۱۳۷۹.۹

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیباتی از βوβ- تری کتونها و آنالوگهای آن با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

استاد راهنما :

دکتر مصطفی فضلی

استاد مشاور :

دکتر بهزاد چهکندی

نگارش :

محمد اعرابی

تابستان ۱۳۸۸

۱۳۸۹/۳/۱۷

اطلاعات مدارک علمی ایران

تهیه مدارک

۱۳۷۹۰۹

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیباتی از βوβ- تری کتونها و آنالوگهای آن با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

محمد اعرابی

تابستان ۱۳۸۸

هیأت داوران:

۱- دکتر مصطفی فضلی

۲- دکتر بهزاد چهکندی

۳- دکتر مجید محمد حسینی

سپاسگزاری

سپاس بی منتها سزاوار پروردگاری که ندای « انی اعلم ما لاتعلمون » او آیتی از دانش انسان و بهانه ای در سجده کروبیان و بضاعتی در ضمیر قدسیان است.

و با تشکر وافر از استاد بزرگوار که بی منّت و رشوت، باران رحمت دانایی بود بر کویر زحمت ناآگاهی، آقای دکتر مصطفی فضلی و با تقدیری شایسته از لطف جسیم و عنایت عمیم استاد مشاور آقای دکتر بهزاد چهکندی، پیروزی و شادکامی روز افزون را در عقبی و در این مکان دون، خاضعانه از خداوند بزرگ برایشان مسئلت دارم.

در پایان لازم می دانم از آقای دکتر مجید محمد حسینی به خاطر دقت نظر فراوان در امر مطالعه و داوری این پایان نامه خالصانه تشکر و قدردانی نمایم.

تقدیم به :

پدر و مادرم که دست رحمت الهی و کرم عظیم خدایی اند، آنان که جویبار پر عاطفه عشق اند و با نردبان محبت آنهاست که بر بام سعادت ره می یابیم و تقدیم به مادر بزرگ عزیزم که مرا در این راه بسیار یاری نمودند.

سپاس از آنها، ستایش ایزد منان است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده ۱

فصل اول : پیوند هیدروژنی- بینشهای جدید

۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- نیروها در شیمی ۳
۱-۲-۱- نیروهای جاذبه ۳
۱-۲-۱-۱- نیروهای اولیه ۴
۱-۲-۱-۲- نیروهای ثانویه ۴
۱-۲-۱-۲-۱- نیروی دو قطبی— دو قطبی ۵
۱-۲-۱-۲-۲- نیروی دو قطبی— دو قطبی القا شده ۶
۱-۲-۱-۲-۳- نیروی پاشندگی ۶
۱-۲-۱-۲-۴- پیوند هیدروژنی ۷
۱-۲-۲- نیروهای دافعه ۷
۱-۳- پیوند هیدروژنی ۸
۱-۳-۱- تاریخچه پیوند هیدروژنی ۸
۱-۳-۲- اهمیت پیوند هیدروژنی ۱۲
۱-۳-۳- تعریف و دسته بندی پیوندهای هیدروژنی ۱۷
۱-۳-۳-۱- دسته بندی بر حسب ماهیت دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی ۱۹
۱-۳-۳-۱-۱- پیوندهای هیدروژنی متداول (متعارف یا کلاسیکی) ۱۹
۱-۳-۳-۱-۱-۱- تعریف و دسته بندی پیوندهای هیدروژنی متداول ۱۹
۱-۳-۳-۱-۱-۲- ضوابط تئوری و تجربی برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی متداول ۲۱

۱-۳-۳-۱-۲- پیوندهای هیدروژنی نا متداول (غیر متعارف یا غیر کلاسیکی) ۲۳
۱-۳-۳-۱-۲-۱- تعریف و دسته بندی پیوندهای هیدروژنی نامتداول ۲۳
۱-۳-۳-۱-۲-۱-۱- پیوندهای هیدروژنی شامل فلزات واسطه ۲۴
۱-۳-۳-۱-۲-۱-۲- پیوندهای دو هیدروژنی ۲۶
۱-۳-۳-۱-۲-۱-۳- پیوندهای هیدروژنی معکوس (یا وارونه) ۲۹
۱-۳-۳-۱-۲-۱-۴- پیوندهای هیدروژنی جابجایی آبی ۲۹
۱-۳-۳-۱-۲-۲- ضوابط تئوری و تجربی برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی نامتداول ۳۲
۱-۳-۳-۲- دسته بندی بر حسب اینکه موقعیت دهنده و پذیرنده در یک مولکول و یا در مولکولهای مختلف باشند . ۳۳
۱-۳-۳-۳- دسته بندی بر حسب هندسه ۳۳
۱-۳-۳-۴- دسته بندی بر حسب انرژی تشکیل پیوند ۳۴
۱-۳-۴- تئوری و مکانیسم پیوند هیدروژنی ۳۵
۱-۳-۵- تابع انرژی پتانسیل برای یک پیوند هیدروژنی ۳۸
۱-۳-۶- روشهای تئوری و تجربی برای مطالعه ی پیوند هیدروژنی ۴۶
۱-۳-۶-۱- روشهای تجربی مطالعه ی پیوند های هیدروژنی ۴۶
۱-۳-۶-۱-۱- روش ترمودینامیک ۴۶
۱-۳-۶-۱-۲- روش پراش ۴۷
۱-۳-۶-۱-۲-۱- پراش الکترون ۴۸
۱-۳-۶-۱-۲-۲- پراش اشعه ایکس ۴۹
۱-۲-۶-۱-۲-۳- پراش نوترون ۵۱
۱-۳-۶-۱-۳- روشهای طیف سنجی ۵۵
۱-۳-۶-۱-۳-۱- طیف سنجی IR ۵۵
۱-۳-۶-۱-۳-۲- طیف سنجی NMR ۵۶
۱-۳-۶-۲- روشهای تئوری مطالعه ی پیوند هیدروژنی ۵۷

۱-۳-۶-۲-۱- روش تئوری اتمها در مولکولها (AIM) ۵۸
۱-۳-۶-۲-۱-۱- قوانین AIM برای شناسایی پیوندهای هیدروژنی ۶۰
۱-۳-۶-۲-۱-۲- ارتباط بین قدرت پیوند هیدروژنی و چگالی الکترونی ۶۲
۱-۳-۶-۲-۱-۳- دسته بندی پیوندهای هیدروژنی برمبنای تئوری AIM ۶۳
۱-۳-۷- تعریف و تخمین قدرت پیوند هیدروژنی ۶۵
۱-۳-۷-۱- پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ۶۵
۱-۳-۷-۱-۱- خطای بر هم نهشی سری پایه ۶۵
۱-۳-۷-۲- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی ۶۶
۱-۳-۷-۳- استراتژی محاسبه ی انرژی پیوند هیدروژنی ۶۷
۱-۳-۷-۳-۱- روش سدهای چرخش (RBM) ۶۸
۱-۳-۷-۳-۲- روش روتامرهای وابسته (RRM) ۶۹
۱-۳-۷-۳-۳- روش مبتنی بر واکنشهای ایزودسمیک ۷۱
۱-۳-۷-۳-۴- رابطه ی اسپینوزا ۷۱
۱-۳-۷-۳-۵- روابط نیمه تجربی ۷۴
۱-۳-۸- پیوندهای هیدروژنی کمک شده ی رزونانسی ۷۵
۱-۳-۸-۱- مکانیسم عدم استقرار الکترون π در پیوندهای هیدروژنی کمک شده رزونانسی ۷۶
۱-۳-۸-۲- پیوندهای هیدروژنی کمک شده رزونانسی درون مولکولی جور هسته ۷۹
۱-۳-۸-۲-۱- پارامتر های λ و Q ۸۰
۱-۳-۸-۲-۲- پارامتر رزونانس گرابوسکی (Δrp) ۸۱
۱-۳-۸-۲-۳- اثر استخلاف در سیستمهای RAHB جور هسته ۸۲
۱-۳-۸-۳- پیوندهای هیدروژنی کمک شده رزونانسی درون مولکولی ناجور هسته ۸۵
۱-۳-۸-۳-۱- اثر استخلاف در سیستم های RAHB ناجور هسته ۸۵
۱-۳-۸-۴- پیوندهای هیدروژنی کمک شده ی رزونانسی بین مولکولی ۸۸

۱-۳-۹- اثرات شرکت پذیری و ضد شرکت پذیری در سیستم های دارای پیوند هیدروژنی ۸۹

۱-۳-۱۰- تفکیک انرژی برهمکنش و ماهیت پیوند هیدروژنی ۹۱

فصل دوم : مطالعات تئوری و تجربی انجام شده پیرامون βوβ- تری کتونها

۲-۱- مقدمه ۹۴

۲-۲- آشنایی با ترکیبات مورد مطالعه در این تحقیق ۹۵

۲-۳- مطالعات تجربی انجام شده پیرامون βوβ- تری کتون ها ۹۷

۲-۳-۱- توتومری در βوβ- تری کتون ها ۹۷

۲-۳-۱-۱- بررسی تجربی تعادلات توتومری در ۱و۵- دی فنیل-۱و۳و۵- پنتان تری اون و ۱- فنیل-۱و۳و۵- هگزان تری اون ۹۷

۲-۳-۱-۲- بررسی تجربی تعادلات توتومری در پنتان- ۱و۳و ۵- تری اونهای متقارن ۱۰۳

۲-۳-۱-۲-۱- بررسی اثرات استخلاف بر روی تعادلات توتومری در پنتان-۱و۳و۵- تری اون های متقارن ۱۰۷

۲-۳-۱-۲-۲- بررسی اثرات حلال بر روی تعادلات توتومری در پنتان- ۱و۳و۵- تری اون های متقارن ۱۰۸

۲-۳-۱-۲-۳- بررسی اثرات دما بر روی تعادلات توتومری در پنتان-۱و۳و۵- تری اونهای متقارن ۱۰۹

۲-۴- مطالعات تئوری انجام شده پیرامون βوβ- تری کتون ها ۱۱۰

۲-۴-۱- بررسی تئوری تعادلات توتومری در پنتان-۱و۳و۵- تری اون های متقارن ۱۱۰

۲-۴-۱-۱- بررسی تئوری اثرات استخلاف و حلال بر روی تعادلات توتومری در پنتان-۱و۳و۵- تری اون های متقارن ۱۱۰

۲-۴-۱-۲- ساختارهای حالت گذار پنتان-۱و۳و ۵- تری اون ۱۱۴

۲-۵- بررسی نحوه سنتز برخی از βوβ- تری کتون ها ۱۱۶

۲-۵-۱- سنتز و تعادلات توتومری بیس (پلی فلوئوروآلکیل)-۱و۳و ۵- تری کتون ها ۱۱۶

۲-۵-۲- سنتز ۱و۱و۱و۷و۷و۷- هگزافلوئوروهپتان-۲و۴و۶- تری اون ۱۲۲

۲-۵-۳- سنتز، ساختار و تعادلات توتومری ۴- فنیل- ۲و۶- بیس (تری فلوئورواستیل) سیکلو هگزانون ۱۲۶

۲-۵-۴- سنتز پلیمر حاوی واحد βوβ- تری کتون در زنجیر اصلی ۱۲۹
۲-۵-۵- سنتز کمپلکس مس (II) پلیمر حاوی واحد βوβ- تری کتون در زنجیر اصلی ۱۳۳

فصل سوم : روشهای محاسباتی در شیمی کوانتومی

۳-۱- مقدمه ۱۳۶
۳-۲- مکانیک کوانتومی ۱۳۷
۳-۲-۱- طبقه بندی روشهای مکانیک کوانتومی ۱۴۰
۳-۲-۱-۱- روشهای نیمه تجربی ۱۴۰
۳-۲-۱-۲- روشهای آغازین ۱۴۲
۳-۲-۱-۲-۱- روش هارتری- فاک (HF) ۱۴۳
۳-۲-۱-۲-۲- مفهوم همبستگی الکترون ۱۴۶
۳-۲-۱-۲-۳- تئوری اختلالی مولر- پلست (MPn) ۱۴۷
۳-۲-۱-۲-۴- روش برهمکنش پیکربندی (CI) ۱۴۹
۳-۲-۱-۲-۵- روش میدان خودسازگار پیکربندی های چندتایی (MC-SCF) ۱۴۹
۳-۲-۱-۲-۶- روش پیوند ظرفیتی تعمیم یافته (GVB) ۱۵۰
۳-۲-۱-۲-۷- روش خوشه ی جفت شده (CC) ۱۵۱
۳-۲-۱-۲-۸- مقایسه ی روشهای آغازین ۱۵۲
۳-۲-۱-۳- روش های تئوری تابعی چگال (DFT) ۱۵۳
۳-۲-۲- توابع پایه ۱۵۶
۳-۲-۳- سری های پایه ۱۵۹
۳-۲-۳-۱- سری های پایه نوع پاپل ۱۶۰
۳-۳- تئوری کوانتومی اتمها در مولکولها (QTAIM) ۱۶۱
۳-۳-۱- توپولوژی چگالی الکترون از دیدگاه QTAIM ۱۶۲

۳-۳-۲- مفاهیم نقطه ی بحرانی، مسیر پیوند، مسیر ویریال، گراف مولکولی و گراف ویریال ۱۶۴
۳-۳-۳- تقسیم بندی اتمی خواص مولکولی ۱۶۵
۳-۳-۴- دسته بندی نقاط بحرانی ۱۶۶
۳-۳-۵- خواص پیوندی ۱۶۹
۳-۳-۵-۱- چگالی الکترونی در نقطه ی بحرانی پیوند (ρ_c) ۱۶۹
۳-۳-۵-۲- لاپلاسین چگالی الکترونی در نقطه ی بحرانی پیوند ($\nabla^2\rho_c$) ۱۷۰
۳-۳-۵-۳- بیضیت پیوند (ε) ۱۷۰
۳-۳-۵-۴- چگالی های انرژی در نقطه ی بحرانی پیوند ۱۷۱
۳-۳-۵-۵- عدم استقرار الکترون (تبادل) بین اتمهای پیوند یافته، بعنوان میزانی از مرتبه ی پیوند ۱۷۲
۳-۳-۵-۶- طبقه بندی برهمکنشهای تشکیل پیوند بر مبنای QTAIM ۱۷۳

فصل چهارم : محاسبات و نتیجه گیری

۴-۱- مقدمه ۱۷۴
۴-۲- روش انجام محاسبات ۱۷۷
۴-۳- بررسی تعادلات توتومری در پنتان – ۱و ۳و ۵- تری اون ۱۷۸
۴-۴- بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرمهای دی انول پنتان – ۱و ۳و ۵- تری اون ۱۸۶
۴-۴-۱- محاسبه انرژی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در فرمهای EKE و KEE ۱۸۷
۴-۴-۱-۱- محاسبه انرژی پیوندهای هیدروژنی در فرم EKE ۱۸۹
۴-۴-۱-۱-۱- انرژی پیوندهای هیدروژنی ۱۸۹
۴-۴-۱-۱-۲- تحلیل پارامترهای هندسی ۱۹۹
۴-۴-۱-۱-۳- تحلیل پارامترهای AIM ۲۰۰
۴-۴-۱-۲- محاسبه انرژی پیوندهای هیدروژنی در فرم KEE ۲۰۳
۴-۴-۱-۲-۱- انرژی پیوندهای هیدروژنی ۲۰۳

۴-۴-۱-۲-۲- تحلیل پارامترهای هندسی ۲۰۹
۴-۴-۱-۲-۳- تحلیل پارامترهای AIM ۲۱۲
۴-۴-۲- مقایسه پیوندهای هیدروژنی در فرمهای EKE و KEE ۲۱۶
۴-۵- تحلیل کنفورماسیونی ۲۱۷
۴-۶- بررسی عدم استقرار الکترون در فرمهای KEE و EKE ۲۲۳
۴-۶-۱- ارائه یک مکانسیم برای عدم استقرار الکترون در فرمهای KEE و EKE ۲۲۴
۴-۶-۱-۱- بررسی عدم استقرار الکترون در فرم KEE ۲۲۵
۴-۶-۱-۲- بررسی عدم استقرار الکترون در فرم EKE ۲۳۱
۴-۷- مقایسه فرمهای EKE و KEE از لحاظ پایداری ۲۳۹
۴-۸- بررسی و مقایسه اثر همزمانی دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی در سیستمهای RAHB دوحلقه ای مجاور و متقابل ۲۴۱
۴-۸-۱- سیستمهای RAHB دو حلقه ای مجاور ۲۴۳
۴-۸-۱-۱- تحلیل مقادیر E، E_{HB} و Q ۲۴۳
۴-۸-۱-۲- تحلیل پارامترهای AIM ۲۵۲
۴-۸-۲- سیستمهای RAHB دو حلقه ای متقابل ۲۵۵
۴-۹- بررسی اثر استخلاف در مولکولهای EKE و KEE ۲۶۱
۴-۹-۱- بررسی اثر استخلاف در مولکول EKE ۲۶۲
۴-۹-۱-۱- یررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی در مولکول EKE ۲۶۲
۴-۹-۱-۱-۱- بررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی بر روی پارامترهای هندسی پل هیدروژنی در مولکول EKE ۲۶۲
۴-۹-۱-۱-۲- بررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی بر میزان عدم استقرار الکترون π در مولکول EKE ۲۶۳
۴-۹-۱-۱-۳- تحلیل مقادیر E، E_{HB} و پارامترهای AIM ۲۶۸

۴-۹-۱-۲- بررسی اثر حضور همزمان گروههای استخلافی در مولکول EKE ۲۷۲
۴-۹-۱-۲-۱- تحلیل مقادیر E_{HB} ۲۷۲
۴-۹-۱-۲-۲- تحلیل مقادیر E، E_{HBT} و پارامترهای AIM ۲۷۹
۴-۹-۲- بررسی اثر استخلاف در مولکول KEE ۲۸۳
۴-۹-۲-۱- بررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی در مولکول KEE ۲۸۳
۴-۹-۲-۱-۱- بررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی بر روی پارامترهای هندسی پل هیدروژنی در مولکول KEE ۲۸۳
۴-۹-۲-۱-۲- بررسی اثر حضور انفرادی گروههای استخلافی بر میزان عدم استقرار الکترون π در مولکول KEE ۲۸۶
۴-۹-۲-۱-۳- تحلیل مقادیر E، E_{HB} و پارامترهای AIM ۲۸۶
۴-۹-۲-۲- بررسی اثر حضور همزمان گروههای استخلافی در مولکول EKE ۲۹۲
۴-۹-۲-۲-۱- تحلیل مقادیر E_{HB} ۲۹۲
۴-۹-۲-۲-۲- تحلیل پارامترهای AIM ۲۹۷
۴-۹-۲-۲-۳- تحلیل مقادیر E ۲۹۷
۴-۹-۳- مقایسه مشتقات EKE و KEE ۳۰۲
۴-۱۰- تحلیل همبستگی ها ۳۰۴
۴-۱۰-۱- بررسی ارتباط بین پارامترهای مختلف در مولکول EKE ۳۰۴
۴-۱۰-۲- بررسی ارتباط بین پارامترهای مختلف در مولکول KEE ۳۱۱
۴-۱۱- بررسی اثر حضور هترو اتمها بر روی قدرت پیوندهای هیدروژنی در مولکولهای EKE و KEE ۳۱۸
۴-۱۱-۱- مولکول EKE ۳۱۸
۴-۱۱-۱-۱- تحلیل مقادیر E_{HB} ۳۱۸
۴-۱۱-۱-۲- تحلیل پارامترهای AIM ۳۱۹
۴-۱۱-۲- مولکول KEE ۳۲۲

۴-۱۱-۲-۱- تحلیل مقادیر E_{HB} ۳۲۲
۴-۱۱-۲-۲- تحلیل پارامترهای AIM ۳۲۴
۴-۱۲- نتیجه گیری ۳۲۶
منابع ۳۳۶
چکیده انگلیسی ۳۴۵

فهرست جداول

عنوان صفحه

فصل اول

جدول ۱- ۱- برخی از نمونه های بسیار قدیمی از تشکیل پیوند هیدروژنی ۹

جدول ۱- ۲- دسته بندی پیوندهای هیدروژنی از دیدگاه جفری ۳۵

جدول ۱- ۳- مقایسه روشهای پراش اشعه X و پراش نوترون تک بلور ۵۴

جدول ۱- ۴- پارامترهای هندسی (برحسب Å و درجه) و توپولوژیکال (بر حسب a.u.) برای پیوندهای هیدروژنی O–H···O در مالون آلدهاید و مشتقاتش ۸۳

جدول ۱- ۵- پارامترهای هندسی (برحسب Å و درجه) و انرژیتیک (بر حسب kcal/mol) برای فرمهای توتومری و حالات گذار انامینونهای ساده ۸۶

جدول ۱- ۶- پارامترهای توپولوژیکال (برحسب a.u.) برای فرمهای توتومری و حالات گذار انامینونهای ساده ۸۷

جدول ۱- ۷- انرژی تشکیل هر مولکول آب در کلاسترهای $(H_2O)_n$ در سطوح تئوری HF/aug-cc-pVDZ، MP2/aug-cc-pVDZ (با تصحیح BSSE) و B3LYP/TZVP (بدون تصحیح BSSE) (بر حسب kcal/mol) ۹۰

جدول ۱- ۸- عبارات انرژی برهمکنش (بر حسب kcal/mol) در سطح تئوری MP2/6-311++G** برای سیستمهای پیوند هیدروژنی یافته ی مختلف ۹۳

فصل دوم

جدول ۲- ۱- جابجایی های شیمیایی ^{1}H-NMR (δ/ppm) گروههای پروتون دار اصلی ترکیبات (I) و (II) در $CDCl_3$ در ۳۲ °C ۱۰۰

جدول ۲- ۲- جابجایی های شیمیایی ^{13}C-NMR ترکیبات (I) و (II) در ۳۲ °C ۱۰۱

جدول ۲- ۳- میزان فرمهای توتومری طولانی عمر ترکیبات (I) و (II) در $CDCl_3$ در ^{o}C ۳۲ ..... ۱۰۲

جدول ۲- ۴- نسبت درصد فرمهای توتومری کوتاه عمر در ^{o}C ۳۲ ..... ۱۰۲

جدول ۲- ۵- جابجایی های شیمیایی ^{1}H-NMR (δ/ppm) پروتونهای هیدروکسیل، متیلن و متین در ترکیبات $۲-۵^{a}$ ۱۰۶

جدول ۲- ۶- جابجایی های شیمیایی ^{13}C-NMR (δ/ppm) اتمهای کربن مربوطه در ترکیبات $۲-۵^{a}$ (شماره گذاری اتمها در شکل (۲-۶) ارائه شده است) ۱۰۷

جدول ۲- ۷- میزان کتو- انول و اثرات حلال در ترکیبات $۲-۵^{a}$ ۱۰۸

جدول ۲- ۸- اختلاف انرژی، ΔE (kJ/mol)، بین سه فرم توتومری که برای ترکیبات ۵-۲ در سطح B3LYP/6-31+G(d,p) و با استفاده از هندسه های بهینه شده در سطح PM3 محاسبه شده اند ۱۱۱

جدول ۲- ۹- مقادیر انرژی، ΔE (kJ/mol)، سیستم مدل ۱ که در سطح B3LYP/6-31+G(d,p) در فاز گاز، $CDCl_3$ و $DMSO-d_6$ بهینه شده است ۱۱۴

جدول ۲- ۱۰- اختلاف انرژی (kJ/mol) بین توتومر ها در تعادل سریع برای سیستم مدل ۱ که در سطح B3LYP/6-31+G(d,p) در فاز گاز بهینه شده است ۱۱۵

جدول ۲- ۱۱- بازده ها، خصوصیات فیزیکوشیمیایی و داده های تجزیه عنصری برای ترکیبات (2a – k) و 3a ۱۱۸

جدول ۲- ۱۲- بستگی بازده های تری کتونهای 2a,c,d و 3a به ماهیت حلال ۱۱۹

جدول ۲- ۱۳- داده های طیف سنجی IR و ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) برای ترکیبات سنتز شده ۱۲۱

فصل سوم

جدول ۳- ۱- برخی از روشهای متداول DFT ۱۵۵

جدول ۳- ۲- دسته بندی نقاط بحرانی ۱۶۸

فصل چهارم

جدول ۴- ۱- مقادیر انرژی (E) و انرژی نسبی (E_{Rel}) تمامی فرمهای توتومری ممکن مولکول پنتان-۱و۳و۵- تری اون در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۱۸۳

جدول ۴- ۲- پارامترهای هندسی (بر حسب Å) توتومرهای KKK و EKK و KEK در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند)..... ۱۸۴

جدول ۴- ۳- مقادیر انرژی پیوند هیدروژنی محاسبه شده (بر حسب kcal/mol) با استفاده از سه روش RRM، شوستر و اسپینوزا برای مولکولهای EKE و KEE در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۱۹۶

جدول ۴- ۴- پارامترهای هندسی (برحسب Å و درجه) کنفورمرهای EKE در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۰۰

جدول ۴- ۵- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب a.u.) کنفورمرهای EKE-1، EKE-2 و EKE-4 در سطح MP2 (مقادیر چگالی انرژی پتانسیل (V(r)) (بر حسب a.u.) در HBCP ها نیز ارائه شده اند) (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۰۲

جدول ۴- ۶- پارامترهای هندسی (برحسب Å و درجه) کنفورمرهای KEE در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۱۰

جدول ۴- ۷- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب a.u.) کنفورمرهای KEE-1، KEE-2، KEE-4 و KEE-10 در سطح MP2 (مقادیر چگالی انرژی پتانسیل (V(r)) (بر حسب a.u.) در HBCP ها نیز ارائه شده اند) (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۱۳

جدول ۴- ۸- مقادیر انرژی (E) و انرژی نسبی (E_{Rel}) (بر حسب kcal/mol) کنفورمرهای EKE و KEE و فرمهای توتومری KKK، EKK و KEK در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۲۱

جدول ۴- ۹- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) کنفیگراسیونهای مختلف مولکول KEE در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۲۶

جدول ۴- ۱۰- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) کنفیگراسیونهای مختلف مولکول EKE در سطح MP2 (مقادیر داخل پرانتز، به محاسبات در سطح B3LYP مربوط هستند) ۲۳۳

جدول ۴- ۱۱- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) کنفیگراسیونهای مختلف مولکول EKE در سطح MP2 ..... ۲۴۴

جدول ۴- ۱۲- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) کنفیگراسیونهای مختلف مولکول EKE در سطح B3LYP ۲۴۵

جدول ۴- ۱۳- مقادیر Q (بر حسب Å)، انرژی مولکول (E) (بر حسب a.u.) و انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB}) (بر حسب kcal/mol) برای کنفیگراسیون های مختلف مولکول EKE و مشتقاتش در سطح و سری پایه **MP2/6-311++G. تغییرات این مقادیر پس از تبدیل کنفیگراسیونهای باز به کنفیگراسیونهای دیگر نیز داده شده اند (تغییر مقادیر Q بر حسب Å و تغییر مقادیر E و E_{HB} بر حسب kcal/mol) ۲۴۶

جدول ۴- ۱۴- مقادیر Q (بر حسب Å)، انرژی مولکول (E) (بر حسب a.u.) و انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB}) (بر حسب kcal/mol) برای کنفیگراسیون های مختلف مولکول EKE و مشتقاتش در سطح و سری پایه-B3LYP/6-311++G**. تغییرات این مقادیر پس از تبدیل کنفیگراسیونهای باز به کنفیگراسیونهای دیگر نیز داده شده اند (تغییر مقادیر Q بر حسب Å و تغییر مقادیر E و E_{HB} بر حسب kcal/mol) ۲۴۶

جدول ۴- ۱۵- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب a.u.) کنفیگراسیونهای بسته و بسته- باز مولکول EKE و مشتقاتش در سطح و سری پایه MP2/6-311++G** (مقادیر چگالی انرژی پتانسیل (V(r)) (بر حسب a.u.) در HBCP ها نیز ارائه شده اند) ۲۵۳

جدول ۴- ۱۶- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب a.u.) کنفیگراسیونهای بسته و بسته- باز مولکول EKE و مشتقاتش در سطح و سری پایه B3LYP/6-311++G** (مقادیر چگالی انرژی پتانسیل (V(r)) (بر حسب a.u.) در HBCP ها نیز ارائه شده اند) ۲۵۳

جدول ۴- ۱۷- مقادیر Q (بر حسب Å) برای کنفیگراسیون های مختلف مولکول DED و مشتقاتش در سطح و سری پایه B3LYP/6-311++G**. مقادیر انرژی پیوند هیدروژنی (E_{HB}) (بر حسب kcal/mol) برای کنفیگراسیونهای

بسته نیز ارائه شده اند. تغییرات مقادیر Q (بر حسب Å) پس از تبدیل کنفیگراسیونهای باز به کنفیگراسیونهای دیگر نیز داده شده اند ۲۵۶

جدول ۴- ۱۸- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مولکول EKE و مشتقات تک استخلافی آن در سطح MP2 ..... ۲۶۳

جدول ۴- ۱۹- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مولکولEKEو مشتقات تک استخلافی آن درسطحB3LYP ۲۶۳

جدول ۴- ۲۰- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مولکول EKE و مشتقات تک استخلافی آن (بر حسب kcal/mol) در سطح MP2 ..... ۲۶۹

جدول ۴- ۲۱- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مولکول EKE و مشتقات تک استخلافی آن (بر حسب kcal/mol) در سطح B3LYP ۲۶۹

جدول ۴- ۲۲- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مولکول EKE و مشتقات تک استخلافی آن در سطح MP2 ..... ۲۷۰

جدول ۴- ۲۳- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مولکولEKE و مشتقات تک استخلافی آن در سطحB3LYP ۲۷۰

جدول ۴- ۲۴- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مشتقات چند استخلافی مولکول EKE در سطح MP2 ..... ۲۷۳

جدول ۴- ۲۵- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مشتقات چند استخلافی مولکول EKE در سطح B3LYP ۲۷۴

جدول ۴- ۲۶- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مشتقات چند استخلافی مولکول EKE (بر حسب kcal/mol) در سطح MP2 ..... ۲۷۵

جدول ۴- ۲۷- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مشتقات چند استخلافی مولکول EKE (بر حسب kcal/mol) در سطح B3LYP ۲۷۶

جدول ۴- ۲۸- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مشتقات چند استخلافی مولکول EKE در سطح MP2 ..... ۲۸۰

جدول ۴- ۲۹- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مشتقات چند استخلافی مولکول EKE در سطح B3LYP ۲۸۱

جدول ۴- ۳۰- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مولکولKEE و مشتقات تک استخلافی آن در سطح MP2 ..... ۲۸۴

جدول ۴- ۳۱- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مولکولKEEو مشتقات تک استخلافی آن درسطحB3LYP ۲۸۴

جدول ۴- ۳۲- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مولکول KEE و مشتقات تک استخلافی آن (بر حسب kcal/mol) در سطح MP2 ..... ۲۸۷

جدول ۴- ۳۳- مقادیر انرژی (E) (بر حسب .a.u)، اختلاف مقادیر انرژی بین مشتقات ایزوالکترون (ΔE)، انرژی پیوندهای هیدروژنی (E_{HB1} و E_{HB2}) و مجموع این مقادیر (E_{HBT}) برای مولکول KEE و مشتقات تک استخلافی آن (بر حسب kcal/mol) در سطح B3LYP ۲۸۷

جدول ۴- ۳۴- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مولکول KEE و مشتقات تک استخلافی آن در سطح MP2 ..... ۲۹۰

جدول ۴- ۳۵- پارامترهای توپولوژیکال (بر حسب .a.u) مولکولKEE و مشتقات تک استخلافی آن در سطحB3LYP ۲۹۰

جدول ۴- ۳۶- پارامترهای هندسی (بر حسب Å و درجه) مشتقات چند استخلافی مولکول KEE در سطح MP2 ..... ۲۹۳