



## پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۵-نیتروسالیسالدید (۲-هیدروکسی بنزوئیل) هیدرازون: مطالعه‌ی نظری تابعی چگالی

زینب موسوی تکیه

دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۴/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۵/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۶/۱۲

### چکیده

ماهیت دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IHB) در ترکیب ۵-نیتروسالیسالدید (۲-هیدروکسی بنزوئیل) هیدرازون (NSBH) با استفاده از نظریه تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-311++G\*\* مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پارامترهای مرتبط به پیوند هیدروژنی برای پیوند هیدروژنی O-H...O با پارامترهای معادل آن برای پیوند هیدروژنی O-H...N در ترکیب NSBH مقایسه شد. نتایج فرکانس‌های ارتعاشی OH پیوند هیدروژنی ضعیف تری برای پیوند O-H...O نسبت به پیوند O-H...N نشان می‌دهد در حالی که نتایج جابجایی شیمیایی و برخی پارامترهای ساختاری، پیوند هیدروژنی قویتری را برای پیوند O-H...O نسبت به پیوند O-H...N پیش بینی می‌کند. این تضاد بین نتایج نظری با در نظر گرفتن خواص چگالی الکترونی محاسبه شده با روش AIM و بار طبیعی اتم‌ها و انرژی برهمکنش مرتبه دوم اربیتال‌ها، محاسبه شده در روش NBO توضیح داده شد.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگالی، نظریه اتم‌ها در مولکول، آنالیز اربیتال پیوندی طبیعی، ۵-نیتروسالیسالدید (۲-هیدروکسی بنزوئیل) هیدرازون.

### ۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی تقریباً ۱۰۰ سال پیش کشف شد با این وجود، هنوز هم موضوع بسیاری از تحقیقات علمی است. علت این پدیده، اهمیت پیوندهای هیدروژنی برای ساختار، عملکرد و دینامیک دسته‌ای گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی از ترکیبات معدنی تا ترکیبات دارویی و بیولوژیکی مواد است [۱].

\*عهده دار مکاتبات: زینب موسوی تکیه

نشانی: دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی

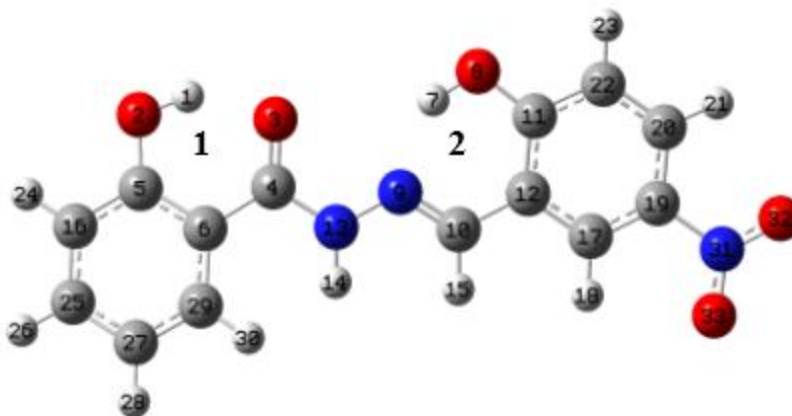
پست الکترونیک: E-mail: ztmoosavi@gmail.com

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۴۴۱

امروزه، مشخص شده است که پیوند هیدروژنی فراتر از آن چیزی است که در گذشته بدان پرداخته شده است. پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی، به پیوندهای کووالانسی در بسیاری از خصوصیات شبیه هستند و دیگر پیوندهای هیدروژنی که ضعیف به شمار می روند به سختی از برهم کنش-های واندروالس متمایز می گردند. این پدیده با نوعی انتقال بار همراه است و غالب بودن خاصیت الکترواستاتیک پیوند هیدروژنی تنها برای چند پیکربندی معتبر است درحالی که برای دیگر پیکربندیها صدق نمی کند [۲]. پیوندهای هیدروژنی نه فقط بین مولکولهای مختلف، بلکه بین بخشهای مختلف از یک مولکول نیز وجود دارند. به این ترتیب، نقش کلیدی در تعیین شکل مولکولهای بزرگ نظیر پروتئینها و نوکلئیک اسیدها بازی می کنند؛ شکلهایی که تعیین کنندهی خواص زیست شناختی اند [۳-۴].

۵- نیتروسالیسالدئید (۲-هیدروکسی بنزویل) هیدرازون (NSBH) (5-Nitrosalicylaldehyde(2-hydroxybenzoyl)-hydrazone) (شکل ۱) جز مشتقات آرویل هیدرازونها است که دارای دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  به ترتیب در دو حلقه ی ۱ و ۲ است. ترکیبات آرویل هیدرازونها به دلیل وجود گروههای ایمینی و هیدروکسیلی در مجاورت هم به راحتی می توانند با فلزات تشکیل کمپلکس دهند [۵-۱۱]. همچنین این ترکیبات فعالیت های بیولوژیکی دارند که خواص بیولوژیکی این ترکیبات می تواند به انتقال پروتون در قسمتی از مولکول که دارای پیوند هیدروژنی است مرتبط باشد [۱۲-۱۴].

هدف این مطالعه بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  در ترکیب NBSH با استفاده از پارامترهای ساختاری، فرکانس-های ارتعاشی و جابجایی شیمیایی با روش نظری تابعی چگالی است. همچنین خواص مربوط به دانسیته بار در نقطه بحرانی  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  به ترتیب با روش های نظری اتمها در مولکول (AIM) [۱۵ و ۱۶] و روش تجزیه و تحلیل اربیتال مولکولی (NBO) [۱۷] مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل ۱. ساختار هندسی-نیتروسالیسالدئید (۲-هیدروکسی بنزویل) هیدرازون.

## ۲. روشهای محاسباتی

محاسبات کوانتومی بر روی ترکیب NSBH با نرم افزار گوسین ۰۳ [۱۸] انجام گردید. بهینه سازی ساختار هندسی و محاسبه ی فرکانس های ارتعاشی برای این ترکیب در سطح B3LYP و با تابع پایه  $6-311++G^{**}$  در فاز گازی به دست آمد. مقدار ثابت پوششی پروتون در NMR از طریق روش الگوریتم GIAO [۱۹] در همین سطح از محاسبات انجام شد. ماهیت پیوندهای هیدروژنی موجود با محاسبه پارامترهای مربوط به

دانشیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند با استفاده از نرم افزار AIM 2000 مطالعه شد [۲۰]. آنالیز اربیتال مولکولی با استفاده از نرم افزار NBO5 [۲۱] انجام شد.

### ۳. بحث و بررسی نتایج

#### ۳-۱. بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی

ساختار هندسی پایدارترین کنفورمر ترکیب NSBH همراه با شماره گذاری اتم‌ها در شکل ۱ آورده شده است. ساختار هندسی بهینه شده‌ی ترکیب NSBH هندسه مسطح با زاویه‌ی بین صفحه‌ای ۴/۵۱ درجه بین دو حلقه‌ی آروماتیک را نشان می‌دهد. این ترکیب دارای دو حلقه‌ی کلیتی به دلیل تشکیل دو پیوند هیدروژنی است. پارامترهای ساختاری ترکیب بهینه شده NSBH برای دو حلقه‌ی کلیتی ۱ و ۲ در جدول ۱ مقایسه شده است.

جدول ۱. برخی پارامترهای ساختاری مربوط به پیوند هیدروژنی در دو حلقه‌ی کلیتی ۱ و ۲.

Theoretical		
Bond lengths(Å)	1	2
O-H	0.9855	0.9860
H...O (N)	1.704	1.793
O...O (N)	2.582	2.644
C5-O2	1.340	1.334
C4=O3 (N)	1.232	1.285
C5=C6	1.420	1.425
C4-C6	1.478	1.453
Bond angles (°)		
O3-O2-H1*	21.5	24.4
H1-O2-C5	107.6	109.9
O2-C5-C6	123.0	122.8
C4-C6-C5	118.0	121.9
O3=C4-C6*	122.7	120.7
Dihedral angles (°)		
O3H1O2C5*	3.9	0.7
C7C6C5O2	-1.7	-0.2
C6C5O2H1	-3.7	0.0
C6C4O3H1*	-8.8	0.6
C7C6C4O3	9.6	-0.3

\* N9 atom is replaced for O3 atom in the second chelate.

مطابق با جدول (۲) مقایسه‌ی پارامترهای ساختاری در دو حلقه کلیتی نشان می‌دهد که طول پیوند O-H در حلقه‌ی کلیتی شماره ۲ به طور بسیار جزئی افزایش پیدا کرده است ولی فاصله‌ی O...O(N) و H...O(N) برای حلقه‌ی شماره‌ی ۱ کوتاه‌تر از حلقه‌ی شماره‌ی ۲ است. زاویه O-O-H در حلقه‌ی شماره ۲ نیز نسبت به حلقه‌ی شماره‌ی ۱ به مقدار جزئی بیشتر است. زاویه بین صفحه‌ای در دو حلقه‌ی کلیتی نیز نشان می‌دهد که پیوندهای این دو حلقه کاملاً در یک صفحه قرار ندارند.

برای مقایسه و مشخص کردن قدرت پیوند هیدروژنی در این دو حلقه کلیتی پارامترهای طیفی شامل فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی و نیز جابجایی شیمیایی پروتون در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. مقادیر خواص طیفی محاسبه شده مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی در دو حلقه کلیتی.

	1	2
vOH (cm <sup>-1</sup> )	3390	3374
vOD (cm <sup>-1</sup> )	2472	2461
γOH (cm <sup>-1</sup> )	771	796
γOD (cm <sup>-1</sup> )	576	585
δ <sub>H</sub> (ppm)	11.83	11.55

مطابق نتایج محاسباتی موجود در **Error! Reference source not found.**، مقادیر فرکانس ارتعاش کششی OH و OD در حلقه‌ی شماره ۲ برابر ۳۳۷۴/۲۴۶۱ عدد موج است که این فرکانس‌ها برای حلقه‌ی شماره ۱ برابر ۳۳۹۰/۲۴۷۲ عدد موج است. فرکانس کششی OH همراه با مقدار نسبت vOH/vOD در حلقه‌ی شماره ۲ نسبت به مقادیر معادل آن در حلقه‌ی شماره ۱ کاهش یافته است. همچنین مقادیر فرکانس خمشی خارج صفحه OH و OD همراه با نسبت آن، γOH/γOD، در حلقه‌ی شماره ۲ نسبت به حلقه‌ی شماره ۱ افزایش پیدا کرده است. از طرف دیگر مقدار جابجایی شیمیایی پروتون، (δ<sub>H</sub>)، در حلقه‌ی شماره ۱ برابر ۱۱/۸۳ ppm است که نسبت به مقدار آن در حلقه شماره ۲ (با مقدار ۱۱/۵۵ppm) به مقدار جزئی افزایش داشته است.

با توجه به نتایج ذکر شده در بالا می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های ساختاری و جابجایی شیمیایی قدرت پیوند هیدروژنی بیشتری برای حلقه‌ی شماره ۱ ولی داده‌های ارتعاشی قدرت پیوند هیدروژنی بیشتری را برای حلقه‌ی شماره ۲ پیش بینی می‌کند. علت تضاد در این نتایج با استفاده از آنالیز چگالی بار AIM و نتایج NBO مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۲. تجزیه و تحلیل نتایج AIM

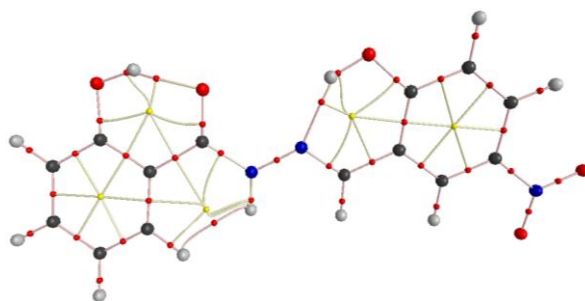
برای توصیف ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی از نتایج محاسباتی روش AIM شامل چگالی بار ( $\rho_{BCP}$ )، لاپلاسی آن ( $\nabla^2\rho_{BCP}$ )، چگالی انرژی جنبشی ( $G_C$ )، چگالی انرژی پتانسیل ( $V_C$ ) و چگالی انرژی کل الکترون‌ها ( $H_{BCP}=V_C+G_C$ ) و انرژی پیوند هیدروژنی ( $E_{HB}=1/2V_{BCP}$ ) ( [۲۲] در نقطه‌ی بحرانی H...O و H...N استفاده شد. این نتایج برای ترکیب NSBH در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. پارامترهای AIM مربوط به نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی O...H و N...H در ترکیب NSBH.

	H...O	H...N
$\rho_{BCP}$ (a.u.)	0.0473	0.0423
$\nabla^2\rho_{BCP}$ (a.u.)	0.0089	0.0071
$V_C$ (a.u.)	-0.0457	-0.0379
$G_C$ (a.u.)	0.0407	0.0331
$-V_C/G_C$	1.1221	1.1435
$H_{BCP}$ (a.u.)	-0.0050	-0.0048
$E_{HB}/\text{kcal mol}^{-1}$	14.33	11.88

مطابق با جدول ۳ مقدار چگالی الکترونی،  $\rho_{BCP}$ ، در نقطه بحرانی پیوند  $H\cdots O$  و  $H\cdots N$  در ترکیب NSBH به ترتیب دارای مقادیر  $0.0423$  و  $0.0473$  واحد اتمی است. این مقدار کم چگالی الکترونی در قلمرو برهم کنش های لایه بسته (Closed Shell Interactions) قرار می گیرد. از علامت لاپلاسی چگالی الکترون و چگالی انرژی کل الکترون ها در نقطه بحرانی پیوند برای تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی استفاده می شود [۲۳]. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود علامت لاپلاسی برای هر دو نقطه بحرانی مثبت و چگالی انرژی کل منفی است بنابراین مطابق با طبقه بندی روزاس و همکارانش [۲۳] این ترکیب دارای دو پیوند هیدروژنی از نوع متوسط است. همچنین مقدار کم  $\nabla^2\rho_{BCP}$  نیز نشان از اشتراک کم الکترون بین دو اتم در هر دو نقطه بحرانی است. از روی مقادیر  $-V_C/G_C$  موجود در جدول ۳ میزان خصلت کووالانسی دو پیوند هیدروژنی تعیین می شود [۲۴]. با توجه به اینکه این مقادیر برای هر دو نقطه بحرانی ترکیب بین مقادیر ۱ و ۲ قرار دارد و مقدار  $H_{BCP}$  منفی است برهم کنش پیوندهای هیدروژنی موجود ماهیت جزئی کووالانسی از خود نشان می دهند.

نقشه کانتوری لاپلاسی چگالی الکترونی برای مولکول NSBH در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه مولکولی NSBH

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود محاسبات AIM پنج نقطه بحرانی حلقه (RCP) در این ترکیب نشان می دهد که دو نقطه بحرانی حلقه مربوط به حلقه ی آروماتیک و دوتای دیگر مربوط به حلقه کلیتی ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  و آخری مربوط به حلقه ی ناشی از برهمکنش H-H است.

با توجه به جدول ۳، مقایسه ی چگالی الکترونی ( $\rho_{BCP}$ )، لاپلاسی آن ( $\nabla^2\rho_{BCP}$ ) و انرژی برهمکنش ( $E_{HB}$ ) در دو نقطه بحرانی  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  نشان می دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در حلقه ی شماره ۱ نسبت به حلقه ی شماره ۲ بیشتر است این نتیجه مطابق با داده های ساختاری  $O\cdots H$  و  $N\cdots H$  و جایجایی شیمیایی است. به منظور تبیین بهتر داده های ساختاری AIM مربوط به پیوند O-H نیز در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۴. پارامترهای AIM مربوط به نقطه بحرانی پیوند O-H در دو حلقه ی کلیتی ۱ و ۲ ترکیب NSBH

O-H	1	2
$\rho_{BCP}$ (a.u.)	0.3374	0.3358
$\nabla^2\rho_{BCP}$ (a.u.)	0.5938	0.5939
$V_C$ (a.u.)	-0.7272	-0.7229
$G_C$ (a.u.)	0.0667	0.0645
$H_{BCP}$ (a.u.)	-0.6605	-0.6584

با توجه به جدول ۴ چگالی بار و لاپلاسی آن بر روی پیوند O-H در حلقه‌ی شماره ۲ نسبت به مقدار آن در حلقه‌ی شماره ۱ کاهش یافته است، این مطلب نشان دهنده‌ی افزایش طول پیوند در پیوند O-H حلقه‌ی ۲ نسبت به حلقه‌ی ۱ می باشد. این نتیجه با پارامتر ساختاری گزارش شده در جدول ۱ مطابقت دارد.

### ۳-۳. تجزیه و تحلیل نتایج NBO

در این بخش برخی پارامترهای NBO مربوط به پیوند هیدروژنی شامل بار طبیعی روی اتم‌های حلقه‌ی کلیتی، انرژی عدم استقرار الکترون بین اربیتال‌های دهنده و گیرنده پروتون برای بررسی عوامل موثر بر روی قدرت پیوند هیدروژنی مطالعه می‌شود. اثرات القایی با بررسی توزیع بار روی اتم‌های درگیر در پیوند هیدروژنی در دو حلقه‌ی کلیتی مطالعه شد. توزیع بار بر روی این اتم‌ها در ترکیب NSBH در **Error! Reference source not found.** آورده شده است.

جدول ۵. بار طبیعی بر روی اتم‌ها در دو حلقه‌ی کلیتی (بر حسب واحد اتمی).

Atom	O-H...O	O-H...N
H1	0.505	0.518
O2*	-0.668	-0.655
O3(N)	-0.636	-0.295
C4*	0.668	0.094
C5*	0.382	0.396
C6*	-0.228	-0.172

\* The corresponding atoms in the second chelate

همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود بار طبیعی بر روی اتم‌های حلقه‌ی شماره ۲ نسبت به حلقه‌ی شماره ۱ مثبت تر است این موضوع به دلیل استخلاف الکترون کشنده NO<sub>2</sub> در حلقه‌ی شماره ۲ است. کاهش بار بر روی اتم H درگیر در پیوند هیدروژنی با افزایش طول پیوند O-H به طور جزئی مطابق است.

مهم‌ترین انرژی برهم کنش مرتبه‌ی دوم، E<sup>(2)</sup>، در سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی مربوط به زوج الکترون تنهای اکسیژن گروه کربونیل، n(2) O، با اربیتال ضد پیوندی O-H یعنی  $n(2) O \rightarrow \sigma^*(O-H)$  است. مقدار این انرژی بین این اربیتال‌ها در حلقه‌ی شماره ۲ برابر ۱۷/۳۲ کیلوکالری بر مول بدست آمد که به میزان ۰/۱۸ کیلوکالری بر مول از مقدار آن برای این برهمکنش در حلقه‌ی شماره ۱ بیشتر است.

این نتایج (کاهش بار و افزایش برهمکنش ذکر شده در بالا) با افزایش طول پیوند O-H به مقدار جزئی (جدول ۱)، کاهش ارتعاش کششی O-H (جدول ۲) و کاهش چگالی بار (جدول ۴) در حلقه‌ی شماره ۲ نسبت به مقادیر آن در حلقه‌ی شماره ۱ مطابق است. مشابه این نتایج قبلا نیز در ترکیب تری فلورو استیل فنول نیز گزارش شده است [۲۵].

### ۴. نتیجه گیری

ترکیب NSBH در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G\*\* بهینه شد و فرکانس‌های ارتعاشی و جابجایی شیمیایی NMR در همین سطح محاسباتی بدست آمد. سپس با تابع موج بدست آمده در بسته‌ی نرم افزاری گوسین، خواص چگالی بار در نقطه بحرانی پیوند درگیر در پیوند هیدروژنی با روش AIM و مقادیر بار طبیعی و انرژی برهمکنش مرتبه‌ی دوم با روش NBO محاسبه شد. نتایج بدست آمده نشان داد که گرچه

داده‌های ساختاری، جابجایی شیمیایی و انرژی برهمکنش با قدرت پیوند هیدروژنی در حلقه‌ی شماره ۱ نسبت به حلقه‌ی شماره ۲ همخوانی دارد ولی داده‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی نتیجه خلاف آن را نشان می‌دهد. این نتیجه معکوس به دلیل استخلاف الکترون کشنده‌ی NO<sub>2</sub> در موقعیت پارای حلقه‌ی شماره ۲ است که باعث افزایش جزئی در مقدار انرژی برهمکنش زوج الکترون تنهای اکسیژن گروه کربونیل به اربیتال ضد پیوندی O-H شده و در نتیجه منجر به کاهش چگالی بار و افزایش طول پیوند O-H و در نهایت کاهش ارتعاش کششی و افزایش ارتعاش خمشی OH شده است.

## ۵. مراجع

- [1] M.L. Huggins; *Phys. Rev.*, 19 (1922) 346.
- [2] G.R. Desiraju, T. Steiner, "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [3] L. Stryer, *Biochemistry*, 3rd Ed, W. H. Freeman and Co., New York, (1991).
- [4] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, (1960).
- [5] X.H. Bu, Y.X. Gao, W. Chen, H. Liu, R.H. Zhang, *J. Rare Earths*, 19 (2001) 70.
- [6] Z.X. Liao, X.Y. Ma, Z.X. Shi, Y.Z. Chen., *Pol. J. Chem.*, 8 (2000) 1191.
- [7] X.S. Tai, X.H. Yin, M.Y. Tan, Y.Z. Li, *Acta Cryst.*, E 59 (2003) 681.
- [8] M. Xue, S.X. Liu, *Acta Cryst.* E 62 (2006) 759.
- [9] S. Naskara, S. Naskara, S. Mondala, P.K. Majhia, M.G.B. Drewd, S.K. Chattopadhyaya, *Inorganica Chimica Acta*, 371 (2011) 100.
- [10] L. Wang, D. Guo, Y. Wangb, C. Zheng, *RSC Adv.* 4 (2014) 58901.
- [11] H.K. Fun, K. Sivakumar, Z.L. Lu, C.Y. Duan, Y.P. Tian, X.Z. You, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1505.
- [12] Z.L. Lu, C.Y. Duan, Y.P. Tian, X.Z. You, H.K. Fun, K. Sivakumar, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1507.
- [13] H.M. Ali, S. Puvaneswary, W.J. Basirun, S.W. Ng, *Acta Cryst.* E61 (2005) 1079.
- [14] J.G. Yang, F.Y. Pan, *Acta Cryst.* E60 (2004) 2009.
- [15] R.F.W. Bader, *Accounts of Chemical Research*, 18 (1985) 9.
- [16] R.F.W. Bader, *Chemical Review*, 91 (1991) 893.
- [17] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [18] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, Jr., J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J. Millam, M.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, V. Bakken, 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. 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 GAUSSIAN03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. (2003).
- [19] J.R. Cheeseman, G.W. Trucks, T.A. Keith, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 5497.
- [20] F. Biegler-König, AIM, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, (2000).

- [21] F. Weinhold, C. Landis, Valency and Bonding, *A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, England, (2005).
- [22] W.D. Arnold, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 1283.
- [23] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11154.
- [24] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E.J. Molins, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 5529.
- [25] Z. Moosavi-Tekyeh, S.F. Tayyari, *Spectrochim Acta*, 25 (2015) 820.