



مطالعه NMR هسته‌های ^{13}C و ^1H بتا- پروپیو، گاما- بوتیرو، دلتا- ولارو و اپسیلون- کاپرو لاکتون‌ها توسط نظریه تابع چگال

نصرت حیدری^۱، علی کریمیار^۱، هدایت راحمی^{۲*}

^۱ دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی، ارومیه، ایران

^۲ موسسه آموزش عالی نژند، دانشکده علوم، گروه شیمی، ارومیه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۹/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۵

چکیده

ساختارهای بتا- پروپیو، گاما- بوتیرو، دلتا- ولارو و اپسیلون- کاپرو لاکتون‌ها توسط نظریه تابع چگال در سطح B3LYP و با استفاده از توابع پایه $6-311\text{G}$ ، $6-311\text{G}^{**}$ ، $6-311\text{G}^{**++}$ ، $6-311\text{G}^{**++}$ بهینه و جابجائی شیمیائی NMR و ثابت‌های جفت شدگی اسپین- اسپین هسته‌های ^{13}C و ^1H توسط روش‌های GIAO، CSGT و IGAIM محاسبه شده‌اند. نتایج حاصله از روش CSGT برای مقادیر نسبی جابجائی شیمیائی بهتر از روش‌های GIAO و IGAIM با آزمایش تطبیق می‌کنند. ثابت‌های جفت شدگی اسپین- اسپین J(HH) همگی در محدوده جفت شدگی H-H زاویه دایهدرال که توسط کارپلاس ارائه گردیده می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: پوشیدگی مغناطیسی، جابجائی همسانگرد شیمیائی، محاسبات، *DFT*، *MP2 ab initio* و بتا- پروپیو، گاما- بوتیرو، دلتا- ولارو و اپسیلون- کاپرو لاکتون‌ها.

۱. مقدمه

حلال‌ها و مونومرها را در شیمی و بیوشیمی مورد مطالعه قرار می‌دهد [۱]. کمیات مورد توجه اساسی تانسورهای پوشیدگی مغناطیسی هسته‌ای و ثابت‌های جفت شدگی اسپین- اسپین می‌باشند [۲]. از مدت‌ها پیش تشخیص داده شده است که اثرات مغناطیسی مرتبه دوم، در محدوده تقریب معین، از اصل استقلال از پنجره دید

پیش‌بینی دقیق خواص مولکولی که تحت تاثیر میدان‌های خارجی قرار می‌گیرند در همه زمینه‌های مختلف شیمی فیزیک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مخصوصاً خواصی که توسط میدان خارجی از مرتبه دوم تحت تاثیر قرار می‌گیرند. رزونانس مغناطیسی بر پایه تکنیک‌هائی استوار است که خواص دو قطبی

* عهده دار مکاتبات: هدایت راحمی

نشانی: موسسه آموزش عالی نژند، دانشکده علوم، گروه شیمی، ارومیه، ایران.

تلفن: ۰۴۴۱-۳۴۴۹۵۹۹ پست الکترونیکی: brahemi@yahoo.com

مولکول‌ها با اندازه متوسط وقت گیر می‌باشند و بنظر می‌رسد که روش‌های DFT جایگزینی مناسب بعلاوه هزینه‌های محاسباتی و وقت باشند.

۲. روش‌های محاسباتی

بهینه‌سازی کامل هندسی لاکتون‌ها و تترامیتیل سایلین، TMS، توسط روش بهینه‌سازی مختصات داخلی برنی (Bernaly) [۴۹] و با استفاده از محاسبات آنالیتیکی مشتقات انرژی و با بکارگیری تقریب گرادیان عمومی شده (generalized gradient approximation) نظریه DFT و تصحیح آدیاباتیک سه پارامتری بک (Becke) برای تابع مبدله (exchange functional) [۴۵-۴۰] و برای تابع همبستگی (correlation functional) [۴۲] لی، یانگ و پار (Lee-Yang-Parr) انجام گرفته است. بهینه‌سازی توسط برنامه کامپیوتری گوسین و در سطح توابع پایه (6-311G**, Gaussian 03W/B3LYP/6-311G, 6-311G**++G**) [۵۰-۴۹ و ۲۴] صورت گرفته است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها جابجائی شیمیائی ^1H ، ^{13}C طبق روش‌های CSGT، GIAO، IGAIM محاسبه گردیده‌اند. مقادیر پوشیدگی مغناطیسی همسانگرد به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

σ_{ii} مولفه‌های اصلی تانسور قطری شده پوشیدگی مغناطیسی بوده جابجائی شیمیائی از رابطه ($\delta_{iso}^X = \sigma_{iso}^{TMS} - \sigma_{iso}^X$) محاسبه شده‌اند. باید یادآوری کرد که در توابع همبستگی و مبدله که در این پروژه بکار رفته‌اند بستگی صریحی با میدان مغناطیسی [۳۱] ندارند ولی در محاسبه اکثر خواص مولکولی جواب‌های نسبتاً دقیق تری را حاصل می‌نمایند.

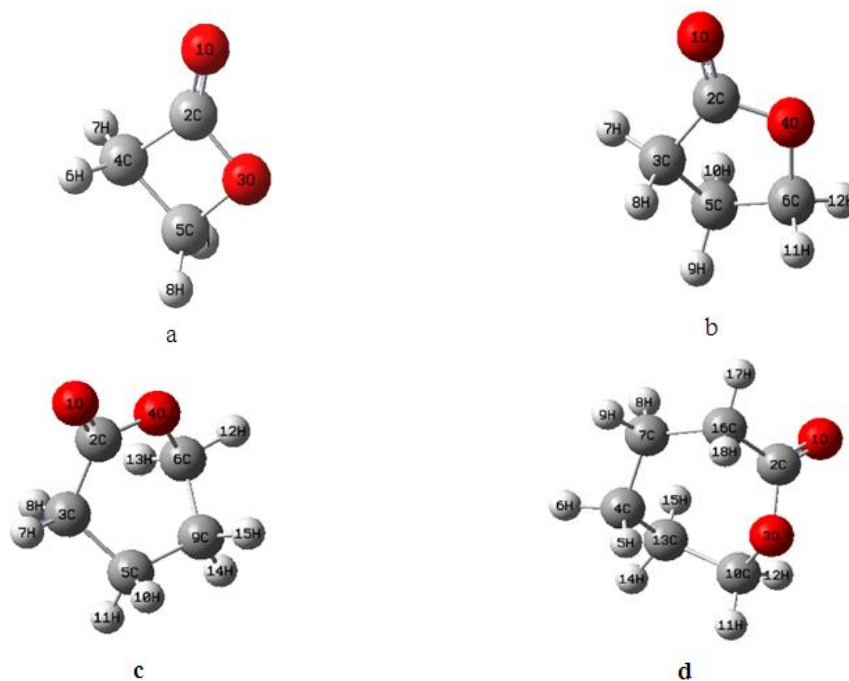
۳. نتایج و بحث

ساختارهای بهینه شده لاکتون‌ها توسط G/B3LYP/6-311G, 6-311G**, 6-311G**++G* و شماره اتم‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

جابجائی شیمیائی ^1H و ^{13}C که طبق روش‌های CSGT، GIAO، IGAIM محاسبه شده‌اند در جدول‌های ۱ تا ۴ لیست شده‌اند.

اوربیتال‌های اتمی (Gauge invariant atomic orbitals, GIAO) تابعیت می‌نمایند [۳-۸]. در روش استقلال از پنجره دید اوربیتال‌های اتمی از مجموعه توابع پایه‌ای که صریحاً به میدان مغناطیسی بستگی دارند استفاده می‌شود [۵-۸]. کاربرد روش GIAO در سیستم‌های مولکولی به مقدار قابل ملاحظه‌ای با بکار گرفتن روش‌های محاسباتی ab initio SCF و متدهای مشتق‌گیری آنالیتیکی بهینه گردیده‌اند [۶-۸]. از روش‌های دیگر که راندمان بهتری از روش GIAO دارند می‌توان روش مجموعه پیوسته انتقالات پنجره‌ای (continuous set of gauge transformation, CSGT) [۱۰-۸ و ۳] و روش پنجره‌های مستقل اتم‌ها در مولکول (individual gauge for atoms in molecules, IGAIM) (Keith) و بدر (Bader) می‌باشند. در این روش تانسور پوشیدگی مغناطیسی هسته‌ای بر حسب دانسیته جریان الکتریکی القائی مرتبه اول توصیف می‌شود. محاسبه دقیق دانسیته الکتریکی با اجرای انتقال پنجره‌ای برای هر نقطه در فضا منجر به مقادیر مستقل پنجره‌ای تانسور پوشیدگی مغناطیسی می‌گردد. معلوم گردیده که هر دو روش خیلی خوب جواب می‌دهند ولی بنظر می‌رسد که روش GIAO تا حدودی بعلاوه همگرایی سریع در محاسبه خواص مولکولی موقعی که توابع پایه توسعه یافته بکار می‌روند ارجحیت داشته باشد [۱۵-۱۳ و ۳]. از روش‌های دیگر می‌توان (individual gauge for localized localized orbital/local origin, IGLO) [۱۷-۱۶] و (LONG) [۱۹-۱۸] را نام برد که بر روی سیستم‌های زیادی اجرا و آزمایش شده‌اند [۲۳-۲۰]. به هر حال اگر هزینه و کیفیت محاسبات را در نظر بگیریم روش‌های GIAO و CSGT در حال حاضر برای این پروژه ترجیح داده می‌شود.

از نقطه نظر روش شناسی اهمیت دارد که با اجرای روش‌های متعدد و دست آوردهای استقلال پنجره‌ای آن‌ها را مخصوصاً موقعی که اثرات دینامیکی همبستگی الکترون و بزرگی توابع پایه را شامل می‌شوند مطالعه نمود. مطالعاتی در این زمینه انجام گرفته است ولی بنظر نمی‌رسد که به نتیجه‌گیری قاطعی رسیده باشند [۳۱-۲۵ و ۱۱]. در سال‌های اخیر روش‌های GIAO-MBPT و CC طراحی و موفق بوده‌اند ولی از نقطه نظر محاسباتی پر هزینه بوده و حتی برای



شکل ۱- ساختارهای پهنه شده (a) بتا- پروپیو، (b) گاما- بوتیرو، (c) دلتا- ولارو و (d) اپیلون- کاپرو لاکتون ها توسط نظریه تابع چگال.

جدول ۱- جایجانی های شیمیایی همسانگرد ^{13}C و ^1H بتا- پروپیو لاکتون نسبت به TMS.

atom	6-311G			6-311G**			6-311++G**			Expt. ⁵⁵
	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	
C2	۱۷۲/۶۵	۱۷۴/۹۴	۱۷۵/۷۶	۱۶۹/۴۶	۱۶۸/۸۳	۱۶۸/۸۵	۱۷۱/۸۸	۱۶۸/۹۱	۱۶۸/۹۳	۱۶۹/۴۰
C4	۴۲/۸۲	۵۱/۹۸	۵۲/۸۱	۳۹/۳۲	۴۹/۸۹	۴۹/۹۱	۴۲/۸۴	۴۱/۰۱	۴۱/۰۴	۳۹/۲۰
C5	۶۰/۸۳	۷۱/۰۷	۷۱/۸۹	۵۶/۳۹	۶۶/۵۰	۶۶/۵۳	۶۰/۹۱	۵۹/۵۸	۵۹/۶۰	۵۹/۱۰
H6	۳/۲۷	۲/۱۴	۲/۱۵	۲/۵۶	۲/۱۵	۲/۱۵	۳/۲۳	۲/۴۱	۲/۴۱	۳/۵۶
H7	۳/۲۷	۲/۱۴	۲/۱۵	۲/۵۶	۲/۱۵	۲/۱۵	۳/۲۳	۲/۴۱	۲/۴۱	۳/۵۶
H8	۴/۱۶	۲/۹۲	۲/۹۳	۳/۴۱	۳/۰۷	۳/۰۸	۳/۹۹	۳/۱۹	۳/۲۰	۴/۲۹
H9	۴/۱۶	۲/۹۲	۲/۹۳	۳/۴۱	۳/۰۷	۳/۰۸	۳/۹۹	۳/۱۹	۳/۲۰	۴/۲۹

جدول ۲- جایجانی های شیمیایی همسانگرد ^{13}C و ^1H گاما- بوتیرو لاکتون نسبت به TMS.

atom	6-311G			6-311G**			6-311++G**			Expt. ⁵⁵
	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	
C2	۱۸۹/۲۹	۱۶۴/۰۵	۱۶۴/۰۸	۱۷۷/۷۰	۱۶۹/۹۸	۱۷۰/۰۱	۱۸۰/۷۸	۱۷۷/۸۸	۱۷۷/۹۰	۱۷۶/۲
C3	۳۲/۰۲	۲۴/۸۸	۲۴/۹۱	۳۱/۲۲	۲۸/۹۳	۲۸/۹۶	۳۱/۱۸	۲۹/۴۵	۲۹/۴۷	۲۸/۰
C5	۲۸/۰۰	۲۲/۴۲	۲۲/۴۵	۲۷/۴۵	۲۶/۶۷	۲۶/۶۹	۲۷/۴۵	۲۶/۷۳	۲۶/۷۵	۲۲/۷
C6	۷۴/۷۲	۶۵/۴۳	۶۵/۴۶	۷۱/۳۰	۶۸/۹۵	۶۸/۹۷	۷۱/۶۱	۷۰/۰۶	۷۰/۰۸	۶۹/۰
H7	۱/۹۷۹	۰/۳۶۲	۰/۳۹۲	۱/۹۱۵	۱/۲۰۸	۱/۲۱۱	۱/۹۷۸	۱/۳۲۷	۱/۳۲۹	۲/۴۹۶
H8	۲/۲۴۰	۰/۲۸۲	۰/۹۵۵	۲/۰۰۸	۱/۱۷۰	۱/۳۵۰	۲/۰۸۵	۱/۳۷۹	۱/۴۸۶	۲/۴۹۶
H9	۲/۲۳۷	۰/۹۲۶	۰/۳۱۲	۲/۰۶۸	۱/۳۸۴	۱/۱۷۲	۲/۱۶۲	۱/۴۸۴	۱/۳۸۰	۲/۲۸۵
H10	۲/۴۶۶	۰/۶۰۳	۰/۶۳۲	۲/۱۶۰	۱/۳۹۰	۱/۳۹۲	۲/۲۳۴	۱/۴۸۱	۱/۴۸۲	۲/۲۸۵
H11	۴/۳۶۱	۲/۲۶۴	۲/۲۹۴	۴/۰۵۳	۳/۱۸۸	۳/۱۹۰	۴/۱۲۷	۳/۳۹۷	۳/۳۹۹	۴/۳۳۰
H12	۴/۴۹۲	۲/۳۶۶	۲/۳۹۶	۴/۳۱۹	۳/۴۷۵	۳/۴۷۷	۴/۳۴۵	۳/۵۸۵	۳/۵۸۷	۴/۳۳۰

جدول ۳- جایجائی های شیمیائی همسانگرد ^{13}C و ^1H دلتا- ولارو لاکتون نسبت به TMS.

atom	6-311G			6-311G**			6-311++G**			Expt. ⁵⁵
	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	
C2	۱۸۵/۷۴	۱۶۱/۸۸	۱۶۱/۹۱	۱۷۵/۲۸	۱۶۶/۳۴	۱۶۶/۳۴	۱۷۶/۴۴	۱۶۰/۳۷	۱۶۰/۳۹	۱۷۱/۳
C3	۳۲/۰۴	۲۵/۰۷	۲۵/۱۰	۲۹/۳۹	۲۹/۲۹	۲۹/۲۹	۳۱/۸۲	۱۵/۴۲	۱۵/۴۴	۲۹/۸
C5	۲۲/۳۱	۱۸/۵۴	۱۸/۵۷	۲۲/۰۴	۲۱/۳۶	۲۱/۳۶	۲۱/۴۰	۶/۵۶	۶/۵۹	۱۹/۱
C6	۷۳/۷۵	۶۵/۱۲	۶۵/۱۵	۷۲/۱۸	۶۷/۸۰	۶۷/۸۰	۷۰/۲۳	۵۰/۳۱	۵۰/۳۳	۶۹/۴
C9	۲۵/۴۰	۲۰/۹۶	۲۰/۹۹	۲۴/۸۸	۲۴/۸۶	۲۴/۸۶	۲۵/۲۷	۱۰/۹۷	۱۰/۹۹	۲۲/۳
H7	۲/۴۸۴	۰/۲۹۹	۱/۷۲۹	۲/۱۳۵۱	۱/۲۹۶	۱/۲۳۱۸	۲/۲۴۰۴	۱/۰۶۸	۱/۰۷۰۸	۲/۵۶۷
H8	۲/۴۹۴	۰/۶۵۰	۲/۰۸۰۵	۲/۲۵۷۳	۱/۵۳۹	۱/۵۴۴۳	۲/۳۱۵۴	۱/۰۶۴	۱/۰۶۶۷	۲/۵۶۷
H10	۱/۷۹۶	۰/۴۴۰	۱/۸۷۰۵	۱/۷۷۷۷	۱/۱۴۲	۱/۱۵۷۶	۱/۷۹۴۷	۰/۷۹۴	۰/۷۹۷۱	۱/۸۹۳
H11	۱/۶۵۳	۰/۲۱۵	۱/۶۴۵	۱/۸۷۳۴	۱/۱۶۱	۱/۱۸۴۴	۱/۹۱۳۴	۰/۸۰۶	۰/۸۰۸۶	۱/۸۹۳
H12	۴/۴۸۰	۲/۴۹۹	۳/۹۲۸۹	۴/۲۰۲۹	۳/۵۲۱	۳/۴۶۲۴	۴/۲۱۴۳	۳/۰۰۷	۳/۰۰۹۸	۴/۳۴۹
H13	۴/۱۶۶	۲/۷۰۲	۴/۱۳۱۶	۴/۰۸۴۲	۳/۵۶۳	۳/۴۸۷۷	۴/۱۳۶۹	۲/۸۵۳	۲/۸۵۵۹	۴/۳۴۹
H14	۱/۵۵۷	۰/۰۴۴	۱/۴۷۳۸	۱/۵۷۲۵	۰/۹۴۳	۰/۹۴۱۳	۱/۶۳۴۷	۰/۵۵۰	۰/۵۶۲۶	۱/۸۹۳
H15	۲/۰۱۹	۰/۸۷۱	۲/۳۰۰۱	۱/۷۴۹۸	۱/۲۵۸	۱/۲۴۹۵	۱/۸۱۸۴	۰/۹۹۶	۰/۹۹۸۴	۱/۸۹۳

جدول ۴- جایجائی های شیمیائی همسانگرد ^{13}C و ^1H اپسیلون- کاپر لاکتون نسبت به TMS.

atom	6-311G			6-311G**			6-311++G**			Expt. ⁵⁵
	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	GIAO	CSGT	IGAIM	
C2	۱۸۸/۳۱	۱۶۳/۶۱	۱۶۳/۶۴	۱۷۵/۹۶	۱۶۸/۵۶	۱۶۸/۵۸	۱۸۱/۴۷	۱۷۹/۱۹	۱۷۹/۲۱	۱۷۵/۷
C4	۲۹/۱۹	۲۵/۲۰	۲۵/۲۳	۲۸/۵۱	۲۸/۲۶	۲۸/۲۸	۲۸/۹۲	۲۸/۹۰	۲۸/۹۲	۲۳/۷
C7	۳۴/۷۶	۲۹/۹۳	۲۹/۹۶	۳۴/۸۱	۳۴/۱۰	۳۴/۱۳	۳۴/۹۸	۳۴/۵۷	۳۴/۵۹	۲۹/۵
C10	۷۶/۳۹	۶۷/۳۷	۶۷/۴۰	۷۲/۱۳	۶۹/۷۶	۶۹/۷۸	۷۲/۲۲	۷۰/۸۸	۷۰/۹۰	۶۹/۱
C13	۳۵/۳۰	۳۱/۴۲	۳۱/۴۴	۳۴/۷۶	۳۵/۰۱	۳۵/۰۳	۳۵/۲۳	۳۵/۲۸	۳۵/۳۰	۳۰/۱
C16	۳۹/۱۹	۳۱/۱۹	۳۱/۲۲	۳۸/۹۷	۳۵/۹۸	۳۶/۰۰	۳۸/۴۶	۳۶/۸۲	۳۶/۸۴	۳۴/۸
H5	۱/۵۵۷	۱/۲۳۵	۱/۲۳۵	۱/۴۳۱۹	۱/۱۳۱۵	۱/۱۳۳۵	۱/۴۹۹۴	۱/۱۷۲۵	۱/۱۷۴	۱/۸۵۹
H6	۱/۶۵۲۸	۱/۳۴۳۴	۱/۳۴۳۴	۱/۵۳۷۹	۱/۲۱۰۷	۱/۲۱۲۴	۱/۶۰۶۶	۱/۲۵۸۱	۱/۲۵۹۳	۱/۸۵۹
H8	۱/۸۴۱۶	۰/۹۱۲	۰/۹۱۲	۱/۷۲۴۳	۱/۲۰۵	۱/۲۰۶۸	۱/۸۵۳۵	۱/۳۰۹۶	۱/۳۱۱	۱/۸۵۹
H9	۱/۷۹۵۵	۰/۷۹۸۲	۰/۷۹۸۳	۱/۷۳۸۷	۱/۲۱۸۷	۱/۲۲۰۵	۱/۸۵۸۴	۱/۳۲۵۲	۱/۳۲۶۵	۱/۸۵۹
H11	۴/۴۸	۲/۷۵۶	۲/۷۵۵۹	۴/۱۸۶۶	۳/۳۷۱۸	۳/۳۷۳۸	۴/۲۳۵	۳/۴۲۵۲	۳/۴۲۶۸	۴/۱۳۵
H12	۴/۱۶۵۸	۳/۰۷۹۱	۳/۰۷۹۱	۳/۹۳۲۴	۳/۴۰۵۲	۳/۴۰۷۱	۴/۰۴۸	۳/۵۳۵	۳/۵۳۶۴	۴/۲۳۵
H14	۲/۰۱۸۹	۱/۳۴۸۶	۱/۳۴۸۶	۱/۹۲۲۶	۱/۴۸۳۱	۱/۴۸۵	۱/۹۸۳۱	۱/۵۳۷۴	۱/۵۳۸۹	۱/۸۵۹
H15	۱/۹۴۵۳	۱/۷۰۰۶	۱/۷۰۰۶	۱/۷۰۵۷	۱/۴۲۳۷	۱/۴۲۵۶	۱/۷۶۰۸	۱/۴۲۷۳	۱/۶۷۶۴	۱/۸۵۹
H17	۲/۴۸۴۳	۰/۸۵۵۵	۰/۸۵۵۴	۲/۳۳۵۴	۱/۳۹۶۷	۱/۳۹۸۷	۲/۵۰۳۲	۱/۹۷۷۱	۱/۹۷۸۷	۱/۶۴۵۸
H18	۲/۴۹۴۳	۱/۲۶۰۵	۱/۲۶۰۵	۲/۳۷۱۸	۱/۷۵	۱/۷۵۲۱	۲/۵۲۰۲	۱/۷۶۸۱	۱/۷۶۹۷	۲/۶۴۵۸

می دهند. مطابقت کوچکترین مربعات (Least square fits) شکل های ۲ و ۳ رابطه خطی $\delta_{\text{calc}} = a \delta_{\text{exp}} + b$ بین تجربه و آزمایش را نشان می دهد. پارامترهای همبستگی مربع R، خطای استاندارد SE، a و b در جدول ۵ لیست شده اند. مربع مقادیر R بین 0.99873 و $1/0$ برای ^{13}C و برای ^1H بین 0.75334 و 0.99766 متغیر می باشد. خطای استاندارد $10^{-5} \times 6/22$ بوده از نظر کمی ۵-۳ ppm در پوشیدگی مغناطیسی بین تجربه و مقدار محاسبه شده تفاوت وجود دارد (جدول ۵).

مقایسه جدول های ۱ تا ۴ نشان می دهد که برای جایجائی های شیمیائی همسانگرد ^1H بین این لاکتون ها شاید بهترین گزینه GIAO/B3LYP/6-311G و برای ^{13}C نظر قاطعی نمی توان داشت بهر حال روش CSGT/B3LYP/6-311++G** مقایسه بهتری با تجربه نشان می دهد. باید خاطر نشان ساخت که بعلت پیچیدگی الکترونی کربن می توان انتظار داشت که محاسبات با نایقینی بیشتری نسبت به هیدروژن همراه باشد. در حالت کلی برای کربن توابع پایه با قطبیت مضاعف موثرتر از انتخاب روش جواب

جدول ۵- برگشت (regressions) آماری R، خطای استاندارد SE و همبستگی خطی $\delta_{\text{calc}} = a\delta_{\text{exp}} + b$ بین تجربه و آزمایش.

Molecule	method	bases set	¹³ C				¹ H				
			R ²	SE	a	b	R ²	SE	a	b	
Beta-propiolactone	GIAO	6-311G	۰/۹۹۹۸۰	۱/۳۸۵۶۷	۱	-۱/۵۷۱۴					
		6-311G**	۰/۹۹۹۵۴	۲/۱۲۳۶۰	۰/۹۷۳۳	-۱/۶۰۲۱					
		6-311G**++	۰/۹۹۹۸۴	۱/۲۵۴۴۸	۰/۹۷۳۳	۲/۹۸۸۱					
	CSGT	6-311G	۰/۹۹۹۸۰	۰/۹۳۳۸۳	۰/۹۷۳۳	-۱/۶۱۲۱					
		6-311G**	۰/۹۹۹۸۰	۰/۹۳۳۸۰	۰/۹۷۳۳	-۱/۶۰۲۱					
		6-311G**++	۱	۰/۷۵۴۰۱	۰/۹۷۳۳	-۱/۶۰۲۱					
	IGAIM	6-311G	۱	۰/۹۳۲۷۶	۰/۹۱۸۳	۱۵/۹۶۸۰					
		6-311G**	۰/۹۹۹۸۰	۰/۴۹۳۵۱	۰/۹۱۸۳	۱۳/۱۵۵۰					
		6-311G**++	۰/۹۹۹۹۰	۰/۰۰۱۳۳	۰/۹۸۵۳	-۱/۹۳۶۲					
	Gamma-butyrolactone	GIAO	6-311G	۰/۹۹۹۸۰	۶/۲۵-۲۵	۱/۰۵۶۱	۲/۸۸۷۷	۰/۹۵۴۵۸	۰/۲۳۹۷۰	۱/۱۱۲۲	-۰/۴۱۶۱
			6-311G**	۰/۹۹۹۹۰	۰/۱۹۸۲۸	۰/۹۳۳۷	۴/۱۵۱۰	۰/۹۹۳۸۵	۰/۰۹۷۷۹	۱/۰۹۱۶	-۰/۴۴۷۶
			6-311G**++	۰/۹۹۹۸۰	۰/۱۴۴۲۷	۱/۰۰۴۳	۳/۴۶۱۸	۰/۹۹۵۰۰	۰/۰۸۶۹۸	۱/۰۸۶۴	-۰/۴۴۷۶
CSGT		6-311G	۰/۹۹۹۶۴	۱/۵۴۷۴۵	۰/۹۹۳۰	۲/۵۷۲۳	۰/۹۸۷۹۴	۰/۲۴۷۵۸	۱/۱۱۱۴	۰/۷۰۲۹	
		6-311G**	۰/۹۹۹۹۰	۱/۰۰۷۰۲	۰/۹۴۲۱	۳/۹۴۶۴	۰/۹۹۰۷۳	۰/۱۱۵۶۱	۱/۱۱۷۳	۰/۸۴۱۹	
		6-311G**++	۰/۹۹۹۹۶	۰/۵۳۳۰۵	۰/۹۲۹۹	۰/۴۰۵۸	۰/۹۵۴۵۸	۰/۲۳۹۷۰	۱/۰۴۱۰	۱/۸۵۶۶	
IGAIM		6-311G	۰/۹۹۹۶۴	۱/۵۴۷۵۱	۰/۹۹۳۰	۲/۵۹۶۳	۰/۹۵۱۵۴	۰/۲۴۷۵۸	۰/۹۱۴۰	-۱/۶۱۲۶	
		6-311G**	۰/۹۹۹۹۶	۱/۰۰۷۰۲	۰/۹۴۲۱	۰/۹۹۳۰	۰/۹۶۴۳۲	۰/۲۲۵۳۰	۱/۰۴۸۷	-۱/۱۰۴۳	
		6-311G**++	۰/۹۹۹۸۵	۱/۰۰۷۳۳	۰/۹۲۹۹	۰/۴۳۶۰	۰/۹۶۱۷۰	۰/۲۳۴۹۹	۱/۰۵۸۵	۱/۱۰۴۳	
Delta-valrolactone		GIAO	6-311G	۰/۹۹۹۶۴	۱/۵۴۷۵۱	۱/۰۷۷۰	۰/۶۶۲۹	۰/۹۸۰۸۹	۰/۱۶۰۳۷	۰/۲۱۲۳	-۱/۰۴۴۴
			6-311G**	۰/۹۹۹۸۵	۱/۰۰۷۰۲	۱/۰۱۴۳	۱/۴۸۱۰	۰/۹۵۷۱۸	۰/۲۴۲۸۳	۰/۹۹۳۷	-۰/۸۵۵۸
			6-311G**++	۰/۹۹۹۹۶	۱/۰۰۷۳۳	۱/۰۱۷۱	۱/۵۸۷۱	۰/۹۷۰۹۸	۰/۲۴۲۸۳	۰/۸۸۰۲	-۰/۹۶۱۲
	CSGT	6-311G	۰/۹۹۹۶۲	۱/۳۷۰۴۳	۰/۹۴۹۹	۰/۹۴۰۶	۰/۷۵۳۳۴	۰/۴۱۲۹۸	۰/۹۱۳۰	-۱/۴۷۷۶	
		6-311G**	۰/۹۹۹۶۲	۱/۴۶۹۴۷	۱/۰۱۴۳	۱/۴۸۱۰	۰/۷۵۳۳۴	۰/۴۱۲۹۸	۰/۹۹۳۷	-۰/۸۵۵۸	
		6-311G**++	۰/۹۹۸۷۳	۲/۶۶۷۷۹	۱/۰۱۴۳	۱۴/۰۱۸۷	۰/۹۸۴۶۹	۰/۱۱۵۶۶	۰/۸۸۰۲	-۰/۹۶۱۲	
	IGAIM	6-311G	۰/۹۹۹۶۲	۱/۳۷۰۴۳	۰/۹۴۹۹	۰/۹۱۰۱	۰/۷۵۳۳۱	۰/۴۱۳۰۰	۰/۹۱۳۱	-۰/۰۴۷۹	
		6-311G**	۰/۹۹۹۶۲	۱/۴۶۹۴۷	۰/۹۵۵۳	۱۴/۱۶۳۰	۰/۹۶۳۸۰	۰/۱۷۷۰۲	۰/۹۶۳۹	-۰/۷۹۶۷	
		6-311G**++	۰/۹۹۸۷۳	۲/۶۶۷۷۹	۱/۰۰۸۵	۱۴/۱۶۳۰	۰/۹۷۸۴۶	۰/۱۳۵۵۵	۰/۸۸۰۲	-۰/۹۵۸۶	
	Epsilon-caperolactone	GIAO	6-311G	۰/۹۹۹۹۲	۰/۵۸۱۲۹	۱/۰۵۱۰	۳/۶۲۱۰	۰/۹۷۵۸۳	۰/۹۷۵۸۳	۱/۰۵۵۷	-۰/۱۸۶۸
			6-311G**	۰/۹۹۹۹۶	۰/۴۳۳۸۵	۰/۹۶۹۱	۵/۵۷۶۱	۰/۹۹۷۶۶	۰/۰۵۰۴۶	۰/۹۹۸۷	-۰/۱۹۹۷
			6-311G**++	۰/۹۹۹۶۹	۱/۱۵۹۲۰	۱/۰۰۴۶	۴/۴۴۹۴	۰/۹۹۳۵۵	۰/۰۸۳۸۴	۱/۰۰۰۸	-۰/۱۰۶۸
CSGT		6-311G	۰/۹۹۸۹۴	۰/۵۸۱۲۹	۰/۹۱۷۵	۲/۶۲۸۲	۰/۷۵۳۳۴	۰/۴۱۲۹۸	۰/۶۸۶۹	-۰/۱۸۲۷	
		6-311G**	۰/۹۹۹۵۲	۱/۴۳۳۸۸	۰/۹۲۴۲	۶/۰۴۴۰	۰/۷۵۳۳۴	۰/۰۵۰۴۶	۰/۸۷۳۳	-۰/۴۱۶۳	
		6-311G**++	۰/۹۹۹۳۱	۱/۷۲۰۵۳	۰/۹۹۱۹	۴/۲۸۱۷	۰/۹۸۴۶۹	۰/۱۱۵۶۶	۰/۸۹۵۱	-۰/۳۵۶۶	
IGAIM		6-311G	۰/۹۹۸۹۴	۰/۵۸۱۲۹	۰/۹۱۷۵	۲/۶۵۸۳	۰/۷۵۳۳۱	۰/۴۱۳۰۰	۰/۶۸۶۹	-۰/۱۸۲۶	
		6-311G**	۰/۹۹۹۵۲	۱/۴۳۳۲۲	۰/۹۲۴۲	۶/۰۶۶۷	۰/۹۶۳۸۰	۰/۱۷۷۰۲	۰/۸۷۳۴	-۰/۴۱۴۵	
		6-311G**++	۰/۹۹۹۳۱	۱/۷۲۰۴۴	۰/۹۹۱۹	۴/۳۰۴۴	۰/۹۶۳۸۰	۰/۱۳۵۵۵	۰/۸۷۳۴	-۰/۲۸۴۷	

سه تائی در $\delta=۴/۴۰\text{ppm}$ با $J=۷/۱۹۱\text{Hz}$ و دومی در ppm $\delta=۲/۵۶۹$ با $J=۷/۳۹۳\text{Hz}$ و طیف اپسیلون- کاپرلاکتون از دو پنج تائی درجه دوم در $\delta=۱/۸۵\text{ppm}$ و $\delta=۱/۷۶۵\text{ppm}$ و دو سه تائی در $\delta=۲/۴۱۲\text{ppm}$ با $J=۴/۴۱۲\text{Hz}$ و دومی $\delta=۲/۶۴۵\text{ppm}$ با $J=۶/۵۶۲\text{Hz}$ تشکیل شده است. $^3\text{J}(\text{HH})$ محاسبه شده در سطح

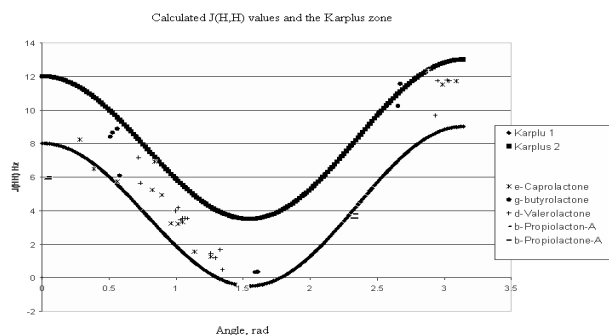
طیفهای رزونانس مغناطیسی ¹H لاکتونها (300-MHZ) موجود است [۵۶]. طیف گاما- بوتیرو لاکتون شامل یک پنج تائی در $\delta=۲/۲۸\text{ppm}$ با $J=۷/\text{MHz}$ و دو سه تائی در $\delta=۲/۴۹\text{ppm}$ با $J=۹/۵\text{Hz}$ و دومی $\delta=۴/۳۵\text{ppm}$ با $J=۸/۰\text{Hz}$ می باشد. علائم طیف دلتا- ولارو لاکتون یک پنج تائی درجه دوم $\delta=۱/۸۵\text{ppm}$ و دو

منحنی‌های تجربی برای ترکیبات مختلف ارزش محدودی دارد و بهتر است که منحنی کارپلاس برای ارتباط داشتن جفت شدگی H-H را روی زاویه دایهدرال که در شکل ۴ مشخص گردیده است مورد توجه قرار بگیرد. منحنی نظری زیرین در شکل ۴ با استفاده از رابطه:

$$J = A + B \cos \varphi + C \cos 2\varphi$$

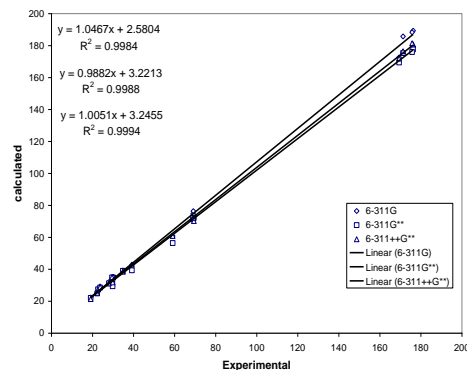
که در آن زاویه دایهدرال با مقادیر $A = 4/0.22$ و $B = -0/5$ و $C = 4/5$ رسم شده است که ناحیه بین دو منحنی ناحیه تجربی کارپلاس می باشد.

همانطوری که از جدول ۷ معلوم است (3J (HH) از بتا - پروپیو لاکتون به لاکتون ها با حلقه‌های بزرگ تر که زوایای والانس θ, θ', HCC ، کوچکتر می شوند افزایش تدریجی می یابد. ولی مقادیر (3J (HH) به تغییرات جزئی طول پیوند C-C واستخلاف الکترونگاتیو روی H-C-C-H که در مورد ما گروه عامل O است حساس می باشد. بهمین سبب اپسیلون - کاپرو لاکتون استثناء است.

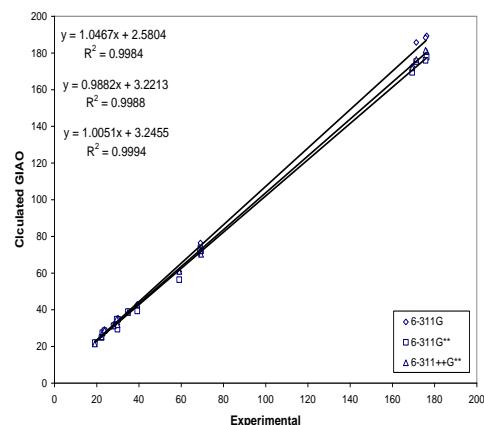


شکل ۴- ناحیه بین دو منحنی ناحیه تجربی کارپلاس بوده و ثابت های جفت شدگی اسپین - اسپین (JHH) محاسبه شده لاکتون ها با علائم مشخص شده است.

B3LYP/6-311G** در جدول ۶ همراه با زوایای دایهدرال لیست شده است.



شکل ۲- مقادیر محاسبه شده جابجانی شیمائی 1H بر حسب مقادیر تجربی با استفاده از روش GIAO



شکل ۳- مقادیر محاسبه شده جابجانی شیمائی ^{13}C بر حسب مقادیر تجربی با استفاده از روش GIAO

اساس جفت شدگی اسپین-اسپین بطور جدی به زاویه دایهدرال، زوایا و طول پیوندهای ساختار تعادلی مولکولی، الکترونگاتیویته و استخلافها دارد. ارتباط ثابت های جفت شدگی محاسبه شده (3J (HH) - گاما- بوتیرو، دلتا- ولارو و اپسیلون- کاپرو لاکتون ها روی زوایای دایهدرال در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه

جدول ۶- زوایای دایهدرال و و ثابت های جفت شدگی اسپین - اسپین (JHH) محاسبه شده لاکتون ها.

Dihedral angels	Dihedral angels, degree	SSCC, J(HH), Hz	Dihedral angels	Dihedral angels, degree	SSCC, J(HH), Hz
gamma-butyrolactone					
H ₁₂ -C ₆ -C ₅ -H ₁₀	-۲۹/۰۶۹۷۰	۸/۴۱۴۱	H ₁₃ -C ₇ -C ₆ -H ₁₀	۱۷۷/۳۷۶۸۷	۳/۱۸۶
H ₁₂ -C ₆ -C ₅ -H ₉	۹۱/۳۳۷۱۵	۰/۳۴۲۳	H ₁₂ -C ₇ -C ₆ -H ₁₁	۵۸/۳۱۱۳۷	۳/۲۱۱
H ₁₁ -C ₆ -C ₅ -H ₁₀	-۱۵۳/۲۴۶۸۲	۱۰/۲۴۹۸	H ₁₂ -C ₇ -C ₆ -H ₁₀	-۵۹/۴۹۶۱۱	۳/۳۳۴
H ₁₁ -C ₆ -C ₈ -H ₉	-۳۲/۸۳۹۹۷	۶/۰۹۴۳	H ₁₁ -C ₆ -C ₄ -H ₉	-۱۶۵/۰۳۵۹۳	۵/۲۳۲
H ₁₀ -C ₅ -C ₃ -H ₈	۲۹/۵۳۲۴۴	۸/۶۷۱۷	H ₁₁ -C ₆ -C ₄ -H ₈	-۴۶/۸۴۹۸۷	۱۲/۳۶۳

ادامه جدول ۶.

Dihedral angles	Dihedral angles, degree	SSCC, J(HH), Hz	Dihedral angles	Dihedral angles, degree	SSCC, J(HH), Hz
gamma-butyrolactone					
H ₁₀ -C ₈ -C ₇ -H ₇	۱۵۳/۲۰۸۵۳	۱۱/۵۷۵۵	H ₁₀ -C ₆ -C ₄ -H ₉	-۴۷/۶۰۰۹۴	۱/۲۶۴
H ₉ -C ₅ -C ₃ -H ₈	-۹۲/۳۰۶۲۵	۰/۳۵۸۴	H ₁₀ -C ₆ -C ₄ -H ₈	۷۰/۵۸۵۱۲	۶/۹۲۶
H ₉ -C ₅ -C ₃ -H ₇	۳۱/۳۶۹۸۳	۸/۸۸۹۰	epsilon-caprolactone		
beta-propiolactone, C1 symm.					
H ₉ -C ₇ -C ₃ -H ₄	۱۳۳/۱۴۴۱۶	۳/۸۲۲۳	H ₁₈ -C ₆ -C ₈ -H ₁₆	۴۲/۱۸	۵/۵۶
H ₉ -C ₇ -C ₃ -H ₂	-۰/۶۸۷۴۵	۶/۰۳۲۴	H ₁₇ -C ₆ -C ₈ -H ₁₅	۱۶۸/۱۶	۹/۶۸
H ₈ -C ₇ -C ₃ -H ₄	۰/۶۷۶۲۵	۶/۰۲۹۵	H ₁₇ -C ₆ -C ₈ -H ₁₆	-۷۷/۱۵	۰/۴۹
H ₈ -C ₇ -C ₃ -H ₂	-۱۳۳/۱۵۵۳۶	۳/۸۲۲۸	H ₁₃ -C ₈ -C ₇ -H ₁₅	۱۷۳/۸۸	۱۱/۷۴
beta-propiolactone, C _s symm.					
H ₉ -C ₇ -C ₃ -H ₄	۱۳۳/۴۶۶۰۰	۳/۵۶۶۴	H ₁₄ -C ₈ -C ₇ -H ₁₅	۵۹/۵۶	۳/۵۴
H ₉ -C ₇ -C ₃ -H ₂	-۰/۶۵۷۵۸	۵/۸۹۲۹	H ₁₃ -C ₈ -C ₇ -H ₁₆	۵۷/۰۱	۴/۰۰
H ₈ -C ₇ -C ₃ -H ₄	۰/۶۵۷۵۸	۵/۸۹۲۹	H ₁₄ -C ₈ -C ₇ -H ₁₆	-۵۸/۳۱	۳/۵۵
H ₈ -C ₇ -C ₃ -H ₂	-۱۳۳/۴۶۶۰۰	۳/۵۶۶۴	H ₁₃ -C ₇ -C ₅ -H ₁₁	-۱۷۳/۰۴	۱۱/۷۸
delta-valerolactone					
H ₁₅ -C ₅ -C ₇ -H ₁₃	-۵۱/۲۷۶۰۷	۴/۹۴	H ₁₄ -C ₇ -C ₅ -H ₁₁	-۵۸/۰۶	۳/۵۶
H ₁₅ -C ₅ -C ₇ -H ₁₂	۶۵/۸۲۲۲۵	۱/۵۵۸	H ₁₄ -C ₇ -C ₅ -H ₁₂	۵۷/۸۶	۳/۴۷
H ₁₄ -C ₅ -C ₇ -H ₁₃	-۱۷۱/۶۳۷۱۸	۱۱/۵۲	H ₁₁ -C ₅ -C ₃ -H ₉	۷۳/۴۱	۱/۲۰
H ₁₄ -C ₅ -C ₇ -H ₁₂	-۵۴/۵۳۸۸۶	۳/۲۵	H ₁₁ -C ₅ -C ₃ -H ₁₀	-۱۶۸/۳۳	۱۱/۷۵
H ₁₃ -C ₇ -C ₆ -H ₁₁	۵۹/۵۶۹۳۸	۱۱/۷۳	H ₁₂ -C ₅ -C ₃ -H ₉	-۴۱/۵۵	۷/۱۶
			H ₁₂ -C ₅ -C ₃ -H ₁₀	۷۶/۶۸	۱/۶۹

جدول ۷- وابستگی زوایای θ و θ' روی $^3J(\text{HH}) = (3J_{\text{HH3}} + 3J_{\text{HH2}})/2$

Sample	valence angles (θ)	valence angles (θ')	$^3J(\text{HH})$ (Hz)
(a)OH ₂ C-CH ₂	۱۱۶/۵۵	۱۱۶/۵۵	۴/۹۳
(b)OH ₂ C-CH ₂	۱۱۲/۲۶	۱۱۳/۹۶	۶/۲۷
(c)OH ₂ C-CH ₂	۱۱۲/۷۳	۱۱۰/۰۸	۶/۴۴
(d)OH ₂ C-CH ₂	۱۰۹/۸۲	۱۰۷/۹۷	۵/۴۵

(a) بتا- پروپیو، (b) گاما- بوتیرو، (c) دلتا- ولارو و (d) اپسیلون- کاپرو لاکتون ها.

۴. نتیجه گیری

دورتری قرار دارند. دلیل آن را می توان به اهمیت شرکت دادن سهم پارا مغناطیسی در تانسور پوشیدگی مغناطیسی که توسط نظریه کوهن و شم (Kohn-Sham approach) ارائه شده دانست. برخلاف نظریه HF مقادیر نسبت به مرکز کمترین پوشیدگی مغناطیسی مقادیر DFT خیلی درخشان هستند و بنظر می رسد که روش های نظریه چگال را می توان با موفقیت برای محاسبات نسبی تانسور پوشیدگی مغناطیسی در داخل مولکول ها بکار برد. روش های یاد شده پتانسیل مفیدی در پیش بینی جابجائی شیمیائی سیستم های ناهماهنگ مانند سیستم های پیوند هیدروژنی دارند بهر حال در چنین سیستم هایی لازم است که از تابع موجی هسته ای

جابجائی شیمیائی هسته های ^{13}C و ^1H نسبت به TMS و نسبت به مرکز کمترین پوشیدگی مغناطیسی (deshielded center) مولکول های بتا- پروپیو لاکتون، گاما- بوتیرو لاکتون، دلتا- ولارو لاکتون و اپسیلون- کاپرو لاکتون که حلقه های لاکتون ها در هر کدام بمقدار یک CH_2 افزایش می یابد گزارش شده است. روش های محاسباتی استقلال پنجره ای GIAO، CSGT، IGAIM را بکار برده بجز برای اتم های کربن جابجائی شیمیائی محاسبه شده نسبت به TMS در سطح DFT بطور قابل ملاحظه ای با مقادیر تجربی همخوانی دارند ولی بهر حال اندکی نسبت به تجربه در فاصله

- [17] W. Kutzelnigg, Ch. van Wullen, U. Fleischer, R. Franke, and T.V. Mourik, in: J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Kluwer Publishers, Netherlands, (1993).
- [18] A.E. Hansen and T.D. Bouman, in: J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Kluwer Publishers, Netherlands, (1993).
- [19] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, 19 (1980) 193.
- [20] P. von Rague Schleyer, J.W.de, M. Carneiro, W. Koch and D.A. Forsyth, *J. Am.Chem. Soc.*, 113 (1991) 3990.
- [21] C.J. Jameson and A.C. de Rios, in: J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Kluwer Publishers, Netherlands, (1993).
- [22] C.J. Jameson and A.C. de Rios, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 417.
- [23] K.L. Bak, A.E. Hansen and P.J. Stephens, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17359.
- [24] H. Fukui, T. Baba, H. Matsuda and K. Miura, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 6608.
- [25] J.A. Tossell, *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999) 435.
- [26] P. Cmoch, J.W. Wiench, L. Stefaniak and G.A. Webb, *Spectrochim. A*, 55 (1999) 2207.
- [27] A.M. Orendt, J.C. Facelli and D.M. Grant, *Chem. Phys. Lett.*, 302 (1999) 499.
- [28] J.A. Kintop, W.V.M. Machado, M. Franco and H.E. Toma, *Chem. Phys. Lett.*, 309 (1999) 90.
- [29] V. Galasso, *Chem. Phys.*, 241 (1999) 247.
- [30] M. Pecul and J. Sadlej, *Chem. Phys.*, 234 (1998) 111.
- [31] P.J. Wilson, R.D. Amos and N.C. Handy, *Mol. Phys.*, 97 (1999) 757.
- [32] J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 3629.
- [33] P. Astrand and K.V. Mikhelsen, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 648.
- [34] Ch. van Wullen and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2330.
- [35] S.A. Perera, M. Nooijen and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 3290.
- [36] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, (1989).
- [37] J.M. Seminario, *An Introduction to Density Functional Theory in Chemistry*, in: J.M. Seminario and P. Politzer (Eds.), *Modern Density Functional Theory*, Elsevier Science B.V., (1995).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev B.*, 136 (1964) 864.
- [39] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev A.*, 140 (1965) 1133.
- [40] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [41] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [42] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.
- [43] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 33 (1986) 8822.
- [44] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 45 (1992) 13244.
- [45] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.

میانگین گرفته شود. محاسبات ما نشان میدهد خواص همگرایی روش‌های CSGT و IGAIM مانند GIAO است ولی هزینه محاسباتی کمتری دارند.

در محاسبات جابجایی شیمیایی NMR و ثابت‌های جفت شدگی اسپین-اسپین که بر پایه بهینه‌سازی هندسه مولکول تنها در فضای آزاد به روش‌های نظری قرار دارند باید بعضی عوامل که در اندازه گیری‌های تجربی این کمیات مانند نیروهای بین مولکولی، اثر حلال، دما، حرکات مولکولی مانند چرخش داخلی دخالت دارند را در نظر گرفت. مخصوصاً حساسیت بستگی محاسبات نظری روی هندسه مولکول و اندازه گیری‌های تجربی روی شیوه ارتعاشی گروه CH_2 احتمالاً بیشترین تفاوت بین محاسبه و اندازه گیری‌های $^1\text{H NMR}$ را در مقادیر δ و J سبب شوند.

۵. مراجع

- [1] Hazards Substance Data Bank (HSDB) Prevention and Wellness Services, 650-3643.
- [2] C.E. Dykstra, *Quantum Chemistry & Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, 336 (1992).
- [3] J.R. Cheeseman, G.W. Trucks, T.A. Keith and M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 5497.
- [4] G.A. Webb and J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Kluwer Publishers, Netherlands, 1 (1993).
- [5] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 789.
- [6] K. Wolinski, J.F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251.
- [7] P. Pulay, J.F. Hinton and K. Wolinski, in: J.A. Tossell (Ed.), *Nuclear Magnetic shielding and Molecular Structure NATO*, ASI Series C, (2004).
- [8] T.A. Keith and R.F.W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 194 (1992) 1.
- [9] T.A. Keith and R.F.W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 210 (1993) 223.
- [10] T.A. Keith and R.F. W. Bader, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 3669.
- [11] P.R. Rablen, S.A. Pearlman and J. Finkibiner, *J. Phys. Chem. A.*, 103 (1999) 7357.
- [12] D. Sitkoff and D.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 12262.
- [13] G.A. Olah, A. Burrichter, G. Rasul, K.O. Christe, and G.K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4345.
- [14] J.F. Hinton, P.L. Guthrie, P. Pulay, K. Wolinski and G. Fogarasi, *J. Magn. Reson.*, 96 (1992) 154.
- [15] C. McMichael Rohlfing, L.C. Allen and R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 4958.
- [16] M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1020.

- Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [50] F.J. London, *Phys. Radium*, 8 (1937) 397.
- [51] H.F. Hamerka, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 203.
- [52] R. Dietrichfield, *Mol. Phys.* 27 (1974) 789.
- [53] K. Wolinski, K.J.F. Hilton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251.
- [54] T.M. Womacott and R.J. Womacott, *Introductory Statistics*, fifth ed. Wiley and Son, New York (1990).
- [55] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR001782.PDF>
- [56] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR009385.PDF>
- [57] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR001256.PDF>
- [58] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR002019.PDF>
- [59] H. Günther, *NMR spectroscopy*, (1998) 115.
- [46] A.P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16502.
- [47] Lj. Pejov, V. Stefov and B. optrajanov, *Vibr. Spectrosc.*, 19 (1999) 435.
- [48] L. Bistri, G. Baranovi, D. afar-Cvita, and K. Mlinari-Majerski, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 941.
- [49] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B.