



بررسی نظری پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مشتقات هالو، متوکسی و سیانو- مالون آلدهید

هادی زارع یوسفخانی*، محمد وکیلی، وحید رضا داروگر

دانشگاه فردوسی، واحد مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۶/۱۲

چکیده

پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IHB) مالون آلدهید به عنوان ساده ترین سیستم پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس در گروه متقارن O-H...O انتخاب شده و مشتقات هالوی آن (F، Cl و Br)، متوکسی و سیانو در سطح نظری $G^{**} / 6-311++$ B3LYP مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات پارامترهای توپولوژیکی، ساختاری، NBO و طیف سنجی IR و NMR نیز در همان سطح برای آنها انجام گرفته است. همبستگی خطی خوب بین انرژی پیوند هیدروژنی و پارامترهای محاسباتی از قبیل طول پیوند هیدروژنی، طول پیوند کووالانسی، فاصله دو اتم اکسیژن، زاویه سیستم پیوند هیدروژنی، پارامترهای توپولوژیکی از قبیل چگالی و لاپلاسیان در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی و حلقه کی لیتی، پارامترهای NBO از جمله مرتبه پیوند پیوند هیدروژنی و انرژی برهمکنش فوق مزدوج شدن $\sigma^*(O-H) \rightarrow lp(O)$ و همچنین پارامترهای طیف سنجی از جمله فرکانس ارتعاش کششی و خمشی O-H و جابجایی شیمیایی محاسباتی هیدروژن پل در فاز گازی و محلول به دست آمد.

واژه های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگالی، فرکانس کششی OH، جابجایی شیمیایی OH، نظریه اتم در مولکول، نظریه اوربیتال مولکولی طبیعی.

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی را با A-H...B نمایش می دهند که در آن A اتمی الکترونگاتو و B اتمی است که دارای جفت الکترون آزاد و یا موقعیت دهندگی الکترون π است [۱]. نوع خاصی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که در آن دو گروه B و H-A توسط

*عهده دار مکاتبات: هادی زارع یوسفخانی

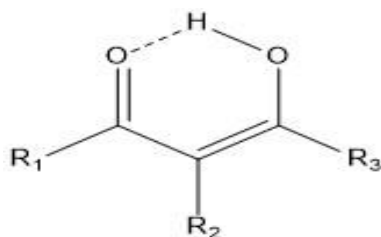
نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

پست الکترونیک: E-mail: hadizare150@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۵۷۹۰۷۴۶۲

یک سیستم الکترونی مزدوج π به یکدیگر متصل می شود و حمایت رزونانس از این پیوند هیدروژنی باعث شده تا این پیوند از قدرت بالایی برخوردار باشد. این نوع پیوند به فراوانی در بتا دی کتون ها یافت می شود. این نوع پیوند هیدروژنی توسط Gilli و همکاران [۲] به عنوان پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس نامگذاری شده است. تشکیل این نوع پیوند هیدروژنی سبب شباهت مشخصی برای برابری پیوندهای کووالانسی در حلقه کی لیتی شده است. بنابراین به نظر می رسد که هر پارامتری که بر روی چگالی الکترونی حلقه کی لیتی اثر می گذارد، قدرت پیوند هیدروژنی را تغییر می دهد.

تا کنون مطالعات زیادی درباره اثر استخلاف در موقعیت های α (موقعیت R2 در طرح ۱) و β (موقعیت R1 و R3 در طرح ۱) بر قدرت پیوند هیدروژنی β - دی کتون ها صورت گرفته است [۹-۳]. تحقیقات در این زمینه نشان می دهد، هرگاه استخلاف های الکترون کشنده در موقعیت α قرار می گیرند به دلیل اثر رزونانس در حلقه کی لیتی، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می یابد [۳ و ۴]. در صورتی که قرار گرفتن استخلاف های الکترون کشنده مثل تری فلئورو متیل (CF_3) در موقعیت β بوسیله افزایش بارهای مثبت روی اتم اکسیژن کربنیل، قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش [۶] و استخلاف های الکترون دهنده مثل فنیل (C_6H_5) [۹] و استخلاف های آلکیل [۵ و ۷] نیز به دلیل در دسترس بودن جفت الکترون ناپیوندی اتم اکسیژن کربنیل، قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش می دهند.



شکل ۱. موقعیت استخلاف ها در مولکول مالون آلدهید

از پارامترهای ساختاری مهم که مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی می باشند، می توان به فاصله بین دو اتم الکترون گاتیو ($A...B$)، طول پیوند هیدروژنی ($H...B$)، طول پیوند کووالانسی ($H-A$)، و زاویه AHB اشاره کرد [۱۰ و ۱۱]. مقادیر این پارامترها را می توان به روش های نظری کوانتومی و طیف سنجی تعیین کرد. لازم به ذکر است می توان قدرت پیوند هیدروژنی را به پارامترهای توپولوژیکی نظیر چگالی نقطه بحرانی پیوند، لاپلاسیان و... نیز ربط داد [۱۲]. با مقایسه فرکانس کششی و خمشی $H-A$ در گیر در پیوند هیدروژنی چند ترکیب، می توان قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی آنها را با هم مقایسه کرد. بر این اساس هرچه فرکانس کششی گروه $H-A$ به سمت فرکانس های کمتر و فرکانس خمشی $H-A$ به سمت فرکانس بیشتر جابجا شوند، پیوند هیدروژنی قوی تر خواهد بود [۱۳ و ۱۴]. پارامتر دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، جابجایی شیمیایی هیدروژن در گیر در پیوند هیدروژنی

در طیف NMR ترکیب است. هرچه مقدار جابجایی شیمیایی هیدروژن درگیر در پیوند هیدروژنی بیشتر باشد، قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب، بیشتر خواهد بود. این پارامتر را می توان هم به روش تجربی و هم نظری تعیین کرد [۱۵]. روش های مختلفی برای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ارائه شده است؛ از جمله می توان به روش های شوستر [۱۶]، روش سد چرخشی^۲ (RBM) [۱۷]، روش واکنش ایزودسمیک^۳ (IRM) [۱۸]، روش اصلاح هندسی^۴ (GCM) [۱۹] و روش ارتباط تانومری^۵ (RRM) [۲۰] و روش اسپینوزا^۶ [۲۱] اشاره کرد.

هدف از این مطالعه، بررسی ویژگی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IHB) مالون آلدهید و استخلاف های هالو (Cl, F, Br) و متوکسی و سیانو در موقعیت های R1، R2 و R3 در شکل ۱ است. از این رو، اثرات استخلاف بر قدرت پیوند هیدروژنی، عدم استقرار الکترون π و شکل هندسی سیستم IHB مورد بررسی قرار گرفت. برای چنین تحلیلی، محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) و نظریه کوانتومی اتم ها در مولکول ها [۲۲] (QTAIM) و نظریه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) [۲۳] استفاده شده است. برای به دست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد ماهیت IHB؛ پارامترهای طیف سنجی محاسباتی از قبیل فرکانس های کششی و خمشی IR و جابجایی شیمیایی پروتون نیز مورد توجه قرار گرفت.

۲. روش های محاسباتی

محاسبات بهینه سازی شکل هندسی، پارامترهای طیف سنجی IR و NMR در فاز گازی و حلال برای مولکول ها به روش نظریه تابعی چگالی (DFT)، در سطح نظری B3LYP/6-311++G** انجام شد. محاسبات AIM [۸] و NBO [۹] نیز در همان سطح انجام و تجزیه و تحلیل صورت گرفت. یکی از روش های محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی، روش اسپینوزا است. در این روش، انرژی های پیوند هیدروژنی با استفاده از ویژگی های نقاط بحرانی پیوند به دست می آیند. سیستم های پیوند هیدروژنی $X - H \cdots O$ (X = N, O) با استفاده از اندازه گیری های اشعه- X آنالیز شدند و رابطه ی ساده ای بین انرژی پیوند هیدروژنی و انرژی پتانسیل $V(r_{cp})$ در نقطه ی بحرانی پیوند $H \cdots O$ به صورت رابطه (۱) پیشنهاد شد [۲۱]:

$$E_{HB}^* = \frac{1}{2} V(r_{cp}) \quad (1)$$

۳. بررسی نتایج

۳-۱. تجزیه و تحلیل AIM

¹ Schuster

² Rotation barrier method

³ Isodesmic reaction method

⁴ Geometry corrected method

⁵ Related rotamers method

⁶ Espinosa

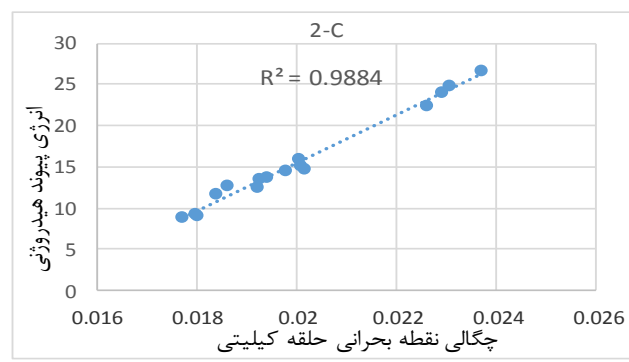
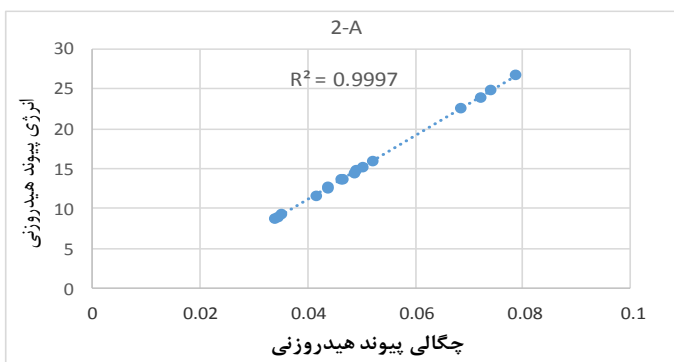
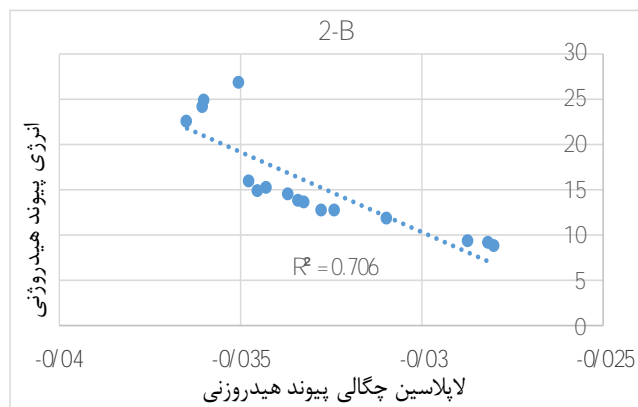
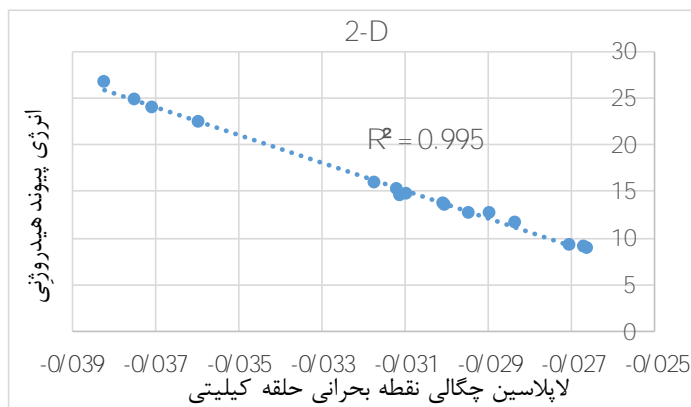
⁷ X-Ray

پارامترهای توپولوژیکی نظریه اتم ها در مولکولها (AIM) یک روش نظری برای مطالعه قدرت پیوندهای هیدروژنی است [۲۵].

از این نظریه با استفاده از تابع توزیع چگالی می توان قدرت پیوند هیدروژنی را بررسی نمود [۲۶].

جدول ۱. پارامترهای توپولوژیکی و انرژی های پیوند هیدروژنی درون مولکولی (کیلوکالری بر مول) محاسبه شده با استفاده از سطح B3LYP/6-311++G**

ترکیب	$\rho_{O...H}$	$\nabla^2_{\rho_{O...H}}$	ρ_{RCP}	$\nabla^2_{\rho_{RCP}}$	$V_{O...H}$	$G_{O...H}$	$-G/V$	E_{HB}
H,H,H	0.04869	-0.03367	0.01977	-0.03111	-0.04614	0.03991	0.0865	14.48
F,H,H	0.03448	-0.02814	0.01798	-0.02669	-0.02874	0.02844	0.9896	9.02
H,F,H	0.04168	-0.03097	0.01837	-0.02833	-0.03726	0.03412	0.9157	11.69
H,H,F	0.07877	-0.03504	0.02368	-0.03822	-0.08525	0.06015	0.7056	26.75
Cl,H,H	0.03513	-0.02871	0.01795	-0.02705	-0.02969	0.0292	0.9835	9.31
H,Cl,H	0.04636	-0.03323	0.01926	-0.03002	-0.04339	0.03831	0.8829	13.61
H,H,Cl	0.07207	-0.03604	0.02289	-0.03705	-0.07659	0.05631	0.7352	24.03
Br,H,H	0.03378	-0.028	0.01771	-0.02661	-0.02813	0.02806	0.9975	8.82
H,Br,H	0.04664	-0.0334	0.0194	-0.03008	-0.04379	0.03859	0.8812	13.74
H,H,Br	0.07399	-0.036	0.02307	-0.0375	-0.07903	0.05752	0.7278	24.8
MeO,H,H	0.04916	-0.0345	0.02015	-0.03094	-0.04697	0.04073	0.8671	14.74
H,MeO,H	0.04387	-0.03277	0.01862	-0.02896	-0.04043	0.0366	0.9053	12.68
H,H,MeO	0.06834	-0.03647	0.02259	-0.03594	-0.0718	0.05414	0.754	22.53
CN,H,H	0.04377	-0.03238	0.01921	-0.02946	-0.04015	0.03626	0.9031	12.6
H,CN,H	0.05209	-0.03473	0.02004	-0.03173	-0.05068	0.04271	0.8427	15.9
H,H,CN	0.05039	-0.03428	0.02009	-0.0312	-0.04839	0.04134	0.8543	15.18

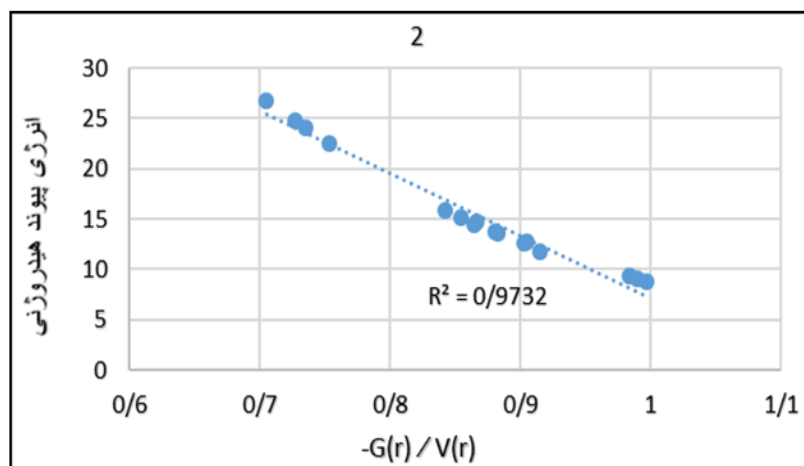


شکل ۲. نمودارهای همبستگی بین انرژی پیوند هیدروژنی بر اساس پارامترهای توپولوژیکی

چگالی الکترونی کل و لاپلاسیان مربوطه در نقطه بحرانی پیوند و نقطه بحرانی حلقه، چگالی انرژی الکترونی پتانسیل، چگالی انرژی الکترونی سینتیکی، نسبت $-G(r)/V(r)$ در نقطه بحرانی پیوند در جدول ۱ ارائه شده است. در شکل ۲ نمودار همبستگی انرژی پیوند هیدروژنی با مقادیر چگالی الکترونی کل و لاپلاسیان مربوطه در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی (BCPs) و نقطه بحرانی حلقه کی لیتی (RCPs) نشان داده شده است. همبستگی خطی با ضریب رگرسیون بالا نشان می دهد که بین انرژی پیوند هیدروژنی با مقادیر چگالی الکترونی کل و لاپلاسیان مربوطه در BCPs و RCps همبستگی خوبی وجود دارد. نتایج نشان می دهد، این پارامترها توصیفگرهای خوبی برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی هستند. همان طور که در شکل 2-B، ضریب همبستگی خوبی بین انرژی پیوند هیدروژنی و لاپلاسیان چگالی پیوند هیدروژنی مشاهده نمی شود.

در ستون آخر جدول ۱ انرژی پیوندهای هیدروژنی براساس معادله اسپینوزا محاسبه و ارائه شده است. همان طور که در جدول مشاهده می شود قرار گرفتن استخلاف های الکترون کشنده هالو و سیانید در موقعیت R1 به دلیل افزایش بارهای مثبت روی اتم اکسیژن کرنیل، قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش می دهد. قرار گرفتن تمامی استخلاف ها در موقعیت R3 نیز باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی نسبت به مولکول مالون آلدهید می شود. نکته دیگر در مورد جدول این است که تمامی استخلاف ها به جز CN در موقعیت R2 باعث کاهش انرژی پیوند هیدروژنی می شود. دلیل افزایش این انرژی در مورد استخلاف CN در موقعیت R2 به شرکت کردن این استخلاف در جابجایی الکترون π با حلقه کی لیتی و اثر رزونانسی آن مربوط می شود.

ماهیت IHB را می توان با استفاده از نسبت $-G(\Gamma_{BCP})/V(\Gamma_{BCP})$ تعیین کرد، که برای $-G(\Gamma_{BCP})/V(\Gamma_{BCP}) > 1$ ، IHB دارای ماهیت غیر کووالانسی است، در حالی که برای $0.5 < -G(\Gamma_{BCP})/V(\Gamma_{BCP}) < 1$ تا حدی کووالانسی است [۲۷].



شکل ۳. همبستگی خطی بین انرژی پیوند هیدروژنی و مقدار $-G(r)/V(r)$

در شکل ۳ نیز نمودار همبستگی بین انرژی پیوند هیدروژنی با مقدار نسبت $-G(r)/V(r)$ (توصیف ماهیت IHB) رسم شده است. همه ترکیبات انتخاب شده دارای پیوند هیدروژنی از نوع کووالانسی هستند، زیرا همانطور که در جدول ۱ آمده است نسبت $(r)/V$ $-G(r)$ بین ۰/۵ تا ۱ است. برای استخلاف های هالو و متوکسی در موقعیت R3، این نسبت به عدد ۰/۵ نزدیکتر است و نشان می

دهد که ماهیت کووالانسی پیوند هیدروژنی در آنها بیشتر است. در اینجا می بینیم این ترکیبات بیشترین قدرت پیوند هیدروژنی را نیز دارند، پس نتیجه می شود که هرچه ماهیت پیوند هیدروژنی خصلت کووالانسی بیشتری داشته باشد، آن پیوند هیدروژنی قوی تر خواهد بود.

۲-۳. تجزیه و تحلیل ساختار هندسی و رزونانسی

پارامترهای هندسی در توضیح خواص فیزیکی و شیمیایی IHB کاربرد های مختلفی دارند [۲۸]. پارامترهای هندسی توصیف کننده پیوندهای هیدروژنی در سیستم های مورد بررسی در جدول ۲ ارائه شده است. ما پارامترهای: طول پیوند O-H، فاصله های O...H، O...O، O...H-O-H و زاویه سیستم O...H-O را در نظر گرفتیم. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، انرژی پیوند هیدروژنی از طریق معادله اسپینوزا به خوبی با طول پیوند O-H و فاصله های O...H، O...O، r O...O و زاویه سیستم O...H-O همبستگی دارد و ضرایب همبستگی خطی خوبی به ترتیب ۰/۹۷۹۳، ۰/۹۸۴۴، ۰/۹۶۴۴ و ۰/۹۵۳۵ به دست آمد. این نتیجه را می توان به غیر خطی بودن پیوند هیدروژنی نسبت داد.

بر طبق جدول ۲ مقادیر فاصله های O...H، O...O، O...H + O-H برای تمامی مشتقات از R1 به R2 و به R3 کاهش، در حالی که مقادیر طول پیوند O-H و زاویه O...H-O افزایش می یابد. البته در اینجا یک استثنا وجود دارد و آن هنگامی است که MeO در موقعیت R2 است، دلیل آن هم این است که متوکسی یک استخلاف الکترون دهنده است و هنگامی که در موقعیت α بتا دی کتون ها قرار می گیرد، قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر می شود، در حالی که بقیه استخلاف ها، استخلاف های الکترون کشنده هستند. علاوه بر این در جدول ۲ طول پیوندهای کووالانسی C-C، C=C، C-O و C=O با جایگزین کردن استخلاف های هالوژن، متوکسی و سیانید در موقعیت های R1، R2 و R3 برای محاسبه پارامتر Q (پارامتر عدم استقرار الکترون های π) آورده شده است. این تغییرات طول پیوند به تغییرات جابجایی الکترون π در حلقه RAHB نسبت داده می شود. برابری پیوند مربوطه برای سیستم های مورد مطالعه نتیجه هندسی مستقیم جابجایی الکترون π است. برای توصیف جابجایی الکترون π ، پارامتر Q توسط Gilli و همکاران [۲۹] به صورت زیر معرفی شد:

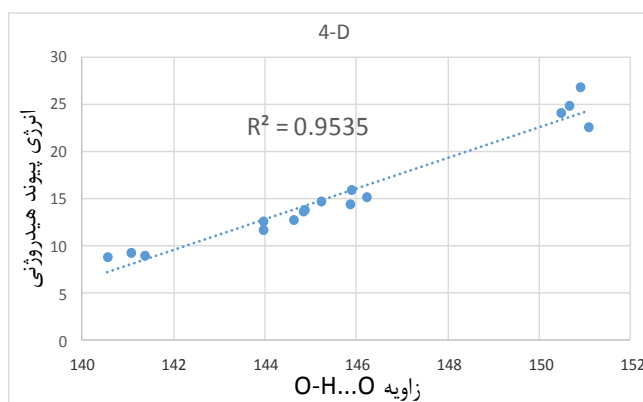
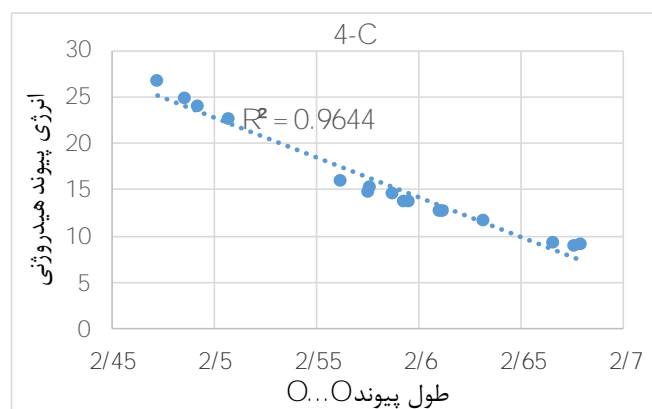
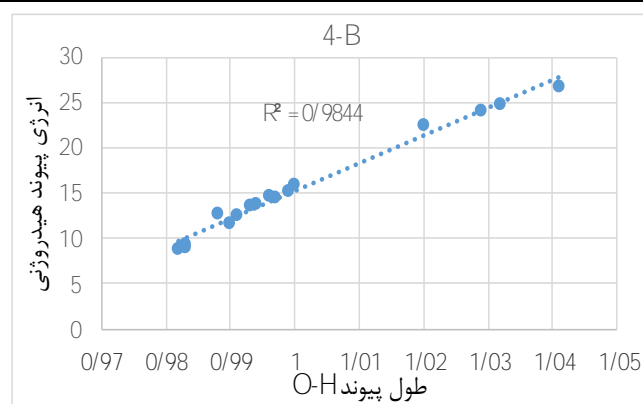
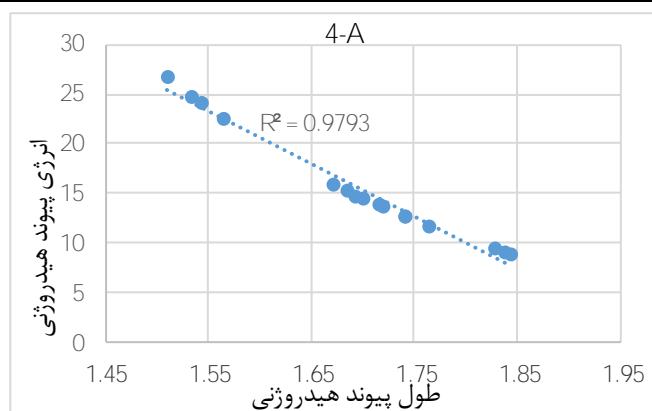
$$Q = (\Gamma_{C-O} - \Gamma_{C=O}) + (\Gamma_{C-C} - \Gamma_{C=C})$$

جدول ۲ نشان می دهد که برای سیستم های مشتقات هالو و متوکسی، پارامتر Q در موقعیت های R1 و R2 بیشتر از مولکول اصلی و کمترین مقدار مشاهده شده برای مشتقات مربوطه در موقعیت R3 است.

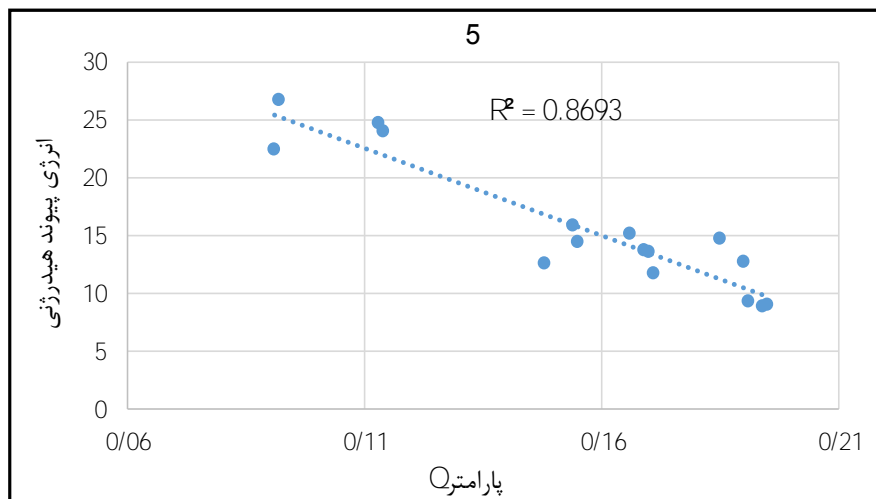
یک همبستگی خطی نه چندان خوب برای پارامتر Gilli، Q، با انرژی های IHB مشاهده می شود، $R2 = 0/8693$ (شکل ۵) و نشان می دهد که با افزایش انرژی IHB، جابجایی الکترون π در حلقه کی لیتی افزایش می یابد. با این حال، ضریب رگرسیون نه چندان خوب برای همبستگی انرژی IHB با مقدار Q نشان می دهد که Q یک توصیفگر خوب برای قدرت IHB نیست. این نتیجه در توافق با نتایج امامیان [۲۸] و همکاران و در رد نتایج گرابوسکی و همکاران [۳۰] است.

جدول ۲. پارامترهای ساختاری محاسباتی مولکول‌های مالون آلدهید و مشتقات مربوطه در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

ترکیب	r O...H	r O-H	r O...O	r O-H + O...H	O-H...O	r C-O	r C=O	r C-C	r C=C	Q
H,H,H	1.7	0.997	2.587	2.697	145.88	1.319	1.238	1.438	1.364	0.155
F,H,H	1.839	0.983	2.679	2.822	141.39	1.323	1.207	1.437	1.358	0.195
H,F,H	1.765	0.99	2.632	2.755	143.98	1.325	1.234	1.437	1.357	0.171
H,H,F	1.51	1.041	2.472	2.551	150.91	1.287	1.249	1.425	1.371	0.092
Cl,H,H	1.829	0.983	2.666	2.812	141.09	1.322	1.209	1.439	1.361	0.191
H,Cl,H	1.719	0.993	2.595	2.712	144.83	1.321	1.233	1.445	1.363	0.17
H,H,Cl	1.544	1.029	2.492	2.573	150.49	1.299	1.245	1.431	1.371	0.114
Br,H,H	1.844	0.982	2.676	2.826	140.56	1.322	1.206	1.439	1.361	0.194
H,Br,H	1.716	0.994	2.593	2.71	144.86	1.321	1.233	1.445	1.364	0.169
H,H,Br	1.534	1.032	2.486	2.566	150.66	1.298	1.245	1.431	1.371	0.113
MeO,H,H	1.693	0.996	2.575	2.689	145.25	1.32	1.23	1.455	1.36	0.185
H,MeO,H	1.742	0.988	2.612	2.73	144.64	1.336	1.232	1.449	1.363	0.19
H,H,MeO	1.565	1.02	2.507	2.585	151.08	1.305	1.248	1.422	1.388	0.091
CN,H,H	1.742	0.991	2.61	2.733	143.96	1.316	1.237	1.435	1.366	0.148
H,CN,H	1.672	1	2.562	2.672	145.9	1.307	1.231	1.455	1.377	0.154
H,H,CN	1.685	0.999	2.576	2.684	146.23	1.323	1.235	1.444	1.366	0.166



شکل ۴. همبستگی خطی بین انرژی پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختاری



شکل ۵. همبستگی بین انرژی پیوند هیدروژنی و پارامتر q

۳-۳. تجزیه و تحلیل NBO

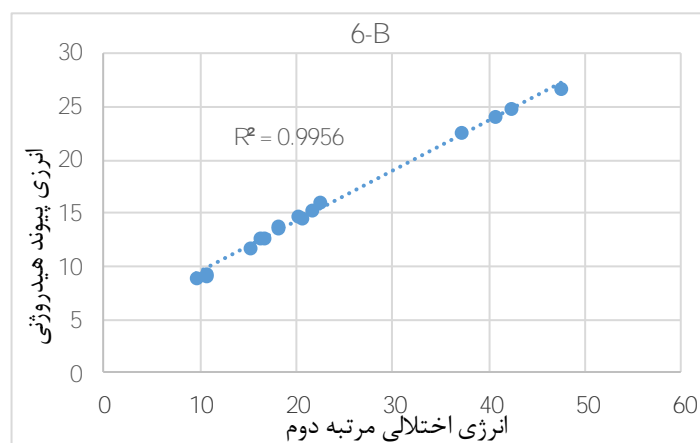
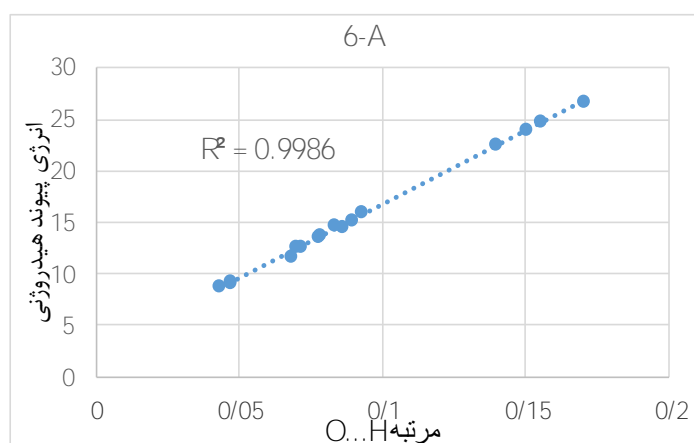
روش دیگر برای مطالعه انرژی پیوند هیدروژنی، استفاده از نرم افزار NBO است. در جدول ۳ اطلاعات حاصل از تجزیه و تحلیل NBO که شامل مرتبه پیوند O...H و انرژی های برهمکنشی (E^2) برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی این ترکیبات آمده است. در شکل ۶ نیز نمودار همبستگی انرژی پیوند هیدروژنی با مقادیر مرتبه های پیوند O...H (6-A) و انرژی اختلالی مرتبه دوم (6-B) رسم شده است. همبستگی خطی با ضریب رگرسیون بالا نشان می دهد که بین انرژی پیوند هیدروژنی با مقادیر مرتبه پیوند O...H و انرژی اختلالی مرتبه دوم همبستگی خوبی وجود دارد. نتایج نشان می دهد، این پارامترها توصیفگرهای خوبی برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی هستند.

در نمودار 6-A همبستگی خوبی بین انرژی پیوند هیدروژنی و مرتبه پیوند O...H مشاهده می شود، که نشان می دهد این پارامتر، یک پارامتر توصیف کننده قدرت پیوند هیدروژنی است. می بینیم هرچقدر مرتبه پیوند O...H بیشتر باشد، قدرت پیوند هیدروژنی نیز بیشتر خواهد بود. دلیل آن نیز این است که هرچقدر مرتبه پیوند بیشتر باشد، یعنی طول پیوند آن کوتاه تر است، و این پیوند دارای قدرت زیادی است. بنابراین تحلیل مرتبه پیوند O...H در تایید نتایج پارامترهای ساختاری است.

در نمودار 6-B نیز نمودار همبستگی انرژی پیوند هیدروژنی براساس انرژی برهمکنشی (E^2) رسم شده است. در سیستم های دارای پیوند هیدروژنی، انتقال بار بین زوج الکترون های ناپیوندی در دهنده اکسیژن به اوربیتال ضد پیوندی پذیرنده پروتون $\sigma \rightarrow (O) (Lp)$ (O-H)*، نیز یک عامل برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی است. نتایج نشان می دهد، هرچقدر این انتقال بار بیشتر باشد، قدرت پیوند هیدروژنی نیز بیشتر خواهد بود.

جدول ۳. پارامترهای انرژی برهمکنشی اختلالی (E^2) و مرتبه پیوند هیدروژنی (O...H) محاسباتی مولکول‌های مالون آلدهید و مشتقات مربوطه در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

ترکیب	مرتبه O...H	E^2
H,H,H	0.086	20.55
F,H,H	0.047	10.62
H,F,H	0.068	15.34
H,H,F	0.1702	47.64
Cl,H,H	0.0467	10.62
H,Cl,H	0.0778	18.09
H,H,Cl	0.1504	40.78
Br,H,H	0.0431	9.66
H,Br,H	0.0782	18.18
H,H,Br	0.1554	42.41
MeO,H,H	0.0831	20.14
H,MeO,H	0.0696	16.35
H,H,MeO	0.1396	37.13
CN,H,H	0.0714	16.74
H,CN,H	0.0926	22.51
H,H,CN	0.0896	21.75



شکل ۶. همبستگی خطی بین انرژی پیوند هیدروژنی و پارامترهای محاسباتی NBO در سطح نظری B3LYP/6-311++G** (A) مرتبه پیوند O...H و (B) انرژی برهمکنشی اختلالی مرتبه دوم

۳-۴. تجزیه و تحلیل طیف سنجی

از طریق تجزیه و تحلیل محاسباتی طیف سنجی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) برای مطالعه قدرت پیوند هیدروژنی استفاده می شود. با مقایسه فرکانس کششی و خمشی O-H در گیر در پیوند هیدروژنی چند ترکیب، می توان قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی آنها را با هم مقایسه کرد. بر این اساس هرچه فرکانس کششی گروه O-H به سمت فرکانس های کمتر و فرکانس خمشی H-O به سمت فرکانس بیشتر جابجا شوند، پیوند هیدروژنی قوی تر خواهد بود. فرکانس محاسبه شده حالت ارتعاش کششی و خمشی O-H برای ترکیبات مالون آلدئید و استخلاف های ذکر شده در جدول ۴ داده شده و به ترتیب بر اساس انرژی پیوند هیدروژنی در شکل (7-A) و (7-B) رسم شده است.

جدول ۴. فرکانس های کششی و خمشی O-H (cm^{-1}) و جابجایی شیمیایی محاسباتی هیدروژن پل (ppm) در فاز گازی و محلول کلروفرم مولکول های مالون

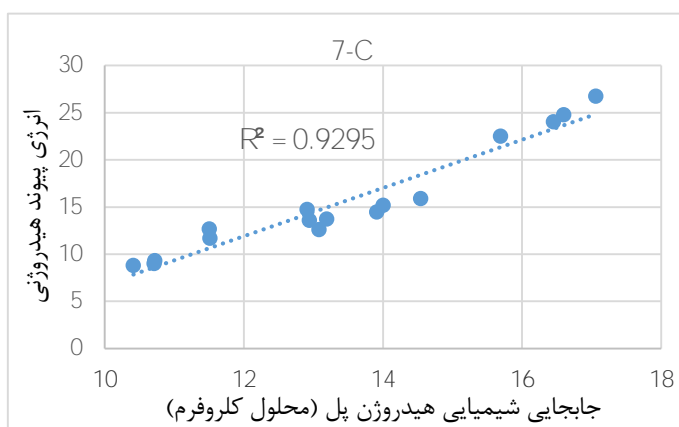
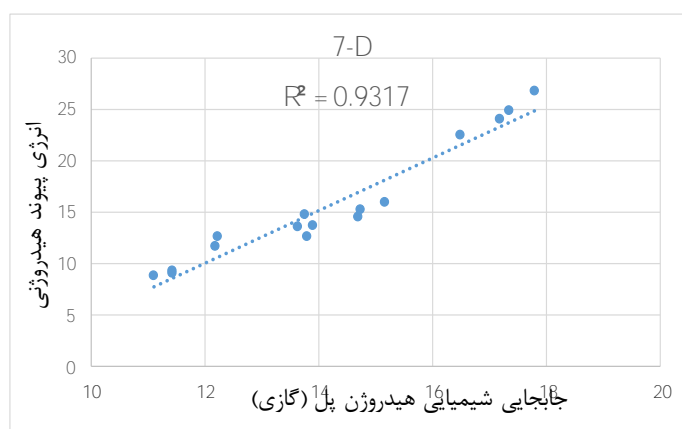
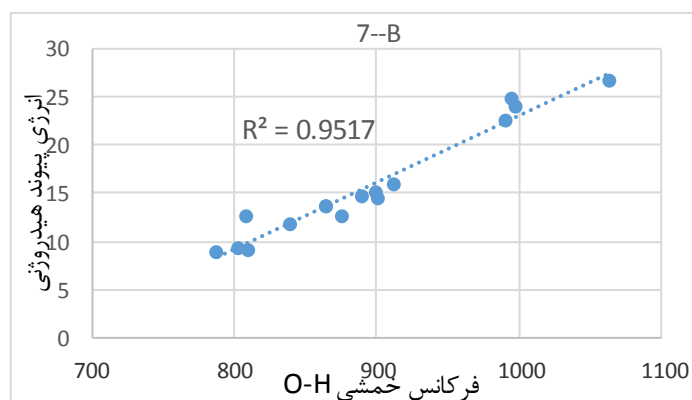
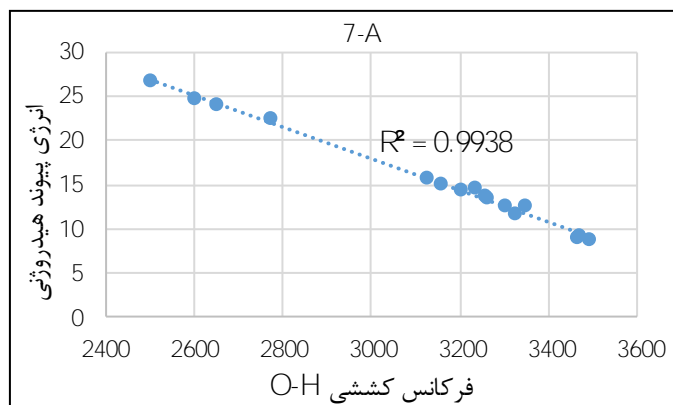
آلدئید و مشتقات مربوطه در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

ترکیب	فرکانس کششی	فرکانس خمشی	جابجایی شیمیایی محاسباتی (محلول)	جابجایی شیمیایی محاسباتی (گازی)
H,H,H	3203	901	13.91	14.7
F,H,H	3465	810	10.71	11.44
H,F,H	3322	839	11.51	12.19
H,H,F	2501	1063	17.06	17.8
Cl,H,H	3467	803	10.72	11.43
H,Cl,H	3260	864	12.94	13.64
H,H,Cl	2649	997	16.45	17.2
Br,H,H	3489	788	10.41	11.11
H,Br,H	3257	864	13.19	13.9
H,H,Br	2601	995	16.6	17.35
MeO,H,H	3231	890	12.91	13.77
H,MeO,H	3344	809	11.5	12.23
H,H,MeO	2771	990	15.69	16.49
CN,H,H	3300	876	13.08	13.8
H,CN,H	3124	912	14.54	15.17
H,H,CN	3156	899	14	14.74

در شکل 7-A می بینیم بین فرکانس های کششی و انرژی پیوند هیدروژنی همبستگی خوب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳۸ مشاهده شده است. در شکل 7-B نیز نمودار همبستگی بین فرکانس های خمشی و انرژی پیوند هیدروژنی رسم شده و ضریب همبستگی ۰/۹۵۱۷ دیده می شود. شاید دلیل رگرسیون پایین تر فرکانس خمشی و انرژی پیوند هیدروژنی، جفت شدن حرکات خمشی با دیگر حرکات باشد.

جابجایی شیمیایی پروتون در گیر در پیوند هیدروژنی نیز یک عامل برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. هرچه جابجایی شیمیایی اتم هیدروژن پل بیشتر باشد، یعنی بیشتر و احفاظت شده و بنابراین آن ترکیب قدرت پیوند هیدروژنی بیشتری

خواهد داشت. جابجایی شیمیایی هیدروژن پل محاسباتی در محلول کلروفرم و فاز گازی ترکیبات مورد مطالعه در جدول ۴ آمده و نمودار آن براساس انرژی پیوند هیدروژنی به ترتیب در شکل (7-C) و (7-D) ترسیم شده است. معادله خطی با ضریب رگرسیون بالا نشان می دهد که بین انرژی پیوند هیدروژنی و جابجایی شیمیایی در محلول کلروفرم و فاز گازی همبستگی خوبی وجود دارد.



شکل ۷. پارامترهای محاسباتی طیف سنجی. همبستگی خطی بین انرژی پیوند هیدروژنی و فرکانس های کششی (7-A) و خمشی (7-B) O-H، جابجایی شیمیایی محاسباتی هیدروژن پل در فاز گازی (7-C) و محلول (7-D) در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

۴. نتیجه گیری

شکل هندسی مالون آلدهید و مشتقات هالو، نیترو و متوکسی آن در سطح نظری B3LYP / 6-311 ++ G ** بهینه شده است. عدم استقرار الکترون های π در سیستم شبه آروماتیک از وجود IHB ناشی می شود، پارامترهای توپولوژیکی، پارامترهای هندسی، نظریه NBO و طیف ارتعاشی و NMR می توانند برای ارزیابی قدرت IHB استفاده شوند. تمام این تکنیک ها به این معنی است که تمامی استخلاف ها در موقعیت R1، به جز برای متوکسی، به دلیل ماهیت الکترون کشندگی آن ها، قدرت پیوند هیدروژن را کاهش می دهد. جایگزینی اتم های هالوژن، به عنوان گروه های الکترون کشنده و متوکسی، یک گروه دهنده الکترونی، در موقعیت R2، قدرت IHP را کاهش می دهد، در حالیکه جایگزینی گروه CN در این موقعیت قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش می دهد.

قدرت IHB در تمام مشتقات استخلاف شده R3 بیشتر از مولکول اصلی است. این نتیجه به اثر فضایی نسبت داده می شود. افزایش انرژی پیوند هیدروژنی در مشتقات استخلاف شده در موقعیت R3 برای گروه CN تا حدی با توجه به ماهیت الکترون کشندگی قوی نسبت به بقیه استخلاف ها کمتر است. بنابراین، استخلاف CN در موقعیت R3، کمترین افزایش قدرت پیوند هیدروژنی را در میان سایر مشتقات استخلاف شده در موقعیت ذکر شده نشان می دهد.

۵. مراجع

- [1]. Zheng, J., Kwak, K., Chen, X., Asbury, J. B., & Fayer, M. D. Formation and dissociation of intra-intermolecular hydrogen-bonded solute-solvent complexes: Chemical exchange two-dimensional infrared vibrational echo spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 128(9) (2006) 2977-2987.
- [2]. Gilli, G., Bellucci, F., Ferretti, V., & Bertolasi, V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the beta-diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society*, 111(3), (1989) 1023-1028.
- [3]. Dolati, F., Tayyari, S. F., & Vakili, M. Tautomerism, conformational analysis, and spectroscopy studies of 3-bromo-pentane-2, 4-dione. *Journal of Molecular Structure*, 1094, (2015) 264-273.
- [4]. Tayyari, S. F., Moosavi-Tekyeh, Z., Soltanpour, M., Berenji, A. R., & Sammelson, R. E. Structure and vibrational assignment of 3-nitro-2, 4-pentanedione: A density functional theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 892(1-3), (2008) 32-38.
- [5]. Afzali, R., Vakili, M., Tayyari, S. F., Eshghi, H., & Nekoei, A. R. Conformational analysis, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational assignment of 4, 4-dimethyl-1-phenylpentane-1, 3-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, (2014) 284-298.
- [6]. Tayyari, S. F., Milani-Nejad, F., & Rahemi, H. Structure and vibrational spectra of the enol form of hexafluoro-acetylacetone. A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(8), (2002) 1669-1679.
- [7]. Soltani-Ghoshkhaneh, S., Vakili, M., Tayyari, S. F., & Berenji, A. R. Normal coordinate analysis, hydrogen bonding, and conformation analysis of heptane-3, 5-dione. *Journal of Molecular Structure*, 1103, (2016) 35-44.
- [8]. Tayyari, S. F., Vakili, M., Nekoei, A. R., Rahemi, H., & Wang, Y. A. Vibrational assignment and structure of trifluorobenzoylacetone: A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(3), (2007) 626-636.
- [9]. Vakili, M., Tayyari, S. F., Nekoei, A. R., Miremad, H., Salemi, S., & Sammelson, R. E. Structure, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational spectra of 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione. *Journal of Molecular Structure*, 970(1-3), (2010) 160-170.
- [10]. Perrin, C. L., & Nielson, J. B. "Strong" hydrogen bonds in chemistry and biology. *Annual review of physical chemistry*, 48(1) (1997) 511-544.
- [11]. Grabowski, S. J. What is the covalency of hydrogen bonding. *Chemical Reviews*, 111(4), (2011) 2597-2625.
- [12]. Filarowski, A., & Majerz, I. AIM analysis of intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxy aryl Schiff bases. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(14), (2008) 3119-3126.
- [13]. Hansen, P. E., & Spanget-Larsen, J. On prediction of OH stretching frequencies in intramolecularly hydrogen bonded systems. *Journal of Molecular Structure*, 1018 (2012) 8-13.

- [14]. Novak, A. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In *Large Molecules*, (1974) 177-216.
- [15]. Nguyen, T. T., Le, T. N., Hansen, P. E., & Duus, F. Preparation and structural characterization of a new class of stable thioketones: ortho-hydroxythioacetophenones. *Tetrahedron letters*, 47(47) (2006) 8433-8435.
- [16]. Schuster, P., Zundel, G. and Sandorfy, C., "In Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments", North-Holland Publishing Company, 1976.
- [17]. Buemi, G., & Zuccarello, F. DFT study of the intramolecular hydrogen bonds in the amino and nitro-derivatives of malonaldehyde. *Chemical physics*, 306(1-3), (2004). 115-129.
- [18]. Rozas, I., Alkorta, I., & Elguero, J. Intramolecular Hydrogen Bonds in o rtho-Substituted Hydroxybenzenes and in 8-Substituted 1-Hydroxynaphthalenes: Can a Methyl Group Be an Acceptor of Hydrogen Bonds?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(45), (2001) 10462-10467.
- [19]. Jabłoński, M., Kaczmarek, A., & Sadlej, A. J. Estimates of the energy of intramolecular hydrogen bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(37), (2006) 10890-10898.
- [20]. Nowroozi, A., Raissi, H., & Farzad, F. The presentation of an approach for estimating the intramolecular hydrogen bond strength in conformational study of β -Aminoacrolein. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 730(1-3), (2005) 161-169.
- [21]. Espinosa, E., Molins, E., & Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3-4), (1998) 170-173.
- [22]. Bader R F W, Tang Y H, Tal Y, Biegler-König F W 1982 *J. Am. Chem. Soc.* 104 946
- [23]. Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, Carpenter J E, Bohmann J A, Morales C M and Weinhold F, *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI 2001* (<http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>).
- [24]. Frisch M J et al. 2009 *Gaussian 09, Revision A.02-SMP*, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [25]. Wojtulewski, S., & Grabowski, S. J. DFT and AIM studies on two-ring resonance assisted hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 621(3), (2003) 285-291.
- [26]. Bader, R. F. A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(37), (1998) 7314-7323.
- [27]. Grabowski, S. J. What is the covalency of hydrogen bonding?. *Chemical Reviews*, 111(4), (2011) 2597-2625.
- [28]. Emamian, S., & Tayyari, S. F. Theoretical study of intramolecular hydrogen bonding in the halo derivatives of 1-amino-3-imino-prop-1-ene. *Journal of Chemical Sciences*, 125(4), (2013) 939-948.
- [29]. Gilli, G., Bellucci, F., Ferretti, V., & Bertolasi, V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the. beta.-diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society*, 111(3), (1989) 1023-1028.
- [30]. Grabowski, S. J. An estimation of strength of intramolecular hydrogen bonds—ab initio and AIM studies. *Journal of Molecular Structure*, 562(1-3), (2001) 137-143.

Investigation of the IntraMolecular Hydrogen Bonding in Halo, Methoxy, and Cyano-Malonaldehyde Derivatives

Hadi Zare yousefkhani^{*1}, Mohammad Vakili, Vahidreza Darugar

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Submitted: 16 June 2019, Revised: 06 August 2019, Accepted: 03 September 2019

Abstract

Intramolecular hydrogen bonding (IHB) of Malonaldehyde, as the simplest resonance-assisted hydrogen bond system in symmetric O–H...O class, and its halo derivatives (F, Cl, and Br), methoxy and cyano have been studied at the DFT-B3LYP/6-311++G** level of theory. We also performed the topological, structural, NBO, and spectroscopy parameters at the same level for them. Good linear correlation between IHB energies based on, Spinoza equation and structural parameters such as hydrogen bond length, covalent bond length, distance of two oxygen atom, hydrogen bond angle, topological parameters including Density and Laplacian at the critical points of the hydrogen bond and the chelated-ring and NBO parameters, including the wiberg of hydrogen bond and hyper conjugative interaction energy of $lp(O) \rightarrow \sigma^*(O-H)$, as well as Frequencies of the O–H stretching and bending, and chemical shift of bridged hydrogen in gas phase and solution were obtained.

Keywords: *Intramolecular hydrogen bonding, density functional theory, OH stretching frequency, OH chemical shift, atom in molecule, natural molecular orbital theory.*

*Corresponding author : Hadi Zare yousefkhani

Address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Tel: 09157907462

E-mail: hadizare150@yahoo.com