



مطالعه نظری ساختار مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون و مشتقات آن

منصوره زاهدی تبریزی*، پریسا عمرانی خواه، راضیه فراهتی
دانشگاه الزهرا تهران، واحد ونک، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۲/۲۵

چکیده

ساختار مولکولی، پیوند هیدروژنی درون مولکولی و فرکانسهای ارتعاشی ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (MAPO) به وسیله محاسبات DFT مورد بررسی قرار گرفت. چندین استخلاف مشتق شده ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون به طور نظری به منظور مطالعه پدیده مزدوج شدن و اثرات فضائی روی ساختار مولکولی و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی نیز بررسی شد. ساختار هندسی مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون و مشتقاتش به وسیله محاسبات ab initio در سطح نظری B3LYP/6-311++G** مورد مطالعه قرار گرفت. طیف IR و رامان ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون و مشتقاتش به کمک محاسبات DFT با توجه به رفتار طیفی آن بر اساس دوتره شدن پروتون انامین تجزیه و تحلیل شده است. جابه جایی شیمیایی هیدروژن متصل به گروه آمین برای MAPO و مشتقاتش در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به کمک روش GIAO محاسبه شد. اختلاف جابجایی شیمیایی پروتون انامین در MAPO و مشتقاتش در یک توافق عالی با نتایج طیف ارتعاشی است. بر اساس اطلاعات به دست آمده (ساختار هندسی، انتساب ارتعاشی و جابجایی شیمیایی) ترتیب زیر برای قدرت پیوند هیدروژنی نتیجه گیری می شود:

4-Trifluoro-MAPO > NO2-MAPO > Cl-MAPO > MAPO > Methoxy-MAPO > 1-TrifluoroMAPO > 5-Trifluoro-MAPO

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگال، ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون، پیوند هیدروژنی درون مولکولی.

۱. مقدمه

می شوند [۱-۴]. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیب از نوع ناجور هسته (O و N) هستند که نسبت به پیوند هیدروژنی

کتو آمین ها جزء ترکیبات β -کتو آمین های اشباع نشده α و β هستند که بایک پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی (N-H...O) پایدار

* عهده دار مکاتبات: منصوره زاهدی تبریزی

نشانی: دانشگاه الزهرا تهران، واحد ونک، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ایران.
تلفن: ۰۲۱-۸۵۶۹۲۶۱۰ پست الکترونیکی: Zahedi@alzahra.ac.ir

ترکیبات مورد بررسی در بین β -کتو انامین های غیر اشباع α و β است. همه ساختارهای کتوانامین، کتوایمین و انول آمین این ترکیب در سطح پایه 6-31G* توسط روش MP2 و B3LYP با استفاده از نرم افزار گوسین ۹۸ بهینه سازی شده است [۱۴]. رفتار جالب پیوند هیدروژنی درون مولکولی این ترکیبات موجب شده است که این مولکول مورد علاقه بسیاری از محققان به طور نظری و عملی باشد. اوانو (Ueno) و مارتل (Martell) نتیجه گرفتند که در بین ساختارهای مختلف انول ایمین، کتوایمین، کتو آمین یک تعادل تاتومری وجود دارد [۱۵]. کرامول (Cromwell) یک بررسی بر روی شیمی آلی β - کتو آمین ها نوشت [۱۶] و هاتسکل (Holtzclaw) سنتز و طیف IR این لیگاندها و مشتقات مس آنها را بررسی کرد [۱۰]. دادک (Dudeck) و استرکامپ (Ostercomp) و دابروسکی (Dabrowski) تعادل ایمین و انامین بعضی از ترکیبات β - کتو آمینها را توسط اسپکتروسکوپی NMR مطالعه کردند. آنها همه ساختارهای ممکن را در نظر گرفتند و نشان دادند که ساختار انامین از همه پایدارتر است [۲۲-۱۷]، این امر با محاسبات ab initio نیز تائید شد. از طریق $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ تان (Tan) و همکارانش تاتومری β - کتو آمین را مطالعه کردند که ممکن است به عنوان یک سیستم ناجور حلقه شش عضوی بتا- پنتا کربونیل ارائه شود [۲۲]. آنها شکل کتو آمین را به شکل انول - ایمین ترجیح دادند و پیشنهاد کردند که این انتخاب باید منجر به پیوند هیدروژنی درون مولکولی قویتر در سیستم $\text{NH}\cdots\text{O}$ نسبت به $\text{N}\cdots\text{HO}$ شود از طرف دیگر پیوند هیدروژنی $\text{NH}\cdots\text{O}$ در سیستمهای بیولوژیکی مانند DNA، جفت بازها و پروتئین ها و لیگاندها وجود دارد و یک پدیده بسیار مهم در این سیستمها است که توسط شگردهای تجربی و محاسبات نظری مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین ترکیبات کتو آمین خواص دارویی ضد افسردگی از خود نشان داده اند [۲۶-۲۳].

شکل کتو آمین با یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می شود. تشکیل این پیوند هیدروژنی منجر به افزایش رزونانس الکترونیهای π می شود که تمایل برای متعادل کردن مرتبه پیوند ظرفیت در حلقه کیلیتی شش عضوی را موجب می شود. بنابراین به نظر می رسد که هر عاملی که بر دانسیته الکترونی حلقه کیلیتی اثر بگذارد قدرت پیوند هیدروژنی را تغییر دهد. به طور کلی این سیستمها به دلیل پایداری ترمودینامیکی بالا برای محققان جذاب

درون مولکولی جور هسته اهمیت بیشتری دارند، زیرا این نوع پیوند در ترکیبات بیولوژیکی مهم مانند پروتئین ها و DNA وجود داشته و همچنین تعیین کننده ساختار هندسی بسیاری از کریستال ها هستند. وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی و طبیعت کیلیتی کتو آمین ها، موضوع تحقیقی چندین مقاله بوده که توسط طیف ارتعاشی حضور این پیوند اثبات شده است [۶-۱].

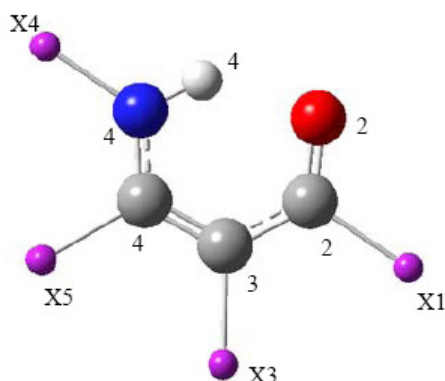
شواهدی که از طیف های فرابنفش این ترکیبات به دست آمده است، نشان می دهد که پیوند دوگانه در موقعیت آلفا و بتا نسبت به کربونیل قرار دارد. یعنی در واقع این پیوند بین اتم کربن و اتم نیتروژن قرار می گیرد زیرا این ترکیبات یک نوار جذبی در ناحیه مشخصه ترکیبات کربونیل غیر اشباعی α و β دارند [۷].

ترکیبات β - آمینو- کربونیل های غیر اشباعی- α و β (آمینونونها) نقش ویژه ای در فعالیت های بیولوژیکی ایفا می کنند. در بسیاری از فرآیندهای بیوشیمی ترکیبات آمینی برای عبور از سد فیزیولوژیکی از حالت مشتق آمینونون کمک گرفته و پس از عبور طی عمل هیدرولیز به همان شکل آمینی آزاد می گردد [۸]. این ترکیبات از مشتقات آمونیاک، آمین نوع اول و دوم محسوب می شوند و به دلیل آنکه گروه آمینی و کتونی را در روی یک مولکول دارند از مسائل جالب در بررسی پیوند هیدروژنی محسوب می شوند. از این ترکیبات به عنوان مواد شروع کننده یا واسطه در سنتز ترکیبات طبیعی و مصنوعی استفاده می شود [۹].

این ترکیبات مشابه β -دی کتون ها هستند و در بسیاری از خواص با آنها برابری می کنند به عنوان مثال در این ترکیبات مانند β دی کتون ها چندین شکل تاتومری یافت می شود. که بعضی از تاتومرها به دلیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی از بقیه پایدارترند. ابهاماتی که در مورد این مولکولها وجود دارد، موجب گشته که این ترکیبات موضوع جالبی برای تحقیق و پژوهش باشند [۱۲-۱۰].

۴- آمینو ۳- پنتن ۲- اون (APO) به استفاده از مکانیک کوانتومی ab initio و محاسبات DFT و همچنین به طور تجربی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج محاسبات نشان می دهد که APO یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی نسبتا قوی دارد که فاصله $\text{N}\cdots\text{O}$ حدود ۲/۶۵۸ آنگستروم است [۱۳-۱۲].

مولکول ۴- متیل آمینو ۳- پنتن ۲- اون (MAPO) از جمله



شکل ۱. شماره گذاری اتم ها و ساختار مولکول ۴-متیل-۳-آمینو-۲-پنتن (MAPO) و مشتقات آن.

MAPO در $C2=O2$ و $C2-C3$ نسبت به طول پیوندهای معادل خود در MAPO به ترتیب کمتر و بیشتر شده است. نتایج به دست آمده کاهش شرکت این پیوند ها در رزونانس را نشان می دهند [۲۷].

در ۴-تری فلوئورو متیل آمینو ۳-پنتن-۲-اون (4-Trifluoro-MAPO) طول پیوند $C2-C3$ نسبت به طول پیوند $C2-C3$ در MAPO بیشتر است از طرفی طول پیوند $C3=C4$ نسبت به طول پیوند $C3=C4$ در MAPO کمتر است. ارائه این شواهد نشان دهنده این است که پدیده رزونانس به خوبی در این حلقه انجام نشده است. در واقع به دلیل عدم مزدوج، شدن رزونانس و عدم استقرار پیوند π کمتر انجام شده و پیوند دوگانه و پیوند ساده خصلت خود را بیشتر حفظ می کنند. از طرفی فاصله پیوندی $N...O$ در حدود $2/62$ آنگستروم است که از فاصله $N...O$ در MAPO کمتر است که این خود دلیلی بر داشتن پیوند هیدروژنی قوی تر نسبت به MAPO است. همچنین طول پیوند $N-H$ برابر $1/029$ آنگستروم است که از طول پیوند $N-H$ در MAPO بیشتر است. این افزایش نشانگر قوی شدن پیوند هیدروژنی است.

زاویه $H-N-CH_3$ از زاویه $H-N-CF_3$ کوچکتر است. اثر جاذبه فلئوئور بر هیدروژن، سبب کاهش زاویه پیوندی $H-N-CF_3$ می شود. فاصله $N-CF_3$ نسبت به فاصله $N-CH_3$ در MAPO کمتر است. دلیل این امر خاصیت الکترون کشندگی فلئوئور است که C را به شدت مثبت کرده و کربن مثبت خیلی بهتر نیتروژن منفی را جذب می کند و این موجب کوتاه شدن پیوند $N-C$ می شود. اثر الکترون کشندگی فلئوئورها موجب می گردد تا هیدروژن متصل به نیتروژن مثبت تر شود و بهتر بتواند پیوند هیدروژنی قویتری با اکسیژن گروه کربنیل ایجاد کند.

هستند، زیرا می توان کارهای تجربی کاملی در شرایط دما و فشار مختلف بر روی این ترکیبات انجام داد به همین دلیل موضوع مطالعه بسیاری از تحقیقات بوده است [۱-۲].

۲. روش های محاسباتی

ساختار هندسی تعادلی مولکولی، طول پیوندها و زوایای پیوندی در MAPO و مشتقاتش در سطح B3LYP و با استفاده از توابع پایه $6-311++G^{**}$ در نرم افزار گوسین ۹۸ بهینه سازی شده است. رسم و شماره گذاری اتمها در این مولکول در شکل ۱ ارائه شده است. طیف IR و رامان ۴-متیل آمینو ۳-پنتن-۲-اون و مشتقاتش به کمک محاسبات ab initio در سطح محاسباتی DFT با توجه به رفتار طیفی آن بر اساس دوتره شدن پروتون انامین تجزیه و تحلیل شده است. جابه جایی شیمیایی هیدروژن متصل به گروه آمین برای MAPO و مشتقاتش در سطح محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ به کمک روش GIAO محاسبه شده است.

$X1=X5=X4=CH3, X3=H$ MAPO,
 $NO_2-MAPO, X1=X5=X4=CH3, X3=NO_2$
 $Cl-MAPO, X1=X5=X4=CH3, X3=Cl$
 $Methoxy-MAPO, X1=X5=X4=CH3, X3=OME$
 $X1=CF_3, X5=X4=CH3, X3=H$ 1-Trifluoro-MAPO,
 $4-Trifluoro-MAPO, X1=X5=CH3, X4=CF_3, X3=H$
 $5-Trifluoro-MAPO, X5=CF_3, X1=X4=CH3, X3=H$

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ساختار هندسی

بهینه سازی ساختار مولکول ۴-متیل آمینو ۳-پنتن-۲-اون و مشتقاتش در جدول ۱ آورده شده است.

جانشینی گروه NO_2 بر روی موقعیت α طول پیوند $O...N$ را در ۳-نیترو-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (NO_2-MAPO) را نسبت به MAPO کاهش داده است. از طرفی طول پیوند $N-H$ در NO_2-MAPO نسبت به MAPO افزایش یافته است که این دو پدیده یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی تر را برای NO_2-MAPO ارائه می دهند. طول پیوند $C3=C4$ در NO_2-MAPO نسبت به MAPO افزایش یافته است در حالی که طول پیوند $N4-C4$ و $C2-O2$ در NO_2-MAPO نسبت به MAPO کاهش یافته است که می توان به پدیده عدم استقرار الکترون های π در حلقه نسبت داد. طول پیوند

جدول ۱. پارامترهای ساختاری مولکول ۴-متیل-آمینو-۳-پنتن-۲-اون و مشتقات آن.

B3LYP6-311G+++*							
طول پیوند (Å)	MAPO	NO2-MAPO	4-Trifluoro-MAPO	1-Trifluoro-MAPO	5-Trifluoro-MAPO	Methoxy-MAPO	Cl-MAPO
X1-C2	۱/۵۱۹	۵۱۳/۱	۱/۵۱۴	۱/۵۵۱	۱/۵۱۶	۱/۵۱۷	۱/۵۱۴
C2-C3	۱/۴۳۶	۱/۴۵۹	۱/۴۵۳	۱/۴۱۸	۱/۴۴۹	۱/۴۴۴	۱/۴۴۷
C3-C4	۱/۳۸۶	۱/۴۱۰	۱/۳۶۸	۱/۳۹۳	۱/۳۷۴	۱/۳۸۹	۱/۳۹۲
C3-X3	۱/۰۸۱	۱/۴۴۸	۱/۰۸۲	۱/۰۷۹	۱/۰۷۹	۱/۳۹۷	۱/۷۷۹
C4-X5	۱/۵۰۵	۱/۵۰۵	۱/۵۰۲۱	۱/۵۰۳	۱/۵۲۳	۱/۵۰۴	۱/۵۰۳
C2-O2	۱/۲۴۷	۱/۲۴۲	۱/۲۴۰	۱/۲۳۹	۱/۲۳۹	۱/۲۴۵	۱/۲۴۵
C4-N4	۱/۳۴۶	۱/۳۳۳	۱/۳۷۵	۱/۳۳۹	۱/۳۴۶	۱/۳۵۱	۱/۳۴۸
X4-N4	۱/۴۵۱	۱/۴۵۶	۱/۳۹۶	۱/۴۵۶	۱/۴۵۸	۱/۴۵۱	۱/۴۵۱
N4-H4	۱/۰۲۴	۱/۰۲۹	۱/۰۳۰	۱/۰۲۲	۱/۰۲۳	۱/۰۲۲	۰۲۳/۱
O2...N4	۲/۶۵۸	۲/۵۷۸	۲/۶۲۸	۲/۶۷۵	۲/۶۷۴	۲/۶۴۲	۶۰۹/۲
O2...H4	۱/۸۲۰	۱/۷۱۱	۱/۷۸۶	۱/۸۴۴	۱/۸۴۰	۱/۸۰۸	۷۶۵/۱
زاویه پیوندی (°)							
X1-C2-C3	۱۱۸/۴۴	۱۲۲/۰۵	۱۱۷/۲۲	۱۱۷/۸۴	۱۱۷/۳۱	۱۱۸/۳۵	۰۵/۱۲۰
C2-C3-C4	۱۲۳/۲۸	۱۲۳/۴۴	۱۲۴/۰۴	۱۲۱/۸۹	۱۲۲/۳۲	۱۲۳/۰۴	۷۸/۱۲۳
C3-X5-C11	۱۲۰/۷۵	۱۲۳/۷۷	۱۲۱/۵۷	۱۲۰/۵۰	۱۱۸/۷۷	۱۲۱/۰۱	۳۶/۱۳۳
N4-C4-C3	۱۲۱/۳۶	۱۱۸/۹۶	۱۱۹/۳۵	۱۲۱/۸۹	۱۲۳/۹۹	۱۲۱/۱۳	۹۶/۱۱۹
X1-C2-O2	۱۱۸/۴۳	۱۱۸/۰۴	۱۲۰/۰۵	۱۱۵/۵۲	۱۲۰/۱۴	۱۱۹/۴۴	۰۹/۱۱۹
C4-N4-H4	۱۱۳/۴۱	۱۱۳/۵۱	۱۱۴/۴۶	۱۱۴/۲۴	۱۱۱/۸۰	۱۱۳/۷۴	۱۱۳/۸۹
C4-N4-X4	۱۲۶/۰۵	۱۲۶/۶۵	۱۲۷/۰۴	۱۲۵/۹۸	۱۲۸/۵۵	۱۲۵/۴۸	۷۵/۱۲۵
N4-C4-X5	۱۱۷/۸۹	۱۲۰/۰۳	۱۱۹/۰۷	۱۱۸/۱۷	۱۱۷/۲۳	۱۱۷/۸۵	۱۱۶/۶۸
X4-N4-H4	۱۲۰/۵۴	۱۱۹/۷۸	۱۱۸/۴۹	۱۱۹/۷۸	۱۱۹/۲۳	۱۲۰/۱۴	۱۲۰/۳۴
C2-C3-X3	۱۱۸/۸۶	۱۱۸/۷۱	۱۱۸/۲۰	۱۱۵/۵۴	۱۱۸/۹۹	۱۱۷/۹۴	۱۷/۱۱۷
O2-C2-C3	۱۲۳/۱۳	۱۱۹/۸۷	۱۲۲/۷۳	۱۲۶/۶۳	۱۲۲/۵۵	۱۲۲/۱۹	۸۶/۱۲۰
N4-H4-O2	۱۳۶/۵۶	۱۳۹/۱۳	۱۳۶/۲۷	۱۳۵/۹۵	۱۳۶/۲۶	۱۳۶/۱۷	۰۲/۱۳۷

(C3=C4) کاسته و به پیوند C2-C3 تا حدودی خصلت دوگانگی می دهند. کربن متصل به گروه کربنیل نسبت به کربن متصل به گروه آمینی بار مثبت بیشتری دارد. بر اثر نیروی کشندگی CF_3 کربن مجاور این گروه مثبت تر می شود و این بار جزئی مثبت بین دو کربن دافعه ایجاد کرده و فاصله C2- CF_3 نسبت به C2- CH_3 مجاور گروه کربنیل افزایش می یابد، از طرفی کربن گروه کربنیل به دلیل مثبت تر شدن اکسیژن را بیشتر به سمت خود می کشد و طول پیوند C=O کاهش می یابد و فاصله O...N افزایش می یابد. از طرفی زاویه پیوندی N-H...O نیز نسبت به زاویه مشابه در MAPO کمتر بوده که این خود نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیف تر است.

خاصیت الکترون کشندگی فلئوئور بار منفی اکسیژن متصل به گروه کربنیل را کاهش می دهد به این ترتیب از جاذبه آن بر هیدروژن

در مولکول ۱ و ۱ا تری فلئوئورو-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (1-Trifluoro-MAPO) فاصله N...O برابر با ۲/۶۷۵۳ آنگستروم بوده که طولی تر از مقدار مشابه در MAPO است. همچنین طول N-H برابر با ۱/۰۲۲۲ آنگستروم است که نسبت به طول پیوند N-H در MAPO کاهش داشته است، این افزایش در طول پیوند N...O و کاهش در طول پیوند N-H نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیف تر نسبت به MAPO است. طول پیوند C3=C4 برابر با ۱/۳۹ آنگستروم است که نسبت به طول پیوند C3=C4 در MAPO (۱/۳۸ آنگستروم) بیشتر است. از طرفی طول پیوند C3-C2 ۱/۴۱ آنگستروم است که نسبت به طول پیوند C3-C2 در MAPO (۱/۴۳ آنگستروم) کمتر است. این مورد نشان می دهد که سه فلئوئور جانشین شده در گروه متیل با قدرت کشندگی الکترونی که دارد الکترون های π پیوند C3=C4 را به سمت خود کشانده به همین دلیل از خصلت دوگانه

متصل به گروه آمین می‌کاهد و پیوند هیدروژنی را تضعیف می‌کند. طول پیوند C2-C3 در ۵،۵،۵ تری-فلوئورو-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (5-Trifluoro-MAPO) برابر ۱/۴۴ آنگستروم بوده که نسبت به طول پیوند C2-C3 در MAPO بیشتر است، این شواهد نشان می‌دهند که رزونانس در حلقه به خوبی صورت نگرفته است. یعنی به دلیل مستقر بودن الکترون های π الکترون های پیوند دوگانه نیز مستقر باقی می‌مانند. پیوند C5-CF₃ برابر ۱/۵۲ آنگستروم بوده که از طول پیوند C2-CH₃ بلند تر است علت این ازدیاد طول پیوند، الکترون کشندگی فلوئور است که موجب می‌شود کربن متصل به فلوئور بار مثبت پیدا کرده و در C2-CF₃ دافعه بین دو کربن موجب ازدیاد طول پیوند می‌شود. طول پیوند N...O برابر ۲/۶۷ آنگستروم است که از طول پیوند N...O در MAPO بیشتر است. طول پیوند N-H برابر ۱/۰۲۲ آنگستروم می‌باشد که نسبت به طول پیوند N-H در MAPO کاهش یافته این افزایش در طول پیوند N...O و کاهش در طول پیوند N-H نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیف تر نسبت به MAPO است. طول پیوند C2=O2 کوتاهتر از طول C2=O2 در MAPO بوده که باز هم به اثر الکترون کشندگی فلوئور مربوط می‌شود که سبب می‌شود C متصل به اکسیژن مثبت تر شده و اکسیژن را بیشتر به سمت خود می‌کشاند.

زاویه پیوندی NHO برابر ۱۳۶/۲۵ می‌باشد که از زاویه پیوندی ۱۳۶/۵۵ کمتر و این خود نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیف تر است طول پیوند C-N تقریباً برابر با طول پیوند C4-N4 در MAPO می‌باشد.

برای ساختار ۳-متوکسی-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (Methoxy-MAPO) طول پیوند C2-C3 برابر با ۱/۴۴ آنگستروم است که از طول پیوند C2-C3 در MAPO طویل تر است و طول پیوند C3=C4 در Methoxy-MAPO برابر ۱/۳۸ آنگستروم می‌باشد که نسبت به MAPO کمی بیشتر است این نتایج نشان می‌دهد که استخلاف در داخل حلقه عدم استقرار پیوند π را بیشتر کرده است. به دلیل وجود جفت الکترون بر روی اکسیژن گروه -OCH₃ عدم استقرار الکترون پای به وجود آمده موجب آن می‌شود که کربن متصل به نیتروژن بار منفی پیدا کند و این بار منفی روی کربن باعث دافعه شده و طول پیوند C-N را از حد معمول بیشتر می‌کند، از طرفی طول پیوند

C3=C4 بیشتر می‌شود.

طول N-H از طول N-H در MAPO کمتر است این نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیفتر است اما فاصله N...O در Methoxy-MAPO به طور جزئی کمتر از فاصله N...O در MAPO است که بر اساس شواهد موجود نمی‌توان این کمتر بودن فاصله را به قوی تر بودن پیوند هیدروژنی نسبت داد بلکه این کمتر بودن فاصله به دلیل اثر دافعه فضائی گروه متوکسی (OCH₃) می‌باشد. زاویه پیوندی N-H-O از زاویه پیوندی N-H-O در MAPO کمتر است، که این مطلب نیز ضعیفتر بودن پیوند هیدروژنی را در این ترکیب تایید می‌کند. به علت الکترون دهنده گی رزونانسی گروه OCH₃ بار منفی نیتروژن را بیشتر می‌شود و از مثبت تر شدن هیدروژن جلوگیری می‌کند که این مسئله موجب کاهش قدرت پیوند هیدروژنی می‌گردد.

در ۳-کلرو-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (Cl-MAPO) نیز شکل سیس انامین با یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی پایدار شده است این پیوند هیدروژنی منجر به افزایش مزدوج شدن رزونانسی در الکترون های π حلقه می‌شود که تمایل پیوندها را برای متعادل شدن مرتبه پیوندها در حلقه شش عضوی ایجاد شده افزایش می‌دهد. هر عاملی که بر روی دانسیته الکترونی حلقه کیلیتی تاثیر بگذارد بر قدرت پیوند هیدروژنی نیز موثر خواهد بود.

جانشینی هر عامل الکترون کشنده در موقعیت α یا در موقعیت γ یعنی در گروه های متیل قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش می‌دهد که به همین دلیل بارهای مثبت را روی اتم اکسیژن گروه کربونیل افزایش می‌دهند اما اگر گروه الکترون کشنده قادر به مزدوج شدن با پیوند دوگانه باشد قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد زیرا شکل انامین پایدارتر می‌ماند. در ساختار بهینه شده دو گروه متیل در زنجیره کربنی نسبت به هم آنتی هستند. گروه متیل در سمت NH₂ با گروه متیل متصل به N نیز نسبت به هم آنتی اند. فاصله پیوندی N...O نسبت به فاصله N...O در MAPO بسیار کوتاهتر بوده که نشان دهنده پیوند هیدروژنی قویتر در این ترکیب است. اما طول پیوند N-H تغییر چندانی نمی‌کند. طول پیوند C3=C4 داخل حلقه در Cl-MAPO نسبت به مورد مشابه اش در MAPO بزرگتر است. به دلیل عدم استقرار جفت الکترون روی اتم کلر الکترون پیوند دوگانه C3=C4 برگردانده شده و پیوند تا حدودی ویژگی یگانه

نشان دهنده پیوند هیدروژنی قوی تر است و هر چه H مثبت تر باشد در میدان پایین تر رزونانس یافته و جابجایی شیمیایی آن بیشتر خواهد بود. در این جا هیدروژن کمتر خاصیت اسیدی دارد.

مقدار جابجایی شیمیایی H متصل به N در گیر در پیوند هیدروژنی در 5-Trifluoro-MAPO برابر با ۱۰/۲۶ ppm است که این مقدار جابه جایی نیز تائیدی بر ضعیفتر بودن پیوند هیدروژنی درون مولکولی این ترکیب نسبت به MAPO است.

در Methoxy-MAPO، $\delta_{NH} = ۱۰/۳۳$ ppm است که این جابه جایی شیمیایی نسبت به MAPO کمتر است و نشان می دهد که هیدروژن متصل به نیتروژن بار مثبت کمتری دارد و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در آن ضعیف تر است. این اطلاعات به دست آمده از محاسبات NMR تائیدی بر نتایج حاصل از ساختار مولکولی است. در Methoxy-MAPO، $\delta_{NH} = ۱۱/۰۳۳$ ppm است، که این جابه جایی شیمیایی نسبت به مولکول MAPO کمتر است و نشان می دهد که هیدروژن متصل به نیتروژن بار مثبت کمتری دارد و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در آن ضعیفتر است، البته اختلاف زیادی بین δ این دو ترکیب وجود ندارد. اطلاعات به دست آمده از محاسبات NMR نتایج حاصل از ساختار مولکولی را تائید می کند.

۳-۳. طیف ارتعاشی

محاسبات کامل فرکانس با استفاده از سطوح و توابع پایه ذکر شده انجام شد. همچنین انتساب نوارهای ارتعاشی و حالت دوتره شده مولکول ۴-متیل-آمینو-۳-پنتن-۲-اون و چندین استخلاف مشتق شده آن انجام شده است. فرکانسهای ارتعاشی کششی و خمشی خارج صفحه NH و ND و نسبت های آنها محاسبه شده و در جدول ۲ آورده شده اند.

در مولکول MAPO یک نوار با شدت نسبتا بالا در ناحیه ۳۳۴۹ cm^{-1} مشاهده می شود که این نوار با دوتره کردن به دلیل افزایش جرم در رابطه فرکانس به ناحیه فرکانسی پایین تر جابه جا می شود و در ناحیه ۲۴۶۰ cm^{-1} ظاهر می شود که این نوار را به فرکانس کششی N-H می توان نسبت داد. هر چه جابه جایی فرکانس کششی NH بیشتر باشد، نشان دهنده پیوند هیدروژنی درون مولکولی قویتری است.

پیدا می کند و طول آن از حد معمول کمی بیشتر می شود. وجود دافعه بین پیوند دوگانه $C3=C4$ داخل حلقه و الکترونیهای ناپیوندی کلر موجب نزدیکتر شدن O به N و در نتیجه کاهش فاصله $N...O$ می گردد. در واقع در اینجا دافعه فضایی بین اوربیتال ها سبب نزدیک شدن آنها می شود [۲۸].

۲-۳. بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$

نتایج حاصل از محاسبه جابه جایی شیمیایی ^1H برای مولکول MAPO- و مشتقات آن، در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ با روش GIAO، در جدول ۲ آورده شده است. جابه جایی شیمیایی هیدروژن متصل به نیتروژن در گیر در پیوند هیدروژنی و همچنین جابه جایی شیمیایی برای هیدروژنهای تترا متیل سیلان در همین سطح از محاسبات به دست آمده است. جابه جایی شیمیایی (δ) از رابطه $\delta = \sigma - \sigma_0$ به دست می آید.

جابه جایی شیمیایی δ ، جابه جایی مطلق σ ، جابه جایی مطلق $\sigma_0 = \text{TMS}$

طی این محاسبات جابه جایی شیمیایی (δ) برای هیدروژن در گیر در پیوند هیدروژنی $\text{NO}_2\text{-MAPO}$ برابر با $۱۲/۰۱$ ppm به دست آمد که نسبت به MAPO که برابر با $۱۱/۰۴$ ppm است بیشتر است. این امر نشان می دهد که H در گیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی در $\text{NO}_2\text{-MAPO}$ مثبت تر بوده و دانسیته الکترونی آن کم تر است در نتیجه به سمت میدان های پایین تر جابه جایی شیمیایی آن بیشتر است و هر چه H مثبت تر باشد پیوند هیدروژنی قوی تر خواهد بود.

با توجه به نتایج به دست آمده در مورد طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب 4-Trifluoro-MAPO چنین بر می آید که جابه جایی شیمیایی هیدروژن در گیر در پیوند هیدروژنی این ترکیب نسبت به MAPO بیشتر است $\delta_{NH} = ۱۳/۵$ ppm است که نسبت به δ مشابه در MAPO بیشتر است و این خود نشانه ای از مثبت تر و اسیدی تر بودن H و پیوند هیدروژنی قوی تر است.

δ_{NH} برای H متصل به نیتروژن در گیر در پیوند هیدروژنی 1-Trifluoro-MAPO برابر با $۱۰/۶۶$ ppm است که نسبت به جابه جایی شیمیایی برای MAPO کمتر بوده و این امر نشان دهنده پیوند هیدروژنی ضعیفتر است. هر چه H پیوند هیدروژنی مثبت تر باشد،

جدول ۲. برخی از پارامترهای طیف IR و NMR مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول ۴-متیل-آمینو-۳-پنتن-۲-اون (MAPO) و مشتقات آن.

	MAPO	NO ₂ -MAPO	4-Trifluoro-MAPO	1-Trifluoro-MAPO	5-Trifluoro-MAPO	Methoxy-MAPO	Cl-MAPO
ν_{NH} (cm ⁻¹)	۳۳۵۰	۳۲۶۰	۳۲۶۸	۳۳۸۲	۳۳۷۶/	۳۳۷۳	۳۳۴۸
ν_{ND} (cm ⁻¹)	۲۴۶۰	۲۳۹۶	۲۴۰۲	۲۴۸۴	۲۴۷۸	۲۴۷۷	۲۴۵۹
$\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}}$	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۷	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶
γ_{NH} (cm ⁻¹)	۷۵۶	۸۷۶	۷۹۷	۸۰۹	۸۰۹	۷۷۶	۷۸۴
γ_{ND} (cm ⁻¹)	۵۸۱	۶۲۷	۵۱۷	۶۲۸	۵۵۵	۵۶۹	۵۶۶
$\gamma_{\text{NH}}/\gamma_{\text{ND}}$	۱/۲۹	۱/۳۹	۱/۵۴	۱/۲۸	۱/۴۴	۱/۳۶	۱/۳۶
δ_{NH} (ppm)	۱۱/۰۴	۱۲/۰۱	۱۳/۰۵	۱۰/۶۶	۱۰/۲۶	۱۰/۳۳	۱۱/۰۳

* γ : ارتعاش خمشی خارج از صفحه، ν : ارتعاش کششی، δ_{NH} : جابجایی شیمیایی پروتون.

یک نوار با شدت نسبتاً بالا در IR و با شدت کم در رامان مربوطه به حرکت کشش پیوند N-H مشاهده می شود که بر اثر دوتره شدن این نوار ناپدید می شود و در ناحیه 2402 cm^{-1} یک نوار مربوط به فرکانس کششی ND مشاهده می شود. این نوار نیز در IR شدت نسبتاً بالا و در رامان شدت بسیار پایین دارد.

فرکانس خمشی خارج از صفحه NH در 795 cm^{-1} و 753 cm^{-1} قرار دارد که با دوتره شدن به 517 cm^{-1} جابه جا می شود. البته ارتعاش خمشی خارج از صفحه NH با CH جفت می شود ولی ND با CH جفت نیست. از طرفی ارتعاش کششی N...O در 430 cm^{-1} قرار دارد که نسبت به ارتعاش مشابه در MAPO در عدد موجی بالاتری قرار دارد. این افزایش عدد موج نشانه ای از وجود پیوند هیدروژنی قویتر در 4-Trifluoro-MAPO در مقایسه با MAPO است.

فرکانس خمشی خارج از صفحه یک توافق عالی با نتایج حاصل از جابه جایی شیمیایی هیدروژن انامین دارد. چون این نوار به طور قوی با شیوه های ارتعاشی دیگر جفت نشده است، می تواند معیار خوبی برای تخمین قدرت پیوند هیدروژنی باشد.

در 1-Trifluoro-MAPO عدد موج ارتعاش کششی NH در 3382 cm^{-1} با یک شدت بالا در طیف رامان و IR پیش بینی می شود که بر اثر دوتره شدن این نوار از بین رفته و نوار جدیدی در فرکانس 2483 cm^{-1} ظاهر می شود که به ارتعاش کششی N-D مربوط است. فرکانس مربوط به ارتعاش N-H نشان دهنده قویتر بودن پیوند N-H و ضعیف تر بودن پیوند هیدروژنی است.

فرکانس کششی N...O در 223 cm^{-1} پیش بینی می شود که نسبت به MAPO در ناحیه فرکانسی پایین تری قرار دارد که نشان دهنده بیشتر بودن فاصله N...O و ضعیفتر بودن پیوند هیدروژنی می باشد.

در طیف ارتعاشی MAPO دو نوار در حدود 808 cm^{-1} و 755 cm^{-1} مشاهده می شوند که با دوتره شدن کاملاً ناپدید می گردند. که این دو نوار طبق محاسبات به وسیله $(\gamma_{\text{NH}} + \gamma_{\text{CH}})$ ایجاد می شوند، این دو نوار بر اثر دوتره شدن در 761 cm^{-1} و 534 cm^{-1} ظاهر می شوند، که به ترتیب به γ_{CH} و γ_{ND} منتسب می گردند. فرکانس کششی مربوط به N...O در ناحیه 395 cm^{-1} قرار دارد.

اگر فرکانس کششی NH مولکول NO₂-MAPO را با MAPO مقایسه کنیم، یک کاهش فرکانس مربوط به کشش NH را در NO₂-MAPO نسبت به MAPO ملاحظه می کنیم، که این کاهش فرکانس نشان دهنده پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی تر است. زیرا هرچه H متصل به نیتروژن درگیر پیوند هیدروژنی قوی تر شود پیوند بین H-N ضعیف تر شده و برای کشش آن نیاز به فرکانس کمتری است.

حرکت خمشی خارج از صفحه NH به نوار 875 cm^{-1} منتسب شده است و بر اثر دوتره شدن این نوار به 691 cm^{-1} جابه جا می شود. حرکت کششی N...O به عدد موجی 394 cm^{-1} مربوط می شود که بالاتر از فرکانس مربوط به حرکت کششی N...O در MAPO قرار دارد. این نشان دهنده فاصله کمتر N...O و پیوند هیدروژنی قوی تر است.

نسبت $\gamma_{\text{NH}}/\gamma_{\text{ND}}$ برای MAPO-NO₂ بیشتر از این نسبت در MAPO است. این نسبت بیشتر نشانه ای از وجود پیوند هیدروژنی قویتر است. همچنین عدد موج ارتعاش کششی NH در این مولکول نسبت به MAPO کاهش یافته که پیوند هیدروژنی درون مولکولی قویتر را تأیید می کند.

بررسی طیف ارتعاشی 4-Trifluoro-MAPO نشان داد در 3268 cm^{-1}

در ناحیه 2459 cm^{-1} فرکانس کششی ND ظاهر می گردد، مقدار فرکانس کششی NH در CI-MAPO از فرکانس کششی NH در MAPO کمتر است، که تفاوت این دو فرکانس بسیار اندک است و با توجه به این تفاوت کم مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این دو مولکول به طور دقیق قابل مقایسه نیست.

فرکانس کششی N...O در 325 cm^{-1} قرار دارد که نشانه ای از ضعفتر بودن پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. در اثر دوتره شدن این فرکانس کششی به ناحیه 406 cm^{-1} جابه جا می شود. از آنجایی که کلر الکترون کشنده است و در موقعیت α قرار گرفته موجب کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می شود ولی به دلیل ممانعت فضائی و اثر دافعه تا حدودی N را به O نزدیک می کند. این عوامل چون در دو جهت متفاوت اثر می گذارند قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی نسبت به MAPO تغییر چشمگیری ندارد. مثلاً فرکانس کششی NH در CI-MAPO و MAPO تقریباً به هم نزدیک است. در CI-MAPO در 3347 cm^{-1} و برای MAPO در 3349 cm^{-1} قرار دارد که خود نشان دهنده تفاوت کم در قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین این دو ترکیب است. نسبت $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ در این دو ترکیب تغییر نکرده است و نسبت $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ در CI-MAPO نسبت به MAPO بیشتر شده است [۲۸].

۴. نتیجه گیری

محاسبات نظری در این پروژه که بر روی MAPO و چند استخلاف آن انجام گرفت ثابت کرد که جانیشینی استخلافات مختلف بر روی رزونانس حلقه و فرکانس های ارتعاشی و عدم استقرار پیوند π و در نهایت قدرت پیوند هیدروژنی تاثیرات مختلفی دارد که همه این عوامل می توانند موجب کاهش یا افزایش قدرت پیوند هیدروژنی شوند. نوع تاثیر گذاری استخلافات به دلایل اختلافات زیر می تواند متفاوت باشد:

- ۱- اثرات القایی (الکترون کشندگی یا الکترون دهندگی استخلاف)
- ۲- موقعیت استخلاف
- ۳- دافعه فضائی
- ۴- ایجاد رزونانس
- ۵- پدیده مزدوج شدن

هرچه نسبت $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ کوچکتر باشد و هرچه $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ بزرگتر باشد پیوند هیدروژنی قویتر است در اینجا نسبت $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ مولکول 1-Trifluoro-MAPO از نسبت $\nu\text{NH}/\nu\text{ND}$ در MAPO کوچکتر است پس نتیجه می گیریم پیوند هیدروژنی در 1-Trifluoro-MAPO ضعیفتر از MAPO است.

در 5-Trifluoro-MAPO در 3376 cm^{-1} یک نوار قوی مربوط به فرکانس کششی NH وجود دارد که شدت نسبتاً بالایی در طیف IR دارد ولی در طیف رامان از شدت پایینی برخوردار است. این فرکانس بر اثر دوتره شدن ناپدید می شود و در ناحیه فرکانسی 2477 cm^{-1} ظاهر می شود که مربوط به فرکانس کششی N-D است. فرکانس کششی مربوط به N...O در 293 cm^{-1} قرار دارد که این حرکت با خمش داخل صفحه C=C-C جفت شده است. νNH 796 cm^{-1} قرار دارد که بر اثر دوتره شدن به عدد موج 554 cm^{-1} یعنی ناحیه پایین تر جابه جا می شود.

در Methoxy-MAPO یک نوار با شدت نسبتاً بالا در 3373 cm^{-1} قرار دارد که این فرکانس نسبت به فرکانس کششی N-H در مولکول MAPO بیشتر است که نشانه ای از قویتر بودن پیوند N-H در این ترکیب است. قویتر بودن این پیوند نشانه ای از پیوند هیدروژنی ضعیفتر است.

بر اثر دوتره شدن نوار مربوط به فرکانس 3373 cm^{-1} ناپدید شده و فرکانس کششی N-D در ناحیه 2477 cm^{-1} ظاهر می شود.

همچنین فرکانس کششی N...O که با $\delta\text{C-CH}_3$ جفت می شود در 386 cm^{-1} قرار دارد که این ارتعاش نسبت به MAPO که در 395 cm^{-1} قرار دارد فرکانس کمتری دارد. این مورد نشان دهنده ضعفتر بودن پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این ترکیب است.

هرچه پیوند هیدروژنی درون مولکولی قویتر باشد νNH کمتر شده نسبت $\nu\text{NH} / \nu\text{ND}$ کوچکتر می شود اما این نسبت در برابر معادل خود در MAPO کاهش پیدا نکرده است. هرچه نسبت فرکانس خمشی خارج از صفحه N-H به N-D بیشتر باشد پیوند هیدروژنی نیز قویتر خواهد بود که این نسبت از معادل خود در MAPO کمتر است که ضعیف بودن پیوند هیدروژنی را تأیید می کند.

در CI-MAPO در ناحیه طیفی 3347 cm^{-1} فرکانس کششی مربوط به NH وجود دارد. بر اثر دوتره شدن این نوار ناپدید می شود و

- 998.
- [16] N. H. Cromwell, *Chem. Rev.*, 38 (1946) 83.
- [17] G.O. Dudeck and E.P. Dudeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4283.
- [18] G.O. Dudeck and G.P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2697.
- [19] D. L. Ostrrcomp, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1169.
- [20] J. Dabrowski and J. Terpinski, *Tetrahedron Lett.*, 19 (1965) 1363.
- [21] G.O. Dudeck and E.P. Dudeck, *J. Chem. Soc.*, 97 (1971) 1356
- [22] S.F. Tan, K.P. Ang, H.L. Jayachandran, A. Jones, W.R. Begy, *J. Chem. Soc.*, 11 (1982) 513.
- [23] G.A. Jeffery and W. Sanger, *Hydrogen Bonding in Biological Structure*, Springer, Berlin, (1991).
- [24] A. Camerman, D. Mostopalo and N. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1584.
- [25] D.P. Tew, N.C. Handy and S. Carter, *Mol. Phys.*, 102 (2004) 2217.
- [26] D.L. Rowland, L. Myers, A. Culver and J.M. Davidson, *J. Clin. Psychopharmacol.*, 17 (1997) 350.
- [27] S.F. Tayyari, T. Zeegers-Huyskens and J.L. Wood, *Spectrochim. Acta A.*, 35(1979) 1265.
- [28] S.F. Tayyari, M. Zahedi-Tabrizi, R. Afzali, S. Laleh, H.A. Mirshahi and Y. AlexanderWang. *J. Mol. Struct.*, 873 (2008) 79.
- [29] V.V. Gromak, *J. Mol. Struct.*, (Theochem) 726 (2005) 213.
- [30] S. Tolosa, A. Hidalgo and J. A. Sanson, *J. A. Chem. Phys.*, 255 (2000) 73.
- [31] L. Stryer and W. H. freeman, *Bio Chemistry*, 3rd edn., New York, (1991).
- [32] A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2nd ed., W. H. Freeman and Co. New York, (1985).
- [33] J.J. Morris, L.R. Hughes, A.T. Glen and P.J. Taylor, *J. Med. Chem.*, 34 (1991) 447.
- [34] F. Ryjacek, O. Engkvist, J. Vacek, M. Kratochvil and P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, A 105 (2001) 1197.
- [35] S. Jalili and M.J. Akhavan, *Theor & Comput. Chem.*, 3 (2004) 527.
- با توجه به اثرات مختلف و در بعضی از موارد داشتن چند عامل متناقض در یک استخلاف خاص و جمع بندی همه این عوامل در کنار هم نتیجه کلی زیر در رابطه با قدرت پیوند هیدروژنی ترکیباتی که مورد بررسی قرار گرفتند حاصل گردید:
- 4-Trifluoro-MAPO>NO₂-MAPO>Cl-MAPO>MAPO>Methoxy-MAPO>1-Trifluoro MAPO>5- Tri-fluoro- MAPO

۵. مراجع

- [1] S.F. Tayyari and F. Tayyari, *Spectrochim. Acta Part A.*, 58 (2002) 1681.
- [2] S.F. Tayyari and F. Tayyari, *J. Mol. Struct.*, 613 (2002) 195.
- [3] S.F. Tayyari, F. Millani-Nejad and M. Fazli, *J. Mol. Struct.*, (Theochem), 541(2001) 11.
- [4] D. Smith and P.J. Taylor, *Spectrochim. Acta A.*, 32 (1976) 1477.
- [5] M.C. Ether, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4601.
- [6] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shmoni and N.L. Change, *J. Phys. Chem.*, 34(1995) 1555.
- [7] H.P. schad, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 38 (1955) 1117.
- [8] K. Dixon, J.V. Greenhill, *J. Chem. Soc.*, 11(1974) 164.
- [9] J.V. Greenhill, *J. Chem. Soc.*, (1969) 299.
- [10] H.F. Holtzclaw, J.P. Collman and R.M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1100.
- [11] J. Weinstein and G.M. Wyman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1618.
- [12] F. Gilly, V. Belluci, V. Ferretti and V. Bertolas, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1023.
- [13] D.F. Martin, G.A. Janusoin and B.B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 83(1961) 73.
- [14] E. Moshfeghi and F. Farzad, *Spectrochim. Acta Part A.*, 62 (2005) 1004.
- [15] K. Ueno and A.E. Martel I, *J. Phys. Chem.* 59 (1955)

