



## اثر دوتره کردن بر شیوه های ارتعاشی طبیعی طیف ارتعاشی ۹-هیدروکسی فنانون

سید فرامرز طیاری\*، سعیده صادقی، احسان زاهدی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۹/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۰/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۱/۱۹

### چکیده

ساختار مولکول ۹-هیدروکسی فنانون در سطح محاسباتی  $B3LYP/6-311++G^{**}$  بهینه شده و در همین سطح محاسباتی فرکانسهای ارتعاشی و شدت نوارهای IR محاسبه شده اند. با استفاده از ثابتهای نیروی محاسبه شده فرکانسهای ارتعاشی ۹-هیدروکسی فنانون دوتره شده در مکانهای CH محاسبه شده اند. با استفاده از اطلاعات به دست آمده اثر دوتره شده بر روی فرکانسهای ارتعاشی بررسی شده است.

واژه های کلیدی: ۹-هیدروکسی فنانون، طیف ارتعاشی، دوتره شدن.

### ۱. مقدمه

طیف وسیعی از قدرتهای پیوند هیدروژنی از ضعیف تا بسیار قوی را در بر می گیرند. برای مثال شیفیت شیمیایی پروتون انولی هگزا فلورواستیل استون و ۱-۲ دی بنزویل سیکلوپنتادی ان به ترتیب برابر ppm ۱۳ [۱۵] و نیترو دی استیل سیکلوپنتادی ان ppm ۳۵/۱۹ [۱۶] است. ۹-هیدروکسی فنانون (9-HPO) جزء این دسته از مواد شیمیایی محسوب می شود که برخلاف دیگر اعضاء این خانواده طیف ارتعاشی آن خیلی مورد بررسی قرار نگرفته و فقط یک مقاله در این مورد منتشر شده است [۱۷].

9-HPO نمونه ای از یک سیستم انول-کتو است. این مولکول در شکل انولی به علت داشتن یک گروه کربونیل و یک گروه هیدروکسی قادر است که یک پیوند هیدروژنی کوتاه و قوی تشکیل

بررسی پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی و درون مولکولی از اهمیت ویژه ای در سیستمهای بیولوژیکی و سیستمهای شیمیایی برخوردار است. در غیبت این پیوند به ظاهر ساده مطمئنا وضع کره زمین کاملا متفاوت بود و حیاتی تشکیل نمی شد. سیستمهای در گیر در پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی تقویت شده با رزونانس [۱] نظیر استیل استون [۲] و مالون آلدهید [۳] از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده و در ۶۰ سال گذشته موضوع صدها مقاله و تحقیق بوده اند [۴-۸]. این ترکیبات نه تنها به طور نظری [۹] بلکه توسط روشهای تجربی نظیر تفرق اشعه X [۱۰]، ارتعاشات مولکولی [۱۱]، NMR [۱۲]، تفرق نوترون [۱۳]، و تفرق الکترون [۱۴] مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته اند. این دسته از ترکیبات

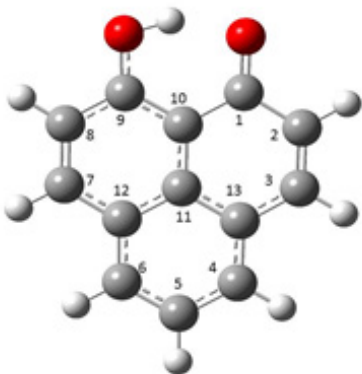
\* عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیاری

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران.  
تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۹ پست الکترونیکی: sftayari@hotmail.com

و ترکیبات دوتره مربوطه مقایسه و نمایش داده شده اند. در جدول ۱ نیز فرکانسهای ارتعاشی 9-HPO و D7-(9-HPO) با یکدیگر مقایسه شده اند. در این جدول اعداد موج بالاتر از  $\text{cm}^{-1}$  ۲۰۰۰ با ضریب ۰/۹۶ تصحیح شده اند. این تصحیح برای حذف خطاهای سیستماتیک نظیر کامل نبودن تابع پایه، هماهنگ بودن توابع پتانسیل ارتعاشی در محاسبات و اثرات محیطی لازم است.

### ۳-۱. ناحیه $\text{cm}^{-1}$ ۳۵۰۰-۲۰۰۰

این ناحیه در شکل ۲ نشان داده شده است. چنانکه در این شکل دیده می شود، دو نوار ضعیف در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۶۴ و ۳۰۴۳ (پس از تصحیح) مشاهده می شوند. البته نوارهای مجاز دیگر به علت ضعیف بودن در این طیف مشاهده نمی شوند، هر چند سه نوار ضعیف دیگر نیز در ۳۰۷۲، ۳۰۵۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۲۸ نیز وجود دارند [۱۹]. با وجودی که در طیف تجربی این ترکیب هیچ نوازی برای حرکت کششی OH مشاهده نشده است ولی نتایج محاسباتی یک نوار IR بسیار قوی در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۶۶ پیش بینی می کند. دلیل عدم مشاهده این نوار را می توان در پهنای بسیار زیاد آن جستجو کرد. چنانکه گزارش شده است در  $\beta$ -دی کتونها پهنای این نوار به چند صد  $\text{cm}^{-1}$  می رسد [۳۰]. البته در اغلب دی کتونها در فاز جامد این نوار مشاهده نشده و صرفاً با تفکیک نوارهای طیفی محلولهای غلیظ  $\beta$ -دی کتونها توانسته اند مرکز و پهنای این نوار را تخمین بزنند [۳۰].



شکل ۱. مولکول 9-HPO و شماره گذاری اتمها.

چنانکه مشاهده می شود با دوتره کردن پروتون گروههای C-H مکان اعداد موج کلیه پروتونها به غیر از پروتون در گیر در پیوند

دهد. رفتار شیمیایی این مولکول در مقایسه با فنولها و کتونها غیر عادی است. زیرا گروه هیدروکسی نه متیله می شود و نه استیله می گردد. گروه کربونیل نیز به اکسیم تبدیل نمی شود. این رفتار را می توان به یک پیوند هیدروژنی کنجوجه بسیار قوی بین این دو گروه نسبت داد. طول پیوند هیدروژنی  $(\text{O}\cdots\text{O})$  ۴۸۶/۲ [۱۸] و فقدان نوار ارتعاشی کششی OH در طیف مادون قرمز [۱۹] نشان از تشکیل یک پیوند هیدروژنی قوی در این ترکیب دارد. بلورنگاری اشعه X در ۲۹۸ K [۲۰-۱۸] و  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  [۲۱-۲۲] نشان می دهند که پیوند هیدروژنی یا متقارن است یا دو شکل نامتقارن دارد که به سرعت به یکدیگر تبدیل می شوند. مطالعات طیف سنجی فتوالکترون اشعه X [۲۱]، چهار قطبی دئوترون [۲۳]، و فلورسانس بر انگیزته با لیزر و بر انگیزش فلورسانس در ماتریس آرگون در ۴ K [۲۴] همگی نشان می دهند که سیستم دارای یک ساختار نامتقارن است. فرکانس تونل زنی برای این مولکول برابر  $\text{cm}^{-1}$  ۶۹ تعیین شده است [۲۵] که به طور نظری نیز تایید شده است [۲۶].

هدف از این پروژه بررسی طیف ارتعاشی 9-HPO و اثر دوتراسیون بر این فرکانسهای ارتعاشی است. با بررسی این اثر می توان بر میزان برهمکنش شیوه های ارتعاشی با یکدیگر پی برد.

### ۲. روشهای محاسباتی

کلیه محاسبات مکانیک کوانتومی با نرم افزار گوسین ۰۹ [۲۷] در سطح محاسباتی B3LYP [۲۸-۲۹] با استفاده از تابع پایه 6-311++G\*\* انجام گرفته است. ابتدا ساختار هندسی این مولکول بهینه و سپس فرکانسهای ارتعاشی و شدت نوارهای طیف IR محاسبه شده است. با استفاده از ثابتهای نیرو محاسبه شده فرکانسهای ارتعاشی ترکیب دوتره شده در مکانهای CH (D7-HPO) محاسبه شده اند. برای فرکانسهای محاسبه شده تجزیه و تحلیل شیوه های طبیعی ارتعاشی انجام شده و توزیع انرژی پتانسیل (PED) نیز محاسبه شده است. ساختار HPO و شماره گذاری اتمها در شکل ۱ نشان داده شده است.

### ۳. نتایج و بحث

در شکل های ۲ تا ۶ طیف های نظری شبیه سازی شده 9-HPO

اهمیت زیادی بر خوردار است. در این ناحیه حرکت‌های ارتعاشی مربوط به حلقه کلیتی نظیر حرکت‌های کششی  $C=C$ ,  $C-C$ ,  $C=O$ ،  $C-O$  و حرکت خمشی  $O-H$  مشاهده می‌شوند. علاوه بر آن، حرکت‌های خمشی  $C-H$  و کشش  $C-C$  گروه‌های حلقوی نیز در این ناحیه مشاهده می‌شوند.

در شکل ۳ و جدول ۱ مشاهده می‌شود که نوارهای این ناحیه با دوتره شدن پروتون‌ها به مقدار زیادی جابه‌جا می‌شوند. بنابراین این نوارها بایستی به شدت با حرکت‌های خمشی گروه‌های  $C-H$  جفت شده باشند.

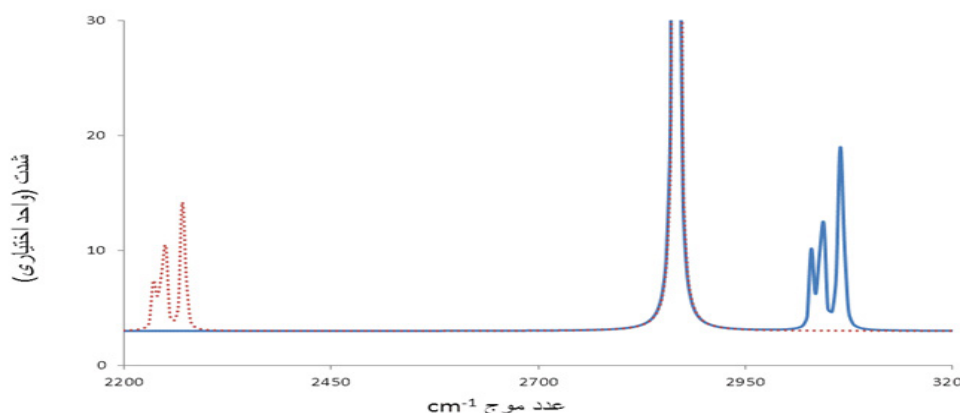
نوار IR بسیار قوی در  $1639\text{ cm}^{-1}$  با دوتره شدن ( $18\text{ cm}^{-1}$ ) به سمت اعداد موج پائین‌تر جابه‌جا می‌کند. این جابه‌جایی به علت جفت بودن اندک این ارتعاش با حرکت خمشی  $CCH$  است. علاوه بر این جابه‌جایی شدت این نوار با دوتره شده نیز افزایش می‌یابد. علت این افزایش شدت افزایش سهم حرکت کششی  $CO$  در این نوار است.

هیدروژنی تغییر می‌کند که نشان دهنده عدم جفت شدگی این پروتون‌ها با حرکت کششی  $OH$  است. با دوتره کردن پروتون‌ها این دو نوارهای ارتعاشی  $3064\text{ cm}^{-1}$  و  $3043\text{ cm}^{-1}$  به  $2270\text{ cm}^{-1}$  و  $2249\text{ cm}^{-1}$  جابه‌جا می‌شوند. نسبت این جابه‌جایی  $1/35 - 1/34$  است. با استفاده از ریشه دوم نسبت جرم‌های کاهش یافته  $CD$  به  $CH$  این کمیت  $1/36$  بوده که در توافق خوبی با نتیجه محاسبه شده است.

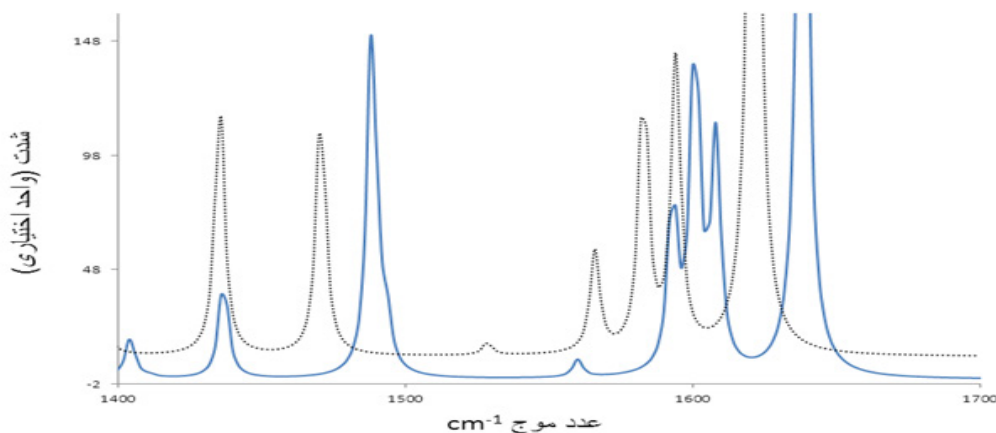
نکته جالب توجه در جدول ۱ آن است که در صد سهم حرکت‌های کششی  $C-H$  بیشتر از  $C-D$  در این نوارها است. این امر به علت نزدیکتر شدن اعداد موج ارتعاشی کششی  $C-D$  به حرکت‌های کششی  $CC$  و خمشی  $CCD$  در ترکیب دوتره است که باعث افزایش میزان جفت شدن این ارتعاشات با یکدیگر می‌شود.

### ۲-۳. ناحیه $1700-1000\text{ cm}^{-1}$

در مطالعه طیف ارتعاشی  $\beta$ -دی‌کتونها این ناحیه طیفی از



شکل ۲. طیف IR نظری 9-HPO (—) و D7-(9-HPO) (.....) در فاز گازی در ناحیه  $2100-3300\text{ cm}^{-1}$ .



شکل ۳. طیف IR نظری 9-HPO (—) و D7-(9-HPO) (.....) در فاز گازی در ناحیه  $1400-1650\text{ cm}^{-1}$ .

جدول ۱. انتساب ارتعاشی شیوه های ارتعاشی طبیعی HPO و D7-HPO.

HPO				D7-HPO			
No	تقارن	F	IIR	انتسابات	F	IIR	انتسابات
63	A'	3071	4	vCH(76), vCC(6)	2274	2	vCD(63), vCC(8), δCCD(7)
62	A'	3067	6	vCH(78), vCC(6)	2272	3	vCD(64), vCC(10)
61	A'	3063	18	vCH(83), vCC(6)	2269	10	vCD(70), vCC(12), δCD(8)
60	A'	3043	16	vCH(78), δCC(7)	2248	11	vCD(62), vCC(9), δCD(10), δCCC(13)
59	A'	3040	1	vCH(79), δCC(7)	2244	2	vCD(62), vCC(8), δCD(9), δCCC(13)
58	A'	3037	2	vCH(80), δCC(6)	2241	1	vCD(57), vCC(13), δCD(8), δCCC(13)
57	A'	3030	6	vCH(79), vCC(9)	2236	4	vCD(65), vCC(7), δCD(9), δCCC(13)
56	A'	2867	228	vOH(84)	2868	228	vOH(85)
55	A'	1639	410	vCC(34), δCCC(27), δCH(26), vCO(5)	1621	488	vCC(34), δCD(16), δCCC(28), vCO(7)
54	A'	1608	99	vCC(29), δCCC(18), δCH(25), δOH(7), vCO(12)	1594	127	vCC(23), δCD(14), δCCC(21), vCO(12)
53	A'	1601	147	vCC(29), δCCC(17), δCH(32), δOH(7), δCO(6)	1583	120	vCC(31), δCD(14), δCCC(29), vCO(7)
52	A'	1593	77	vCC(37), δCCC(27), δCH(23), δOH(4)	1566	44	vCC(36), δCD(26), δCCC(22), δOH(5)
51	A'	1560	8	vCC(29), δCCC(16), δCH(34), δOH(4), δCO(5)	1529	5	vCC(35), δCD(26), δCCC(15)
	A'	1494	21	vCC(34), δCCC(16), δCH(35)	1471	108	vCC(36), δCD(17), δCCC(20), vCO(6)
49	A'	1489	154	vCC(30), δCCC(18), δCH(33), δOH(6)	1436	111	vCC(36), δCD(26), δCCC(15), vCO(6)
48	A'	1437	43	vCC(25), δCCC(13), δCH(48)	1396	19	vCC(45), δCD(21), δCCC(17), δOH(5)
47	A'	1411	1	vCC(27), δCCC(21), δCH(41)	1377	55	vCC(37), δCD(19), δCCC(29)
46	A'	1404	17	vCC(26), δCCC(20), δCH(37), δOH(8)	1374	23	vCC(34), δCD(13), δCCC(21), vCO(8)
45	A'	1383	66	vCC(28), δCCC(17), δCH(30), δOH(7), δCO(5)	1332	109	vCC(43), δCD(17), δCCC(16), δOH(11)
44	A'	1372	5	vCC(30), δCCC(20), δCH(37), δOH(7)	1327	50	vCC(37), δCD(21), δCCC(20), vCO(9)
43	A'	1344	68	vCC(38), δCCC(13), δCH(28), δOH(8)	1243	2	vCC(25), δCD(18), δCCC(22), vCO(7)
42	A'	1307	63	vCC(34), δCCC(34), δCH(18), δCO(13)	1225	14	vCC(28), δCD(38), δCCC(26)
41	A'	1293	20	vCC(23), δCCC(19), δCH(50)	1040	8	vCC(22), δCD(51), δCCC(10), δCO(5)
40	A'	1236	166	vCC(32), δCCC(11), δCH(26), δOH(10), δCO(10)	1200	116	vCC(40), δCD(13), δCCC(23), δOH(9)
39	A'	1219	8	vCC(23), δCCC(20), δCH(46)	1026	3	vCC(18), δCD(47), δCCC(25), δCO(6)
38	A'	1179	19	vCC(18), δCCC(5), δCH(68)	976	12	vCC(21), δCD(42), δCCC(26)
37	A'	1143	47	vCC(21), δCH(66)	918	0	vCC(16), δCD(59), δCCC(12), δCO(7)
32	A'	974	2	vCC(22), δCCC(43), δCH(17), δOH(7)	950	1	vCC(17), δCD(25), δCCC(40), δCO(8)
36	A'	1120	3	vCC(20), δCCC(17), δCH(51)	831	4	vCC(8), δCD(79)
35	A'	1103	0	vCC(20), δCCC(33), δCH(37)	850	1	vCC(16), δCD(57), δCCC(17)
34	A'	1077	4	vCC(24), δCCC(24), δCH(41)	823	7	vCC(8), δCD(78)
33	A"	979	0	γCH(59), γCCC(27), γCCO(7)	806	2	γCCD(68), δCCC(26)
31	A"	967	1	γCH(77), γCCC(14)	795	1	γCCD(27), δCCC(65)
30	A'	958	5	vCC(36), δCCC(23), δCH(28), δCO(5)	815	9	vCC(12), δCD(68), δCCC(10)
29	A"	957	0	γCH(77), γCCC(14), γCCO(5)	780	2	γCCD(43), δCCC(40), γCCO(11)
28	A"	932	80	γOH(60), γCH(22), γCCO(7)	931	88	γOH(72), γCCC(18)
27	A"	912	0	γCH(76), γCCC(16)	745	5	γCCD(60), γCCC(30)
26	A"	838	102	γCH(53), γCCC(39), γCCO(10)	722	0	γCCC(54), γCCD(38), γCCO(6)
25	A"	820	3	γCH(66), γCCC(17), γCCO(8)	756	15	γCCD(24), γCCC(43), γCCO(13)
24	A'	804	3	vCC(20), δCCC(41), δCH(33)	745	0	vCC(4), δCCC(56), δCCO(24)
23	A"	786	3	γCCC(8), γCCH(78), γCCO(8)	697	2	γCCD(63), γCCC(13), γCCO(17)
22	A'	746	2	δCCC(70), δCCO(6), nCC(8)	704	6	vCC(6), δCCC(74), δCCO(6)
21	A'	743	5	δCCC(66), δCCO(6), nCC(7)	694	2	vCC(5), δCCC(76), δCCO(7)
20	A"	740	14	γCCC(11), γCCH(74), γCCO(11)	611	0	γCCD(79), γCCC(8), γCCO(6)
19	A"	696	13	γCCC(10), γCCH(70), γCCO(9)	593	6	γCCD(84), γCCO(5)
18	A"	680	6	γCCC(79), γCCO(16)	571	12	γCCD(75), γCCC(8), γCCO(10)
17	A'	633	7	δCCC(24), δCCO(18), vOH...O(15), vCC(22)	591	30	vCC(21), δCCC(24), δCCO(17), vOH...O(31)
16	A'	564	5	δCCC(44), δCCO(11), vOH...O(10), vCC(10)	519	6	δCCC(49), δCCO(12), vOH...O(12)
15	A"	546	0	γCCC(87), γCCO(6)	471	1	γCCC(89)
14	A'	542	6	δCCC(72), δCCO(11)	509	8	δCCC(77), δCCO(7)
13	A"	531	0	γCCC(84), γCCO(9)	459	0	γCCD(73), γCCC(7), γCCO(11)
12	A'	435	8	δCCC(61), δCCO(20)	465	14	δCCC(56), δCCO(24)
11	A"	469	5	γCCC(88), γCCO(8)	419	5	γCCC(72), γCCO(14)
10	A'	435	8	δCCC(78), δCCO(12)	420	6	δCCC(62), γCCO(9)
9	A'	430	2	δCCC(66), δCCO(13)	417	2	vCC(13), δCCC(54), γCCO(14)
8	A'	388	0	δCCC(60), δCCO(11)	360	0	vCC(19), δCCC(63), γCCO(8)
7	A"	386	0	γCCC(79), γCCO(13)	342	0	γCCC(81), γCCO(17)
6	A'	327	8	vOH...O(52), δCCC(24)	317	7	vCC(14), δCD(15), δCCC(27), vOH...O(44)
5	A"	294	1	γCCC(80), γCCO(15)	274	1	γCCC(73), γCCO(18)
4	A"	216	0	γCCC(66), γCCO(14)	196	0	γCCC(78), γCCO(18)
3	A"	182	4	γCCC(73), γCCO(18)	166	4	γCCC(74), γCCO(9)
2	A"	130	0	γCCC(72), γCCO(15)	124	0	γCCC(75), γCCO(19)
1	A"	108	1	γCCC(69), γCCO(20)	101	1	γCCC(72), γCCO(20)

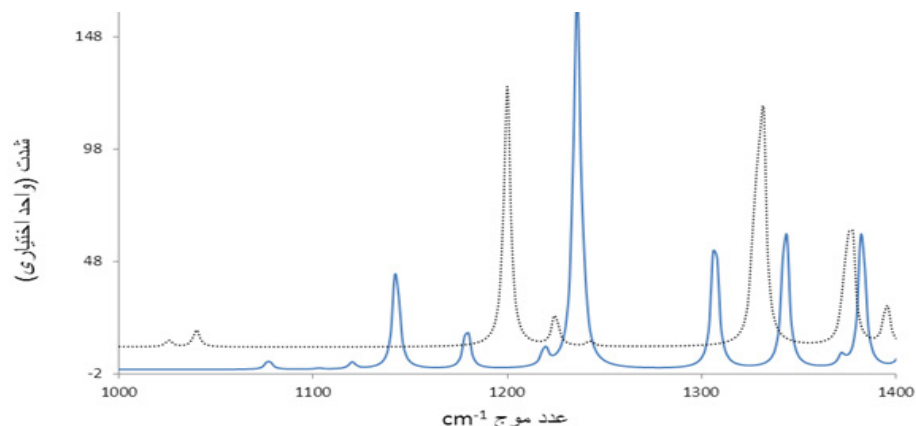
a) N, stretching; d, in-plane-bending; g, out-of-plane bending vibrations.

b) PED is given in parentheses.

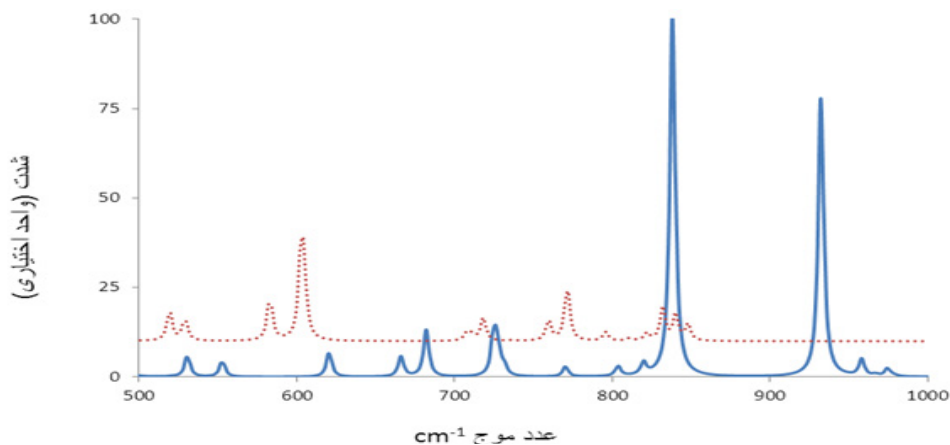
c) F, frequency; IIR, IR intensity.

دوتره کردن پروتونهای CH نوارهای ارتعاشی  $1608$  و  $1601$   $\text{cm}^{-1}$  را اندکی به سمت اعداد موج کوچکتر منتقل می کند. این دو نوار در D7-HPO به ترتیب در  $1594$  و  $1583$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر می گردند. بنابراین بایستی جفت شدگی اندکی در این ارتعاشات با حرکت خمشی داخل صفحه CH ها وجود داشته باشد. چنانکه جدول ۱ نشان می دهد، جفت شدگی حرکتهای کششی و خمشی CC در این نوارها با حرکت خمشی داخل صفحه CCH در ترکیب غیر دوتره تقریباً دو برابر ترکیب دوتره است. این امر به دلیل نزدیکتر بودن ارتعاشات خمشی CCH نسبت به CCD با موقعیت ارتعاشات CC است. این دو نوار، به ویژه اولی، تا حدودی شامل حرکت ارتعاش کششی پیوند CO نیز هست. هیچ فرکانس خالصی برای حرکت کششی CO مشاهده نشد و چنانکه در جدول ۱ مشاهده می گردد، این حرکت در چهار نوار توزیع شده است که عمده ترین آنها نوار  $1608$   $\text{cm}^{-1}$  است. از نکات جالب دیگر در این مولکول آن است که حرکت

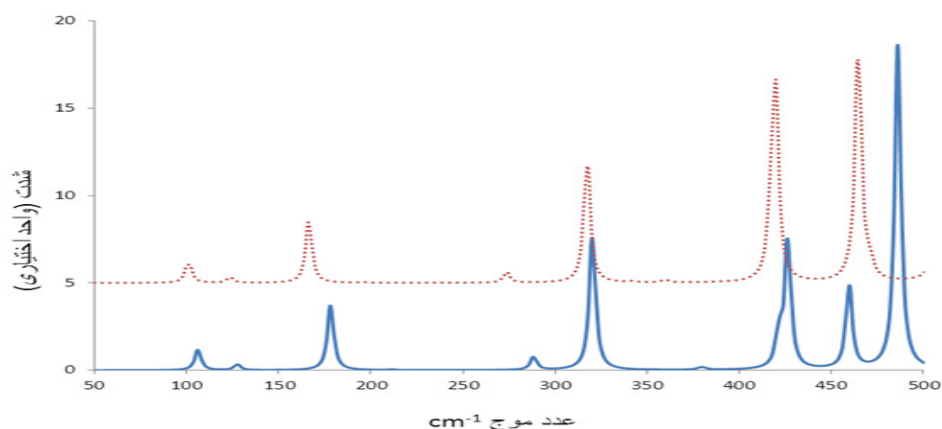
خمشی OH در اغلب فرکانسهای این ناحیه سهم است. یک نوار ارتعاشی قوی در این ناحیه نوار  $1489$   $\text{cm}^{-1}$  است که با دوتره شدن به  $1439$   $\text{cm}^{-1}$  منتقل می شود یعنی  $50$   $\text{cm}^{-1}$  جابه جا می شود. این نوار، چنانکه در جدول ۱ نشان داده شده است، شامل حرکت کششی CC و خمشی CH بوده که کمی خمش OH نیز به آن اضافه شده است. نوار  $1494$   $\text{cm}^{-1}$  که به صورت یک شانه در کنار نوار قوی  $1489$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می شود در ترکیب دوتره به میزان زیادی شدت آن افزایش و در  $1471$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می گردد. علت افزایش شدت آن با دوتره شدن افزایش سهم حرکتهای خمشی OH و کششی CO در آن است. نوار  $1383$   $\text{cm}^{-1}$  با دوتره شدن همراه با افزایش شدت به  $1332$   $\text{cm}^{-1}$  منتقل می گردد که در اینجا نیز دلیل افزایش شدت زیادتر شدن سهم حرکت خمشی پیوند OH است. نوار بسیار قوی در  $1236$   $\text{cm}^{-1}$  نیز با اندکی کاهش شدت به  $1200$   $\text{cm}^{-1}$  جابه جا می شود.



شکل ۴. طیف IR نظری 9-HPO (—) و D7-(9-HPO) (.....) در فاز گازی در ناحیه  $1000-1400$   $\text{cm}^{-1}$ .



شکل ۵. طیف IR نظری 9-HPO (—) و D7-(9-HPO) (.....) در فاز گازی در ناحیه  $500-1000$   $\text{cm}^{-1}$ .



شکل ۶. طیف IR نظری 9-HPO (—) و D7-(9-HPO) (.....) در فاز گازی در ناحیه  $500-50 \text{ cm}^{-1}$ .

تحلیل مختصات طبیعی ارتعاشی محاسبه و توزیع انرژی پتانسیل به دست آمد. محاسبات نشان می دهند که دوتره شدن هیدروژنهای پیوندهای CH تاثیر محسوسی بر مکانهای حرکت کششی و خمشی خارج از صفحه OH ندارند. این امر نشان می دهد که قدرت پیوند هیدروژنی با این دوتره کردن تغییری نمی کند. فرکانس مشخصی برای حرکت خمشی داخل صفحه به دست نمی آید که دلیل آن جفت شدن شدید این حرکت با حرکتهای کششی CC و خمشی CCH است.

### ۵. مراجع

- [1] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4917.
- [2] S.F. Tayyari and F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta Part A.*, 56 (2000) 2691.
- [3] S.F. Tayyari and F. Milani-Nejad, *Spectrochim. Acta Part A.*, 54 (1998) 263.
- [4] R. Mecke and E. Funke, *Electrochem.*, 60 (1956) 1124.
- [5] H. Ogoshi and K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3113.
- [6] S.F. Tayyari, *PhD thesis, London University*, (1978)
- [7] S.F. Tayyari, T. Zeegers-Huyskens and J.L. Wood, *Spectrochim. Acta A.*, 35 (1979) 1265.
- [8] T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizalla and P. Roubin, *Spectrochim. Acta A.*, 50 (1993) 343.
- [9] S.F. Tayyari, M. Zahedi, F. Tayyari, and F. Milani-Nejad., *J. Mol. Struct. (Theochem)*., 637 (2003) 181.
- [10] B. Schiött, B. Iversen, G.K.H. Madsen, F.K. Larsen and T.C. Bruice, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 95 (1998) 12799.
- [11] S.F. Tayyari, S. Salemi, M. Zahedi-Tabrizi and M. Behforouz, *J. Mol. Struct.*, 694 (2004) 91.
- [12] R.L. Lintvedt and H.F. Holtzclaw, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 239.

### ۳-۳. ناحیه زیر $1000 \text{ cm}^{-1}$

در شکلهای ۵ و ۶ طیفهای IR مولکول HPO و نظیر دوتره آن نشان داده شده اند. دو نوار بسیار قوی در این ناحیه مشاهده می گردند که عبارتند از نوارهای  $932 \text{ cm}^{-1}$  و  $838 \text{ cm}^{-1}$  هستند که اولی عمدتاً حرکت خمشی خارج از صفحه OH و دومی عبارت است از حرکت خارج از صفحه حلقه های آروماتیک که به مقدار نسبتاً زیادی با حرکت خمشی خارج از صفحه CO جفت شده است. نوار  $838 \text{ cm}^{-1}$  ضمن کاهش شدید شدت به زیر  $600 \text{ cm}^{-1}$  منتقل می شود. نوار با شدت نسبتاً متوسط در  $740 \text{ cm}^{-1}$  در ترکیب دوتره به  $571 \text{ cm}^{-1}$  جابه جا می شود. این نوار عمدتاً به حرکت خمشی خارج از صفحه CCH مربوط است. در دو نوار  $633 \text{ cm}^{-1}$  و  $564 \text{ cm}^{-1}$  تا حدودی حرکت خمشی خارج از صفحه OH نقش دارد. این دو نوار نیز کمی با دوتره کردن به سمت فرکانسهای کمتر جابه جا می شوند و به ترتیب در اعداد موج  $591 \text{ cm}^{-1}$  و  $519 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می گردند. نوار مهم دیگر در این ناحیه به حرکت کششی پیوند هیدروژنی یعنی  $\nu\text{O-H}\dots\text{O}$  مربوط می شود که محاسبات وجود آن را در  $\text{cm}^{-1}$  نشان می دهد و در ترکیب D7HPO به  $317 \text{ cm}^{-1}$  جابه جا می شود دلیل این جابه جایی جفت شدن شدید این نوار با حرکت خمشی CCC است. حرکتهای ارتعاشی زیر  $500 \text{ cm}^{-1}$  عمدتاً حرکتهای تغییر شکل حلقه های آروماتیک هستند.

### ۴. نتیجه گیری

طیف ارتعاشی IR برای مولکول HPO در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G\*\* محاسبه شدند و در همین سطح تجزیه و

[۲۶] سعیده صادقی، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود. زمستان (۱۳۹۱).

- [27] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [29] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200.
- [30] S. F. Tayyari and F. Milani-Nejad, *Spectrochim. Acta Part A*, 56 (2000) 2691.

- [13] F.H. Herbstein, B.B. Iversen, M. Kapon, F.K. Larsen, G.K.H. Madsen and G.M. Reisner, *Acta Crystallogr. B.*, 55 (1999) 767.
- [14] A.H. Lowrey, C. George, P. Antonio and J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6403.
- [15] R.L. Lintvedt, H.F. Holtzclaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- [16] M. Rajabi and PhD Thesis, University of Ferdowsi, Mashhad, Iran (1994).
- [17] A. Kova'cs, V. Izvekov, K. Zauer and K. Ohta, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 5009.
- [18] C. Svensson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5759.
- [19] Y. Demura, T. Kawato, H. Kanatomi and I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 2820.
- [20] C. Svensson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr. B.*, 42 (1986) 280.
- [21] R.S. Brown, A. Tse, T. Nakashima and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3157.
- [22] C. Engdahl, A. Gogoll and U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.*, 29 (1991) 54.
- [23] L.M. Jackman, J.C. Trewella and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2519.
- [24] R. Rossetti, R.C. Haddon and L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6913.
- [25] V.E. Bondybey, R.C. Haddon and J.H. English, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 5432.

