



شبیه سازی و مقایسه طیفهای زیر قرمز و رامان استون و مشتقات دوتره آن

محبوبه غلامحسین پور^۱، سید فرامرز طیاری^{۲*}، سعید رضا امامیان^۱

^۱دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

^۲مشهد- دانشگاه فردوسی - دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۸/۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۹/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۰/۷

چکیده

در این پژوهش طیف ارتعاشی مولکول استون با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. محاسبات در سطح B3LYP/6-311++G(3df,3pd) انجام گرفت و فرکانسهای محاسبه شده با استفاده از ضریب مقیاسی به مقادیر واقعی نزدیک شده‌اند. سپس با استفاده از شدت نوارهای مادون قرمز و فعالیت نوارهای رامان محاسبه شده این ارتعاشات، طیفهای ارتعاشی شبیه سازی، مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

واژه های کلیدی: استون، طیف ارتعاشی، نظریه تابعی چگالی.

۱. مقدمه

استون ساده ترین عضو خانواده کتون‌ها است بنابراین مطالعه آن می تواند برای درک خواص همولوگ‌های آن بسیار مفید باشد. طیف های ارتعاشی [۱-۱۶] طیف الکترونی [۱۷] طیف ریز موج [۱۸-۲۱] و هندسه [۶] استون مفصلا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. کوزی و ساچ اشنايدر [۳] و دلپین و اورند [۴] فرکانس های ناحیه $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ را به شیوه های نرمال ارتعاشی نسبت دادند. هیچ کدام از این محققین پیچش گروه متیل را در نظر نگرفتند. فیلیس [۸] با استفاده از طیف سنجی یونش دو الکترونی توانست یکی از شیوه‌های پیچشی استون و d6-استون را به ترتیب در 55 و 77 cm^{-1} پیدا کند.

با وجود مطالعات فراوانی که بر روی طیف های ارتعاشی استون انجام شده است هیچ مطالعه سیستماتیکی روی اثر ایزوتوپی بر شیوه های نرمال و سهم هر مختصه جابه جایی در مختصات شیوه های نرمال انجام نشده است. در این پژوهش سعی می شود که با توجه به مقایسه طیفهای شبیه سازی شده استون، d3-استون، و d6-استون به بررسی میزان جابه‌جایی و مشارکت حرکت‌های مولکولی در هر یک از شیوه های نرمال پردازیم.

*عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیاری

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی - دانشکده علوم - گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۰۳۵۳۸ پست الکترونیک: E-mail: sftayyari@hotmail.com

۲. محاسبات

همه محاسبات با نرم افزار گوسین [22] و در سطح محاسباتی B3LYP با استفاده از تابع پایه 6-311++G(3df,3pd) انجام گرفته است. برای رسم نمودارها از معادله لورنسی با نیم-پهنا در نیم-ارتفاع برابر 3 cm^{-1} و از نرم افزار EXCEL Microsoft استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

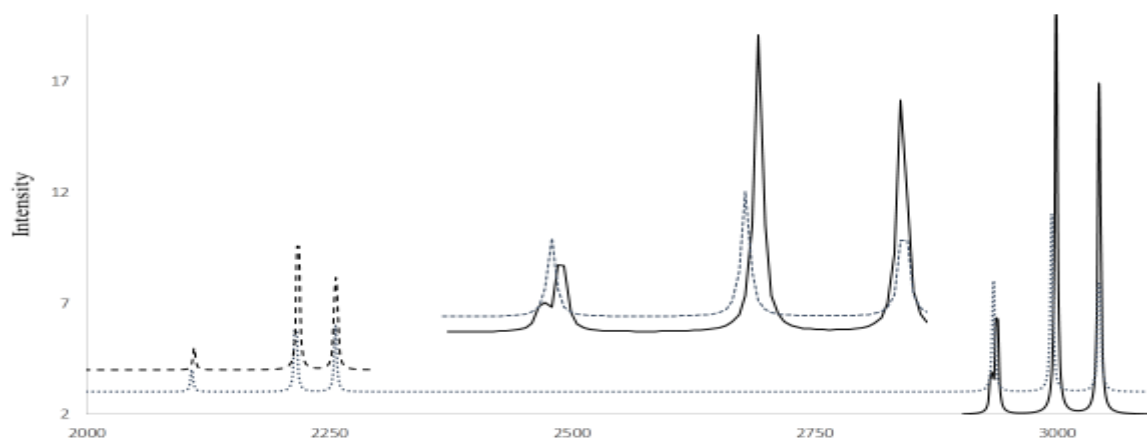
در جدول ۱ فرکانسهای ارتعاشی همراه با شدت‌های زیر قرمز و فعالیت‌های رامان مربوطه برای استون، d3-استون، و d6-استون با یکدیگر مقایسه شده‌اند. طیف‌های زیر قرمز این مولکول‌ها در نواحی متفاوت طیفی در شکل‌های ۱-۳ و طیف‌های شبیه سازی شده رامان آن‌ها در شکل‌های ۴-۶ نمایش داده شده‌اند. در جدول ۲ برخی از فرکانسهای ارتعاشی مهم این مولکول‌ها با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

جدول ۱. فرکانس‌های بنیادی محاسبه شده استون و مشتقات دوتره آن.^a

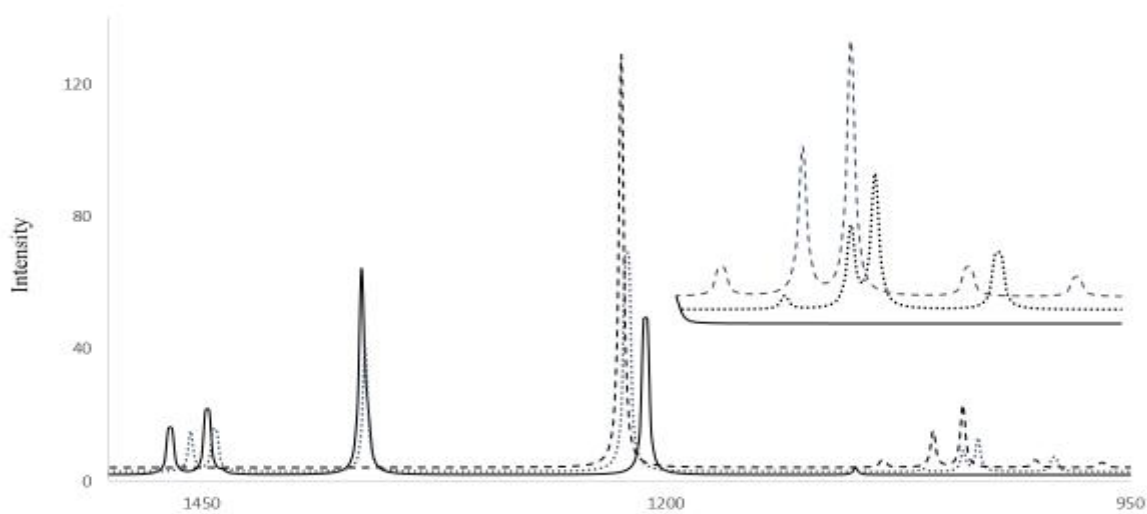
	استون			d6-استون			d3-استون		
	F	I _{IR}	A _R	F	I _{IR}	A _R	F	I _{IR}	A _R
a₁									
v ₁	3043	7	66	2257	3	33	3043	7	60
v ₂	2937	6	256	2110	1	125	2934	5	129
v ₃	1749	141	12	1741	189	15	1745	180	13
v ₄	1447	28	18	1083	3	6	1443	18	10
v ₅	1361	16	2	1040	19	7	1362	37	1
v ₆	1062	0	3	879	0	4	1058	0	2
v ₇	770	2	16	681	1	11	726	1	13
v ₈	370	1	1	310	1	0	337	1	0
a₂									
v ₉	2991	0	10	2212	0	5	2215	4	28
v ₁₀	1445	0	12	1045	0	5	1058	0	2
v ₁₁	869	0	1	660	0	1	754	1	3
v ₁₂	49	0	0	35	0	0	41	0	0
b₁									
v ₁₃	3042	10	53	2255	3	30	2256	3	31
v ₁₄	2931	2	2	2106	0	0	2108	1	62
v ₁₅	1439	1	1	1036	0	0	1058	0	2
v ₁₆	1364	59	0	1001	3	1	991	6	4
v ₁₇	1211	68	5	1224	125	2	1221	95	4
v ₁₈	869	8	3	700	0	3	726	1	13
v ₁₉	521	16	1	468	13	1	494	13	1
b₂									
v ₂₀	2998	19	98	2217	8	52	2994	8	54
v ₂₁	1467	20	0	1056	11	0	1040	6	2
v ₂₂	1098	2	0	965	2	0	1062	1	1
v ₂₃	478	1	0	397	1	0	429	1	0
v ₂₄	143	0	0	106	1	0	126	0	0

^aF، اعداد موج ارتعاشی هماهنگ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G(3df,3pd)، I_{IR}، شدت IR (بر حسب km/mol)،

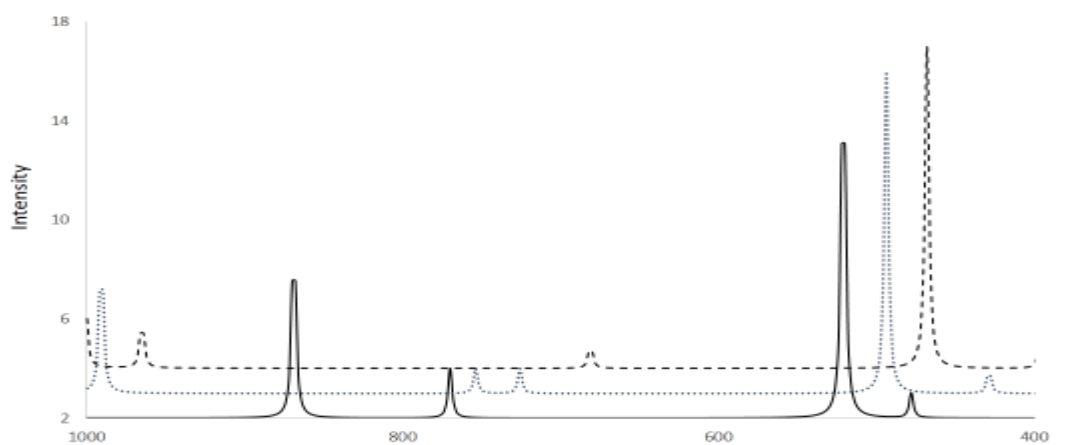
A_R، فعالیت رامان (بر حسب Å⁴/amu).



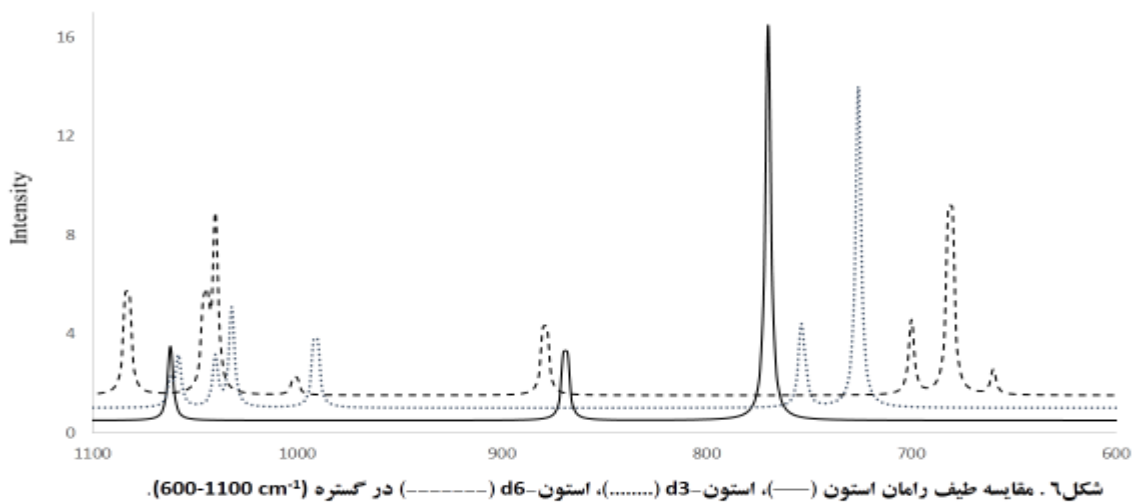
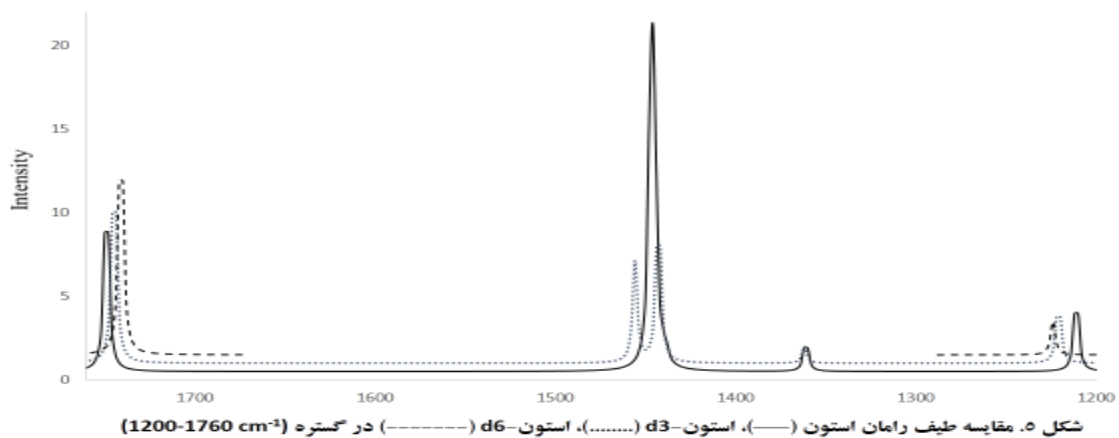
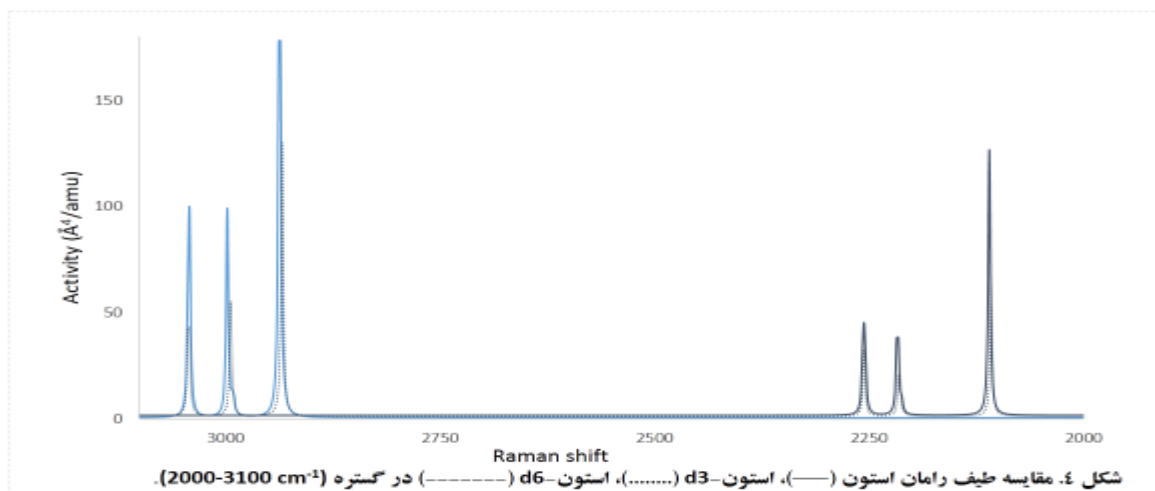
شکل ۱. مقایسه طیف زیر قرمز استون (—)، استون-d3 (.....)، استون-d6 (-----) در گستره $(2000-3000 \text{ cm}^{-2})$.



شکل ۲. مقایسه طیف زیر قرمز استون (—)، استون-d3 (.....)، استون-d6 (-----) در گستره $(950-1500 \text{ cm}^{-1})$.



شکل ۳. مقایسه طیف زیر قرمز استون (—)، استون-d3 (.....)، استون-d6 (-----) در گستره $(400-1000 \text{ cm}^{-2})$.



جدول ۲. مقایسه فرکانس نوارهای ارتعاشی در استون و مشتقات دوتره آن.

d_0	میانه	d_6	میانه	d_3	
3043,3042	3043	2257,2252	2255	3043,2256	$\nu_a\text{CH}_3/\text{CD}_3$
2998,2991	2995	2217,2212	1522	2994,2215	$\nu_a'\text{CH}_3/\text{CD}_3$
2937,2931	2934	2110,2106	2108	2934,2108	$\nu_s\text{CH}_3/\text{CD}_3$
1467,1445	1456	1056,1045	1051	1062, 5614	$\delta_a'\text{CH}_3/\text{CD}_3$
1447,1439	1443	1040,1036	1038	4314,1032	$\delta_a\text{CH}_3/\text{CD}_3$
1364,1361	1363	1008,3101	1042	1058,6213	$\delta_s\text{CH}_3/\text{CD}_3$
1211		1224		1221	$\nu_a\text{C-C}$
1098,869	984	897,714	806	991, 754	$\rho\text{CH}_3/\text{CD}_3$
*1062,869		*,673٦٥9		*1003,781	$\pi\text{CH}_3/\text{CD}_3$
770		681		726	$\nu_s\text{C-C}$
٣٨٥		٠31		337	δCCC
143		106		126	$\tau\text{CH}_3/\tau\text{CD}_3$
49		35		41	$\tau\text{CH}_3/\tau\text{CD}_3$

ν_a ، ارتعاش کششی، δ_a' ، حرکت خمشی خارج از صفحه، δ_a ، حرکت خمشی داخل صفحه، ρ ، حرکت جنبانه ای داخل صفحه، π ، حرکت جنبانه ای خارج از صفحه ای، τ ، حرکت پیچشی.

* فرکانس در d_3 -استون میانگین فرکانس های استون و d_6 -استون است.

۱-۳. فرکانس های کششی پیوندهای CH/CD

نوارهای ارتعاشی کششی پیوندهای CH معمولاً در ناحیه $3020-2850 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شوند. در مورد استون انتظار می رود شش فرکانس در این ناحیه مشاهده کنیم. چنانکه در جدول ۱ و ۲ مشاهده می شود این فرکانسها را در گستره $3043-3031 \text{ cm}^{-1}$ پیش بینی می کند. ولی شکل ۱ فقط ۴ نوار را نشان می دهد که دوتای آخری بسیار به یکدیگر نزدیکند. دلیل این امر آن است که نوارهای مشابه برای دو گروه CH_3 مربوط به تقارنهای متفاوت یا بر هم منطبقند و یا شدت یکی آنها قابل صرف نظر و یا غیر فعال است. در مولکول d_3 -استون یکی از این گروهها حذف می شود و بنا براین سه تک فرکانس باقی می ماند که میانگین حرکت های مشابه دو گانه در مولکول مادر هستند (جدول ۲ را ببینید). این امر در شکل ۴ نیز به خوبی نشان داده شده است. در شکل ۴ دیده می شود که نوارهای حرکت های کششی CH در رامان بسیا قوی هستند. در جدولهای ۱ و ۲ مشاهده می شود که در مولکول d_6 -استون فرکانس های ارتعاشی CD در گستره $2257-2212 \text{ cm}^{-1}$ قرار می گیرند. این جابه جایی فرکانس ناشی از دوتره کردن با ضربی از $1,379-1,348$ (میانگین $1,364$) کاهش می یابد. این تغییر را می توان با توجه به جرم کاهش یافته توجیه کرد. جرم کاهش یافته CH برابر است با $(1 \times 12 / 12 + 1)$ و برای CD جرم کاهش یافته برابر است با $(12 \times 2 / 12 + 2)$ بنابراین با استفاده از رابطه فرکانس با جرم:

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

بنابراین نسبت $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CD}} = 1.363$ که تقریباً با میانگین ضریب جابه جایی یکسان است. اندک انحراف مشاهده شده ناشی از جفت شدگی این نوارها با دیگر حرکت های ارتعاشی است

۲-۳. حرکت های خمشی گروه های CH_3/CD_3

با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که فرکانس های محاسبه برای ارتعاش های خمشی گروه های CH_3/CD_3 به سه دسته تقسیم شده اند، حرکات خمشی داخل و خارج از صفحه نامتقارن و حرکت خمشی متقارن. حرکات خمشی نامتقارن برای گروه CH_3 در بالاتر از حرکت خمشی متقارن قرار دارند. جدول ۲ نشان می دهد که فرکانس حرکت های خمشی مشابه با یکدیگر نزدیکند و میانگین آنها برابر حرکت مشابه در مولکول d_3 -استون است. البته شکل ۲ چنین چیزی را نشان نمی دهد و گویای آن است که فرکانس حرکت های خمشی در d_3 -استون پایین تر از مقادیر

مشابه در استون قرار می گیرند. علت این امر نیز آن است که شدت نوارهای با فرکانس کمتر قابل اغماض است و بنابراین یک جابه جایی به سمت فرکانسهای کمتر به چشم می خورد. چنین امری در طیف شبیه سازی شده رامان شکل ۵ به چشم نمی خورد. حرکتهای خمشی نامتقارن گروههای CD_3 در 1056 و 1040 cm^{-1} مشاهده می شوند که یک جابه جایی به سمت فرکانس های کمتر به نسبت $1/39$ را نشان می دهند که از نسبت $1/363$ بسیار بیشتر است. این امر را می توانی ناشی از جفت شدگی این حرکتها با کشش نامقارن C-C-C دانست که در مورد گروه CH_3 فرکانس آن کمتر از خمش CH_3 و در مورد گروههای CD_3 در بالاتر از آنها قرار می گیرد. بنابراین خمش گروه CH_3 به سمت فرکانسهای بالاتر و خمش CD_3 به سمت فرکانس های پایین تر رانده می شوند و در نتیجه نسبت $\delta aCH_3/\delta aCD_3$ از مقدار پیش بینی شده بیشتر می شود. این نکته قابل ذکر است که در مورد حرکت کششی متقارن نسبت $\delta sCH_3/\delta sCD_3$ از $1/363$ بسیار کمتر بوده و برابر $1/289$ است. دلیل این امر را نیز می توان جفت شدن این حرکت با حرکت کششی متقارن دانست که در عدد موج 770 cm^{-1} در استون و 680 cm^{-1} در d_6 -استون ظاهر می شود. در مورد استون فرکانس کششی متقارن CCC با فرکانس کششی متقارن CH_3 فاصله نسبتا زیادی دارد و عملا رزنانس انجام نمی گیرد ولی در مورد ترکیب دوتره این اختلاف اندک است و رزناس شدید خواهد بود بنابراین فرکانس خمشی متقارن CH_3 جابه جایی محسوسی ندارد ولی فرکانس حرکت خمشی متقارن CD_3 به سمت فرکانسهای بالاتر رانده می شود. این امر باعث می شود که فاصله نوارهای ارتعاشی خمشی متقارن گروههای CH_3 و CD_3 به یکدیگر نزدیکتر شده و نسبت $\delta sCH_3/\delta sCD_3$ کمتر از مقدار پیش بینی شده با رابطه (۱) گردد. البته بایستی توجه داشت که ناحیه طیفی $1100-1000$ cm^{-1} در d_3 -استون بسیار پیچیده است زیرا در این ناحیه علاوه بر حرکتهای خمشی CD_3 حرکتهای جنبانه ای CH_3 نیز ظاهر می شوند. در d_3 -استون $\delta a'CD_3$ اندکی، 11 cm^{-1} ، از مقدار میانگین بیشتر است دلیل آن جفت شدن با ارتعاش جنبانه ای CH_3 است که در پایین تر، 1003 cm^{-1} ، ظاهر می شود (جدول ۲ را ببینید). δsCD_3 در d_3 -استون اندکی بالاتر از مقدار متناظر خود در d_6 -استون است. این امر را نیز می توان به علت جفت شدن با حرکت کششی متقارن C-C-C توجه کرد که در مولکول d_3 -استون در 726 cm^{-1} و در d_6 -استون در 681 cm^{-1} ظاهر می شوند.

۳-۳. حرکتهای جنبانه ای (rocking) داخل و خارج صفحه

نوار این حرکت های ارتعاشی معمولا در گستره $1100-1000$ cm^{-1} برای گروه CH_3 ظاهر می شوند. در مولکول استون حرکت های جنبانه ای داخل صفحه در 1098 و 869 cm^{-1} پیش بینی شده است که اولی با حرکت کششی متقارن C-C و دومی با حرکت کششی نامتقارن C-C جفت شده اند. در d_6 -استون این فرکانسها به 897 و 714 cm^{-1} جابه جا می شوند. که نسبت $\rho CH_3/\rho CD_3$ به ترتیب $1/224$ و $1/217$ است. این مقادیر نیز بسیار کوچکتر از مقادیر پیش بینی شده با رابطه (۱)، $1/363$ ، است. علت این امر نیز جفت شدن این ارتعاش ها با ارتعاش های کششی C-C است. این جفت شدگی ها فرکانس ارتعاشی جنبانه ای CH_3 را به سمت مقادیر کمتر و فرکانس جنبانه ای CD_3 را به سمت مقادیر بیشتر جابه جا می کنند. در d_3 -استون این دو ارتعاش در 991 و 754 cm^{-1} پیش بینی شده اند که اولی اندکی بالاتر و دومی بسیار پایین تر از مقادیر میانه هستند. دلیل این اختلاف آن است در مولکول d_3 -استون دیگر جفت شدگی با حرکت کششی متقارن C-C وجود ندارد

۳-۴. حرکت های اسکلتی

حرکت های کششی متقارن و نامتقارن C-C و حرکت های کششی و خمشی C=O جز این دسته از حرکتها هستند. چنان که طیف رامان شکل ۵ نشان می دهد، با دوتره کردن فرکانس کششی C=O در ناحیه 1700 cm^{-1} اندکی جابه جایی قرمز نشان می دهد. دلیل این امر جفت شدن ای حرکت با حرکت خمشی گروه CH_3 است.

حرکت کششی نا متقارن C-C معمولاً در حدود 1200 cm^{-1} مشاهده می شود. چنان که شکل ۲ نشان می دهد با دوتره کردن فرکانس این حرکت ارتعاشی به سمت مقادیر بیشتر جابه جا و شدت آن نیز افزایش می یابد. دلیل جابه جایی آن است که این ارتعاش با حرکت خمشی متقارن CH_3 جفت می شود که در استون در حدود 1360 cm^{-1} و در ترکیب دوتره در گستره $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ رخ می دهند. حرکت کششی متقارن C-C در استون، d3-استون و d6-استون به ترتیب در 770 ، 726 و 681 cm^{-1} پیش بینی شده است. این جابه جایی نیز ناشی از جفت شدن این حرکت با حرکتهای خمشی CH_3/CD_3 است.

۴. نتیجه گیری

با استفاده از روش DFT در سطح B3LYP/6-311++G(3df,3pd) طیف ارتعاشی IR و رامان استون و مشتقات دوتره آن شبیه سازی شد و این طیفها با یکدیگر مقایسه و اثر دوتره شدن مورد بررسی قرار گرفت. از دلایل جابه جایی فرکانس ها یکی اثر جرم است که عامل عمده این جابه جایی بوده و دیگری جفت شدگی های مختلف است که آن نیز گاهی تغییرات زیادی ایجاد خواهد کرد.

۵. مراجع

- [1] W. Schindler, J. Jonas, *Chem Phys lett*, 67 (1979)428.
- [2] X. Xing, R. McDiarmid, J.G. Philis, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993)7565.
- [3] P. Cossee, J.H. Schachtschneider, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 97.
- [4] G. Dellepiane, J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 593.
- [5] W.C. Harris, I.W. Levin, *J. Mol. Spectrosc.* 43 (1972)117.
- [6] J.D. Rogers, B. Rub, S. Goldman, W.B. Person, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3727.
- [7] P.F. Krause, B.G. Glagola, J.E. Katon, *J. Chem. Phys.* 61(1974) 5331.
- [8] J.G. Philis, J.M. Berman, L. Goodman, *Chem. Phys. Lett.*, 167 (1990) 16..
- [9] P. Groner, G. A. Guirgis, J.R. Durig, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 565.
- [10] Y.G. Smeyers, M.L. Senent, V. Botella, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993)2754.
- [11] D.R. Smith, B.K. McKenna, K.D. Möller, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 1904.
- [12] W.G. Fateley, F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 977.
- [13] H. Mann, W.B. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 792.
- [14] K. Consani, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5586.
- [15] J.R. Allkins, E.R. Lippincott, *Spectrochim. Acta*, 25 (1969) 761.
- [16] H. Hollenstein, H.H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.*, 84 (1980) 457.
- [17] D.H.A. ter Steege, A.C. Wirtz, W.J. Buma, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 547.
- [18] J.D. Swalen, C.C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1562.
- [19] R. Nelson, L. Pierce, *J. Mol. Spectrosc.*, 18 (1965) 344.
- [20] R. Peter, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. Teil A*, 20 (1965) 301.
- [21] J.M. Vacherand, B.P. VanEijck, J. Burie, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, 120 (1986) 118.
- [22] 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).
- [23] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, 38 (1988) 3098.
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.