ها در حالت جامد محاسبه شده است. شکل لیگاند ها که با نرم افزار Chem3D رسم شده اند را می توان در شکل های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ مشاهده نمود.

همچنین برای نشان دادن تطابق بین نتایج تئوری و تجربی بر یکدیگر توسط ضریب همبستگی خطی (R2) برای آنالیز خطی تئوری و

جدول ۱- اندازه های تجربی و محاسباتی جایجایی شیمیایی لیگاند H2L1 با ¹H NMR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	HF/6-31G*		HF/6-311G*		HF/6-311+G**		HF/6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (a)	۱۲/۰۹	۱۲/۱۱	۱۲/۲۴	۱۲/۱۷	۱۲/۰۵	۱۱/۸۲	۱۲/۴۱	۱۲/۱۶	۱۱/۵۱
-CH=N (b)	۸/۶۲	۸/۲۴	۸/۸۸	۸/۷۹	۸/۳۱	۸/۸۹	۸/۳۷	۸/۴۹	۸/۴۶
OH (c)	۱۱/۲۹	۱۱/۰۹	۱۱/۴۱	۱۱/۳۶	۱۱/۵۶	۱۱/۱۹	۱۱/۱۵	۱۱/۲۰	۱۱/۳۹
H (d)-H (f)	۶/۹۰	۶/۸۵	۶/۷۹	۶/۴۵	۶/۵۲	۶/۵۰	۶/۶۶	۶/۸۹	۶/۷۴
H (l,j,g)	۷/۵۰	۷/۴۱	۷/۵۶	۷/۴۹	۷/۵۲	۷/۵۲	۷/۴۹	۷/۴۰	۷/۵۲
H (h)	۷/۹۰	۷/۹۸	۷/۶۹	۷/۸۰	۷/۸۱	۷/۹۰	۷/۹۲	۷/۹۹	۷/۹۰
H (e)	۷/۲۹	۷/۲۱	۷/۲۵	۷/۳۲	۷/۲۲	۷/۱۶	۷/۲۷	۷/۳۷	۷/۳۱

جدول ۲- اندازه های تجربی و محاسباتی جایجایی شیمیایی لیگاند H2L1 با ¹H NMR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	B3LYP/6-31G*		B3LYP /6-311G*		B3LYP /6-311+G**		B3LYP /6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (a)	۱۲/۰۹	۱۲/۰۲	۱۱/۹۱	۱۱/۸۳	۱۲/۱۱	۱۲/۲۰	۱۲/۰۴	۱۲/۰۶	۱۲/۰۷
-CH=N (b)	۸/۶۹	۸/۵۱	۸/۳۲	۸/۹۱	۸/۴۵	۸/۶۰	۸/۶۱	۸/۵۹	۸/۵۷
OH (c)	۱۱/۲۹	۱۱/۲۷	۱۱/۲۴	۱۱/۰۸	۱۱/۲۷	۱۱/۹۴	۱۱/۲۰	۱۱/۳۲	۱۱/۱۹
H (d)-H (f)	۶/۹۰	۶/۴۸	۶/۷۸	۶/۵۱	۶/۴۵	۶/۳۲	۶/۸۹	۶/۸۱	۶/۸۹
H (l,j,g)	۷/۵۰	۷/۴۷	۷/۵۰	۷/۴۲	۷/۴۳	۷/۵۳	۷/۵۱	۷/۴۷	۷/۵۲
H (h)	۷/۹۰	۷/۸۹	۷/۹۱	۷/۹۸	۷/۹۴	۷/۸۱	۷/۶۹	۷/۸۰	۷/۸۱
H (e)	۷/۲۹	۷/۲۷	۷/۰۱	۷/۲۳	۷/۲۵	۷/۲۹	۷/۲۶	۷/۱۶	۷/۳۰

جدول ۳- مقایسه طول موج های ارتعاشی محاسباتی و مشاهده ای برای لیگاند H2L1.

Assignments	FT-IR	HF				B3LYP			
		6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**	6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**
C-O Phenole-enole	۱۲۶۹,۱۳	۱۲۴۸,۱۳	۱۲۵۰,۱۳	۱۲۲۲,۱۳	۱۲۴۰,۱۳	۱۲۳۷,۱۳	۱۲۵۴,۱۳	۱۲۵۷,۱۳	۱۲۶۰,۱۳
C=C	۱۴۹۲	۱۴۸۲	۱۴۶۹	۱۴۲۷	۱۴۷۶	۱۴۹۰	۱۴۳۲	۱۴۹۰	۱۴۸۶
C=O	۱۶۷۶	۱۶۷۰	۱۶۵۶	۱۶۴۶	۱۶۷۲	۱۶۸۳	۱۶۵۱	۱۶۷۷	۱۶۷۳
C=N	۱۶۱۵	۱۵۸۴	۱۶۱۲	۱۵۸۴	۱۵۸۰	۱۵۱۸	۱۵۷۲	۱۶۱۰	۱۶۰۰
N-N	۱۱۴۶	۱۱۱۹	۱۱۳۱	۱۱۷۱	۱۱۳۴	۱۱۴۰	۱۱۶۶	۱۱۳۱	۱۱۳۹
C-H _{aromatic} (str)	۷۰۱	۶۹۱	۷۰۲	۶۸۰	۶۸۲	۷۱۱	۶۶۱	۶۹۶	۷۰۵
OH	۳۵۳۸	۳۵۶۵	۳۵۳۴	۳۵۵۹	۳۵۴۱	۳۵۳۹	۳۵۲۷	۳۲۲۶	۳۵۲۲
C-H _{aromatic} (str)	۳۰۵۳	۳۰۵۰	۳۰۵۸	۳۰۷۱	۳۰۵۵	۳۰۵۰	۳۰۸۳	۳۰۴۸	۳۰۴۱
-NH	۳۲۶۹	۳۲۶۹	۳۲۸۱	۳۲۶۱	۳۲۶۱	۳۲۵۹	۳۲۵۴	۳۲۶۰	۳۲۶۸
-C-N=	۱۵۳۸	۱۵۳۶	۱۵۴۲	۱۵۳۸	۱۵۲۱	۱۵۴۰	۱۵۳۷	۱۵۴۰	۱۵۳۸

جدول ۴- اندازه های تجربی و محاسباتی جابجایی شیمیایی لیگاند H2L3 با 1HNMR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	HF/6-31G*		HF/6-311G*		HF/6-311+G**		HF/6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (b)	۱۱/۳۷	۱۱/۳۰	۱۱/۵۰	۱۱/۳۳	۱۱/۴۲	۱۱/۴۲	۱۱/۲۷	۱۱/۳۳	۱۱/۳۲
-CH=N (b)	۸/۶۰	۸/۶۷	۸/۴۲	۸/۵۴	۸/۸۶	۸/۵۱	۸/۴۴	۸/۶۵	۸/۴۶
OH (k)	۱۰/۳۶	۱۰/۵۸	۱۰/۰۵	۱۰/۵۲	۱۰/۳۷	۱۰/۳۵	۱۰/۶۱	۱۰/۳۲	۱۰/۳۲
H (d)	۲/۰۷	۲/۱۳	۲/۴۹	۲/۱۸	۲/۲۷	۲/۳۲	۲/۲۷	۲/۰۸	۲/۱۰
NH(a)	۳/۵۸	۳/۶۷	۳/۳۷	۳/۵۴	۳/۵۳	۳/۴۴	۳/۸۶	۳/۷۶	۳/۵۷
H (c)	۵	۵/۱۵	۴/۷۱	۵/۳۰	۵/۱۱	۵/۱۲	۵/۲۲	۴/۸۱	۵/۱۰
H _{aromatic}	۷/۰۶-۸/۲۵	۷/۰۶-۸/۲۵	۷/۰۹-۸/۳۲	۷/۲۸-۸/۴۴	۷/۱۹-۸/۸۷	۷/۱۸-۸/۵۱	۷/۴۲-۸/۴۶	۷/۱۹-۸/۲۸	۷/۲۸-۸/۵۹

جدول ۵- اندازه های تجربی و محاسباتی جایابی شیمیایی لیگاند H2L3 با JHNMNR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	B3LYP/6-31G*		B3LYP /6-311G*		B3LYP /6-311+G**		B3LYP /6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (b)	۱۱/۳۷	۱۱/۲۷	۱۱/۳۰	۱۱/۲۵	۱۱/۲۹	۱۱/۳۲	۱۱/۴۷	۱۱/۲۹	۱۱/۳۱
-CH=N (h)	۸/۶۰	۸/۴۹	۸/۴۷	۸/۵۶	۸/۹۷	۸/۶۳	۸/۶۶	۸/۵۸	۸/۵۳
OH (k)	۱۰/۳۶	۱۰/۱۴	۱۰/۵۴	۱۰/۲۴	۱۰/۲۸	۱۰/۴۲	۱۰/۰۱	۱۰/۱۷	۱۰/۲۲
H (d)	۲/۰۷	۲/۲۹	۲/۱۱	۲/۱۹	۲/۱۱	۲/۲۸	۲/۳۷	۲/۰۱	۲/۰۳
NH(a)	۳/۵۸	۳/۳۷	۳/۷۴	۳/۸۰	۳/۴۹	۳/۴۵	۳/۸۶	۳/۳۷	۳/۵۷
H (c)	۵	۵/۲۲	۵/۱۹	۴/۷۶	۵/۱۸	۵/۱۷	۴/۹۳	۵/۱۱	۵/۲۱
H _{aromatic}	۷/۰۶-۸/۳۱	۷/۲۹-۸/۳۴	۷/۱۳-۸/۴۰	۷/۲۷-۸/۴۲	۷/۱۹-۸/۳۷	۷/۱۸-۸/۸۶	۷/۱۱-۸/۲۵	۷/۱۶-۸/۱۲	۷/۲۳-۸/۴۴

جدول ۶- مقایسه طول موج های ارتعاشی محاسباتی و مشاهده ای برای لیگاند H2L3.

Assignments	FT-IR	HF				B3LYP			
		6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**	6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**
C-O Phenole- enole	۱۲۶۹, ۱۳۶۱	۱۳۴۹, ۱۲۷۱	۱۳۲۰, ۱۲۶۸	۱۳۵۲, ۱۲۷۰	۱۳۵۰, ۱۲۸۷	۱۳۵۷, ۱۲۶۰	۱۳۵۸, ۱۲۶۰	۱۳۲۹, ۱۲۹۴	۱۳۵۸, ۱۲۷۷
C=C	۱۴۸۲	۱۴۵۱	۱۴۴۱	۱۴۸۳	۱۴۶۳	۱۴۸۰	۱۴۷۱	۱۴۴۷	۱۴۷۹
C=O	۱۶۶۷	۱۶۷۹	۱۶۴۹	۱۶۵۴	۱۶۷۱	۱۶۷۰	۱۶۵۴	۱۶۵۶	۱۶۶۳
C=N	۱۶۰۴	۱۶۱۷	۱۶۲۲	۱۶۱۰	۱۶۳۴	۱۶۱۴	۱۶۱۱	۱۶۱۰	۱۶۱۲
N-N	۱۰۹۳	۱۰۸۳	۱۰۶۹	۱۰۶۲	۱۰۸۸	۱۰۹۳	۱۰۸۲	۱۰۷۱	۱۰۸۶
C-H _{aromatic} (str)	۷۱۱	۷۱۷	۷۱۸	۷۱۳	۷۲۳	۷۱۱	۷۱۰	۷۱۲	۷۲۹
OH	۳۵۴۱	۳۵۴۱	۳۵۵۳	۳۵۴۳	۳۵۴۰	۳۵۴۰	۳۵۳۲	۳۵۴۷	۳۵۴۸
C-H _{aromatic} (str)	۳۰۶۳	۳۰۶۸	۳۰۵۶	۳۰۷۰	۳۰۷۰	۳۰۵۴	۳۰۵۸	۳۰۶۰	۳۰۷۷
-NH	۳۲۵۰	۳۲۶۶	۳۲۶۱	۳۲۶۴	۳۲۷۳	۳۲۵۲	۳۲۴۹	۳۲۵۶	۳۲۶۱
-C-N=	۱۵۲۹	۱۵۳۹	۱۵۳۵	۱۵۲۷	۱۵۵۰	۱۵۳۰	۱۵۲۰	۱۵۳۱	۱۵۳۸

جدول ۷- اندازه های تجربی و محاسباتی جایجایی شیمیایی لیگاند HL2 با ¹H-NMR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	HF/6-31G*		HF/6-311G*		HF/6-311+G**		HF/6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (a)	۱۰/۸۵	۱۰/۲۱	۱۰/۲۵	۱۰/۳۷	۱۰/۳۱	۱۰/۱۳	۱۰/۸۵	۱۰/۸۰	۱۰/۸۸
CH ₃ (b)	۲/۴	۲/۱۷	۲/۳۸	۱/۸۹	۱/۸۸	۲/۱۹	۱/۹۸	۱/۹۹	۲/۳۲
CH (f)	۸/۵۸	۸/۶۴	۸/۶۱	۸/۶۴	۸/۶۵	۸/۳۷	۸/۳۹	۸/۶۱	۸/۶۳
H(d)-H _{aromatic}	۷/۴-۸/۰۷	۷/۱-۸/۱۷	۷/۲-۸/۱۰	۷/۲-۸/۱۷	۷/۸-۸/۲۸	۷/۷-۸/۳۱	۷/۴-۸/۱۹	۷/۴-۸/۲۱	۷/۵-۸/۰۸

جدول ۸- اندازه های تجربی و محاسباتی جایجایی شیمیایی لیگاند HL2 با ¹H-NMR.

Atom	NMR (CDCl ₃)	B3LYP/6-31G*		B3LYP /6-311G*		B3LYP /6-311+G**		B3LYP /6-311++G**	
		GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST	GIAO	CGST
NH (a)	۱۰/۸۵	۱۰/۸۱	۱۰/۸۳	۱۰/۷۱	۱/۷۸	۱۰/۲۰	۱۰/۲۴	۱۰/۲۲	۱۰/۸۱
CH ₃ (b)	۲/۴	۱/۹۳	۱/۹۸	۲/۳	۲/۴	۲/۲۷	۲/۳۰	۲/۳۱	۲/۳۲
CH (f)	۸/۵۸	۸/۲۳	۸/۲۱	۸/۱۱	۸/۱۷	۸/۵۱	۸/۶۸	۸/۲۹	۸/۵۶
H(d)-H _{aromatic}	۷/۴-۸/۰۷	۷/۲-۸/۱۲	۷/۱-۸/۰۳	۷/۳-۸/۱۱	۷/۴-۸/۱۹	۷/۳-۸/۱۲	۷/۴-۸/۲۸	۷/۲-۸/۴۷	۷/۴-۸/۰۹

جدول ۹- مقایسه طول موج های ارتعاشی محاسباتی و مشاهده ای برای لیگاند HL2.

Assignments	FT-IR	HF				B3LYP			
		6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**	6-31G*	6-311G*	6-311+G**	6-311++G**
C-O Phenole- enole	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹	۱۳۶۱, ۱۲۶۹
C=C	۱۴۹۰	۱۴۸۶	۱۴۷۸	۱۴۶۴	۱۴۵۱	۱۴۶۶	۱۴۷۴	۱۴۷۹	۱۴۸۸
C=O	۱۶۶۸	۱۶۹۷	۱۶۸۱	۱۶۷۲	۱۶۷۸	۱۶۷۹	۱۶۶۳	۱۶۸۸	۱۶۶۸
C=N	۱۶۱۱	۱۶۲۲	۱۶۱۴	۱۶۲۷	۱۶۳۱	۱۶۵۱	۱۶۱۷	۱۶۳۹	۱۶۰۶
N-N	۱۱۲۶	۱۱۲۱	۱۱۳۷	۱۱۴۰	۱۱۲۸	۱۱۲۷	۱۱۴۸	۱۱۳۱	۱۱۳۱
C-H _{aromatic} (str)	۷۱۱	۷۱۰	۷۲۵	۷۱۴	۷۱۳	۷۱۵	۷۱۸	۷۱۱	۷۱۰
CH _{aliphatic}	۲۸۸۶	۲۸۶۳	۲۸۵۱	۲۸۸۹	۲۸۵۶	۲۸۶۶	۲۸۹۲	۲۸۵۸	۲۸۷۸
C-H _{aromatic} (str)	۳۰۵۲	۳۰۴۸	۳۳۲	۳۰۵۶	۳۰۶۱	۳۰۴۷	۳۰۶۱	۳۰۴۶	۳۰۵۰
-NH	۳۲۶۱	۳۲۴۵	۳۲۴۰	۳۲۴۰	۳۲۴۰	۳۲۵۷	۳۲۴۷	۳۲۵۰	۳۲۵۴

جدول ۱۰- ضریب همبستگی خطی (R^2) جهت آنالیز خطی تئوری و تجربی IHNMR برای هر سه لیگاند.

Molecules	Basis sets	HF		B3LYP	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
Ligand H2L1	6-31G*	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۸۹	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۹۴
	6-311G*	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۸۷	۰/۹۹۹۳
	6-311+G**	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۷۶
	6-311++G**	۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۸۳	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۲
Ligand H2L3	6-31G*	۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۷۹	۰/۹۹۷۴	۰/۹۹۸۷
	6-311G*	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۴۲	۰/۹۹۶۱	۰/۹۹۹۳
	6-311+G**	۰/۹۹۸۷	۰/۹۹۵۱	۰/۹۹۸۴	۰/۹۹۷۱
	6-311++G**	۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۵۹	۰/۹۹۸۸
Ligand HL2	6-31G*	۰/۹۸۶۶	۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۸۳
	6-311G*	۰/۹۹۰۲	۰/۹۹۷۸	۰/۹۹۵۹	۰/۹۹۸۲
	6-311+G**	۰/۹۸۹۲	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۸۸	۰/۹۹۹۱
	6-311++G**	۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۸۵	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۹۰

۵. نتیجه گیری

همانطور که مشاهده شد، محاسبات فرکانس های ارتعاشی FT-IR و جابجایی شیمیایی در IHNMR در دو مدل GIAO و CSGT توسط روش های HF و B3LYP مورد محاسبه قرار گرفته شده است و نتایج تئوری کاملاً به نتایج تجربی نزدیک و منطبق است. بطور کلی می توان بیان کرد با توجه به این که محاسبات تئوری در فاز گاز صورت می پذیرد و محاسبات تجربی در فاز جامد می توان اختلافاتی را در فرکانس های ارتعاشی FT-IR و جابه جایی های شیمیایی IHNMR مشاهده نمود. تطابق بسیار نزدیک نتایج تجربی و تئوری می تواند تاییدی بر ستر لیگاند های مورد نظر باشد.

۶. مراجع

- [1] Morgan, G.T.; Smith, J.D.M., *J.Chem.Soc.*, 127 (1925) 2030.
- [2] Atkinz, R.; Brfwer, G.; Kokto, E.; Mockler, G.M., *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 128.
- [3] Chatterjee, D., *Coord. Chem. Rev.*, 1 (2007) 231.
- [4] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: theories and Models*, Wiley, Chichester, (2002).
- [5] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, New York, (2000).
- [6] D. Avci, Y. Atalay, *Struct. Chem.*, 20 (2009) 185.
- [7] R. B. Nazarski, *J. Phys. Org. Chem.*, 22 (2009) 834.
- [8] Y. Ebad, A. Wróblewska, K. Krzemiński, J. Rak, J. Błażejowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 18 (2005) 870.