



مطالعه شیمی کوانتومی پیوند هیدروژنی دیمراهی (NH₂NW(W=O, S, Se))

صادقعلی باوفا، علیرضا نوروزی*

دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، زاهدان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۵/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۵/۲۹

چکیده

در این پژوهش، بررسی پیوند هیدروژنی دوپارهای (NH₂NW (W=O, S, Se)) با استفاده از روش M06-2x و مجموعه پایه‌های 6-311++G(d,p)، 6-311++G(2d,2p) و AUG-cc-pVTZ در فاز گازی انجام شده است. در ابتدا، ساختارهای مولکولی و توزیع الکترونی تک-پارها به صورت کامل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به مقادیر پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP)، مکان‌های فعال شناسایی و با استفاده از آنها قدرت پیوند هیدروژنی پیش بینی شده است. با در نظر گرفتن این مقادیر، نظم میل ترکیبی پروتون (H_{cis} و H_{trans}) به شرح زیر است: H_{cis}: NH₂NSe ≈ NH₂NO > NH₂NS > NH₂NO > NH₂NS H_{trans}: NH₂NSe > NH₂NS > NH₂NO. علاوه بر این با استفاده از توصیف‌گرهای انرژی، ساختار هندسی، جای نگاریکی و اوربیتال‌های مولکولی دوپارها، قدرت پیوند هیدروژنی آن‌ها تخمین زده شده است. برای همه دوپارها، تشکیل کمپلکس باعث طول‌تر شدن پیوند N-H و به این ترتیب جابجایی به سمت قرمز برای پیوند هیدروژنی مربوطه را نشان می‌دهد. نتایج AIM نشان می‌دهد که ماهیت کووالانسی جزئی در دوپارهای S₂ و Se₂ وجود دارد. در نهایت آنالیز تجزیه انرژی (EDA) پیشنهاد می‌کند که قطبش‌پذیری به شدت باعث پایداری دوپارهای NH₂NS و NH₂Se نسبت به دوپار NH₂NO می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی، آنالوگ‌های نیتروژن، AIM، NBO، EDA

۱. مقدمه

مفهوم پیوند هیدروژنی ابتدا در سال ۱۹۲۰ معرفی شد [۱]. در طول سال‌ها، بسیاری از مطالعات نظری و تجربی درباره این موضوع گزارش شده است. به دلیل الگوی قابل توجه پیوند هیدروژنی در پدیده‌های زیستی و واکنش‌های شیمیایی، پیش بینی ماهیت آن یکی از مهم‌ترین مشکلات علمی است. پیوند هیدروژنی به طور کلی به عنوان X-H...Y تعریف می‌شود، که X-H و Y

*عهده دار مکاتبات: علیرضا نوروزی

نشانی: دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، زاهدان، ایران

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۴۰۲۱۸ پست الکترونیک: anowrooz@chem.usb.ac.ir

به ترتیب گروه‌های پروتون دهنده و پروتون گیرنده هستند. اغلب برای پیوند هیدروژن، X و Y اتم‌های الکترون‌گاتیو مانند O ، N ، F و S هستند. پیوند هیدروژنی تقویت شده رزونانس^۱ یکی از موضوعات مهم در پیوند هیدروژنی، که توسط جی‌لی و همکارانش معرفی شده است [۲]. در این مورد رزونانس، پیوند هیدروژنی را تشدید می‌کند که منجر به تغییر قابل توجهی در پارامترهای هندسی، فرکانس‌های ارتعاشی و خواص الکترونیکی مولکول‌ها می‌شود. از این رو، هر پارامتری که بر روی چگالی الکترونی سیستم RAHB تأثیر می‌گذارد، قدرت پیوند هیدروژنی را تغییر می‌دهد. در میان سیستم‌ها، پیوندهای جور هسته^۲ $O-H\cdots O$ نسبت به ناجور هسته^۳ بیشتر مورد بررسی قرار گرفتند. هم‌چنین RAHB‌های ناجور هسته $N-H\cdots O$ و $O-H\cdots N$ در ساختارهای کمپلکس بیولوژیکی یافت می‌شوند. ترکیبات نیتروزآمین‌ها مواد سرطان‌زای قوی و عامل موتاژن هستند که به راحتی از ترکیبات نیتروژن، نیتريت و یا مشتقات آن تشکیل می‌شوند. N -نیتروزآمین‌ها به عنوان آلاینده‌ها در چندین دسته غذا و نوشیدنی [۳]، پنیر [۴]، روغن نباتی [۵]، ماهی دودی و ماهی شور [۶] یافت می‌شود. به نظر می‌رسد شبیه دیگر مواد سرطان‌زا، بیشتر نیتروزآمین‌ها برای به کار انداختن عوامل سرطان‌زا نیاز به فعال‌سازی متابولیک دارند. با توجه به اهمیت این ترکیبات، مطالعات بسیاری بر روی جنبه‌های متفاوت آنها صورت گرفته است [۷].

استفاده از مولکول‌های کوچک به عنوان مدل می‌تواند کلیدی برای پژوهش سیستم‌های پیچیده باشد. دوپارهای نیتروزآمین و آنالوگ‌های تیو و سلنو آن ($(NH_2)NW$ ($W=O, S, Se$))، می‌توانند ساده‌ترین مدل برای پژوهش پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots W$ و $N-H\cdots N$ باشد. اگر چه ترکیبات نیتروزآمین و آنالوگ‌های آن (تیو و سلنو) خواص جالبی دارند، هیچ پژوهش جامع نظری بر روی پیوندهای هیدروژنی و دیگر ویژگی‌های همودوپار^۴ آن انجام نشده است. بنابراین در پژوهش حاضر، با استفاده از پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی^۵ مکان‌های فعال تک پارها را توصیف کرده ایم. محاسبه انرژی‌های الکترونی و تصحیحات همودوپارهای آنها در سطح نظری $M06-2x$ و مجموعه پایه‌های متفاوت انجام شده است. در آخر برای شناسایی ماهیت پیوند هیدروژنی آنها با استفاده از توصیف گرهای متفاوت مانند پارامترهای هندسی، اسپکتروسکوپی، جای نگاریکی (AIM)، اوربیتال مولکولی (NBO) و آنالیز تجزیه انرژی (EDA) صورت گرفته است.

۲. روش‌های محاسباتی

در این پژوهش همه محاسبات شیمی کوانتومی توسط نرم افزار گوسین ۰۹ [۸] انجام شده است. تمام ساختار تک پارها و دوپارها با روش $M06-2x$ [۹] و مجموعه پایه‌های $6-311++G(d,P)$ ، $6-311++G(2d,2p)$ و $AUG-cc-pVTZ$ بهینه شده است. محاسبات فرکانس ارتعاشی روی تمام دوپارها در سطح نظری $M06-2x/AUG-cc-pVTZ$ انجام شد تا برای تشخیص دقیق‌تر نقاط کمینه

¹ resonance-assisted hydrogen bond (RAHB)

² Homo-nuclear

³ Hetero-nuclear

⁴ Homodimers

⁵ molecular electrostatic potential (MEP)

انرژی، تصحیح انرژی ارتعاشی نقطه صفر^۱ را شامل شود. برای تمام همودوپارها، خطای انطباق مجموعه پایه^۲ با استفاده از روش تصحیح نیروی مقاوم بویز و برنادی^۳ [۱۰] مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای درک بهتر ماهیت پیوند هیدروژنی، آنالیز اتم‌ها در مولکول‌ها^۴ (AIM) و اوربیتال‌های پیوندی طبیعی^۵ (NBO) در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ انجام شده است. تجزیه و تحلیل جای نگاریکی با استفاده از نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها بدر^۶ [۱۱] برای بررسی ماهیت پیوند هیدروژنی دوپارها صورت گرفته است. محاسبات AIM با استفاده از برنامه AIMAll [۱۲] انجام شده‌اند. آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی توسط NBO [۱۳] موجود در گاوین ۰۹ صورت گرفته است. پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی تک پارها توسط برنامه Multiwfn [۱۴] محاسبه و با برنامه GaussView [۱۵] به تصویر کشیده شده است. ما همچنین آنالیز تجزیه انرژی (EDA) اندرکنش بین دوپارهای NH₂NW را برای بررسی مولفه‌های انرژی از قبیل اندرکنش (ΔE_{int})، القا یا قطبی شدن (ΔE_{orb}) و فضایی (ΔE_{steric}) انجام داده‌ایم. این مولفه‌ها با توجه به معادلات زیر بدست آمده است.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{orb} + \Delta E_{steric} (\Delta E_{els} + \Delta E_{ex}) \quad (1)$$

$$\Delta E_{orb} = E_{(SCF\ last)} - E_{(SCF\ first)} \quad (2)$$

که E_{ex} و E_{els} به ترتیب مولفه الکترواستاتیک^۷ و دافعه تبادل^۸ هستند. برای راحتی، این مولفه‌ها را به صورت مجموع دو مولفه و به نام فضایی (E_{steric}) استفاده می‌کنیم. آنالیز تجزیه انرژی (EDA) توسط برنامه MultiWFN انجام پذیرفته است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. تک پارها

نقشه‌های MEP تک پارها می‌تواند برای ارزیابی ماهیت اندرکنش پیوند هیدروژنی به ما کمک کند و همچنین قدرت آن را پیش‌بینی نماید. آنالیز MEP با تمرکز بر ارزیابی مثبت‌ترین ($V_{s,max}$) و منفی‌ترین ($V_{s,min}$) نقطه‌های گوناگون در موقعیت‌های متفاوت مولکول به دست می‌آید. از این رو، برای درک اندرکنش‌های متفاوت بین تک پارها در دوپارهای NH₂NW، ما MEP‌های NH₂NO، NH₂NS و NH₂NSe مجزا شده را محاسبه کرده‌ایم. برای توصیف مکان‌های فعال تک پارها، نقشه‌های MEP این مولکول‌ها در شکل ۱ رسم شده است. نواحی قرمز، آبی و سبز به ترتیب منفی‌ترین، مثبت‌ترین و صفر مربوط به مقدار پتانسیل الکترواستاتیکی را نشان می‌دهند.

¹ Zero-point vibrational energy correction (ZPVE)

² basis set superposition error (BSSE)

³ counterpoise method of Boys and Bernardi

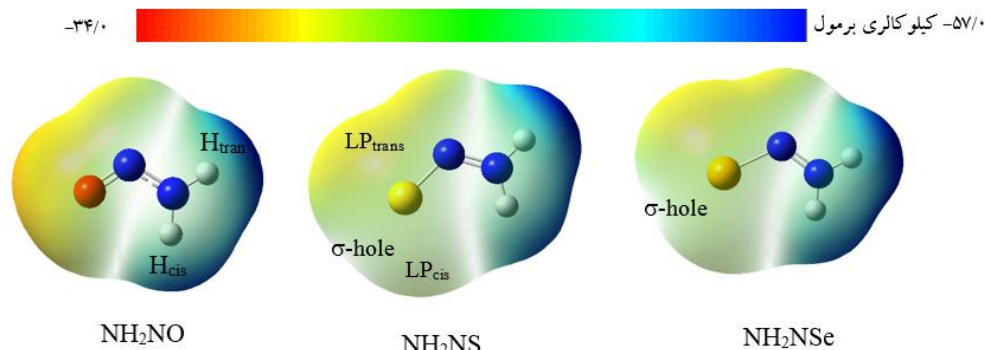
⁴ atoms in molecules (AIM)

⁵ natural bond orbital (NBO)

⁶ quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) of Bader

⁷ electrostatic

⁸ exchange repulsion



شکل ۱. نقشه‌های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) محاسبه شده تک پارهای NH_2NW

مناطق دارای پتانسیل الکتروستاتیک مثبت ($V_{s,max}$) برای مولکول NH_2NW مربوط به گروه NH_2 می‌باشد. $V_{s,max}$ محاسبه شده H_{cis} و H_{trans} تک پارهای NH_2NO ، NH_2NS و NH_2NSe به ترتیب حدود $۴۶/۵$ ، $۵۴/۳$ ، $۴۵/۴$ ، $۵۵/۱$ ، $۴۶/۷$ و $۵۶/۶$ کیلوکالری بر مول نتیجه شده است. جالب است که هیدروژن ترانس (H_{trans}) مثبت تر از نوع سیس (H_{cis}) آن بدست آمده است، که این اتم هیدروژن برای اندرکنش پیوند هیدروژنی تمایل بیشتری را نشان می‌دهد. با توجه به این مقادیر، نظم میل پروتون دهندگی (H_{trans} و H_{cis}) به شرح زیر است:

$$H_{trans}: NH_2NSe > NH_2NS > NH_2NO$$

$$H_{cis}: NH_2NSe \approx NH_2NO > NH_2NS$$

با توجه به جدول شماره ۱، MEP تک پارها نشان دهنده منطقه بار منفی مرتبط با اتم‌های O، $S_{LPtrans}$ ، S_{LPcis} ، Se_{LPcis} و $Se_{LPtrans}$ است، که مقادیر $V_{s,min}$ آنها به ترتیب برابر $-۳۳/۶$ ، $-۲۶/۹$ ، $-۱۷/۰$ ، $-۲۶/۴$ و $-۱۷/۳$ کیلوکالری برمول بدست آمده است. این نتیجه را می‌توان با توجه به نظم قدرت الکترون دهندگی بصورت زیر نشان داد:

$$O > S_{LPtrans} > Se_{LPtrans} > Se_{LPcis} > S_{LPcis}$$

در نقشه MEP اتم‌های S و Se تک پارهای NH_2NS و NH_2NSe ، نقاط مثبت (σ -hole) با $V_{s,max}$ را به ترتیب حدود $۲/۹$ و $۷/۸$ کیلوکالری بر مول نشان داده‌اند. بزرگی σ -hole اتم Se در تک پار NH_2NSe بزرگتر از اتم S در تک پار NH_2NS بدست آمده است. بنابراین σ -hole سلنیوم تک پار NH_2NSe مثبت تر از گوگرد تک پار NH_2NS نتیجه شده است. این نقاط در طول تشکیل پیوند هیدروژنی، سبب دافعه جزیی و کاهش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شوند. مقادیر پتانسیل منفی الکتروستاتیک ($V_{s,min}$) برای اتم نیتروژن گروه N=W تک پارهای NH_2NO ، NH_2NS و NH_2NSe به ترتیب حدود $-۲۳/۸$ ، $-۲۵/۹$ و $-۲۵/۶$ به دست آمده است. با ارزیابی این مقادیر، نظم تمایل اتم نیتروژن جهت تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت $NH_2NS > NH_2NSe > NH_2NO$ می‌باشد.

پدیده رزونانس آمید یکی دیگر از ویژگی‌های ترکیبات نیتروز آمین و آنالوگ‌های آن است. در این فرآیند جفت الکترون تنها از گروه عاملی آمین به اوربیتال‌های ضد پیوندی ($\pi^*_{N=W}$) منتقل می‌شود، که تمایل به همسان‌سازی طول پیوندهای N-N و N=W و هم‌چنین افزایش بار جزئی منفی روی اتم W دارد. فاصله مشاهده شده N-N در NH_2NO ، NH_2NS و NH_2NSe به ترتیب

برابر ۱/۳۱۹، ۱/۲۸۸ و ۱/۲۷۸ آنگسترم است. با توجه به این مقادیر، ما انتظار داریم که با کاهش طول پیوند N-N رزونانس افزایش یابد. مقدار بزرگی رزونانس در آمیدها می‌تواند با پارامتر هندسی پیوند N-N مورد ارزیابی قرار گیرد، اما انتقال این بار می‌تواند با دقت، توسط نظری اختلال مرتبه دوم^۱ در آنالیز NBO محاسبه شود. نتایج NBO پیش‌بینی می‌کند که اندرکنش دهنده-گیرنده $LP(W) \rightarrow \pi^*_{N=W}$ مهم‌ترین اندرکنش در تک پارهای NH_2NW است.

جدول ۱. مقادیر پتانسیل الکتروستاتیک $V_{s,max}$ ، $V_{s,min}$ ، طول پیوند، انرژی انتقال بار و بارهای تک بار NH_2NW محاسبه شده در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ

پارامترها	NH_2NO	NH_2NS	NH_2NSe
$V_{s,max}$ (kcal/mol)			
H_{trans}	۵۴/۳	۵۵/۱	۵۶/۶
H_{cis}	۴۶/۵	۴۵/۴	۴۶/۷
W		۲/۹	۷/۸
$V_{s,min}$ (kcal/mol)			
$W_{LPtrans}$	-۳۳/۶	-۲۶/۹	-۲۶/۴
W_{LPcis}		-۱۷/۰	-۱۷/۳
N2	-۲۳/۸	-۲۵/۹	-۲۵/۶
Geometry (Å)			
N-H _{in}	۱/۰۱۳	۱/۰۱۷	۱/۰۱۹
N-H _{out}	۱/۰۰۴	۱/۰۰۶	۱/۰۰۹
N=W	۱/۲۰۳	۱/۵۹۸	۱/۷۵۸
N1-N2	۱/۳۱۹	۱/۲۸۸	۱/۲۷۸
$E^{(2)}$ (kcal/mol)			
$LPN \rightarrow \sigma^*_{N-W}$	۹۲/۹	۱۱۷/۱	۱۴۰/۴
Charges (a.u)			
H_{cis}	۰/۳۷۳	۰/۳۶۰	۰/۳۶۰
H_{trans}	۰/۳۸۹	۰/۳۸۷	۰/۳۸۴
N1	-۰/۵۹۶	-۰/۵۱۱	-۰/۴۸۷
N2	۰/۲۳۵	-۰/۳۰۲	-۰/۳۲۴
W	-۰/۴۰۱	۰/۰۶۷	۰/۰۶۷

¹ second-order perturbation theory

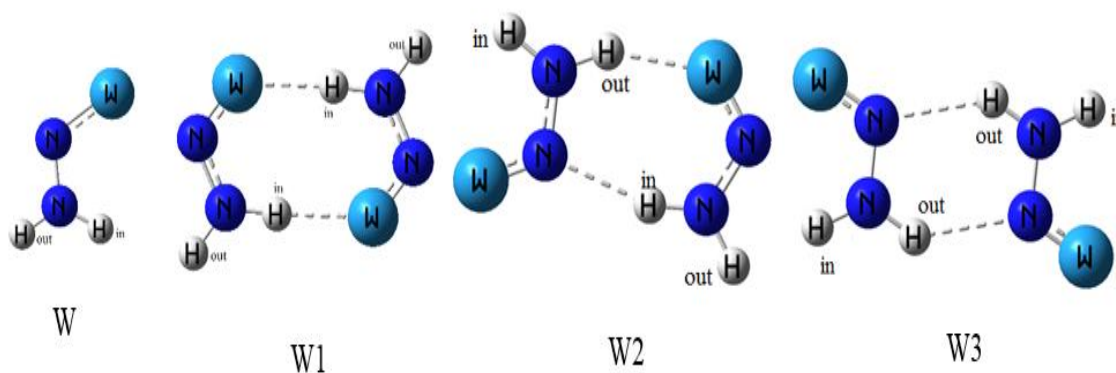
انرژی انتقال بار^۱ (E^2) مربوط به $LP(W) \rightarrow \pi^*_{N=W}$ تک پاره‌های NH_2NO ، NH_2NS و NH_2NSe به ترتیب برابر ۹۲/۹، ۱۱۷/۱ و ۱۴۰/۴ کیلوکالری بر مول بدست آمده است. این مقادیر به تقریب مبحث قبلی N-N را پشتیبانی می‌کند. علاوه بر مقادیر طول پیوند نیتروژن، انتقال بار بین $N=W$ می‌تواند یکی دیگر از ارزیابی مناسب برای بزرگی رزونانس باشد. همان‌طور که از جدول ۱ نشان داده شده، بارهای اتمی بر روی مکان‌های پذیرنده پیوند هیدروژنی NH_2NW به ترتیب:

$$O_{NH_2NO} (-0.401 e) > N_{NH_2NSe} (-0.324 e) > N_{NH_2NS} (-0.302 e)$$

نتیجه شده است. این نتیجه بیانگر این است که اکسیژن و نیتروژن بیشترین محل چگالی الکترون را دارند و از این رو می‌توانند به عنوان گیرنده بهتر پیوند هیدروژنی عمل کنند.

۲-۳. همو دوپارها

ترکیبات نیتروزامین و آنالوگ‌های تیو/سلنو آن می‌توانند دوپارهای همو، هترو و خطی/حلقه‌ای را تشکیل دهند. در پژوهش حاضر همو دوپارهای حلقوی ترکیبات ذکر شده ($O1-O3$ ، $S1-S3$ و $Se1-Se3$) در نظر گرفته شده است (شکل ۲). هر یک از این همو دوپارها می‌تواند توسط پیوندهای $N-H \cdots W$ یا $N-H \cdots N$ ایجاد پل نمایند. قدرت این پیوند هیدروژنی را می‌توان با پارامترهای انرژی، هندسی، طیفی، جای نگاریکی و اوربیتالی تعیین نمود.



شکل ۲. تصاویر تک پار و دوپارهای NH_2NW

۱-۲-۳. تجزیه و تحلیل انرژی

تمام همو دوپارهای بیان شده در سطح نظری M06-2x و مجموعه پایه‌های 6-311++G(d,p)، 6-311++G(2d,2p) و AUG-cc-pVTZ محاسبه شده‌اند. ایزومرهای هندسی بهینه شده دوپارهای NH_2NW در شکل ۲ نشان داده شده است. انرژی پیوندی (ΔE) همو دوپارها شامل تصحیحات BSSE و ZPVE در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به جدول ۲، انرژی‌های پیوندی (ΔE) در روش M06-2x و مجموعه پایه‌های 6-311++G(d,p)، 6-311++G(2d,2p) و AUG-cc-pVTZ به ترتیب در محدوده (-۱۴/۱۱، -۹/۸۰) (-۱۳/۷۵، -۹/۲۸) و (-۱۳/۲۰، -۱۳/۲۰) بدست آمده است.

¹ charge transfer energy

جدول ۲. انرژی‌های پیوند دوبره‌های NH₂NW

دوپار	Basis set	ΔE	ΔE_0	BSSE	ΔE^{BSSE}	ΔE_0^{BSSE}
O1	6-31++G(d,p)	-۱۲/۷۴	-۹/۶۱	۰/۶۷	-۱۲/۰۷	-۹/۶۳
	6-31++G(2d,2p)	-۱۲/۱۵	-۸/۶۴	۰/۴۹	-۱۱/۶۶	-۹/۰۱
	AUG-cc-pVTZ	-۱۲/۱	-۸/۷۹	۰/۲۴	-۱۱/۸۶	-۹/۳۸
O2	6-31++G(d,p)	-۱۱/۵۷	-۸/۶۴	۰/۵۹	-۱۰/۹۸	-۸/۰۵
	6-31++G(2d,2p)	-۱۰/۹۸	-۷/۷۴	۰/۴۳	-۱۰/۵۵	-۷/۳۱
	AUG-cc-pVTZ	-۱۰/۹۲	-۷/۹۲	۰/۲۴	-۱۰/۶۸	-۷/۶۹
O3	6-31++G(d,p)	-۹/۸۰	-۷/۳۹	۰/۴۶	-۹/۳۴	-۶/۹۳
	6-31++G(2d,2p)	-۹/۲۸	-۶/۵۸	۰/۳۳	-۸/۹۵	-۶/۲۵
	AUG-cc-pVTZ	-۹/۲۰	-۶/۶۰	۰/۲۳	-۸/۹۷	-۶/۳۷
S1	6-31++G(d,p)	-۱۰/۰۷	-۷/۹۳	۰/۳۲	-۹/۷۵	-۷/۶۲
	6-31++G(2d,2p)	-۱۰/۰۶	-۷/۸۶	۰/۳۰	-۹/۷۶	-۷/۵۶
	AUG-cc-pVTZ	-۹/۸۸	-۷/۹۰	۰/۲۵	-۹/۶۳	-۷/۶۵
S2	6-31++G(d,p)	-۱۲/۷۷	-۱۰/۵۲	۰/۷۰	-۱۲/۰۷	-۹/۸۲
	6-31++G(2d,2p)	-۱۱/۹۹	-۹/۶۷	۰/۴۷	-۱۱/۵۲	-۹/۲۰
	AUG-cc-pVTZ	-۱۱/۸۶	-۹/۵۲	۰/۲۵	-۱۱/۶۱	-۹/۲۷
S3	6-31++G(d,p)	-۱۲/۷۹	-۱۰/۹۸	۰/۷۴	-۱۲/۰۵	-۱۰/۲۴
	6-31++G(2d,2p)	-۱۱/۲۹	-۹/۳۷	۰/۵۱	-۱۰/۷۸	-۸/۸۷
	AUG-cc-pVTZ	-۱۱/۱۲	-۹/۱۹	۰/۲۲	-۱۰/۹۰	-۸/۹۷
Se1	6-31++G(d,p)	-۱۱/۳۷	-۹/۶۴	۰/۳۱	-۱۱/۰۶	-۹/۳۲
	6-31++G(2d,2p)	-۱۱/۷۴	-۱۰/۰۲	۰/۴۱	-۱۱/۳۳	-۹/۶۱
	AUG-cc-pVTZ	-۱۱/۰۸	-۹/۳۸	۰/۲۵	-۱۰/۸۳	-۹/۱۳
Se2	6-31++G(d,p)	-۱۴/۱۱	-۱۲/۱۰	۰/۶۵	-۱۳/۴۶	-۱۱/۴۵
	6-31++G(2d,2p)	-۱۳/۷۵	-۱۱/۷۴	۰/۵۶	-۱۳/۱۹	-۱۱/۱۷
	AUG-cc-pVTZ	-۱۳/۲۰	-۱۱/۲۰	۰/۲۶	-۱۲/۹۴	-۱۰/۹۴
Se3	6-31++G(d,p)	-۱۳/۲۴	-۱۱/۶۸	۰/۶۶	-۱۲/۵۸	-۱۱/۰۲
	6-31++G(2d,2p)	-۱۲/۲۵	-۱۰/۷۷	۰/۶۱	-۱۱/۶۴	-۱۰/۱۶
	AUG-cc-pVTZ	-۱۱/۸۲	-۱۰/۲۴	۰/۲۸	-۱۱/۵۴	-۹/۹۶

نتایج نشان می‌دهد که مقدار ΔE در مجموعه پایه 6-31++G(d,P) بیشتر از دیگر مجموعه پایه متناظر بدست آمده است، ولی نتایج حاصل از سه مجموعه پایه در توافق هستند. مقادیر BSSE مجموعه پایه ذکر شده بیشتر از دیگر مجموعه پایه‌های متناظر است. در حالی که با افزایش اندازه مجموعه پایه، مقادیر BSSE کاهش می‌یابد.

از جدول ۲، مقادیر مطلق ΔE_0^{BSSE} که با استفاده از مجموعه پایه AUG-cc-pVTZ بدست آمده، برای دوپارهای O1، O2 و O3 به ترتیب حدود ۹/۳۸، ۷/۶۹ و ۶/۳۷ کیلوکالی بر مول می‌باشد. بر اساس این مقادیر، ترتیب انرژی پیوند دوپار NH_2NO به صورت $O1 > O2 > O3$ نتیجه شده است. مقادیر مطلق ΔE_0^{BSSE} به دست آمده توسط سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ برای S1، S2، S3، Se1، Se2 و Se3 به ترتیب -۷/۶۵، -۹/۲۷، -۸/۹۷، -۹/۱۳، ۱۰/۹۴ و -۹/۹۶ کیلوکالی بر مول می‌باشد. از این رو، پایداری دوپارها به شرح زیر است:

$$W(\text{S}, \text{Se})_2 > W(\text{S}, \text{Se})_3 > W(\text{S}, \text{Se})_1$$

لازم به ذکر است جفت شدن دو پیوند $\text{N-H}\cdots\text{W}$ و $\text{N-H}\cdots\text{N}$ انرژی پیوند دوپار W_2 را مطابق با رابطه:

$$\frac{1}{2}\Delta E(W_2) + \frac{1}{2}\Delta E(w_3 \text{ or } w_1)$$

افزایش داده است، که به انرژی هر واحد پیوند $\text{N-H}\cdots\text{W}$ و $\text{N-H}\cdots\text{N}$ مربوط است. برای دوپارهای NH_2NW ، ΔE_0^{BSSE} تشکیل کمپلکس در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ برای دوپارهای O1، S1 و Se1 به ترتیب -۹/۳۸، -۷/۶۵ و -۹/۱۳ کیلوکالی بر مول بدست آمده است. بنابراین سهم هر پیوند هیدروژنی در انرژی تشکیل کمپلکس به ترتیب برابر با -۴/۶۹، -۳/۸۳ و -۴/۵۷ کیلوکالی بر مول است. در دوپارهای O3، S3 و Se3 که دارای دو پیوند هیدروژنی $\text{N-H}\cdots\text{N}$ هستند، ΔE_0^{BSSE} تشکیل کمپلکس به ترتیب -۶/۳۷، -۸/۹۷ و -۹/۹۶ کیلوکالی بر مول بدست آمده است. از این رو، سهم هر پیوند هیدروژنی برای انرژی تشکیل کمپلکس، به ترتیب برابر ۳/۱۹، -۴/۴۹ و -۴/۹۸ کیلوکالی بر مول است. مقدار انرژی تشکیل کمپلکس، تصحیح شده با BSSE (ΔE_0^{BSSE}) دوپار S2 در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ حدود ۹/۲۷ کیلوکالی بر مول بدست آمده است. با در نظر گرفتن مقدار ۳/۸۳ برای پیوند $\text{N-H}\cdots\text{S}$ ، سهم پیوند $\text{N-H}\cdots\text{N}$ حدود ۵/۴۴ می‌باشد، بنابراین پیوند $\text{N-H}\cdots\text{N}$ در حضور پیوند قوی $\text{N-H}\cdots\text{S}$ مقدار آن از ۴/۴۹ به ۵/۴۴ کیلوکالی بر مول تغییر می‌یابد. مقدار ΔE_0^{BSSE} تشکیل کمپلکس Se2، که دارای یک پیوند از نوع $\text{N-H}\cdots\text{N}$ و یک پیوند هیدروژن دیگر از نوع $\text{N-H}\cdots\text{Se}$ می‌باشد، حدود ۱۰/۹۴ کیلوکالی بر مول حاصل شده است. برای تشکیل پیوند $\text{N-H}\cdots\text{Se}$ و $\text{N-H}\cdots\text{N}$ به ترتیب نیاز به ۴/۵۷ و ۶/۳۷ کیلوکالی بر مول و انرژی لازم است. انرژی $\text{N-H}\cdots\text{N}$ از ۴/۹۸ به ۶/۳۷ کیلوکالی بر مول افزایش، که به دلیل وجود یک پیوند هیدروژنی $\text{N-H}\cdots\text{Se}$ در کنار آن می‌باشد. جالب است که اتصال $\text{N-H}\cdots\text{N}$ در NH_2NS و NH_2NSe حتی قوی‌تر از $\text{N-H}\cdots\text{W}$ است.

۳-۲-۲. تجزیه و تحلیل ساختار هندسی و اسپکتروسکوپی

پارامترهای هندسی برای شناخت توصیف کیفی قدرت پیوند هیدروژنی کاربرد فراوانی دارند. بسیاری از نویسندگان در مورد همبستگی بین این پارامترها و انرژی پیوندی، مقاله به چاپ رسانده‌اند [۱۶]. ساختارهای بهینه شده دوپارهای NH_2NW در شکل ۲ نشان داده شده و پارامترهای هندسی آنها در جدول ۳ جمع آوری شده است.

جدول ۳. طول و زوایای پیوند دوپارهای NH₂NW محاسبه شده در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ

پارامترها	O1	O2	O3	S1	S2	S3	Se1	Se2	Se3
N-H _{cis} (H _{trans})	۱/۰۲۶	(۱/۰۲۴)(۱/۰۱۴)	۱/۰۱۱	۱/۰۲۸	(۱/۰۳۰)(۱/۰۲۱)	۱/۰۱۵	۱/۰۳۱	(۱/۰۳۳)(۱/۰۲۶)	۱/۰۱۹
N=W	۱/۲۱۹	(۱/۲۰۷)(۱/۲۱۶)	۱/۲۰۶	۱/۶۱۱	(۱/۶۰۲)(۱/۶۱۳)	۱/۶۰۲	۱/۷۷۴	(۱/۷۶۴)(۱/۷۷۷)	۱/۷۶۲
N1-N2	۱/۲۹۹	(۱/۳۰۲)(۱/۳۰۴)	۱/۳۰۸	۱/۲۷۶	(۱/۲۷۶)(۱/۲۸۰)	۱/۲۸۴	۱/۲۶۴	(۱/۲۶۵)(۱/۲۶۹)	۱/۲۷۴
W...W	۲/۹۵۱	(۳/۰۸۲)(۲/۹۰۷)	۳/۰۱۹	۳/۵۱۲	(۳/۰۱۶)(۳/۳۸۱)	۲/۹۵۵	۳/۶۰۵	(۲/۹۸۵)(۳/۴۵۶)	۲/۹۳۷
H...W	۱/۹۲۶	(۲/۰۹۴)(۱/۹۷۱)	۲/۱۹۵	۲/۴۹۴	(۱/۹۹۲)(۲/۴۵۵)	۲/۱۳۶	۲/۵۸۹	(۱/۹۵۶)(۲/۵۲۷)	۲/۱۰۹
θNHW	۱۷۶/۰	(۱۶۱/۷)(۱۵۲/۱)	۱۳۷/۵	۱۷۰/۶	(۱۷۲/۷)(۱۵۰/۴)	۱۳۶/۴	۱۶۸/۴	(۱۷۴/۲)(۱۵۰/۳)	۱۳۷/۰

بر طبق جدول ۳، فاصله H...O برای O1 برابر با ۱/۹۲۶ آنگسترم بدست آمده که کوتاه‌ترین و خطی‌ترین پیوند هیدروژنی است. همان‌طور که در بالا ذکر شد، دوپارهای O2 و O3 به ترتیب یک و دو پیوند هیدروژن از نوع H...N دارند. فاصله H...N برای O2 (۲/۰۹۴) کوتاه‌تر از O3 (۲/۱۹۵) آنگسترم بدست آمده است. این داده‌ها پیش‌بینی می‌کند که در دوپارهای NH₂NO پیوند H...O قویتر از پیوند H...N باشد. در نتیجه، قدرت دوپارها با افزایش تعداد H...O پیوندهای هیدروژنی افزایش می‌یابد. هم‌چنین لازم به ذکر است که زاویه پیوند N-H...O برای دوپار O1 ۱۷۶/۰ و O2 ۱۶۱/۷ درجه و زاویه پیوند N-H...N برای دوپار O3 ۱۳۷/۵ درجه نتیجه شده است. از این رو، زاویه N-H...O در دوپار O1 به تقریب خطی است. طول پیوند H...N دوپارهای S2 و S3 به ترتیب ۱/۹۹۲ و ۲/۱۳۶ آنگسترم بدست آمده است. طول پیوند H...S دوپارهای S1 و S2 به ترتیب ۲/۴۹۴ و ۲/۴۵۵ حاصل شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که طول پیوند دوپار S2 کوتاه‌تر از S1 و S3 است که مطابق با نتایج جدول ۲ است. در تمام دوپارها، طول پیوند N-H بیشتر از تک پارها افزایش می‌یابد که به دلیل مشارکت آنها در پیوند هیدروژنی است. بر اساس نتایج، می‌توان افزایش طول پیوند N-H مربوط به پیوند هیدروژنی NH₂NW را با نظم زیر نشان داد:



که این نتیجه مطابق با نتایج پیش‌بینی شده MEP است. در نتیجه تشکیل دوپارها، طول پیوند N=N و N=O به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد، که نشان دهنده جابجایی جفت الکترون تنها و مشارکت آنها در تقویت پیوند هیدروژنی است. طول پیوند N-N در O1، S1 و Se1 به ترتیب به اندازه ۰/۰۲۰، ۰/۰۱۲ و ۰/۰۱۴ آنگسترم افزایش یافته، در حالی که پیوند N=O به ترتیب به اندازه ۰/۰۱۶، ۰/۰۱۳ و ۰/۰۱۶ آنگسترم کاهش یافته است. مقایسه نسبت طول پیوندهای N=N و N=O مربوط به دوپارهای حلقوی O1، S1 و Se1 با تک پار آنها نشان می‌دهد که ساختارهای حلقوی، مکانیسم پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس^۱ (RAHB) قابل توجهی را دارند.

¹ resonance-assisted hydrogen bonding (RAHB)

جدول ۴ فرکانس‌های کششی و جابجایی به سوی قرمز^۱ کشش متقارن^۲ و نامتقارن^۳ N-H تک پار و دوپارها را در سطح نظری M062-x/AUG-cc-pVTZ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج قبل، طول پیوند N-H افزایش یافته، از این رو جابجایی به سوی قرمز اتفاق می‌افتد. مقادیر جابجایی‌ها برای حالت کشش متقارن و نامتقارن N-H دوپارهای O1، O2، O3، S1، S2، S3، Se1، Se2 و Se3 به ترتیب برابر ۲۲۳، ۱۷۳^c(-۶۸)، ۳۶، ۱۸۰، ۲۱۲^c(-۱۰۱)، ۲۴، ۲۱۹، ۲۶۶^c(-۱۵۳)، ۵۹، ۴۱۹، ۴۰^c(-۱۳۰)، ۲۶۹، ۳۹۲، ۱۵۵^c(-۴۳)، ۲۵۸، ۴۱۲، ۶۱^c(-۱۵۴) و ۱۱۵- نتیجه شده است.

جدول ۴. مقادیر فرکانس‌های هارمونیک و جابه‌جایی‌ها برای برخی حالت‌های ارتعاشی انتخاب شده

	حرکت کششی متقارن N-H		حرکت کششی نامتقارن N-H	
	فرکانس	جابه‌جایی	فرکانس	فرکانس
O	۳۵۰۹		۳۷۳۹	
S	۳۴۲۹		۳۶۶۴	
Se	۳۴۱۷		۳۶۳۶	
O1	۳۲۷۹	-۲۲۳	۳۳۲۰	-۴۱۹
O2	(۳۳۲۹) ^c (۳۴۳۴) ^t	(-۱۷۳) ^c (-۶۸) ^t	(۳۶۹۹) ^c (۳۶۰۹) ^t	(-۴۰) ^c (-۱۳۰) ^t
O3	۳۴۶۶	-۳۶	۳۴۷۰	-۲۶۹
S1	۳۲۴۹	-۱۸۰	۳۲۷۳	-۳۹۲
S2	(۳۲۱۷) ^c (۳۳۲۸) ^t	(-۲۱۲) ^c (-۱۰۱) ^t	(۳۶۲۲) ^c (۳۵۱۰) ^t	(-۴۳) ^c (-۱۵۵) ^t
S3	۳۴۰۵	-۲۴	۳۴۰۷	-۲۵۸
Se1	۳۱۹۸	-۲۱۹	۳۲۲۴	-۴۱۲
Se2	(۳۱۵۱) ^c (۳۲۶۴) ^t	(-۲۶۶) ^c (-۱۵۳) ^t	(۳۳۷۵) ^c (۳۴۸۲) ^t	(-۶۱) ^c (-۱۵۴) ^t
Se3	۳۳۵۸	-۵۹	۳۵۲۱	-۱۱۵

c=cis

t=trans

۳-۲-۳. اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM)

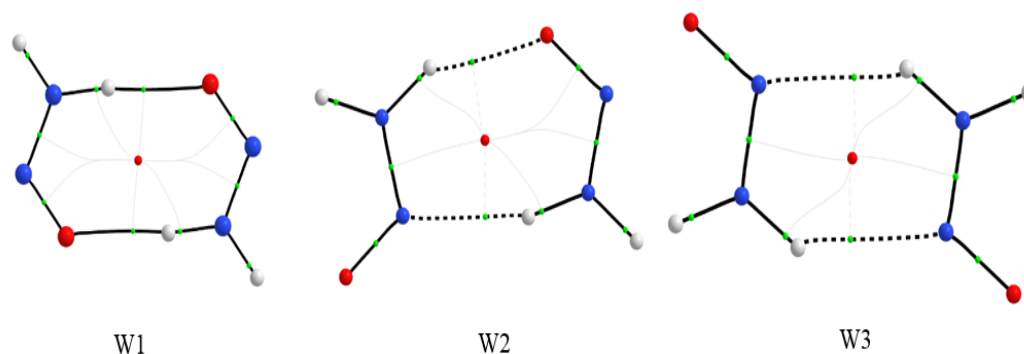
نظری اتم‌ها در مولکول‌های بدر، یکی از ابزارهای نظری گسترده برای درک پیوند هیدروژنی است. داده‌ها دانسیته الکترونی $\rho(r)$ ، لاپلاسی دانسیته الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ ، دانسیته انرژی الکترونی $H(r)$ (دانسیته الکترونی انرژی جنبشی $G(r)$ + دانسیته الکترونی انرژی پتانسیل) و $-G(r)/V(r)$ در نقاط بحرانی پیوند^۴ (BCPs) در سطح M06-2x/AUG-cc-pVTZ محاسبه و در جدول ۵ گردآوری شده است. نمودارهای مولکولی (شامل نقاط بحرانی پیوند و مسیرهای پیوند) پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دوپارهای در شکل ۳ نشان داده شده است. در میان پارامترهای جای‌نگاریکی، چگالی الکترون در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی $\rho(r)_{HB}$ قابل توجه‌ترین توصیف‌گر جای‌نگاریکی برای تشخیص قدرت دوپارها NH_2NW است.

¹ red shift

² symmetric

³ asymmetric

⁴ bond critical points

شکل ۳. گراف مولکولی دوپارهای NH₂NW

جدول ۵. خواص جای تگاریکی نقاط بحرانی پیوند، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دوپارهای NH₂NW

دوپار	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$-(G/V)$
O1	۰/۰۲۶	۰/۰۸۹	۰/۰۰۰	۱/۰۰۷
O2	(۰/۰۲۲) ^C (۰/۰۲۴)	(۰/۰۶۶) ^C (۰/۰۸۹)	(۰/۰۰۰) ^C (۰/۰۰۲)	(۱/۰۲۶) ^C (۱/۰۸۸)
O3	۰/۰۱۸	۰/۰۶۲	۰/۰۰۲	۱/۱۶۵
S1	۰/۰۱۸	۰/۰۳۹	۰/۰۰۰	۰/۹۸۱
S2	(۰/۰۲۸) ^C (۰/۰۱۹)	(۰/۰۷۳) ^C (۰/۰۴۳)	(-۰/۰۰۲) ^C (۰/۰۰۰)	(۰/۹۲۰) ^C (۰/۹۸۳)
S3	۰/۰۲۱	۰/۰۷۱	۰/۰۰۲	۱/۱۱۹
Se1	۰/۰۱۸	۰/۰۳۴	۰/۰۰۰	۰/۹۵۶
Se2	(۰/۰۳۱) ^C (۰/۰۲۰)	(۰/۰۷۵) ^C (۰/۰۳۹)	(-۰/۰۰۳) ^C (۰/۰۰۰)	(۰/۸۸۰) ^C (۰/۹۵۱)
Se3	۰/۰۲۲	۰/۰۷۴	۰/۰۰۱	۱/۰۹۱

در نظریه AIM، اندرکنش‌های بین اتمی لایه مشترک^۱ قوی (از قبیل پیوند کووالانسی) توسط چگالی بار ($\nabla^2\rho(r)<0$) مشخص می‌شود، از این رو پیوندهای کووالانسی دارای $\nabla^2\rho(r)$ منفی هستند، در حالی که اندرکنش‌های لایه بسته^۲ ضعیف (از قبیل پیوند هیدروژنی) تخلیه بار موضعی ($\nabla^2\rho(r)>0$) را نشان می‌دهد، از این رو نقاط بحرانی پیوند (BCPs) دارای $\nabla^2\rho(r)$ مثبت است [۱۷]. با توجه به معیارهای پیشنهاد شده توسط پاپلییر^۳، برای پیوند هیدروژنی چگالی الکترون $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند در محدوده ۰/۰۴۰-۰/۰۰۲ و لاپلاسی آن در محدوده ۰/۱۳۹-۰/۰۲۴ است. مقادیر چگالی الکترون $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی دوپارهای NH₂NO، NH₂NS و NH₂NSe به ترتیب در محدوده ۰/۰۱۸-۰/۰۲۶، ۰/۰۱۸-۰/۰۲۸ و ۰/۰۱۸-۰/۰۳۱ بدست آمده است. این مقادیر برای نقاط بحرانی W...H و N...H در محدوده پیوند هیدروژنی بدست آمده است.

¹ shared-shell interatomic

² closed-shell

³ Popelier

مطالعات متفاوت نشان می‌دهد که چگالی الکترون $\rho(r)$ تخمین خوبی از قدرت پیوند هیدروژنی است، به عبارتی هرچه چگالی الکترون $\rho(r)$ بزرگتر، پیوند قویتر است. مقادیر چگالی الکترون $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی برای $N\cdots H-NO_2$ ، $N\cdots H-NO_3$ ، $N\cdots H-NS_2$ ، $N\cdots H-NS_3$ ، $N\cdots H-NSe_2$ و $N\cdots H-NSe_3$ به ترتیب برابر 0.022 ، 0.018 ، 0.028 ، 0.021 ، 0.031 و 0.022 حاصل شده است. با توجه به این نتیجه، در مقایسه با تک پارهای NH_2NS و NH_2NO تک پار NH_2NSe دهنده بهتری برای پیوند هیدروژنی است. برای دوپار NH_2NW ، ترتیب مقادیر چگالی الکترون $\rho(r)$ برای پیوندهای هیدروژنی به صورت زیر بدست آمده است:

$$O\cdots H-NO_1 > O\cdots H-NO_2 > S\cdots H-NS_1 \approx Se\cdots H-NSe_1 > Se\cdots H-NSe_2 > S\cdots H-NS_2$$

مقدار $\nabla^2\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی برای NH_2NO ، NH_2NS و NH_2NSe به ترتیب در محدوده $0.089-0.062$ ، $0.073-0.039$ و $0.075-0.034$ به دست آمده است. مقادیر $\nabla^2\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی متناظر، مثبت است، که نشان می‌دهد، پیوندهای هیدروژنی بین تک پارهای NH_2NW باید بطور کلی برهمکنش لایه بسته باشد. مقدار لاپلاسیان در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی متناظر $\nabla^2\rho(r)$ و $H(r)$ ماهیت برهمکنش را ارزیابی می‌کند. اگر $\nabla^2\rho(r) > 0$ و $H(r) > 0$ ، برهمکنش لایه بسته، و اگر $\nabla^2\rho(r) < 0$ و $H(r) < 0$ باشد، ماهیت اندرکنشها کوالانسی جزئی می‌باشد. طبق جدول ۵، واضح است که به جز مقادیر $H(r)$ اندرکنشهای $N-H\cdots N$ دوپارهای NH_2NS و NH_2NSe هر دو مقدار $\nabla^2\rho(r)$ و $H(r)$ صفر و بیشتر از صفر حاصل شده است. بنابراین اندرکنشهای $N\cdots H-NSe_2$ و $N\cdots H-NS_2$ ماهیت کوالانسی جزئی را نشان می‌دهند.

علاوه بر این، ماهیت اندرکنش غیرکوالانسی را می‌توان با یک نسبت منفی از انرژی الکترونی جنبشی به پتانسیل $(-G(r)/V(r))$ ، بررسی کرد. این کسر نشان دهنده میزان خصلت کوالانسی و الکتروستاتیک یک پیوند است به طوری که برای مقادیر نزدیک به 0.5 ماهیت پیوند کوالانسی، برای مقادیر بین 0.5 تا یک خصلت پیوند کوالانسی جزئی و برای مقادیر بیشتر از یک الکتروستاتیک می‌باشد. تجزیه و تحلیل مقادیر $-G(r)/V(r)$ دوپارهای NH_2NS و NH_2NSe نشان داده است که برهمکنش بین دو دوپارها با برهمکنش متداول پیوند هیدروژنی متفاوت است. این برهمکنش الکتروستاتیک نبوده و ویژگی کوالانسی ضعیف را نشان می‌دهد که از طریق اشتراک الکترونها ایجاد می‌شود.

۳-۲-۴. آنالیز اوربیتالهای طبیعی پیوندی NBO

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل NBO شامل انتقال انرژی بار و بارهای طبیعی دوپارها در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ محاسبه و در جدول ۶ جمع آوری شده است. یکی از ویژگیهای مشترک همه دوپارها، کاهش بار الکترونی در پروتون (H_{in}) و افزایش بار الکترونی در اتم O، S، Se و N درگیر در پیوند هیدروژنی است. مقادیر $E^{(2)}$ برای اندرکنش $LPW \rightarrow \sigma^*N-H$ در O1 ($27/4$ کیلوکالری بر مول) بالاتر از مقدار S1 ($25/6$ کیلوکالری بر مول) و Se1 ($26/2$ کیلوکالری بر مول) است. از این رو اکسیژن می‌تواند دهنده بهتری برای پیوند هیدروژنی نسبت به گوگرد و سلنیوم باشد. مقادیر $E^{(2)}$ برای اندرکنش $LPW \rightarrow \sigma^*N-H$

در دوپار Se2 نسبت به مقادیر آن در دوپارهای O2 و S2 بالاتر است، این نشان می‌دهد که عدم استقرار الکترون منجر به دادن خاصیت کووالانسی به پیوندهای هیدروژنی می‌شود که در این خاصیت برای دوپار Se2 در مقایسه S2 و O2 قوی‌تر است. مقایسه مقادیر LPW $\rightarrow\sigma^*N-H$ دوپارهای O3 (۸/۸ کیلوکالری بر مول)، S3 (۹/۸ کیلوکالری بر مول) و S3 (۱۰/۱ کیلوکالری بر مول) پیشنهاد می‌کند که H_{trans} تک پار NH₂NSe دهنده بهتر برای پیوند هیدروژنی در مقایسه با تک پارهای NH₂NS و NH₂NO است که منطبق با نتایج MEP می‌باشد. مقادیر E⁽²⁾ مربوط به LPN $\rightarrow\sigma^*N-W$ در دوپارهای O1، S1 و Se1 به ترتیب ۱۱۹/۶، ۱۴۷/۵ و ۱۸۰/۹ بدست آمده است. واضح است که این مقادیر به دلیل تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد و نشان داده شده است که حلقه شش عضوی دوپارها مکانیسم RAHB وجود دارد.

جدول ۶. آنالیز اوربیتال مولکولی طبیعی پیوند هیدروژنی بین مولکولی دوپارهای NH₂NW

اتم‌ها	O1	O2	O3	S1	S2	S3	Se1	Se2	Se3
بارهای اتمی									
H _{cis}	۰/۴۰۶	۰/۳۹۳	۰/۳۷۶	۰/۳۸۱	۰/۴۰۲	۰/۳۶۳	۰/۳۸۰	۰/۴۰۹	۰/۳۶۲
H _{trans}	۰/۳۸۹	۰/۴۲۶	۰/۴۱۶	۰/۳۸۳	۰/۴۰۶	۰/۴۲۵	۰/۳۷۹	۰/۴۰۲	۰/۴۲۵
W	-۰/۴۷۴	-۰/۴۶۸	-۰/۴۰۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۱	۰/۰۶۹	۰/۰۰۶	-۰/۰۰۱	۰/۰۷۵
N	۰/۲۴۸	۰/۱۹۵	۰/۱۹۶	-۰/۲۷۲	-۰/۳۵۷	-۰/۳۵۶	-۰/۲۸۹	-۰/۳۸۹	-۰/۳۸۵
E⁽²⁾ (kcal/mol)									
LP(W(N)) $\rightarrow\sigma^*N-H_i(H_o)$	۲۵/۶	۱۷/۱	۸/۸	۲۷/۴	۲۴/۴	۹/۸	۳۱/۲	۲۹/۴	۱۰/۱
LPN $\rightarrow\pi^*N-W$	۱۱۹/۶	(۱۱۵/۱) ^C (۱۱۰/۹)	۱۰۶/۱	۱۴۷/۵	(۱۵۰/۰)(۱۳۸/۵)	۱۳۳/۴	۱۸۰/۹	۱۶۹/۵	۱۶۰/۴

۳-۲-۵. آنالیز تجزیه انرژی EDA

برای درک ماهیت اندرکنش پیوند هیدروژنی، آنالیز تجزیه انرژی (EDA) برای سیستم‌های معیار محاسبه شده است. بنابراین، مجموع انرژی اندرکنش (ΔE_{int}) به دو جزء تقسیم می‌شود: انرژی قطبش‌پذیری (ΔE_{orb}) و فضایی (ΔE_{steric}) (به معادله (۱) نگاه کنید). ترم‌های EDA برای دوپارهای NH₂NW در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ محاسبه و در جدول ۷ جمع‌آوری شده است. با توجه به جدول ۷، مهمترین مولفه جاذبه مربوط به انرژی قطبش‌پذیری (ΔE_{orb}) نتیجه می‌شود و درصد سهم آن برای دوپارهای O1-O3، S1-S3 و Se1-Se3 به ترتیب در حدود ۷۷-۵۵٪، ۸۶-۵۶٪ و ۸۸-۵۹٪ بدست آمده است. از این رو اندرکنش پیوند هیدروژنی بطور کلی تحت تاثیر قطبش ناشی از ابر الکترونی و بارهای هسته قرار دارند. مولفه فضایی (ΔE_{steric}) حداقل تاثیر را برای پایداری دوپارها به جزء پیوندهای N \cdots H-N که در دوپارهای O3، S3 و Se3 نشان می‌دهد که توزیع آنها به ترتیب در حدود ۴۵٪، ۴۴٪ و ۴۱٪ حاصل شده است، که نشان می‌دهد که اهمیت نسبی انرژی الکتروستاتیک برای دوپارهای ذکر شده به تقریب برابر انرژی قطبش‌پذیر است. تجزیه و تحلیل شرایط EDA پیشنهاد می‌کند که مولفه قطبش‌پذیر به شدت باعث پایداری دوپارهای NH₂NS و NH₂NSe نسبت به دوپار NH₂NO می‌شوند.

جدول ۷. مقادیر انرژی پایداری مولفه‌های EDA برای پیوند هیدروژنی دوپارهای NH₂NW در سطح نظری M06-2x/AUG-cc-pVTZ

دوپار	ΔE_{int}	ΔE_{orb}	ΔE_{stric}
O1	-۱۲/۱	-۹/۳۳(%۷۷)	-۲/۷۷(%۲۳)
O2	-۱۰/۹۲	-۷/۳۵(%۶۷)	-۳/۵۷(%۳۳)
O3	-۹/۲۰	-۵/۱۰(%۵۵)	-۴/۱۰(%۴۵)
S1	-۹/۸۸	-۸/۵۱(%۸۶)	-۱/۳۷(%۱۴)
S2	-۱۱/۸۶	-۹/۶۱(%۸۱)	-۲/۲۵(%۱۹)
S3	-۱۱/۱۲	-۶/۲۳(%۵۶)	-۴/۸۹(%۴۴)
Se1	-۱۱/۰۸	-۹/۷۰(%۸۸)	-۱/۳۸(%۱۲)
Se2	-۱۳/۲۰	-۱۱/۲۹(%۸۶)	-۱/۹۱(%۱۴)
Se3	-۱۱/۸۲	-۷/۰۱(%۵۹)	-۴/۸۱(%۴۱)

۴. نتیجه گیری

مطالعات مقایسه‌ای پیوند هیدروژنی دوپارهای NH₂NW (W=O, S, Se) انجام شده است. تمام دوپارها یک پیکربندی حلقه‌ای دارند. بر اساس آنالیزهای انجام شده نتایج پژوهش حاضر به شرح زیر است:

-برطبق مقادیر $V_{s,max}$ ، ترتیب میل ترکیبی پروتون (H_{cis} و H_{trans}) به شرح زیر است:

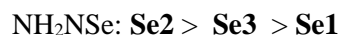
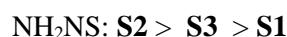
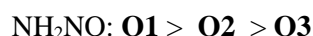


و نتایج $V_{s,min}$ می‌تواند قدرت میل تشکیل پیوند هیدروژنی را با نظم زیر نشان دهد:



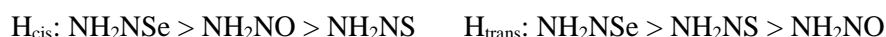
با کمال تعجب، اتم‌های S و Se در سطح MEP، نقاط مثبت (σ -hole) با $V_{s,max}$ به ترتیب حدود ۲/۹ و ۷/۸ کیلوکالری برمول را نشان داده‌اند.

-براساس مقادیر ΔE_0^{BSSE} ، ترتیب انرژی پیوندی دوپارهای NH₂NW به شرح زیر است:



جالب است که پیوند N...H-N در NH₂NS و NH₂NSe حتی قوی‌تر از پیوند W...H-N است.

-با توجه به نتایج ساختار هندسی، می‌توان افزایش طول پیوند N-H مربوط به پیوند هیدروژنی در دوپار NH₂NW را با نظم زیر نشان داد:



که این نتیجه مطابق با نتایج پیش‌بینی شده MEP است. نسبت پیوندهای N=N و N=O مربوط به دوپارهای حلقوی O1، S1 و Se1 با تک پار آنها نشان می‌دهد که ساختارهای حلقوی مکانیزم پیوند هیدروژنی رزونانس (RAHB) قابل توجهی را دارند.

-تجزیه و تحلیل AIM دوپارهای NH_2NS و NH_2NSe نشان داده است که اندرکنش بین دو تک پار با پیوند هیدروژنی رایج متفاوت است. این اندرکنش الکترواستاتیک نیست و ویژگی کوالانسی ضعیف را نشان می‌دهد که از طریق اشتراک الکترونها ایجاد می‌شود.

-تجزیه و تحلیل مولفه‌های EDA پیشنهاد می‌کند که قطبش‌پذیری به شدت باعث پایداری دوپار NH_2NS و NH_2NSe نسبت به دوپار NH_2NO می‌شود.

۵. مراجع

- [1] Latimer, Wendell M., and Worth H. Rodebush, 1920. "Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence." *Journal of the American Chemical Society*, 42(7), pp. 1419-1433.
- [2] Gilli, Gastone, et al, 1989. "Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the. beta.-diketone fragment." *Journal of the American Chemical Society*, 111(3), pp.1023-1028.
- [3] Biaudet, H., T. Mavelle, and G. Debry, 1994. "Mean daily intake of N-nitrosodimethylamine from foods and beverages in France in 1987–1992." *Food and chemical toxicology*, 32(5), pp. 417-421.
- [4] Dellisanti, A., G. Cerutti, and L. Airoidi, 1996. "Volatile N-nitrosamines in selected Italian cheeses." *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 57(1), pp.16-21.
- [5] Sen, Nrisinha P., and Stephen Seaman, 1981. "Investigation into the possible presence of volatile N-nitrosamines in cooking oils, margarine, and butter." *Journal of agricultural and food chemistry*, 29(4), pp.787-789.
- [6] Gadbois, Donald F., et al, 1975. "N-Nitrosodimethylamine in cold-smoked sablefish." *Journal of agricultural and food chemistry*, 23(4), pp.665-668.
- [7] Wann, B. and Ruangpornvisuti, V., 2006. DFT investigation of structures of nitrosamine isomers and their transformations in gas phase. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 766(2-3), pp.159-164.
- [8] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven Jr T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, KleneM LX, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2003) Gaussian 03 revision C 02 (or D 01). Gaussian Inc, Pittsburgh
- [9] Zhao, Y. and Truhlar, D.G., 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), pp.215-241.
- [10] Boys, S.F. and Bernardi, F.D., 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4), pp.553-566.
- [11] Bader, R.F. and Essén, H., 1984. The characterization of atomic interactions. *The Journal of chemical physics*, 80(5), pp.1943-1960.

- [12] Keith, Todd A. "AIMAll (Version 13.05. 06)." TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA (2013).
- [13] Glendening, E. D., et al. "NBO Version 3.1, TCI." University of Wisconsin, Madison 65 (1998).
- [14] Lu, T. and Chen, F., 2012. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), pp.580-592.
- [15] Dennington, Roy, Todd Keith, and John Millam. "GaussView, version 5." Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2009).
- [16] Bavafa, S., Behjatmanesh-Ardakani, R. and Mashhadi, F.F., 2010. Density functional study of the nitrosamine–formic acid and nitrosamine–formamide interactions. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 960(1-3), pp.15-21.
- [17] Koch, U. and Popelier, P.L., 1995. Characterization of CHO hydrogen bonds on the basis of the charge density. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(24), pp.9747-9754.

Quantum chemical study of hydrogen bonded homodimers of NH₂NW (W=O, S, Se)

Sadegh Ali Bavafa, Alireza nowroozi*

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, University of Sistan and Baluchestan (USB), P.O.Box 98135-674, Zahedan, Iran

Submitted: 23 May 2019, Revised: 09 August 2019, Accepted: 20 August 2019

Abstract

The hydrogen bonded complexes of NH₂NW (W = O, S and Se) have been completely investigated in the present study using M06-2x method and 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) and AUG-cc-pVTZ basis sets in the gas phase. At first, the molecular structures and their electronic distributions of individual monomers were completely analyzed. According to the molecular electrostatic potential (MEP) values, the active sites are identified and their relative reactivity's utilized to predict the strength of HB interactions. According to these values, the order of affinity of protons (H_{trans} and H_{cis}) is as follows: H_{trans} : NH₂NSe > NH₂NS > NH₂NO H_{cis} : NH₂NSe > NH₂NO > NH₂NS. Furthermore, the energetic (with their components), geometrical, topological, and molecular orbital descriptors of dimers are employed to estimate the strength of the HB interactions. For all the structures, complex formation results in elongation of N-H bond thereby showing the red-shift for the respective bonds. The AIM results indicate that there are the partial covalent nature in S2 and Se2 dimers. Finally, the analysis of energy decomposition analysis (EDA) terms propose that induced components strongly cause to the stabilization of NH₂NS and NH₂NSe dimers relative to NH₂NO dimers.

Keywords: Hydrogen bond, Nitrosamine, MEP, AIM, NBO, NCI, EDA.

*Corresponding author : Alireza nowroozi

Address: Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan (USB), P.O.Box 98135-674, Zahedan, Iran.

Tel: 09153140218

E-mail: anowroozi@chem.usb.ac.ir