



## مطالعه DFT ساختار مواد رنگزای 4H-پیران‌های دارای پل آریل آزو

محمد نیک‌پسند<sup>۱\*</sup>، لیلا زارع فکری<sup>۲</sup>، سیده پرنیا حلمی<sup>۱</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۳۵۱۶

۲- استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۳/۷

### چکیده

مشتقات پیران به علت دارا بودن خواص زیستی متنوع و خواص دارویی از قبیل ضد ویروس، ضد باکتری و ضد التهاب مورد توجه بسیاری از شیمی‌دان‌ها قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر مطالعه‌های زیادی روی سنتز مشتقات جدید و هم چنین ارائه روش‌های جدید سنتز آنها انجام گرفته است. در این تحقیق، برای اولین بار، محاسبات نظریه تابع چگالی در تراز B3LYP برای بهینه‌سازی ساختار مواد رنگزای 4H-پیران‌های دارای پل آریل آزو به کار رفت. در ادامه مطالعه، پایداری ناشی از هم‌آروماتیک بودن ترکیبات مورد نظر، با استفاده از شاخص جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات نشان داد، وجود استخلاف آزو متنوع در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی، نوسان کمی در مقادیر NICS ایجاد می‌کند و تعداد گروه‌ها و یا نزدیکی آنها در موقعیت ۴ حلقه پیرانی، از مقادیر NICS می‌کاهد. همچنین مقادیر NICS ناشی از ترکیبات دارای پل آریل آزو مناسب‌تر از سایر پل‌ها است. داده‌های شکاف HOMO-LUMO نیز به طور نسبی، داده‌های ناشی از محاسبات NICS را تایید می‌کند.  
واژه‌های کلیدی: پیران، جابجایی شیمیایی مستقل از هسته، هم‌آروماتیک بودن، نظریه تابع چگالی.

## DFT Study of Structure of Azo-Linked 4H-Pyran Dyes

M. Nikpassand<sup>\*1</sup>, L. Zare Fekri<sup>2</sup>, S. P. Helmi<sup>1</sup>

1- Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 41335-3516, Rasht, Iran.

2- Department of Chemistry, Payame Noor University, P. O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran.

Received: 04-10-2017

Accepted: 14-01-2018

Available online: 28-05-2018

### Abstract

Pyran derivatives have attracted many chemists due to their various biological activities and pharmacological properties such as antiviral, antibacterial and anti-inflammatory activities. In recent years, various studies have been devoted to the synthesis of novel derivatives of these compounds and several protocols have been devised for their preparation. In this research, Density Functional Theory (DFT) calculations at the B3LYP level are used to optimize the geometry of azo-linked 4H-pyran dyes. In the continuation of our study, we were interested in evaluation of homoaromaticity of the selected compounds using Nucleus Independent Chemical Shift (NICS). The studies released that, the presence of various azo substitute in atom 2 or 3 of pyran ring, make little change in NICS values and the numbers of groups or the reach of groups to atom 4 of pyran ring, and decrease the NICS value. Also, the NICS values caused by compounds containing aryl azo bridge are more suitable than other bridges. The data related HOMO-LUMO gap, also, relatively, emphasized the data caused by NICS. *J. Color Sci. Tech.* 12(2018), 45-56©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Pyran, Nucleus independent chemical shift, Homoaromaticity, Density functional theory.

## ۱- مقدمه

حاوی بخش‌های مسطح دارای رزونانس، مشابه ترکیبات آروماتیک هستند. این ترکیبات، از پایدارترین نوع غیرآروماتیک‌ها، محسوب می‌شوند [۲۵]. داده‌های NICS بین ۲ و ۲- بیانگر غیرآروماتیک بودن (هموآروماتیک) این ترکیبات است و NICS‌های کم تر از ۲- یکی از نشانه‌های آروماتیک بودن ترکیب است. از آنجایی که این ترکیبات هموآروماتیک هستند انتظار این است که این ترکیبات دارای NICS بین ۲ و ۲- باشند و به طور نسبی هرچه عدد NICS آن‌ها منفی‌تر باشد، احتمال هموآروماتیک بودن آن‌ها، بیش‌تر خواهد بود [۲۵]. مواد رنگزای آزو دسته مهمی از ترکیبات رنگی آلی هستند که حداقل دارای یک کروموفور دی آزو (N=N) مزدوج می‌باشند. این ترکیبات کاربرد زیادی در شیمی رنگ، ترکیبات دارویی و صنایع مختلف دارند [۲۸-۲۶].

هدف اصلی این تحقیق، که برای اولین بار در دنیای علم ارائه شده است، از محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) در تراز B3LYP مواد رنگزای پیرانی دارای پل آریل آزو برای مطالعه اثرات این پل‌ها، بر میزان پایداری ناشی از هموآروماتیک بودن این ترکیبات استفاده شد. برای این کار، ابتدا بهینه‌سازی این ساختارها با نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ [۲۹] انجام گرفت و در ادامه مطالعه، بررسی طول پیوندها و همچنین برخی زاویه پیوندی، شاخص جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) و همچنین محاسبات شکاف HOMO-LUMO ترکیبات مورد نظر، بررسی شد. نکته مهم، این است که در اکثر کارهای تحقیقاتی محاسباتی، مطالعه روی خواص آروماتیک بودن انجام شده است، در حالی که در این کار تحقیقاتی به مطالعه بر روی هموآروماتیک بودن تمرکز شده است. از طرف دیگر، بررسی اثرات استخلاف‌های آزو بر روی پایداری مواد رنگزای است، که تاکنون، در منابع علمی مطالعه‌ای بر روی این بخش گزارش نشده است.

## ۲- بخش محاسباتی

در ادامه کارهای تحقیقاتی در زمینه تهیه و مطالعات محاسباتی مواد رنگزای و هتروسیکل‌ها [۳۰-۳۳]، محاسبات مربوط به بهینه‌سازی برخی ساختار مولکول‌های ۴H-پیران دارای پل آریل آزو، با نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ [۲۹] و به روش تابع چگالی (DFT) انجام شد. در این روش از تابع هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه 6-311G بهره گرفته شد (جدول ۱). در این کار تحقیقاتی، ابتدا مولکول‌های مورد مطالعه، به وسیله نرم‌افزار ChemDraw رسم شد و سپس فایل ورودی بهینه‌سازی مولکول‌ها، با استفاده از برنامه GaussView 5.0 آماده شد و در نهایت بهینه‌سازی ترکیبات با نرم‌افزار Gaussian 09W انجام گرفت. پس از اتمام محاسبات، انرژی کل مولکول، طول پیوندها و زوایا، از فایل خروجی گوسین، استخراج شد.

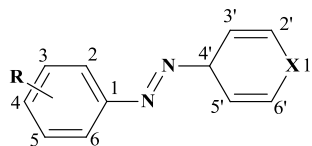
در ادامه این تحقیق، اطلاعاتی مربوط به برخی از طول پیوندها و همچنین برخی زاویه‌های پیوندی که در خواص هموآروماتیک بودن ترکیب پیرانی مهم هستند، ارائه شده است (جدول ۲).

مولکول پیران، شامل یک حلقه شش ضلعی دارای پنج اتم کربن و یک اتم اکسیژن و دو پیوند دوگانه است و در حالت آزاد و یا در ساختار مولکولی به سه شکل ۲H-پیران، ۴H-پیران و کاتیون پیریلیم وجود دارند [۱]. ترکیبات ۴H-پیران اولین بار در سال ۱۹۶۲ ساخته شد و شیمی آن مورد مطالعه قرار گرفت. این سیستم‌های حلقوی با اتصال به گروه‌های سیر نشده و یا جوش خورده با حلقه‌های آروماتیک پایدار می‌شوند. از این رو مشتقات بنزوپیران فراوان هستند و از شیمی گسترده و جالبی برخوردار می‌باشند [۱]. پیران‌ها و مشتقات آن، گروه مهمی از ترکیبات آلی به شمار می‌روند. پیران‌ها دارای خواص شیمیایی قابل توجهی از نظر زیست‌شناختی می‌باشند. تعداد زیادی از فراورده‌های استخراج شده از گیاهان ساختارهای پیرانی دارند [۲]. رنگدانه‌های قرمز، بنفش و آبی گلبرگ گل‌ها، که آنتوسیانین‌ها نامیده می‌شوند، گلیکوزیدهای کاتیون‌های بنزوپیران هستند. پیران‌ها ترکیبات دارویی مفیدی هستند و بیش‌تر آن‌ها محدوده گسترده‌ای از فعالیت‌های زیستی و دارویی از خود نشان می‌دهند. از مشتقات مختلف آن‌ها برای کنترل میزان کلسترول [۲]، درمان آب مروارید [۳]، درمان بیماری‌های ریه [۴]، درمان بیماری‌های معده و روده، بی‌اشتهایی عصبی، آلزایمر و برای ترک اعتیاد به مواد مخدر و الکل [۵] استفاده می‌شود. مشتقات پیران همچنین، دارای خواص ضد مالاریا [۶]، ضد باکتری [۷]، مهارکننده ایدز [۸]، ضد ویروس [۹]، انگل‌کش [۱۰]، ضد سرطان [۱۱]، مسدود کننده کانال کلسیم [۱۲]، ضد قارچ [۱۳]، کاهش‌دهنده فشار خون [۱۴]، تب‌بر و مسکن [۱۵]، ضد تومور [۱۶] و ضد HIV [۱۷] نیز می‌باشند.

شیمی محاسباتی بخش مهمی از شیمی است، که با استفاده از نرم‌افزارهای پیشرفته و تخصصی، به بررسی خواص ترکیبات، واکنش‌های آن‌ها و بهینه‌سازی روش‌های شیمیایی موجود می‌پردازد. یکی از زمینه‌های مطالعاتی پر اهمیت، بررسی آروماتیک بودن یا هموآروماتیک بودن ترکیبات با روش‌های تئوری است. شاخص جابجایی شیمیایی مستقل از هسته<sup>۱</sup> (NICS)، یکی از معروف‌ترین ملاک‌ها است، که اولین بار، در سال ۱۹۹۶ میلادی، توسط شلاپر و همکارانش ارائه شد [۱۸] و مورد توجه شیمیدانان زیادی قرار گرفت. با این روش می‌توان جریان مغناطیسی را در نقاط فرضی در مرکز مولکول و در فواصل مختلف از آن سنجید که در فاصله 1 Å بالاتر از وسط حلقه اثرات پیوند  $\sigma$  در آن تقلیل می‌یابد و اثرات الکترون‌های نامستقر  $\pi$  را تحت اثر میدان بهتر مورد بررسی قرار می‌دهد که برای توجیه خاصیت آروماتیکی بسیاری از سیستم‌ها از این معیار استفاده شده است [۲۴-۱۹].

هموآروماتیک‌ها، دسته مهمی از ترکیبات غیرآروماتیک هستند که علاوه بر بخش‌های سیر شده، که عمدتاً به صورت پل ظاهر می‌شوند،

1- Nuclear Independent Chemical Shift



X= O, S

R= H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl

شکل ۱: ساختار کلی حلقه‌های مورد مطالعه.

جدول ۱: مقادیر انرژی کل محاسبه شده برای پیران‌ها و تیان‌های دارای پل آریل آزو.

شماره ترکیب	نوع و محل استخلاف	محل اتصال پل آریل آزو	انرژی کلی (Hart./particles)
۱	-	-	-۲۶۹/۳۴۹۷۸۵۱۶۵
۲	H	۴'	-۶۰۹/۹۶۱۲۱۵۷۵۲
۳	4-CH <sub>3</sub>	۴'	-۶۱۹/۳۲۷۱۱۵۶۲۰
۴	4-CH <sub>3</sub> O	۴'	-۷۲۴/۵۰۹۸۱۷۴۰۹
۵	4-NH <sub>2</sub>	۴'	-۶۶۵/۲۷۹۵۶۸۸۷۳
۶	4-NO <sub>2</sub>	۴'	-۸۱۵/۱۰۲۱۶۰۳۵۹
۷	4-Cl	۴'	-۱۰۶۹/۵۸۵۹۷۱۷۹
۸	H	۲'	-۶۰۹/۹۶۳۲۰۹۸۵۲
۹	4-CH <sub>3</sub>	۲'	-۶۲۰/۵۲۰۲۳۹۷۸۵
۱۰	4-CH <sub>3</sub> O	۲'	-۷۲۴/۵۱۶۳۷۲۳۸۸
۱۱	4-NH <sub>2</sub>	۲'	-۶۶۵/۲۸۴۲۶۰۲۰۵
۱۲	4-NO <sub>2</sub>	۲'	-۸۱۵/۱۰۲۶۳۷۱۲۵
۱۳	4-Cl	۲'	-۱۰۶۹/۵۸۶۵۸۴۲۳
۱۴	H	۳'	-۶۰۹/۹۶۳۴۴۸۲۷۵
۱۵	4-CH <sub>3</sub>	۳'	-۶۱۷/۲۳۹۸۰۴۵۳۳
۱۶	4-CH <sub>3</sub> O	۳'	-۷۲۴/۵۱۶۰۳۵۵۶۲
۱۷	4-NH <sub>2</sub>	۳'	-۶۶۵/۲۸۵۲۶۶۱۵۶
۱۸	4-NO <sub>2</sub>	۳'	-۸۱۵/۱۰۲۶۳۷۱۸۷
۱۹	4-Cl	۳'	-۱۰۶۹/۵۸۷۱۳۸۳۹
۲۰	3-NH <sub>2</sub>	۴'	-۸۱۵/۰۹۸۱۶۹۲۳۹
۲۱	2-NH <sub>2</sub>	۴'	-۸۱۵/۰۷۳۱۲۳۳۸۱
۲۲	2,4,6-(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	۴'	-۱۴۷۰/۵۰۴۴۵۸۹۱
۲۳	3-NO <sub>2</sub>	۴'	-۸۱۵/۰۹۸۱۷۶۴۲۰
۲۴	2-NO <sub>2</sub>	۴'	-۸۱۵/۰۷۳۱۸۷۵۴۱
۲۵	2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	۴'	-۱۴۷۰/۵۰۴۴۵۸۹۱
۲۶	3-NH <sub>2</sub>	۳'	-۶۶۵/۳۴۱۴۱۴۰۳۴
۲۷	2-NH <sub>2</sub>	۳'	-۶۶۵/۳۴۵۳۵۸۶۱۳
۲۸	2,4,6-(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	۳'	-۷۷۶/۰۵۹۳۸۰۲۸۴
۲۹	3-NO <sub>2</sub>	۳'	-۸۱۵/۰۸۴۳۳۱۹۰
۳۰	2-NO <sub>2</sub>	۳'	-۸۱۵/۰۸۲۹۴۳۰۴۰
۳۱	2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	۳'	-۱۲۲۵/۲۲۳۴۶۶۸۷۵
۳۲*	3-NO <sub>2</sub>	۴'	-۹۸۷/۱۸۶۴۵۴۰۷۶
۳۳*	2-NO <sub>2</sub>	۴'	-۹۸۸/۱۹۰۴۷۴۹۶۷

\* این دو ترکیب تیان می‌باشند و به جای هترو اتم نیتروژن دارای گوگرد هستند.

جدول ۲: داده‌های مربوط به برخی طول پیوندها و زوایای پیوندی مهم در پیران‌های دارای پل آریل آزو.

شماره ترکیب	O-C <sub>2</sub>	O-C <sub>2</sub>	N-N	C <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>
۱	۱,۳۷۵۵	۱,۳۷۵۵	-	۱۱۵,۷۲۲۲	۱۰۹,۲۰۹۷
۲	۱,۳۶۸۵	۱,۳۷۰۷	۱,۳۳۲۹	۱۱۷,۰۳۶۰	۱۰۹,۹۷۴۲
۳	۱,۳۶۱۲	۱,۳۶۴۲	۱,۳۷۷۱	۱۱۶,۰۱۹۰	۱۰۹,۰۰۲۴
۴	۱,۳۶۹۷	۱,۳۷۱۸	۱,۳۳۰۸	۱۱۶,۹۴۴۲	۱۰۹,۹۳۲۱
۵	۱,۳۶۹۸	۱,۳۷۲۵	۱,۳۳۰۹	۱۱۶,۹۵۰۷	۱۰۹,۹۸۷۶
۶	۱,۳۶۸۹	۱,۳۷۰۳	۱,۳۳۴۴	۱۱۷,۰۶۹۰	۱۰۹,۱۱۰۶
۷	۱,۳۶۷۸	۱,۳۶۸۱	۱,۳۳۵۴	۱۱۶,۱۵۶۱	۱۰۹,۰۱۴۸
۸	۱,۳۷۲۴	۱,۳۷۵۰	۱,۲۵۲۹	۱۱۶/۲۱۲۰	۱۰۹,۵۱۶۵
۹	۱,۳۶۷۸	۱,۳۶۸۱	۱,۳۳۵۴	۱۱۶/۱۵۲۱	۱۰۹,۰۱۴۶
۱۰	۱,۱۲۵۶	۱,۳۷۷۰	۱,۳۷۲۱	۱۱۶/۲۱۸۰	۱۰۹/۵۱۳۵
۱۱	۱,۱۲۵۲	۱,۳۷۴۳	۱,۳۷۳۷	۱۱۶/۱۱۸۴	۱۰۹/۵۲۹۷
۱۲	۱,۳۶۴۸	۱,۳۷۰۵	۱,۳۳۰۵	۱۱۶/۰۳۲۱	۱۰۹/۱۱۳۰
۱۳	۱,۲۵۳۸	۱,۳۷۴۵	۱,۳۷۳۳	۱۱۶/۱۸۲۹	۱۰۹/۵۳۳۹
۱۴	۱,۳۵۷۵	۱,۳۸۲۸	۱,۲۵۸۲	۱۱۶/۶۸۰۶	۱۰۹/۷۴۹۰
۱۵	۱,۳۵۹۱	۱,۳۶۴۲	۱,۲۰۱۴	۱۱۶,۴۲۱۵	۱۰۹,۲۱۴۰
۱۶	۱,۳۶۰۲	۱,۳۸۱۰	۱,۲۵۹۹	۱۱۶,۵۹۸۸	۱۰۹,۷۲۹۴
۱۷	۱,۳۵۶۸	۱,۳۸۲۴	۱,۲۵۷۷	۱۱۶,۵۹۷۷	۱۰۹,۵۳۳۷
۱۸	۱,۳۵۶۴	۱,۳۸۲۶	۱,۲۶۹۶	۱۱۶,۸۲۹۶	۱۰۹,۸۹۳۴
۱۹	۱,۳۵۵۲	۱,۳۸۳۵	۱,۲۵۹۰	۱۱۶,۷۲۹۶	۱۰۹,۷۲۵۲
۲۰	۱,۳۶۹۳	۱,۳۷۱۴	۱,۳۳۱۷	۱۱۶,۹۷۵۸	۱۰۹,۹۳۱۲
۲۱	۱,۳۶۹۴	۱,۳۷۱۵	۱,۳۳۰۲	۱۱۶,۹۴۴۵	۱۰۹,۸۴۱۴
۲۲	۱,۳۷۰۱	۱,۳۷۵۴	۱,۳۳۷۶	۱۱۶,۷۹۰۴	۱۰۹,۷۲۹۰
۲۳	۱,۳۷۶۲	۱,۳۷۲۳	۱,۲۵۲۹	۱۱۶,۱۹۵۱	۱۰۹,۵۲۲۴
۲۴	۱,۳۷۶۵	۱,۳۷۲۸	۱,۲۵۸۶	۱۱۶,۲۷۱۵	۱۰۹,۵۳۱۲
۲۵	۱,۳۸۱۳	۱,۳۷۲۷	۱,۲۷۸۶	۱۱۶,۵۵۸۰	۱۰۹,۶۵۰۹
۲۶	۱,۳۸۳۷	۱,۳۵۲۲	۱,۲۶۳۳	۱۱۶,۶۰۷۰	۱۰۹,۳۹۵۲
۲۷	۱,۳۵۳۶	۱,۳۸۱۷	۱,۲۶۶۶	۱۱۶,۶۲۱۵	۱۰۹,۵۲۴۲
۲۸	۱,۳۶۰۱	۱,۳۷۷۶	۱,۲۸۲۵	۱۱۶,۵۷۰۳	۱۰۹,۷۳۳۲
۲۹	۱,۳۴۹۳	۱,۳۸۵۶	۱,۲۶۳۸	۱۱۶,۶۸۲۸	۱۰۹,۳۶۱۵
۳۰	۱,۳۴۸۷	۱,۳۸۶۷	۱,۲۷۱۳	۱۱۶,۸۱۶۸	۱۰۹,۴۶۰۲
۳۱	۱,۳۷۰۳	۱,۳۷۴۹	۱,۲۷۹۲	۱۱۶,۶۷۲۲	۱۰۹,۲۵۹۱
۳۲	۱,۷۵۹۱	۱,۷۶۰۳	۱,۳۲۵۲	۱۰۰,۲۷۲۷	۱۲۰,۴۸۶۷
۳۳	۱,۷۵۹۳	۱,۷۶۱۲	۱,۳۲۳۷	۱۰۰,۲۱۷۲	۱۰,۴۰۶۰

همواروماتیک بودن این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). در این مرحله از کار تحقیقاتی، ابتدا مولکول‌های بهینه شده مرحله قبل، به وسیله نرم‌افزار GaussView 5.0 به فایل ورودی NICS مولکول‌ها تبدیل شد. این کار، با قرار دادن اتم مجازی (Bq) در فواصل صفر، نیم، یک، یک و نیم و دو انگستروم، به وسیله این نرم‌افزار انجام شد و سپس، محاسبات با نرم‌افزار Gaussian 09W انجام گرفت. در نهایت، مقادیر NICS از فایل خروجی ناشی از محاسبه گوسین، استخراج شد.

با توجه به اینکه یکی از بهترین ملاک‌های نظری برای آروماتیک یا همواروماتیک بودن یک ترکیب، محاسبات NICS می‌باشد در ادامه تحقیق، محاسبات مربوط به NICS با نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ [۲۹] و به روش تابع چگالی (DFT) انجام شده است. در این روش از تابع هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه 6-311G بهره گرفته شده است. در این بخش از تحقیق، مقادیر NICS در فواصل صفر، نیم، یک، یک و نیم و دو انگستروم (NICS (0)، NICS (0.5)، NICS (1)، NICS (1.5) و NICS (2)) از این ترکیبات اندازه‌گیری شد و تاثیر استخلاف‌ها بر پایداری و

جدول ۳: نتایج حاصل از محاسبات NICS در پیرانهای دارای پل آریل آزو.

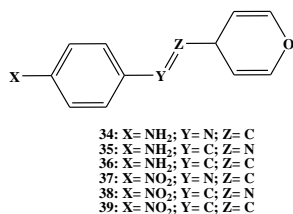
NICS(۲)	NICS(۱/۵)	NICS(۱)	NICS(۰/۵)	NICS(۰)	شماره ترکیب
۰,۵۶۲۳	۰,۷۱۸۸	۱,۲۸۳۴	۲,۶۴۰۸	۳,۵۴۲۵	۱
-۰,۱۱۸۹	-۰,۳۸۱۱	۰,۱۰۳۸	۲,۲۱۱۲	۳,۴۷۵۸	۲
-۰,۱۲۱۷	-۰,۳۸۳۵	۰,۱۰۰۵	۲,۳۱۲۰	۳,۸۲۳۱	۳
-۰,۱۲۴۶	-۰,۴۶۸۰	۰,۰۶۶۶	۲,۵۲۵۴	۴,۲۴۳۸	۴
۰,۲۵۰۰	-۰,۲۳۲۶	-۰,۸۶۳۲	۲,۸۳۴۵	۴,۲۱۶۱	۵
۰,۰۵۵۸	-۰,۰۲۶۵	۰,۶۵۲۴	۲,۶۷۵۷	۴,۲۲۳۷	۶
-۰,۳۲۴۳	-۰,۷۰۹۸	-۰,۳۵۷۲	۱,۷۳۶۰	۳,۳۱۹۲	۷
۰,۶۷۴۴	۰,۹۳۰۳	۱,۵۵۰۷	۲,۷۹۹۴	۳,۵۶۰۴	۸
۰,۶۳۹۲	۰,۸۷۹۱	۱,۴۸۴۴	۲,۷۱۸۵	۳,۴۶۸۸	۹
۰,۶۳۹۰	۰,۹۷۸۹	۱,۴۸۴۱	۲,۶۷۸۸	۳,۴۶۸۹	۱۰
۰,۴۱۹۵	۰,۶۸۳۵	۱,۳۷۸۵	۲,۵۶۹۱	۳,۳۴۵۰	۱۱
۰,۵۲۶۲	۰,۷۴۲۷	۱,۳۹۲۶	۲,۷۷۹۲	۳,۶۴۷۹	۱۲
۰,۶۴۵۱	۰,۹۰۳۶	۱,۵۳۸۶	۲,۸۱۰۰	۳,۵۸۱۱	۱۳
۰,۶۰۵۳	۰,۸۴۸۳	۱,۵۱۱۷	۲,۸۷۱۹	۳,۷۰۹۲	۱۴
۰,۵۳۲۱	۰,۶۷۴۳	۱,۵۱۱۵	۲,۸۶۴۲	۳,۷۱۳۲	۱۵
۰,۵۵۱۵	۰,۷۵۷۹	۱,۳۸۱۹	۲,۲۱۹۹	۳,۵۵۰۵	۱۶
۰,۵۲۵۶	۰,۶۴۹۹	۱,۴۱۶۱	۲,۶۳۹۷	۳,۶۱۰۰	۱۷
۰,۵۲۶۲	۰,۷۴۲۷	۱,۳۹۲۶	۲,۷۷۹۲	۳,۶۴۷۹	۱۸
۰,۵۴۸۵	۰,۷۷۷۱	۱,۴۴۵۰	۲,۸۴۵۳	۳,۷۱۱۳	۱۹
۰,۶۸۹۵	۰,۹۵۹۷	۱,۵۹۱۸	۲,۸۳۸۷	۳,۵۹۶۵	۲۰
۰,۶۲۵۸	۰,۸۶۸۹	۱,۴۸۳۵	۲,۷۵۱۲	۳,۵۳۵۳	۲۱
۰,۶۲۲۸	۰,۸۰۹۲	۱,۴۲۰۷	۲,۵۹۰۱	۳,۳۲۱۰	۲۲
۰,۰۴۰۶	-۰,۰۳۱۸	۱,۳۲۸۴	۲,۲۸۱۲	۳,۲۱۰۹	۲۳
۰,۰۴۹۳	-۰,۰۵۸۹	۱,۳۱۹۵	۲,۵۹۰۲	۳,۷۱۰۶	۲۴
۰,۰۱۰۶	-۰,۰۳۹۸	۱,۲۰۶۱	۲,۳۲۱۰	۲,۳۲۹۸	۲۵
۰,۱۲۹۵	۰,۱۵۶۸	۰,۵۶۶۸	۱,۸۶۰۸	۲,۸۱۴۵	۲۶
۰,۱۰۳۸	۰,۰۹۰۵	-۰,۴۰۹۶	۱,۶۵۵۲	۲,۶۲۷۳	۲۷
۰,۰۳۷۵	-۰,۰۰۹۱	-۰,۲۶۹۵	۱,۳۳۷۹	۲,۱۳۵۷	۲۸
۰,۱۴۶۸	۰,۱۸۶۷	۰,۶۱۶۴	۱,۹۴۰۵	۲,۹۱۸۱	۲۹
۰,۱۳۰۹	۰,۱۸۲۵	۰,۶۴۶۵	۲,۰۱۹۴	۳,۰۲۰۲	۳۰
۰,۴۴۵۰	۰,۴۶۶۲	۰,۶۴۳۰	۱,۱۶۵۴	۱,۴۶۹۴	۳۱
۰,۰۵۲۱	-۰,۰۳۲۳	۱,۲۹۰۳	۲,۳۰۴۱	۳,۲۱۹۰	۳۲
۰,۰۵۴۸	-۰,۰۳۶۱	۱,۲۸۵۸	۲,۴۹۰۲	۲,۶۷۰۳	۳۳

پایدارتر می‌باشد (جدول ۴). برای محاسبه شکاف HOMO-LUMO، مولکول‌های بهینه شده مرحله اول، در نرم‌افزار GaussView 5.0 با انتخاب گزینه اوربیتال‌های مولکولی (MOs) و انجام مراحل مربوطه انجام گرفت. در نهایت، داده‌های مربوطه، استخراج شد.

محاسبات مربوط به شکاف HOMO-LUMO با نرم‌افزار گوسین ۲۰۰۹ [۲۹] و به روش تابع چگالی (DFT) انجام شده است. در این روش از تابع هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه 6-311G بهره گرفته شده است. به طور کلی، بر اساس معیار شکاف HOMO-LUMO هر چه مقدار شکاف HOMO-LUMO بیش تر باشد، ترکیب مورد نظر

جدول ۴: محاسبات مربوط به شکاف HOMO-LUMO در پیران‌های دارای پل آریل آزو.

شماره ترکیب	HOMO	LUMO	Gap (kcal.mol <sup>-1</sup> )
۱	-۰,۳۰۰۴۸۰۰۵۰	-۰,۱۴۱۱۷۲۸۴۱۰	۹۹,۶۱
۲	-۰,۲۵۶۰۰۵۵۳۶۰	-۰,۱۶۷۱۹۶۰۵۱۰	۵۵,۶۸
۳	-۰,۲۴۳۱۲۹۷۲۰۵	-۰,۱۶۳۹۲۱۵۷۰۵	۴۹,۶۶
۴	-۰,۲۴۶۵۹۷۸۱۰۰	-۰,۱۶۵۹۲۳۱۵۶۰	۵۰,۵۸
۵	-۰,۲۴۸۹۱۳۲۹۰۰	-۰,۲۰۵۱۰۷۹۵۴۰	۲۷,۴۶
۶	-۰,۲۹۶۷۳۰۸۸۰	-۰,۱۸۴۱۸۲۷۰۹۰	۷۰,۶۰
۷	-۰,۲۵۲۲۷۰۴۷۷۰	-۰,۱۶۷۳۶۹۹۵۶۰	۵۳,۲۳
۸	-۰,۲۹۶۹۷۶۴۳۶۰	-۰,۲۱۷۲۸۵۶۶۳۰	۴۹,۹۶
۹	-۰,۲۹۴۲۸۶۶۳۴۰	-۰,۲۰۹۹۰۲۱۶۷۰	۵۲,۹۱
۱۰	-۰,۲۹۴۲۸۶۶۳۴۰	-۰,۲۰۹۹۰۲۱۶۷۰	۵۲,۹۱
۱۱	-۰,۲۹۶۴۸۰۴۷۸۰	-۰,۲۲۰۷۴۲۳۳۵۰	۴۷,۴۹
۱۲	-۰,۲۹۳۴۷۱۰۲۷۵	-۰,۲۱۵۳۳۲۱۸۵۱	۴۸,۹۹
۱۳	-۰,۲۹۶۰۲۸۵۹۴۰	-۰,۲۱۴۲۲۸۳۷۶۰	۵۱,۲۹
۱۴	-۰,۲۹۲۰۸۵۱۹۱۰	-۰,۲۱۰۱۶۷۸۹۰۰	۵۱,۳۸
۱۵	-۰,۲۹۱۹۵۳۲۹۱۲	-۰,۲۱۱۳۵۲۷۳۴۱	۵۰,۵۳
۱۶	-۰,۲۸۵۲۸۹۵۶۵۰	-۰,۲۰۳۴۸۵۴۶۷۰	۵۱,۲۹
۱۷	-۰,۲۸۷۷۱۳۴۵۵۰	-۰,۲۱۵۷۵۸۷۰۲۰	۴۵,۱۲
۱۸	-۰,۲۸۱۵۳۱۸۲۵۳	-۰,۲۱۴۸۲۵۷۹۰۸	۴۱,۸۲
۱۹	-۰,۲۸۹۰۰۸۶۹۷۰	-۰,۲۰۷۳۶۱۱۸۷۰	۵۱,۱۹
۲۰	-۰,۲۵۵۴۵۰۲۲۰۰	-۰,۱۶۵۰۲۰۲۶۶۳۰	۵۶,۵۸
۲۱	-۰,۲۵۰۹۸۵۳۵۱۰	-۰,۱۶۶۱۹۷۵۴۶۰	۵۳,۱۶
۲۲	-۰,۲۴۲۱۸۹۳۲۶۰	-۰,۱۷۷۶۹۴۷۶۴۰	۴۰,۴۴
۲۳	-۰,۲۸۴۶۸۷۵۴۸۰	-۰,۲۱۳۹۰۸۵۳۶۳	۴۴,۳۸
۲۴	-۰,۲۹۲۸۰۸۵۱۱۰	-۰,۲۱۰۱۶۷۶۸۹۰	۵۱,۷۹
۲۵	-۰,۲۹۴۵۳۵۶۷۴۸	-۰,۲۱۲۱۸۶۷۶۸۵	۵۱,۶۳
۲۶	-۰,۲۹۶۹۸۰۲۵۲۰	-۰,۲۱۵۹۰۴۲۱۲۰	۵۰,۸۴
۲۷	-۰,۲۹۴۷۶۵۴۸۳۰	-۰,۲۱۴۵۳۷۸۰۶۰	۵۰,۳۰
۲۸	-۰,۲۸۶۹۷۵۸۲۲۱۰	-۰,۱۹۷۷۹۶۲۰۹۰	۵۵,۹۲
۲۹	-۰,۲۹۹۶۳۴۰۰۴۹	-۰,۲۱۵۳۴۹۹۶۴۰	۵۲,۸۴
۳۰	-۰,۲۹۴۹۰۲۲۰۵۳	-۰,۲۱۹۷۲۵۰۴۰۳	۴۷,۱۵
۳۱	-۰,۲۹۲۵۳۴۴۸۷۶	-۰,۲۰۳۹۷۵۶۸۵۴	۴۹,۲۵
۳۲	-۰,۲۹۲۹۱۱۹۷۰۴	-۰,۲۱۱۲۷۸۶۵۴۳	۵۱,۱۸
۳۳	-۰,۲۹۴۳۶۱۸۶۶۰	-۰,۲۱۸۷۰۴۰۲۱۱	۴۷,۴۴
۳۴	-۰,۲۸۰۱۵۷۳۲۹۰	-۰,۲۰۴۳۲۹۸۳۰۱	۴۷,۵۴
۳۵	-۰,۲۹۲۳۰۵۱۷۸۰	-۰,۲۰۹۳۲۹۱۸۷۳	۴۵,۷۵
۳۶	-۰,۲۹۵۸۲۹۹۱۳۰	-۰,۲۱۰۶۱۷۸۷۶۰	۵۳,۴۳
۳۷	-۰,۲۹۶۹۷۸۵۱۶۰	-۰,۲۱۷۲۸۲۸۳۳۰	۴۹,۹۶
۳۸	-۰,۲۹۴۳۱۲۸۹۳۰	-۰,۲۰۹۳۴۷۵۳۴۳	۵۳,۲۷
۳۹	-۰,۲۹۱۸۹۳۵۵۶۹	-۰,۲۰۹۸۵۶۴۳۲۶	۵۱,۴۴



در ادامه تحقیق، علاوه بر مطالعات ذکر شده، اثر نوع پل، برای برخی از استخلاف‌ها، مورد مطالعه قرار گرفت و ساختار حلقه‌های دارای پل‌های ایمنی یا اتیلنی متنظر با برخی از ترکیبات دارای پل آریل آزو مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت (شکل ۲ و جدول‌های ۵ و ۶)

شکل ۲: ساختار کلی حلقه‌های دارای پل‌های ایمنی یا اتیلنی مورد مطالعه.

جدول ۵: داده‌های مربوط به انرژی کل، برخی طول پیوندها و زوایای پیوندی مهم پیران‌های دارای پل‌های ایمنی یا اتیلنی.

شماره ترکیب	انرژی کلی (Hart./particles)	ساختار بهینه شده	O-C <sub>γ</sub>	O-C <sub>ε</sub>	C <sub>γ</sub> -O-C <sub>ε</sub>	C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -C <sub>ε</sub>
۳۴	-۶۶۵/۳۳۱۸۸۰۷۸۵		۱/۳۲۱۴	۱/۳۸۲۳	۱۱۶/۴۳۲۹	۱۰۹/۱۷۱۸
۳۵	-۶۶۵/۳۳۶۴۴۳۹۱۹		۱/۳۳۱۲	۱/۳۹۰۹	۱۱۷/۱۸۴۲	۱۰۹/۹۴۱۳
۳۶	-۷۷۶/۰۵۵۱۱۶۸۸۵		۱/۳۵۳۷	۱/۴۴۵۲	۱۱۴/۳۵۸۹	۱۰۹/۸۶۶۴
۳۷	-۸۱۰/۳۴۳۷۳۴۳۰۹		۱/۳۶۱۲	۱/۳۶۴۵	۱۱۶/۳۵۲۷	۱۰۹/۰۲۳۱
۳۸	-۷۹۸/۸۵۶۸۲۴۴۲۰		۱/۴۰۳۵	۱/۴۱۰۹	۱۱۶/۸۷۳۵	۱۰۹/۳۹۰۴
۳۹	-۸۰۴/۰۵۵۱۳۲۵۵۴		۱/۴۹۴۲	۱/۳۹۹۵	۱۱۹/۹۹۵۵	۱۰۹/۹۹۸۵

جدول ۶: مقادیر حاصل از محاسبات NICS در پیران‌های دارای پل‌های ایمنی یا اتیلنی.

شماره ترکیب	NICS(+)	NICS (۰/۵)	NICS(1)	NICS(1/۵)	NICS(۲)
۳۴	۳,۴۷۷۱	۱,۳۷۰۲	۱,۵۰۵۹	۰,۸۶۶۶	۰,۵۱۶۱
۳۵	۳,۱۶۷۰	۱,۸۹۰۵	۰,۷۶۸۰	۰,۸۰۸۸	۰,۷۹۶۴
۳۶	۳,۰۱۶۵	۲,۱۵۹۸	۱,۰۸۶۱	۰,۷۹۴۰	۰,۶۶۸۰
۳۷	۶,۷۱۵۲	۵,۴۳۱۲	۳,۵۳۹۰	۱,۹۷۲۰	۱,۱۴۹۲
۳۸	۶,۶۰۰۲	۵,۵۵۸۱	۳,۴۴۰۵	۱,۹۲۷۵	۱,۲۰۳۸
۳۹	۶,۲۱۰۹	۵,۶۱۹۳	۳,۴۵۹۲	۱,۷۲۶۱	۱,۰۹۳۴

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تعدادی از مواد رنگزای پیران دارای آریل آزو متنوع مطالعه شد و اساس انتخاب این مجموعه از ترکیبات، بررسی پایداری ناشی از هموآروماتیک بودن این ترکیبات از دیدگاه‌های کلی زیر می‌باشد.

۱- بررسی طول پیوند و زاویه پیوند در ترکیبات  
۲- بررسی داده‌های NICS ترکیبات، که به بررسی پنج ویژگی و دسته‌بندی از این ترکیبات مربوط می‌شود:

۱-۲- بررسی رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ محل اتصال پیران

۲-۲- بررسی رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ نوع استخلاف فنیل

۳-۲- بررسی رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ محل و تعدد استخلاف‌های فنیل

۴-۲- بررسی رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ هترو اتم

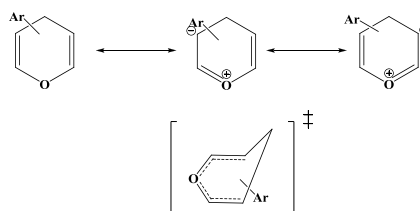
۵-۲- بررسی رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ نوع پل اتصالی

۳- بررسی داده‌های حاصل از محاسبات شکاف HOMO-LUMO ترکیبات

### ۳-۱- نتایج داده‌های مربوط به برخی طول پیوندها و زوایای

#### پیوندی مهم حلقه‌های پیران و تیان

بررسی داده‌های مربوط به طول پیوند و زاویه پیوند آشکار می‌سازد که، طول پیوند  $O-C_2$  و  $O-C_6$  از طول پیوند یگانه C-O فاصله دارد و ما بین طول پیوند یگانه C-O (۱,۴۳ آنگستروم) و دوگانه  $C=O$  (۱,۲۰ آنگستروم) است. از طرف دیگر زاویه پیوند  $C_2-O-C_6$  از هیبریداسیون  $sp^3$  به هیبریداسیون  $sp^2$  میل می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت که از لحاظ بررسی طول و زاویه پیوند، حلقه‌های هیدروپیرانی دارای خواص هموآروماتیکی می‌باشد. نکته حائز اهمیت دیگر آن است، که داده‌های مربوط به زاویه پیوند حلقه‌های تیان، نشان می‌دهد، حلقه‌های تیانی، فاقد خواص رزونانسی و هموآروماتیکی ناشی از آن می‌باشند که علت آن را می‌توان به تمایل کم تر گوگرد نسبت به اتم اکسیژن برای مشارکت در رزونانس نسبت داد، که به دلیل هم دوره نبودن اتم گوگرد با اتم‌های کربن در جدول تناوبی است (شکل ۳) [۳۴].



شکل ۳: پایداری هموآروماتیکی در حلقه‌های پیران مورد بررسی.

### ۳-۲- نتایج مقایسه رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ

#### محل اتصال پیران

در ابتدا، تاثیر استخلاف‌هایی مانند، آمینو و متوکسی که الکترون‌دهنده رزونانسی بوده و دارای اثرات میدان الکترون کشنده هستند، در موقعیت‌های متنوع ترکیب پیرانی، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴).

نتایج دو نمودار بالا حاکی از آن است که، استخلاف‌های آریل آزوی دارای گروه‌های آمینو و متوکسی، در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی، دارای مقادیر NICS نزدیک به هم هستند و با تغییر فاصله اتم مجازی از مولکول، نوسان کم‌تری در مقادیر NICS را نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد، وجود رزونانس شکسته در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی باعث کاهش مشارکت جفت الکترون آزاد اکسیژن حلقه پیرانی برای تقویت اثر هموآروماتیک بودن می‌شود. در مقابل، موقعیت ۴ حلقه پیرانی، دارای بهترین مقادیر NICS است و با توجه به اینکه این موقعیت فاقد اثرات رزونانسی است، اثرات میدان الکترون کشنده این گروه‌ها، باعث تمایل بیش تر جفت الکترون آزاد اکسیژن حلقه پیرانی برای شرکت در رزونانس و تقویت اثر هموآروماتیک بودن آن می‌شود (شکل ۴). نتایج دو نمودار بالا حاکی از آن است که، استخلاف‌های آریل آزوی دارای گروه‌های نیترو و کلرو، در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی، دارای مقادیر NICS نزدیک به هم و با نوسان کم می‌باشند. در مقابل، موقعیت ۴ حلقه پیرانی، دارای مقادیر NICS کم تری است و با توجه به اینکه این موقعیت فاقد اثرات رزونانسی است، مشابه گروه‌های آمینو و متوکسی عمل کرده و اثرات میدان الکترون کشنده این گروه‌ها، باعث تمایل بیش تر به هموآروماتیک بودن آنها می‌شود (شکل ۵) [۳۴].

### ۳-۳- نتایج مقایسه رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ

#### نوع استخلاف فنیل

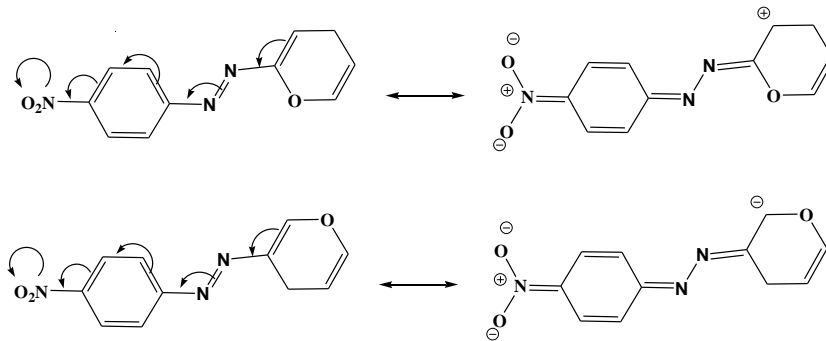
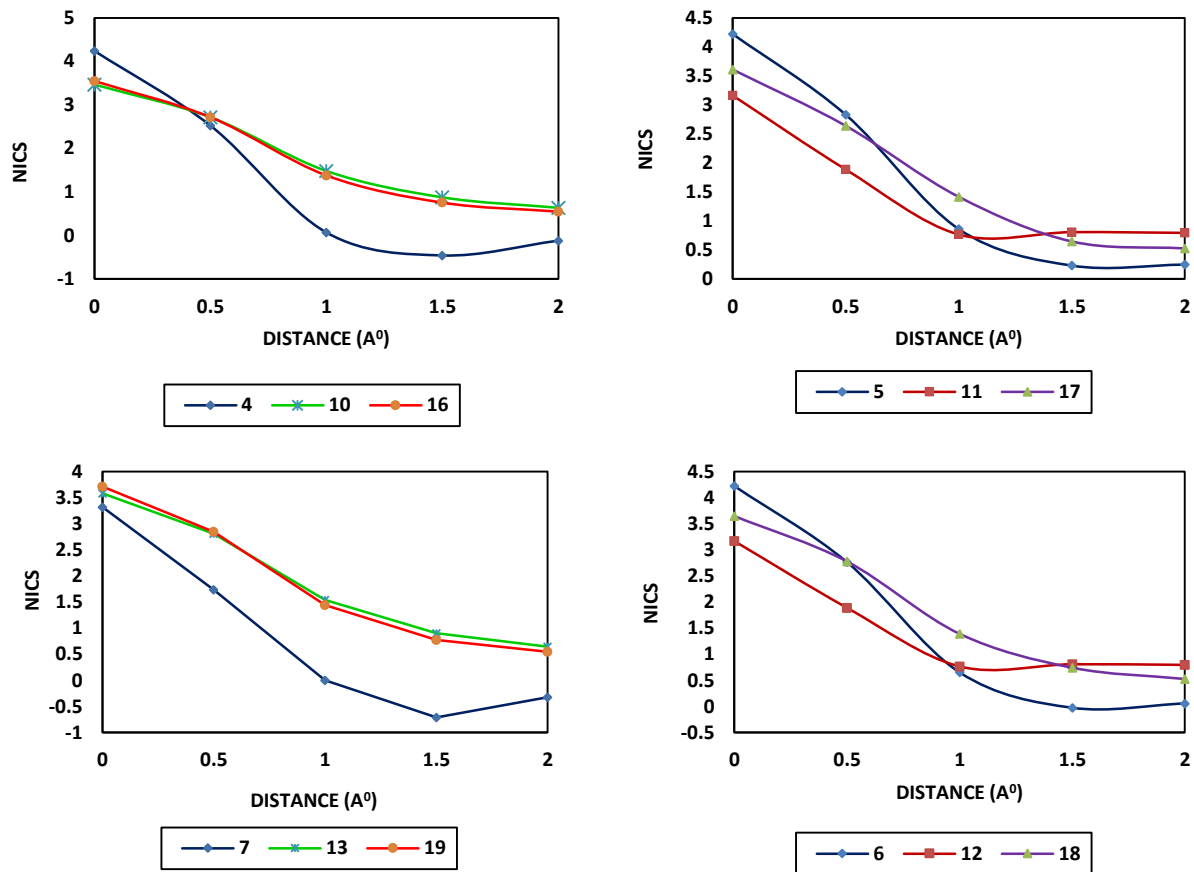
بررسی اثرات استخلاف بر موقعیت‌های متفاوت حلقه‌های پیران نشان می‌دهد که، استخلاف‌های الکترون کشنده در موقعیت ۴ حلقه پیران، مقادیر NICS کمی بهتر را نشان می‌دهند ولی به طور کلی، نوع استخلاف در موقعیت‌های ۲، ۳ یا ۴، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS ندارد (جدول ۳) [۳۴].

### ۳-۴- مقایسه رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ محل

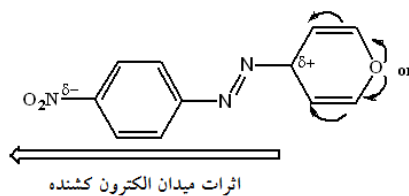
#### و تعدد استخلاف‌های فنیل

در این بخش از کار تحقیقاتی، مقادیر NICS در حلقه‌های پیرانی دارای آریل‌های با استخلاف الکترون کشنده و الکترون‌دهنده رزونانسی در موقعیت‌های ۳ و ۴ حلقه هتروسیکل، مورد مطالعه قرار گرفت، که نتایج آن به قرار زیر است.





شکل ۴: رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ محل اتصال پیران.

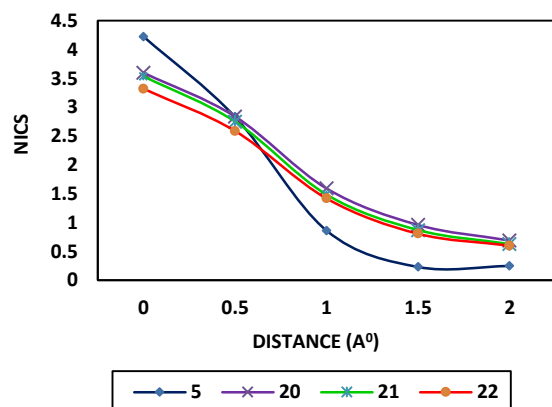


شکل ۵: اثرات میدان استخلاف‌های الکترون کشنده در موقعیت ۴ حلقه پیرانی.

شده و در نتیجه آن، از مقادیر NICS کاسته می‌شود.

### ۳-۴-۲- بررسی محل و تعداد استخلاف‌های روی ۳-آریل پیران‌های مربوطه

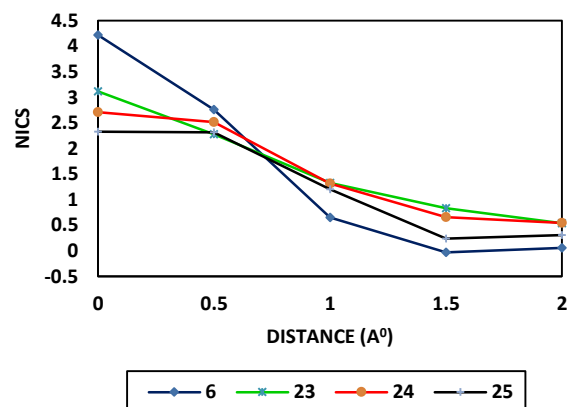
بررسی محل و تعداد استخلاف آمینو در موقعیت ۳ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با افزایش تعداد و یا نزدیکی گروه آمینو، مقادیر NICS، کمی بهبود می‌یابند، که بیانگر نقش کمکی اثرات رزونانسی برای افزایش چگالی الکترونی و جلوگیری از کاهش شدید آن، در این موقعیت است. بررسی محل و تعداد استخلاف نیترو در موقعیت ۳ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با نزدیکی بیشتر استخلاف به حلقه پیران (موقعیت اورتو یا متا)، مقادیر NICS کم تری نسبت به موقعیت پارا مشاهده می‌شود و با افزایش تعداد گروه نیترو، مقادیر NICS در فاصله‌های مورد مطالعه، نوسان قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهند (شکل ۷).



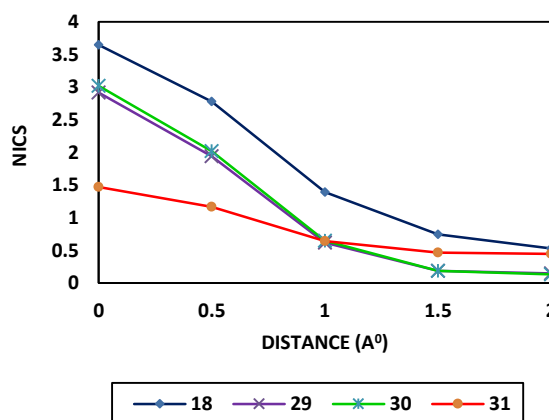
### ۳-۴-۱- بررسی محل و تعداد استخلاف‌های روی ۴-آریل پیران‌های مربوطه

بررسی محل و تعداد استخلاف آمینو (که یک گروه دارای اثرات میدان و القایی، الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده رزونانسی است) روی حلقه آریل در موقعیت ۴ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با افزایش تعداد گروه آمینو و یا نزدیکی بیش تر آن به حلقه پیران، مقادیر NICS نوسان کم‌تری را نشان می‌دهد (شکل ۶).

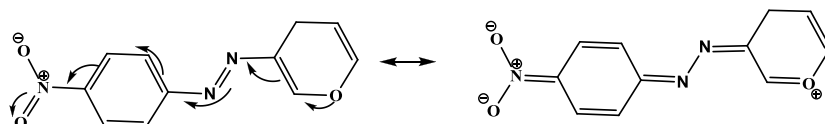
بررسی محل و تعداد استخلاف نیترو (که یک گروه الکترون‌کشنده القایی و رزونانسی قوی است) در موقعیت ۴ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با افزایش تعداد گروه نیترو و یا نزدیکی بیش تر آن به حلقه پیران، مقادیر NICS کاهش می‌یابد. در نگاه کلی نزدیکی محل و تعداد استخلاف‌های مورد مطالعه در موقعیت ۴ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با افزایش تعداد گروه‌ها و یا نزدیکی بیش تر آن به حلقه پیران، چگالی الکترونی حلقه پیرانی به شدت کاسته



شکل ۶: تاثیر محل و تعداد استخلاف‌ها بر روی ۴-آریل پیران‌های مربوطه.



شکل ۷: تاثیر محل و تعداد استخلاف‌ها بر روی ۴-آریل پیران‌های مربوطه.



شکل ۸: تاثیر گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت ۳ حلقه پیرانی.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از مطالعه طول پیوند و زاویه پیوند بیانگر وجود پایداری هم‌آروماتیکی در ترکیبات مورد مطالعه است. از طرف دیگر، با توجه به نتایج ارائه شده از داده‌های NICS موارد زیر قابل ذکر است. مقادیر NICS در فواصل صفر تا دو آنگستروم برای ترکیبات مورد بررسی، اندازه‌گیری شد. نتایج محاسبات NICS بیانگر آن است که، با افزایش فاصله از حلقه‌ها، میزان NICS افزایش می‌یابد. وجود انواع مختلف استخلاف آزو در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی، نوسان کمی در مقادیر NICS را نشان می‌دهد. استخلاف‌های الکترون کشنده در موقعیت ۴ حلقه پیران در مقایسه با، موقعیت‌های ۲ یا ۳، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS دارد. نوع هترو اتم نیز، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS ندارد. نوع پل، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر

مقادیر NICS ندارد و روند ناشی از این پل‌ها تقریباً یکسان است. در نگاه کلی نزدیکی محل و تعداد استخلاف‌های مورد مطالعه در موقعیت ۴ حلقه پیران، نشانگر آن است که، با افزایش تعداد گروه‌ها و یا نزدیکی بیش تر آن به حلقه پیران، چگالی الکترونی حلقه پیرانی به شدت کاسته شده و در نتیجه آن، از مقادیر NICS کاسته می‌شود. به طور کلی، مقادیر NICS ناشی از ترکیبات دارای پل آریل آزو مناسب‌تر از سایر پل‌ها است که می‌تواند بخاطر کوتاه‌تر بودن نسبی این پل‌ها و اثرات میدان موثرتر ناشی از آن باشد. داده‌های شکاف HOMO-LUMO نیز به طور نسبی، داده‌های ناشی از محاسبات NICS را تایید می‌کند.

در یک نتیجه‌گیری کلی، می‌توان گفت، وجود استخلاف آزو متنوع در موقعیت‌های ۲ یا ۳ حلقه پیرانی، نوسان کمی در مقادیر NICS ایجاد می‌کند، اما تعداد گروه‌ها و یا نزدیکی آن‌ها در موقعیت ۴ حلقه پیرانی، از مقادیر NICS می‌کاهد. همچنین مقادیر NICS ترکیبات دارای پل آزو مناسب تر از سایر پل‌ها است.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان وظیفه خود می‌دانند تا از حمایت‌های دانشگاه پیام نور استان گیلان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، در جهت انجام این کار تحقیقاتی، کمال تشکر را داشته باشند.

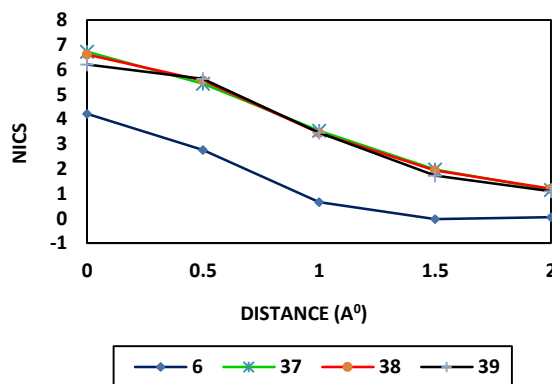
به طور کلی به نظر می‌رسد که وجود گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت ۳ حلقه پیرانی باعث کمبود الکترون در حلقه هتروسیکل شده و تمایل به رزونانس یا هم‌آروماتیک شدن را در آن تقویت می‌کند (شکل ۸). به عنوان نمونه، فرم‌های رزونانسی ناشی از استخلاف پارا-نیترو، در زیر آورده شده است.

#### ۳-۵- نتایج مقایسه رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ هترو اتم

بررسی حلقه‌های پیران و تیان مشابه دارای استخلاف یکسان، نشان می‌دهد که، نوع هترو اتم، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS ندارد و روند ناشی از این هتروسیکل‌ها تقریباً یکسان است.

#### ۳-۶- نتایج مقایسه رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ نوع پل اتصالی

بررسی برخی از انواع پل (آزو، ایمین و وینیل) بر حلقه پیرولی فینیل آزو دارای استخلاف الکترون دهنده، نشان می‌دهد که، نوع پل‌های مورد بررسی، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS ندارد و روند ناشی از این پل‌ها تقریباً یکسان است. نوع پل (آزو، ایمین و وینیل) دارای گروه الکترون کشنده، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر NICS ندارد و روند ناشی از این پل‌ها به گونه‌ای است که با افزایش فاصله مقادیر NICS کاهش می‌یابد. اما به طور کلی NICS ناشی از پل آریل آزو مقادیر کم تری دارد (شکل ۹). به طور کلی، مقادیر NICS ناشی از ترکیبات دارای پل آریل آزو مناسب‌تر از سایر پل‌ها است که می‌تواند بخاطر کوتاه‌تر بودن نسبی این پل‌ها و اثرات میدان موثرتر ناشی از آن باشد.



شکل ۹: رفتار مغناطیسی برخی ترکیبات از لحاظ نوع پل اتصالی.

## ۵- مراجع

1. A. P. Mityuk, A.V. Denisenko, O. O. Grygorenko, A. A. Tolmachev, Synthesis of dihydro-2H-pyran-3(4H)-one. *Arkivoc.* 8(2012), 226-230.
  2. T. Ueno, T. Honda, T. Jinboand. *Chem. Abstr.* 106(1987), 176.
  3. H. Sato, M. Tsuzuki, H. Sato, *Chem. Abstr.* 35(1990), 112.
  4. M. Tsuzuki, H. Sato. *Chem. Abstr.* 35(1990), 112.
  5. L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci, A. Calignano, Synthesis and pharmacological activity of 2-oxo-(2H) 1-benzopyran-3-carboxamide derivatives. *Euro. J. Med. Chem.* 28(1993), 517-520.
  6. E. A. Schneider, Wrightman, F. Phytohormones and related compounds: A comprehensive treatise 1(1978), 29-105.
  7. T. Hideo, Jpn. Tokkyo Koho JP 56005480. *Chem. Abstr.* 95(1981), 80922b.
  8. K. Deres, C. H. Schroeder, A. Paessens, S. Goldmann, H. J. Hacker, O. Weber, T. Kramer, U. Niewoehner, U. Pleiss, J. Stoltefuss, E. Graef, D. Koletzki, R. N. A. Masantschek, A. Reimann, R. Jaeger, R. Grob, B. Beckermann, K. H. Schlemmer, D. Haebich, H. R. Waigmann, Inhibition of hepatitis B virus replication by drug-induced depletion of nucleocapsids. *Sci.* 299(2003), 893-896.
  9. Lambert, R. W. Martin, J. A. Merrett, J. H. Parkes, K. E. B. Thomas, G. J. PCT Int. Appl. WO 9706178. *Chem. Abstr.* 126(1997), 212377y.
  10. W. H. Frishman, Drug therapy: Pindolol: A new  $\beta$ -adrenoceptor antagonist with partial agonist activity. *New Engl. J. Med.* 308(1983), 940-944.
  11. A. Brossi, S. Teitel, G. V. Parry, Chapter 3. The Ipecac Alkaloids. *The Alkaloids.* 13(1971), 189-212.
  12. I. Couto, I. Tellitu, E. Domínguez, Searching for a direct preparation of dihydropyrimidine-5-carboxamides under Biginelli reaction conditions. *Arkivoc.* 2(2011), 115-126.
  13. D. R. Duguay, M. T. Zamora, J. M. Blacquiére, F. E. Appoh, C. M. Vogels, S. L. Wheaton, F. J. Baerlocher, A. Decken, S. A. Westcott, Synthesis, characterization and antifungal testing of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-(thio)ones containing boronic acids and boronate esters. *Cent. Eur. J. Chem.* 6(2008), 562-568.
  14. E. Schlittler, Chapter 13. Rauwolfia Alkaloids with Special Reference to the Chemistry of Reserpine. *Alkaloids* 8(1965), 287-334.
  15. E. A. Kolodina, M. Shvartsberg, N. P. Gritsan, Synthesis and photochromic properties of 11-phenoxy-2-phenyl-naphth[2,3-f]indole-5,10-dione. *Mendeleev Commun.* 18(2008), 302-304.
  16. B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke Jr, On the aromaticity of heterocycles containing the amine nitrogen or the ether oxygen. *Tetrahedron.* 28(1972), 3657-3667.
  17. M. Balon, M. C. Carmona, M. A. Munoz, J. Hidalgo, The acid-base properties of pyrrole and its benzologs indole and carbazole. A reexamination from the excess acidity method. *Tetrahedron.* 45(1989), 7501-7504.
  18. P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 118(1996) 6317-6318.
  19. P. Lazzereti, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe (Eds.), Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 36(2000), 1-88.
  20. P. V. R. Schleyer, M. Manoharan, Z. X. Wang, B. Kiran, H. J. Jiao, R. Puchta, N. J. R. V. E. Hommes, Dissected nucleus-independent chemical shift analysis of  $\pi$ -aromaticity and antiaromaticity. *Org. Lett.* 3(2001), 2465-2468.
  21. C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. V. R. Schleyer, J. Weber, Induced magnetic fields in aromatic  $[n]$ -annulenes-interpretation of NICS tensor components. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6(2004), 273-276.
  22. P. V. R. Schleyer, Introduction: Aromaticity. *Chem. Rev.* 101(2001) 1115-1118.
  23. A. T. Balaban, P. V. R. Schleyer, H. S. Rzepa, Crocker, Not Armit and Robinson, Begat the Six Aromatic Electrons. *Chem. Rev.* 105(2005), 3436-3447.
  24. P. V. R. Schleyer, Introduction: Delocalization Pi and sigma. *Chem. Rev.* 105(2005) 3433-3435.
  25. F. A. Carey, R. J. Sundberg, Advanced organic chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Chapter 8. Springer Science and Business Media, LLC (2007), 743-751.
  26. A. Mohammadi, M. R. Yazdanbakhsh, N. Mahmoodi, Synthesis and characterization of some novel linear azo-azomethine compounds based on 1-bromo, 4-[4-(4-nitrophenylazo) phenoxy] butane. *Prog. Color Colorants Coat.* 5(2012), 23-33.
۲۷. ع. مرادی روفچاهی، م. ر. یزدانبخش، سنتز جفت شونده‌های انولی ۶- هالو-۴- هیدروکسی-۲-کینولون و مواد رنگزای آزوی جدید برپایه آنها. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۹)، ۴، ۹۰-۸۳.
۲۸. ل. زارع فکری، م. نیکپسند. سنتز بیس کومارینیل متان‌های دارای اتصال آزو با استفاده از مایع یونی [DBU]OAc و در دمای اتاق. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۱۴۳-۱۳۷.
29. 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. GAUSSIAN09, Gaussian, Inc., Revision B. 05, Pittsburgh PA, (2009)
  30. M. Nikpassand, L. Zare M. Saberi, Ultrasound-assisted L-proline catalyzed synthesis of novel derivatives of azo-linked dihydropyridines. *Monatsh. Chem.* 143(2012), 289-293.
  31. M. Nikpassand, L. Zare Fekri, P. Farokhian, Synthesis of novel derivatives of benzoxazole in bis-ionic liquid [BDBDIm] Br. *Synth. Commun.* 45(2015), 2303-2310.
  32. L. Zare Fekri, M. Nikpassand, Synthesis, experimental, and DFT studies on FT-IR, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectra of azo-linked dihydropyridines. *Russ. J. General Chem.* 83(2013), 2395-2401.
  33. M. Nikpassand, L. Zare Fekri, M. Farrakhan, Synthesis, experimental and DFT studies on crystal structure, FT-IR, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectra, and evaluation of aromaticity of three derivatives of xanthenes. *Russ. J. General Chem.* 83(2013), 2352-2360.
  34. F. A. Carey, R. M. Giuliano, *Organic Chemistry*, 10<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, NewYork, 2016, 2-51.