



بررسی نظری تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی و تأثیر آن بر روی اثر آنومری در مشتقات آلفا-کلرو-*O*-اکسیم‌اتر

عبدالرضا نکویی، مرتضی وطن‌پرست*

دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۱/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱/۱۹

چکیده

با استفاده از نظریه تابعی دانسیته (DFT) در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) تأثیر تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر روی اثر آنومری مشتقات آلفا-کلرو-*O*-اکسیم‌اترها بررسی شده است. همچنین تأثیر استخلاف‌های مختلف بر روی اثر آنومری و قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکولی در مولکول‌های مورد مطالعه بررسی شده است. برای این منظور ۱۵ استخلاف با خواص الکترونی متفاوت انتخاب شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که اثر آنومری و قدرت پیوند هیدروژنی مولکول‌ها با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، افزایش می‌یابند. همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی باعث کاهش اثر آنومری در مولکول‌ها می‌شود. کلیه نتایج توسط محاسبات اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) تأیید گردیده‌اند.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی بین مولکولی، اثر آنومری، نظریه تابعی دانسیته، اوربیتال پیوندی طبیعی.

۱. مقدمه

اثر آنومری را می‌توان بصورت تمایل استخلاف الکترون‌گاتیو روی کربن آنومری در صورتبندی صندلی مونوساکاریدها برای قرار گرفتن در موقعیت محوری به جای موقعیت استوایی (که از نظر فضایی انتظار می‌رود) تعریف کرد [۱]. این تعریف به سایر سیستم‌های هتروسیکلی و همچنین به ترکیبات غیر حلقوی بسط داده شده است. بنابراین اثر آنومری تعمیم یافته به صورت ارجحیت صورتبندی گویج نسبت به صورتبندی آنتی در

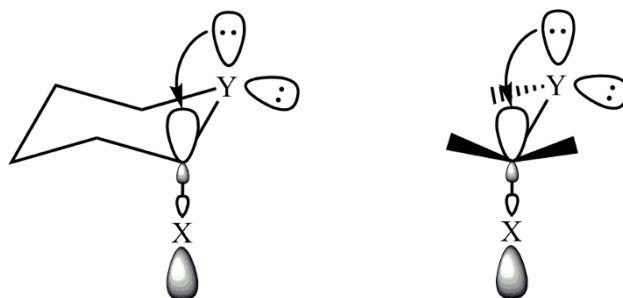
*عهده‌دار مکاتبات: مرتضی وطن‌پرست

نشانی: شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی

تلفن: ۰۷۱۳۷۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیک: E-mail: m.vatanparast@sutech.ac.ir

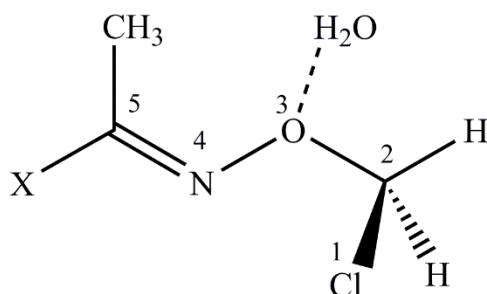
ترکیبات $R-Y-CH_2-X$ (که در آن Y اتمی مثل اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد با حداقل یک جفت الکترون آزاد و X یک اتم الکترونگاتیو است) تعریف می‌شود [۲، ۳].

ادوارد برای توجیه اثر آنومری مدل الکترواستاتیک را ارائه کرد [۴]. در این مدل تمایل استخلاف الکترونگاتیو به قرار گرفتن در موقعیت محوری به علت وجود برهم کنش‌های نامطلوب دو قطبی-دوقطبی (بین جفت الکترون‌های آزاد اکسیژن و پیوند قطبی موازی با آن) در موقعیت استوایی است. این مدل نمی‌تواند تفاوت طول‌ها و زوایای پیوندی در صورتبندی‌های استوایی و محوری را توجیه کند. بنابراین مدل فوق مزدوج شدن (hyperconjugation) برای تفسیر اثر آنومری ارائه شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، این مدل عدم استقرار جفت الکترون‌های آزاد اتم Y به طرف پیوند $C-X$ را علت پایداری صورتبندی محوری معرفی می‌کند [۵، ۶]. با استفاده از این مدل تغییرات طول پیوندها را می‌توان بخوبی تفسیر کرد. افزایش اثر آنومری و در نتیجه افزایش عدم استقرار الکترون‌ها باعث افزایش طول پیوند $C-X$ و کاهش طول پیوند $C-Y$ می‌شود.



شکل ۱. مدل فوق مزدوج شدن برای تفسیر اثر آنومری

پیوند هیدروژنی یکی از مهمترین برهمکنش‌هایی است که نقش اساسی در بسیاری از فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی دارد [۷]. این پیوند در بسیاری از ترکیبات شیمیایی، ساختار کریستال‌ها و همچنین در برخی سیستم‌های بیولوژیکی مانند DNA وجود دارد و باعث پایداری آنها می‌شود [۸]. فرم کلی پیوند هیدروژنی بصورت $R-A-H \cdots B-R$ است که A و B اتم‌های الکترونگاتیو هستند (A پروتون‌دهنده و B پروتون‌پذیرنده) [۹]. هدف این مقاله بررسی تأثیر تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر روی اثر آنومری در برخی مشتقات آلفا-کلرو- O -اکسیم‌اترها (شکل ۲) به کمک نظریه تابعی چگال (DFT) است. در ابتدا اثر استخلاف‌های مختلف با خواص الکترونی متفاوت بر روی اثر آنومری و قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های مورد مطالعه و آب مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه با استفاده از محاسبات مختلف تأثیر تشکیل این پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر روی اثر آنومری مطالعه شده است.



شکل ۲. ساختار هندسی مولکول مطالعه شده و پیوند هیدروژنی آن با آب

۲. روش محاسبات

تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی برای بهینه‌سازی ساختار ترکیبات با استفاده از نرم افزار گوسین G03 [۱۰] با بکارگیری نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام پذیرفته است. از میان سطوح مختلف این نظریه، سطح B3LYP انتخاب و تابع پایه ای 6-311++G(d,p) بکار گرفته شده‌اند [۱۱، ۱۲]. همچنین نرم افزار NBO 3.1 [۱۳] برای تمام تجزیه و تحلیل‌های اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) مورد استفاده قرار گرفته است. برای سنجش میزان کمی اثر استخلاف‌ها از cSAR استفاده شده است [۱۴-۱۵] که با استفاده از فرمول زیر بدست می‌آید:

$$cSAR(X) = q(X) + q(C_{ipso})$$

که $q(X)$ بار روی استخلاف X و $q(C_{ipso})$ بار اتم کربن مجاور استخلاف X است.

۱۵ استخلاف مختلف در موقعیت X شکل ۲ قرار داده شده‌اند که هر یک خواص الکترونی متفاوتی داشته و در جداول ۱، ۲ و ۳ آورده شده‌اند. برای محاسبه بار اتمی از چهار روش Weinhold، Hirshfeld، VDD و Bader استفاده شده است. بار Weinhold از محاسبات NBO و بقیه موارد با استفاده از نرم افزار Multiwfn [۱۶] بدست آورده شده‌اند.

۳. نتایج و تجزیه تحلیل داده‌ها

اثر استخلاف (Substituent effect) به عنوان یک مفهوم مهم در شیمی آلی شناخته می‌شود. زمانی که یک گروه در یک مولکول با گروه دیگر جایگزین می‌شود، اثر استخلاف توضیح می‌دهد که این تغییر چه تأثیری بر روی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکوشیمیایی یا بیوشیمیایی مولکول دارد [۱۷]. اخیراً روش cSAR برای بیان کمی اثر استخلاف معرفی شده است [۱۴، ۱۵]. هرچه مقدار cSAR برای یک استخلاف منفی‌تر باشد نشان‌دهنده بیشتر بودن قدرت الکترون‌کشندگی استخلاف است. بنابراین در ابتدا به منظور بدست آوردن معیار کمی از اثر استخلاف‌ها، مقدار cSAR برای مولکول مورد مطالعه با ۱۵ استخلاف مختلف محاسبه شده است (جدول ۱). مقادیر cSAR با استفاده از چهار محاسبه شده که هر چهار روش همبستگی خوبی با داده‌های ثابت هامت (σ_p) نشان می‌دهند. مجذور ضرایب همبستگی (R^2) برای cSAR محاسبه شده با روش‌های VDD، Hirshfeld، Weinhold و Bader در مولکول‌های دارای پیوند هیدروژنی به ترتیب برابر ۰/۹۸۲، ۰/۹۷۹، ۰/۹۳۹ و ۰/۸۰۸، و در مولکول‌های بدون پیوند هیدروژنی به ترتیب برابر ۰/۹۷۵، ۰/۹۸۱، ۰/۹۳۳ و ۰/۸۶۰ است. بنابراین مشاهده می‌شود که مقدار cSAR وابستگی کمی به روش محاسبه داد. با توجه به همبستگی بیشتر cSAR محاسبه شده با روش VDD، در ادامه این مطالعات از داده‌های cSAR این روش استفاده می‌شود.

برخی از پارامترهای هندسی مرتبط با اثر آنومری و پیوند هیدروژنی بین مولکولی در جدول ۲ آورده شده‌اند. از بررسی این داده‌ها مشاهده می‌شود که طول پیوند C11-C2 با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها افزایش پیدا کرده است (به عنوان مثال در مولکول دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی، همبستگی خطی بسیار خوبی با $R^2=0.972$ بین داده‌های cSAR و طول پیوند C11-C2 مشاهده می‌شود).

جدول ۱ مقادیر محاسبه شده cSAR برای مولکول‌های دارای پیوند هیدروژنی (HB) و مولکول‌های بدون پیوند هیدروژنی (NHB)

Bader		Weinhold		Hirshfeld		VDD		σ_p^1	X
NHB	HB	NHB	HB	NHB	HB	NHB	HB		
۰/۴۵۷	۰/۴۲۵	۰/۱۲۴	۰/۱۲۶	-۰/۰۳۰	-۰/۰۲۵	-۰/۰۶۲	-۰/۰۵۹	۰/۷۸۰	NO ₂
۰/۵۰۶	۰/۵۱۹	۰/۱۱۴	۰/۱۴۰	-۰/۰۳۰	-۰/۰۱۶	-۰/۰۷۴	-۰/۰۵۳	۰/۶۶۰	CN
۰/۵۷۴	۰/۵۸۷	۰/۱۶۶	۰/۱۹۴	۰/۰۱۸	۰/۰۳۱	-۰/۰۰۷	۰/۰۰۲	۰/۴۲۰	COH
۰/۵۴۸	۰/۵۶۲	۰/۱۷۱	۰/۱۹۵	۰/۰۱۷	۰/۰۳۲	-۰/۰۱۴	-۰/۰۰۲	۰/۵۴۰	CF ₃
۰/۵۹۹	۰/۶۰۷	۰/۱۹۱	۰/۲۱۵	۰/۰۵۴	۰/۰۶۹	۰/۰۱۸	۰/۰۳۵	۰/۲۳۰	CCH
۰/۶۸۲	۰/۶۸۱	۰/۲۶۱	۰/۲۸۷	۰/۰۹۶	۰/۱۱۳	۰/۰۷۴	۰/۰۹۴	-۰/۰۴۰	CHCH ₂
۰/۷۰۷	۰/۵۷۳	۰/۲۷۶	۰/۳۰۲	۰/۱۰۱	۰/۱۲۰	۰/۱۰۰	۰/۱۰۸	-۰/۰۱۰	Ph
۰/۷۰۳	۰/۷۱۰	۰/۲۹۴	۰/۳۱۵	۰/۰۹۹	۰/۱۱۲	۰/۰۹۲	۰/۱۰۷	۰/۰۰۰	H
۰/۵۹۲	۰/۵۹۶	۰/۳۱۱	۰/۳۳۲	۰/۰۷۰	۰/۰۸۰	۰/۰۵۷	۰/۰۶۷	۰/۰۶۰	F
۰/۷۴۸	۰/۷۵۶	۰/۳۱۷	۰/۳۳۹	۰/۱۳۲	۰/۱۴۵	۰/۱۲۰	۰/۱۳۸	-۰/۱۷۰	Me
۰/۷۵۵	۰/۷۶۱	۰/۳۲۰	۰/۳۴۳	۰/۱۲۴	۰/۱۲۹	۰/۱۲۰	۰/۱۳۴	-۰/۲۰۰	t-Bu
۰/۶۹۶	۰/۶۹۸	۰/۳۸۶	۰/۴۱۰	۰/۱۴۹	۰/۱۵۶	۰/۱۴۷	۰/۱۵۷	-۰/۳۷۰	OH
۰/۷۱۲	۰/۷۲۱	۰/۳۹۳	۰/۴۱۵	۰/۱۵۹	۰/۱۳۹	۰/۱۵۳	۰/۱۳۹	-۰/۲۷۰	OMe
۰/۷۵۵	۰/۷۵۸	۰/۴۰۱	۰/۴۲۵	۰/۱۹۲	۰/۲۰۸	۰/۱۹۵	۰/۲۱۴	-۰/۶۶۰	NH ₂
۰/۷۷۰	۰/۷۷۴	۰/۴۲۲	۰/۴۳۴	۰/۲۰۴	۰/۲۰۲	۰/۲۱۰	۰/۲۰۷	-۰/۷۰۰	NHMe

داده‌های رفرنس (۱۸).

همچنین فاصله O3[⋯]H-OH با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها کاهش پیدا کرده است (به عنوان مثال در مولکول دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی، همبستگی خطی خوبی با $R^2=0.929$ بین داده‌های cSAR و فاصله O3[⋯]H-OH مشاهده می‌شود). بنابراین با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، اثر آنومری و قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکولی، هر دو افزایش پیدا می‌کنند. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، در تمام موارد طول پیوند C11-C2 در مولکول دارای پیوند هیدروژنی کوچکتر از مولکول بدون پیوند هیدروژنی است. همچنین در تمام موارد طول پیوند C2-O3 در مولکول دارای پیوند هیدروژنی بزرگتر از مولکول بدون پیوند هیدروژنی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که وجود پیوند هیدروژنی باعث کاهش اثر آنومری گردیده است. فاصله O3[⋯]H-OH مستقیماً با قدرت پیوند هیدروژنی در ارتباط است. هرچه این فاصله کمتر باشد نشان‌دهنده قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی است. از بررسی داده‌های جدول ۲ مشاهده می‌شود که قدر مطلق تفاضل طول پیوند C11-C2 در مولکول دارای پیوند هیدروژنی و مولکول بدون پیوند هیدروژنی (Δr) با کاهش فاصله O3[⋯]H-OH افزایش پیدا کرده است (همبستگی خطی بین این داده‌ها با $R^2=0.954$ مشاهده می‌شود). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هرچه قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر باشد اثر آنومری بیشتر کاهش می‌یابد.

جدول ۲ برخی پارامترهای هندسی مولکول‌های مورد مطالعه، (طول‌ها و فواصل بین اتم‌ها برحسب آنگستروم).

O3...H-OH	O3-N4		C2-O3			C11-C2			X	
	HB	Δr	NHB	HB	Δr	NHB	HB	Δr		NHB
۲/۱۷۰	۰/۰۱۶	۱/۳۸۷	۱/۴۰۳	۰/۰۰۲	۱/۴۰۱	۱/۴۰۳	-۰/۰۰۲	۱/۸۱۳	۱/۸۱۱	NO ₂
۲/۱۲۷	۰/۰۱۴	۱/۳۹۳	۱/۴۰۷	۰/۰۰۳	۱/۳۹۷	۱/۴۰۰	-۰/۰۰۳	۱/۸۱۷	۱/۸۱۴	CN
۲/۰۸۹	۰/۰۱۴	۱/۳۹۳	۱/۴۰۷	۰/۰۰۳	۱/۳۹۵	۱/۳۹۸	-۰/۰۰۵	۱/۸۲۰	۱/۸۱۵	COH
۲/۰۹۱	۰/۰۱۳	۱/۳۹۹	۱/۴۱۲	۰/۰۰۴	۱/۳۹۴	۱/۳۹۸	-۰/۰۰۵	۱/۸۲۱	۱/۸۱۶	CF ₃
۲/۰۴۴	۰/۰۱۴	۱/۴۰۸	۱/۴۲۲	۰/۰۰۵	۱/۳۸۷	۱/۳۹۲	-۰/۰۰۷	۱/۸۳۰	۱/۸۲۳	CCH
۲/۰۲۶	۰/۰۱۴	۱/۴۱۲	۱/۴۲۶	۰/۰۰۵	۱/۳۸۳	۱/۳۸۸	-۰/۰۰۸	۱/۸۳۶	۱/۸۲۸	CHCH ₂
۲/۰۲۹	۰/۰۱۴	۱/۴۱۷	۱/۴۳۱	۰/۰۰۶	۱/۳۸۰	۱/۳۸۶	-۰/۰۰۹	۱/۸۳۹	۱/۸۳۰	Ph
۲/۰۲۰	۰/۰۱۵	۱/۴۲۱	۱/۴۳۶	۰/۰۰۶	۱/۳۸۱	۱/۳۸۷	-۰/۰۰۸	۱/۸۳۷	۱/۸۲۹	H
۲/۰۶۱	۰/۰۱۱	۱/۴۱۴	۱/۴۲۵	۰/۰۰۵	۱/۳۸۵	۱/۳۹۰	-۰/۰۰۶	۱/۸۳۱	۱/۸۲۵	F
۲/۰۰۵	۰/۰۱۵	۱/۴۲۷	۱/۴۴۲	۰/۰۰۶	۱/۳۷۷	۱/۳۸۳	-۰/۰۰۸	۱/۸۴۲	۱/۸۳۴	Me
۱/۹۹۶	۰/۰۱۴	۱/۴۲۹	۱/۴۴۳	۰/۰۰۶	۱/۳۷۷	۱/۳۸۳	-۰/۰۱۰	۱/۸۴۴	۱/۸۳۴	t-Bu
۲/۰۰۸	۰/۰۱۱	۱/۴۲۳	۱/۴۳۴	۰/۰۰۶	۱/۳۷۷	۱/۳۸۳	-۰/۰۰۸	۱/۸۴۲	۱/۸۳۴	OH
۱/۹۹۸	۰/۰۱۰	۱/۴۲۷	۱/۴۳۷	۰/۰۰۷	۱/۳۷۴	۱/۳۸۱	-۰/۰۱۰	۱/۸۴۶	۱/۸۳۶	OMe
۱/۹۷۸	۰/۰۱۱	۱/۴۳۱	۱/۴۴۲	۰/۰۰۶	۱/۳۷۱	۱/۳۷۷	-۰/۰۱۰	۱/۸۵۳	۱/۸۴۳	NH ₂
۱/۹۶۳	۰/۰۱۰	۱/۴۳۵	۱/۴۴۵	۰/۰۰۷	۱/۳۶۸	۱/۳۷۵	-۰/۰۱۱	۱/۸۵۷	۱/۸۴۶	NHMe

به منظور مطالعه دقیق تر تاثیر قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر روی اثر آنومری، محاسبات NBO بر روی مولکول‌های مورد نظر انجام شده است. انرژی برهم کنش بین اوربیتال‌ها، که به صورت برهم کنش دهنده-گیرنده و با روش اختلال مرتبه دوم بدست آمده‌اند، بر حسب کیلو کالری بر مول در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. انرژی برهم کنش میان جفت الکترون آزاد (LP) اتم O3 و اوربیتال سیگمای ضد پیوندی C11-C2 که به صورت $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{C11-C2}$ نمایش داده شده است، با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌ها افزایش می‌یابد (به عنوان مثال در مولکول دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی، همبستگی خطی بین داده‌های cSAR و انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{C11-C2}$ با $R^2=0.986$ مشاهده می‌شود). همچنین انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{H-OH}$ نیز با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌ها افزایش پیدا کرده است (به عنوان مثال در مولکول دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی، همبستگی خطی بین داده‌های cSAR و انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{H-OH}$ با $R^2=0.939$ مشاهده می‌شود). این نتایج در توافق کامل با نتایج بدست آمده از بررسی طول پیوندها است و نشان می‌دهد که با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌ها اثر آنومری و پیوند هیدروژنی هر دو زیاد می‌شوند. همچنین از بررسی داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود که در تمام موارد انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{C11-C2}$ در مولکول دارای پیوند هیدروژنی کمتر از مولکول بدون پیوند هیدروژنی است. بنابراین وجود پیوند هیدروژنی باعث کاهش اثر آنومری شده است. قدر مطلق تفاضل انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{C11-C2}$ در مولکول دارای پیوند هیدروژنی و مولکول بدون پیوند هیدروژنی (ΔE) با افزایش انرژی برهم کنش $LP_{O3} \rightarrow \sigma^*_{H-OH}$ افزایش پیدا کرده است (یک همبستگی خطی بین این داده‌ها با $R^2=0.803$ مشاهده می‌شود). این نتایج در توافق کامل با نتایج بدست آمده از بررسی طول پیوندها است و نشان می‌دهد که هرچه قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر باشد اثر آنومری بیشتر کاهش می‌یابد.

جدول ۳. انرژی برهم کنش بین اوربیتال NBO (با روش اختلال مرتبه دوم) بر حسب کیلوکالری بر مول

LP _{O3} →σ* _{H-OH}	LP _{O3} →π* _{N4-C5}			LP _{O3} →σ* _{Cl1-C2}			X
	ΔE	NHB	HB	ΔE	NHB	HB	
۲/۴۵	-۱/۸۷	۱۸/۷۱	۱۶/۸۴	-۰/۴۸	۱۴/۴۷	۱۳/۹۹	NO ₂
۲/۵۴	-۳/۰۷	۱۸/۰۳	۱۴/۹۶	-۰/۳۸	۱۵/۰۱	۱۴/۶۳	CN
۳/۰۶	-۲/۶۷	۱۷/۲۲	۱۴/۵۵	-۰/۴۶	۱۵/۴۰	۱۴/۹۴	COH
۳/۰۴	-۲/۹۱	۱۶/۸۰	۱۳/۸۹	-۰/۵۲	۱۵/۶۰	۱۵/۰۸	CF ₃
۳/۸۱	-۲/۷۳	۱۵/۳۰	۱۲/۵۷	-۰/۸۵	۱۶/۸۴	۱۵/۹۹	CCH
۴/۱۴	-۲/۶۹	۱۴/۳۱	۱۱/۶۲	-۱/۰۰	۱۷/۷۰	۱۶/۷۰	CHCH ₂
۴/۱۴	-۲/۷۰	۱۳/۲۹	۱۰/۵۹	-۱/۱۸	۱۸/۱۵	۱۶/۹۷	Ph
۴/۲۱	-۳/۱۲	۱۳/۵۶	۱۰/۴۴	-۱/۰۱	۱۸/۰۳	۱۷/۰۲	H
۳/۳۸	-۳/۸۵	۱۳/۰۵	۹/۲۰	-۰/۹۰	۱۷/۳۳	۱۶/۴۳	F
۴/۵۵	-۲/۶۵	۱۲/۴۸	۹/۸۳	-۱/۱۸	۱۸/۸۷	۱۷/۶۹	Me
۴/۴۶	-۲/۵۳	۱۲/۰۴	۹/۵۱	-۱/۳۳	۱۹/۰۱	۱۷/۶۸	t-Bu
۴/۲۳	-۳/۶۰	۱۰/۵۲	۶/۹۲	-۱/۲۳	۱۸/۹۶	۱۷/۷۳	OH
۴/۲۱	-۲/۸۴	۱۰/۱۴	۷/۳۰	-۱/۶۱	۱۹/۴۵	۱۷/۸۴	OMe
۴/۹۰	-۲/۷۲	۷/۶۹	۴/۹۷	-۱/۴۴	۲۰/۳۰	۱۸/۸۶	NH ₂
۴/۸۸	-۲/۴۹	۷/۳۱	۴/۸۲	-۲/۰۰	۲۰/۹۳	۱۸/۹۳	NHMe

۴. نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که طول پیوند Cl1-C2 و فاصله O3...H-OH با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها به ترتیب افزایش و کاهش پیدا کرده‌اند. بنابر این مشاهدات، با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، اثر آنومری و قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکولی هر دو افزایش پیدا می‌کنند. محاسبات نشان می‌دهند که در تمام موارد طول پیوند Cl1-C2 در مولکول دارای پیوند هیدروژنی کوچکتر از مولکول بدون پیوند هیدروژنی است. بنابر این وجود پیوند هیدروژنی در مولکول‌های بررسی شده باعث کاهش اثر آنومری شده است. همچنین نتایج نشان می‌دهند که هرچه قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر باشد اثر آنومری بیشتر کاهش می‌یابد. به منظور مطالعه دقیق‌تر تاثیر قدرت پیوند هیدروژنی بین مولکولی بر روی اثر آنومری محاسبات NBO نیز بر روی مولکول‌های مورد نظر انجام شده است. نتایج این محاسبات در توافق کامل با نتایج بدست آمده از بررسی ساختار هندسی مولکول است.

۵. مراجع

- [1] M.P. Freitas, *Org. Biomol. Chem.*, 11 (2013) 2885.
 [2] A.R. Nekoei, M. Vatanparast, *Comput. Theor. Chem.*, 1029 (2014) 13.

- [3] L.E. Martins, M.P. Freitas, *J. Phys. Org. Chem.*, 21 (2008) 881.
- [4] J. Edward, *Chem. Ind.*, 36 (1955) 1102.
- [5] U. Salzner, P.v.R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 2138.
- [6] O. Takahashi, K. Yamasaki, Y. Kohno, K. Ueda, H. Suezawa, M. Nishio, *Carbohydr. Res.*, 344 (2009) 1225.
- [7] G.R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology, *Oxford University Press on Demand*, (2001).
- [8] L. Guillaumes, S. Simon, *J. Phys. Chem.*, A 118 (2014) 9727.
- [9] A.R. Nekoei, M. Vatanparast, *New J. Chem.*, 38 (2014) 5886.
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, 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, A. Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [11] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.
- [13] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1* (1995).
- [14] N. Sadlej-Sosnowska, *Chem. Phys. Lett.*, 447 (2007) 192.
- [15] T.M. Krygowski, N. Sadlej-Sosnowska, *Struct. Chem.*, 22 (2010) 17.
- [16] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 33 (2012) 580.
- [17] T. Siodła, W.P. Ozimiński, M. Hoffmann, H. Koroniak, T.M. Krygowski, *J. Org. Chem.*, 79 (2014) 7321.
- [18] C. Hansch, A. Leo, R. Taft, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 165.

