



بررسی اثر استخلاف اتم فلورئور بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون

سید فرامرز طیار، سعیده صادقی، احسان زاهدی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۱/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱/۱۹

چکیده

در این پژوهش اثر استخلاف اتم فلورئور در موقعیتهای مختلف بر قدرت پیوند هیدروژنی ۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون (HPO) به طور نظری مورد بررسی قرار می گیرد. کلیه محاسبات با روش تابعی چگال در سطح B3LYP و تابع پایه $G^{**}+311-6$ انجام شده است. محاسبه تونل زنی صرفاً برای مولکولهای متقارن با استخلاف اتم های فلورئور در موقعیت های ۲ و ۸، ۳ و ۷، ۴ و ۶، و ۵ انجام گرفت طبق این محاسبات اثر استخلاف بر روی قدرت پیوند هیدروژنی در موقعیتهای مختلف یکسان نیست. استخلاف در سمت گروه هیدروکسی قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش و استخلاف در سمت گروه کربونیل پیوند هیدروژنی را ضعیف می سازد.

واژه های کلیدی: ۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون، پیوند هیدروژنی، محاسبات نظری تابعی چگال.

۱. مقدمه

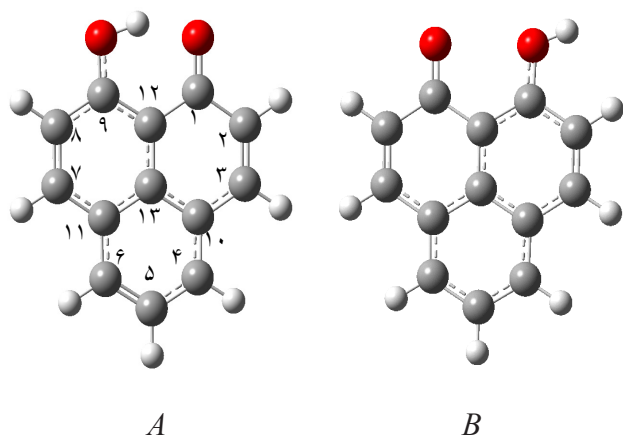
می شود و فاصله H...B از فاصله پیوند H-B کوالانسی بیشتر است. نوع دیگری از پیوند H-B نیز وجود دارد که به صورت پیوند هیدروژنی پروتون مشارکتی (قوی کوتاه و با سد پتانسیل پایین) توصیف شده است [۲-۳] که به صورت A...H...B نمایش داده می شود. در این نوع پیوند فواصل A-H و B-H از فواصل عادی پیوندهای کووالانسی A-H و B-H بیشتر است. اما فاصله A...B از فاصله A...B در یک پیوند هیدروژنی معمولی کوتاهتر است. انرژی تشکیل چنین پیوندهای هیدروژنی کوتاهی در فاز گازی به ۱۳۰ کیلوژول بر مول می رسد. در حالی که انرژی تشکیل پیوند

یکی از مهمترین بر هم کنشهای درون و برون مولکولی پیوند هیدروژنی است. این پیوند همه جا در طبیعت حضور دارد، ساختار مولکولهای DNA و آب خواص منحصر به فرد خود را از آن می گیرند و نقشی کلیدی را در شیمی سیستمهای زنده ایفا می کند. پیوند هیدروژنی وقتی ظاهر می شود که یک اتم هیدروژن متصل به یک اتم الکترونگاتیو (A) با یک مرکز غنی از الکترون خواه در همان مولکول و خواه در مولکول دیگر (B) برهمکنش داشته باشد و سیستم A-H...B را ایجاد کند. در این وضعیت فاصله A-H نسبت به طول پیوند A-H در غیاب پیوند هیدروژنی بیشتر

* عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیار

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران.

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۹ پست الکترونیکی: sftayari@hotmail.com



شکل ۱. ساختار شکل کلیتی A (سیس انول) ، شکل باز B (توانس انول).

و فلورسانس بر انگیزخته با لیزر و بر انگیزش فلورسانس در ماتریس آرگون در ۴ K [۲۹] همگی نشان می دهند که سیستم دارای یک ساختار نامتقارن است.

فرکانس تونل زنی برای این مولکول به طور تجربی برابر 69 cm^{-1} تعیین شده است [۳۰]. چندین کار تحقیقاتی بر روی دینامیک تونل زنی این سیستم انجام شده است [۳۱-۳۴]. سد پتانسیل برای این پدیده تونل زنی با استفاده از روش HF/STO-3G برابر $21/7$ کیلو ژول بر مول تخمین زده شده است [۳۱]. ولی روش HF/6-31G** در هر دو تحقیق از روش HF استفاده شده است که به دلیل پایین بودن سطح محاسبه خیلی قابل اعتماد نیست.

همان طور که ذکر شد روش HF حتی با توابع پایه خیلی بزرگتر منجر به نتایج با سد پتانسیل بالا و فرکانس تونل زنی غیر قابل قبولی منجر می شود [۳۵-۳۶]. در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدیم که در این گونه سیستم های پیوند هیدروژنی خمیده حرکت خمشی داخل صفحه با حرکت ارتعاشی کششی OH جفت می شوند. با استفاده از محاسبات گسترده ای که انجام شد به این نتیجه رسیدیم که محاسبات کوانتومی انجام شده در سطح MP2/6-31G** نتایج بسیار دقیقی در اختیار می گذارد به شرط آنکه محاسبات انرژی سطح پتانسیل تا حدود انرژی حالت پایه تجاوز نکند. محاسبات انرژی برای زنی کوچکتر منجر می شود. روش B3LYP نتایج قابل قبولی البته نه به خوبی روش MP2 با تابع پایه 6-311++G** در اختیار می گذارد

هیدروژنی در آب ضعیف است (21 کیلو ژول بر مول که حتی در فاز گازی نیز ضعیفتر است). مطالعه پیوندهای هیدروژنی قوی در حوزه فعال تحقیقاتی قرار دارد. علاوه بر مثالهای فراوانی در مواد معدنی و آلی [۳-۱۲]، نشان داده شده است که چنین پیوندهایی در یخ تحت فشارهای بسیار بالا نیز وجود دارد [۱۳-۱۴]. همچنین نشان داده شده است که در واکنشهای کاتالیست شده آنزیمی با وجود نبود شواهد تجربی، این گونه پیوندها نقش ویژه ای دارند [۱۵-۱۹] با وجودیکه اغلب پیوندهای هیدروژنی قوی مستلزم بخشهای باردار هستند، کتو-انولها ترکیبات جذابی هستند که پیوندهای هیدروژنی قوی درون و برون مولکولی تشکیل می دهند بدون آنکه دارای بار الکتریکی باشند [۲۰]. اعتقاد بر این است که چنین پیوندی قوی وقتی تشکیل می شود که فاصله $A...B$ کمتر از $2/5$ آنگستروم باشد. در چنین فواصل کوتاهی طول پیوند کووالانسی $A-H$ زیاد و طول پیوند هیدروژنی $B...H$ کوتاه می شود تا جایی که به یک آرایش متقارن در یک فاصله $A...B$ تقریباً برابر $2/4$ آنگستروم برسد. برای توجه چنین پیوندی کوتاه و قوی در سیستمهای کنجوگه خنثی، جیلی (Gilli) و همکاران یک مدل پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزنانس را وضع کردند [۲۱-۲۲] که قدرت پیوند هیدروژنی را به رزنانس در سیستم کتو-انول مرتبط می سازد. در این مدل دو شکل هم انرژی رزنانسی وجود دارد که باعث ایجاد یک پیوند هیدروژنی قوی و کوتاه می شود.

HPO نمونه ای از یک سیستم انول-کتو با پیوند هیدروژنی کوتاه است. این مولکول دارای یک گروه کربونیل و یک گروه هیدرکسی است. رفتار شیمیایی این مولکول در مقایسه با فنولها و کتونها غیر عادی است. زیرا گروه هیدروکسی نه متیله می شود و نه استیله می گردد. گروه کربونیل نیز به اکسیم تبدیل نمی شود. این رفتار را می توان به یک پیوند هیدروژنی کونژوگه بسیار قوی بین این دو گروه نسبت داد. شاهدهی بر این مدعا طول پیوند هیدروژنی برابر $2/486 \text{ \AA}$ [۲۳] و فقدان نوار ارتعاشی کششی OH در طیف مادون قرمز است [۲۴]. کریستالوگرافی اشعه X در 298 K [۲۳-۲۵] و ^{13}C و ^1H NMR [۲۶-۲۷] نشان می دهند که پیوند هیدروژنی یا متقارن است یا دو شکل نامتقارن به سرعت به یکدیگر تبدیل می شوند (شکل ۱). مطالعات طیف سنجی فتو الکترون اشعه X [۲۶]، چهار قطبی دوترون [۲۸]،

از نرم افزار GaussView [۳۸] استفاده شده است. انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی از اختلاف انرژی حالت ترانس و انرژی مولکول کلیت شده (شکل ۱) استفاده می شود. برای به دست آوردن شکل ترانس مولکول، پیوند O-H را بایستی حول پیوند C-O به اندازه ۱۸۰ درجه دوران دهیم.

به منظور محاسبه شیفیت شیمیایی پروتون از روش GIAO در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** برای ملکولهای مورد نظر و همچنین ترا متیل سیلان (TMS)، برای مقایسه، استفاده شده است.

به منظور محاسبه سد پتانسیل برای انتقال پروتون و فرکانس تونل زنی، تابع پتانسیل برای حرکت پروتون در یک پتانسیل جفت کمینه دو بعدی برای مولکول HPO در سطوح محاسباتی MP2/6-31G** و B3LYP/6-311++G** به دست آمد و نتیجه در رابطه انرژی پتانسیل زیر خورانیده شد:

$$2V=K2*X^2+K4*X^4+K1*Y^2+K3*X^2*Y \quad (1)$$

در این معادله X و Y مختصات حرکت در راستاهای X (ارتعاش کششی) و Y (ارتعاش خمشی داخل صفحه ای) برای گروه OH است. K1، K2، K3، و K4 ثابتهای نیرو نشان داده شده در معادله (۱) هستند.

[۳۶-۳۵]. توابع پایه پاینتر منجر به پیش بینی پیوندهای هیدروژنی قویتری می گردد در نتیجه سد پتانسیل کوتاهتر و فرکانس تونل زنی بالاتری را در اختیار می گذارد.

هدف از این پژوهش بررسی اثر استخلاف اتم فلئور در مکانهای مختلف حلقه فنالن بر قدرت پیوند هیدروژنی در ۹-هیدرکسی فنالن-۱-اون است.

۲. روش های محاسباتی

کلیه محاسبات نظری کوانتومی با نرم افزار گوسین ۰۹ [۳۷] با روش نظری تابعی چگال (DFT) در سطح B3LYP با تابع پایه B3LYP/6-311++G** انجام شده است. محاسبات مربوط به ارتعاشات مولکولی نیز با همین روش انجام می شود. برای بررسی اثر استخلاف بر روی فرکانس تونل زنی و حفظ تقارن (به منظور ایجاد جفت کمینه متقارن)، اتمهای فلئور دوتا در موقعیتهای (2,8-F2HPO)، (4,6-F2HPO)، (3,7-F2HPO) و همچنین استخلاف یک تک اتم در موقعیت ۵ جایگزین می کنیم (شکل ۱). از سایر استخلافات برای مطالعه اثر استخلاف بر ماهیت پیوند هیدروژنی استفاده می شود. برای مشاهده و انتساب شیوه های ارتعاشی مولکولی

جدول ۱. برخی از پارامترهای هندسی و انرژیهای نسبی و پیوند هیدروژنی E_{HB} (kcal/mol) برای مشتقات مختلف HPO.

مشتق	$R_{O...O}$	R_{C-O}	R_{C-C}	R_{C-C}	R_{C-O}	R_{O-H}	OH	E_{HB}	E
-۸،۲	۲/۵۴۴	۱/۳۲۰	۱/۴۰۸	۱/۴۵۹	۱/۲۴۷	۱/۰۰۴	۳۰۴۶	۱۲/۱۶	۷/۹۵
۲،۳،۴،۵،۶،۷،۸-	۲/۵۲۶	۱/۳۱۵	۱/۴۱۱	۱/۴۵۹	۱/۲۴۶	۱/۰۰۷	۲۹۹۳	۱۲/۷۲	-
۸	۲/۵۳۱	۱/۳۲۰	۱/۴۰۷	۱/۴۶۲	۱/۲۵۳	۱/۰۰۹	۲۹۶۳	۱۳/۱۳	۴/۷۹
-۶،۸	۲/۵۳۰	۱/۳۱۹	۱/۴۰۶	۱/۴۶۴	۱/۲۵۳	۱/۰۰۹	۲۹۶۱	۱۳/۱۶	۴/۸۲
-۷،۸	۲/۵۳۰	۱/۳۱۹	۱/۴۰۸	۱/۴۶۰	۱/۲۵۳	۱/۰۱۰	۲۹۴۵	۱۳/۵۵	۹/۰۱
۶،۷،۸-	۲/۵۱۴	۱/۳۱۷	۱/۴۰۹	۱/۴۶۱	۱/۲۵۴	۱/۰۱۳	۲۸۸۲	۱۳/۸۴	۱/۵۵
-۲	۲/۵۴۷	۱/۳۲۶	۱/۴۱۱	۱/۴۵۷	۱/۲۴۸	۱/۰۰۳	۳۰۶۷	۱۵/۶۶	۳/۷۸
۲،۳،۴-	۲/۵۴۰	۱/۳۲۴	۱/۴۱۲	۱/۴۵۷	۱/۲۴۸	۱/۰۰۴	۳۰۵۰	۱۵/۸۲	۰/۰۰
-۳	۲/۵۳۷	۱/۳۲۵	۱/۴۰۸	۱/۴۶۲	۱/۲۵۳	۱/۰۰۶	۳۰۰۸	۱۶/۰۴	۰/۰۰
-۵	۲/۵۳۹	۱/۳۲۶	۱/۴۰۸	۱/۴۵۹	۱/۲۵۳	۱/۰۰۵	۳۰۱۴	۱۶/۲۶	۱/۸۱
HPO	۲/۵۳۵	۱/۳۲۶	۱/۴۰۹	۱/۴۵۹	۱/۲۵۴	۱/۰۰۷	۲۹۸۶	۱۶/۶۱	-
-۶	۲/۵۳۳	۱/۳۲۴	۱/۴۱۰	۱/۴۶۱	۱/۲۵۴	۱/۰۰۷	۲۹۸۴	۱۶/۵۶	۰/۷۵
-۴	۲/۵۳۳	۱/۳۲۵	۱/۴۱۱	۱/۴۵۹	۱/۲۵۴	۱/۰۰۷	۲۹۸۳	۱۶/۶۶	۰/۷۲
۴،۶-	۲/۵۲۹	۱/۳۲۳	۱/۴۱۲	۱/۴۶۱	۱/۲۵۳	۱/۰۰۸	۲۹۶۸	۱۶/۶۸	۱/۳۴
۳،۷-	۲/۵۳۵	۱/۳۲۰	۱/۴۱۰	۱/۴۵۹	۱/۲۵۳	۱/۰۰۸	۲۹۸۱	۱۶/۷۲	۰/۰۰
-۷	۲/۵۳۳	۱/۳۲۴	۱/۴۱۱	۱/۴۵۷	۱/۲۵۴	۱/۰۰۸	۲۹۶۸	۱۶/۹۷	۰/۶۰
۶،۷-	۲/۵۱۶	۱/۳۲۱	۱/۴۱۲	۱/۴۵۹	۱/۲۵۵	۱/۰۱۲	۲۸۹۷	۱۷/۲۰	۳/۹۵

۳. نتایج و بحث

۱-۳. ساختار و هندسه مولکولها

در شکل ۱ ساختار بهینه شده HPO همراه با شماره گذاری اتمها نمایش داده شده است. در جدول ۱ برخی از پارامترهای ساختارهای سیس کلیه استخلافات مورد بررسی و انرژی پیوند هیدروژنی (اختلاف انرژی بین شکل کلیتی و شکل باز مولکول) فهرست شده اند.

علاوه بر این کمیتها، پارامترهای تقارنی جیلی [۲۱-۲۰] نیز داده شده اند. پارامترهای جیلی عبارتند از:

$$Q=q_1+q_2 \quad \text{و} \quad q_1=R_{C-O}-R_{C=O}, \quad q_2=R_{C-C}-R_{C=C}$$

هر چه کمیت Q کوچکتر باشد میزان عدم استقرار الکترون در حلقه انولی بیشتر است. چنانکه در جدول ۱ نشان داده شده است، در مورد استخلافات متقارن دو گانه در موقعیتهای ۴، ۶ فاصله اتمهای اکسیژن را نسبت به HPO به اندازه 0.0062 \AA کوتاهتر می سازد. استخلاف در موقعیتهای ۳، ۷ عملاً تاثیری بر طول پیوند هیدروژنی (یعنی فاصله O...O) ندارد حال آنکه استخلاف در موقعیتهای ۲، ۸ طول پیوند هیدروژنی را افزایش می دهد. با توجه به آنچه که در بالا گفته شد مشاهده می شود که هر چه استخلافات دو گانه متقارن از گروههای

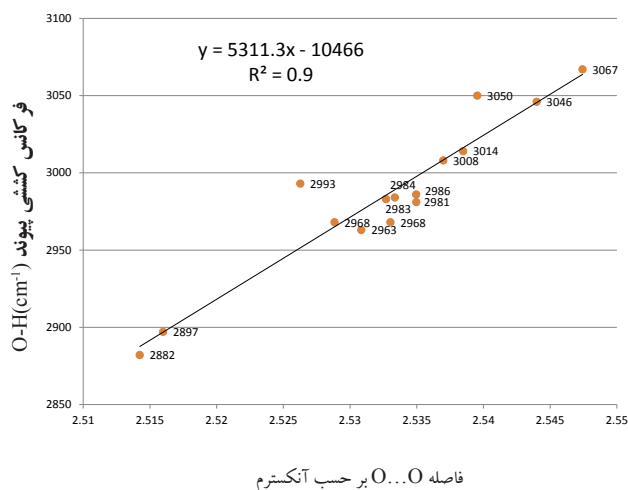
کربونیل و هیدروکسیل دورتر باشد. قدرت پیوند هیدروژنی را بیشتر می کنند. استخلافات اتمهای فلور در مجاورت گروههای کربوکسیل و کربونیل پیوند هیدروژنی را تضعیف می کنند. اثر تک استخلاف در موقعیت ۵ کمتر از جفت استخلاف در موقعیت ۲، ۸ باعث تضعیف قدرت پیوند هیدروژنی می شود.

برای درک اثر استخلافات دوتایی فوق، چند تک استخلاف در دوطرف مولکول مورد بررسی قرار می دهیم تا اثر این استخلافات را در سمت کربونیل و در سمت هیدروکسیل به طور جداگانه بررسی کنیم.

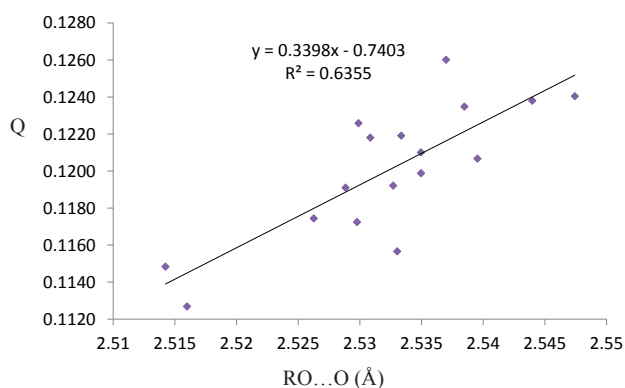
حال اگر هر دو استخلاف دو گانه در سمت گروه هیدروکسی باشد مانند استخلافهای ۷، ۸- و ۶، ۷- فاصله O...O کوتاه می شود ولی اگر این استخلافات در سمت گروه کربونیل باشند فاصله O...O بیش تر می گردد. این روند در مورد مشتقات تک استخلافی نیز مشاهده می شود. تک استخلاف در موقعیت ۲ طولانی ترین و در موقعیت ۸ کوتاهترین پیوند را می دهد. این بدان معنی است که استخلاف هیدروژن با اتم فلور در موقعیت ۲ به شدت پیوند هیدروژنی را ضعیف می سازد در صورتیکه استخلاف در موقعیت ۸ پیوند را تقویت می سازد.

جدول ۲. چند فرکانس ارتعاشی (cm^{-1}) مهم و جابجایی شیمیایی پروتون برای مشتقات HPO.

$\nu\tau$	NMR	$\gamma\text{O}\dots\text{O}$	γOH	$\delta\text{OH},$	$\delta\text{OH},$	δOH^b	δOH^a	νOH	مشتق HPO
۱۰۰/۴	ppm			$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{C-O}$				
	۱۵/۵۱	۳۲۶	۹۵۱	۱۴۳۳	۱۵۱۹	۱۶۲۶	۱۶۴۰	۲۹۸۶	HPO
	۱۵/۱۲	۳۵۸	۹۲۲	۱۴۳۸	۱۵۲۸	۱۶۲۵	۱۶۳۹	۳۰۶۷	HPO-۲-فلورو
	۱۵/۲۰	۳۳۶	۹۴۱	۱۴۳۰	۱۵۱۹	۱۶۲۴	۱۶۴۰	۳۰۰۸	HPO-۳-فلورو
۹۵/۷	۱۵/۴۶	۳۲۷	۹۴۹	۱۴۳۲	۱۵۱۱	۱۶۳۴	۱۶۴۳	۲۹۸۳	HPO-۴-فلورو
	۱۵/۲۸	۳۲۶	۹۴۰	۱۴۲۲	۱۵۲۳	۱۶۲۷	۱۶۴۲	۳۰۱۴	HPO-۵-فلورو
	۱۵/۴۳	۳۲۹	۹۵۲	۱۴۲۲	۱۵۲۰	۱۶۳۴	۱۶۴۴	۲۹۸۴	HPO-۶-فلورو
	۱۵/۳۸	۳۳۵	۹۵۴	۱۴۴۹	۱۵۱۴	۱۶۲۴	۱۶۴۵	۲۹۶۸	HPO-۷-فلورو
۸۷/۲	۱۵/۶۷	۳۳۴	۹۴۴	۱۴۰۵	۱۵۱۳	۱۶۲۴	۱۶۴۸	۲۹۶۳	HPO-۸-فلورو
۹۹/۰	۱۵/۲۲	۳۵۷	۹۱۳	۱۴۰۷	۱۵۳۰	۱۶۲۴	۱۶۵۱	۳۰۴۹	HPO-۸،۲-دی فلورو
	۱۵/۳۳	۳۴۴	۹۴۸	۱۴۰۸	۱۵۳۴	۱۶۲۳	۱۶۴۸	۲۹۸۶	HPO-۷،۳-دی فلورو
	۱۵/۴۴	۳۳۳	۹۴۶	۱۴۲۳	۱۵۳۱	۱۶۲۴	۱۶۵۸	۲۹۴۵	HPO-۸،۷-دی فلورو
	۱۵/۴۳	۳۳۵	۹۴۳	۱۴۱۹	۱۵۲۵	۱۶۲۸	۱۶۵۰	۲۹۶۱	HPO-۸،۶-دی فلورو
	۱۵/۸۴	۳۴۷	۹۷۲	۱۴۰۷	۱۵۲۱	۱۶۲۹	۱۶۴۷	۲۸۹۷	HPO-۷،۶-دی فلورو
	۱۵/۱۲	۳۵۳	۹۲۸	۱۴۳۳	۱۵۱۰	۱۶۲۵	۱۶۴۲	۳۰۵۰	HPO-۴،۳،۲-تری فلورو
	۱۶/۰۲	۳۳۷	۹۶۳	۱۴۰۸	۱۵۲۹	۱۶۲۶	۱۶۵۹	۲۸۸۲	HPO-۸،۷،۶-تری فلورو
۱۱۷	۱۵/۴۹	۳۳۱	۹۲۶	۱۴۰۷	۱۵۳۴	۱۶۲۵	۱۶۵۹	۲۹۹۳	HPO-هیئافلورو
	۱۵/۶۰	۳۳۳	۹۵۶		۱۵۱۳	۱۶۲۷	۱۶۴۱	۲۹۶۸	HPO-۶،۴-دی فلورو



شکل ۱. تغییرات فرکانس کششی ارتعاشی O-H بر حسب فاصله O...O.



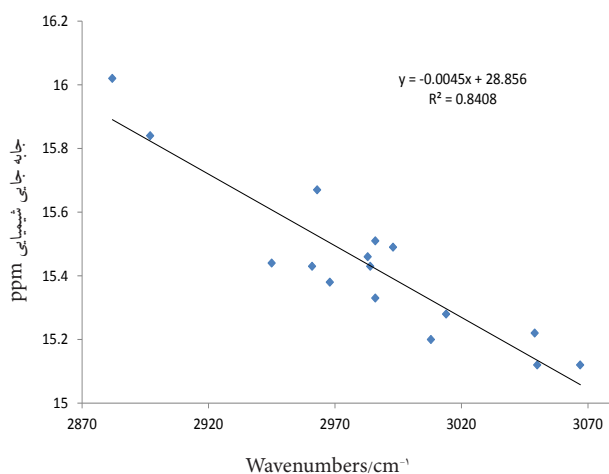
شکل ۲. تغییرات Q بر حسب فاصله O...O.

اکنون باید این سوال پیش آید که چرا استخلاف در سمت کربونیل قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش می دهد ولی در سمت هیدروکسی پیوند را تقویت می کند؟ این نتیجه را می توان چنین توجیه کرد که استخلاف در سمت گروه کربونیل باعث می شود که ابر الکترونی روی اتم اکسیژن گروه کربونیل بیشتر از گروه هیدروکسی کاهش یابد و این امر گروه کربونیل را به صورت یک باز لوئیس ضعیفتر و یا به عبارت بهتر به صورت یک گیرنده هیدروژن ضعیفتر در می آورد که به تشکیل پیوند هیدروژنی ضعیفتر منجر می شود. از طرف دیگر استخلاف در سمت گروه هیدروکسی ابر الکترونی روی اتم اکسیژن را بیشتر کاهش می دهد که باعث می شود این گروه اسید قویتر شود و یا به صورت یک دهنده پروتونی قویتری در آید. نتیجه این امر تشکیل یک پیوند هیدروژنی قویتر است. پارامترهای دیگری که می توان از آنها به عنوان نشانه ای از قدرت پیوند هیدروژنی ذکر کرد فرکانسهای خمشی داخل و خارج صفحه

۳-۲. فرکانس های ارتعاشی

در جدول ۲ فرکانسهای ارتعاشی کششی، خمشی داخل صفحه و خارج از صفحه و همچنین کششی O...O و شیفت شیمیایی HNMR پروتون انولی داده شده اند.

با توجه به جدول ۲، مشاهده می شود که نتایج بخش ۳-۱ با فرکانسهای کششی پیوند O-H محاسبه شده مطابقت دارد. فرکانس کششی پیوند O-H برای تک استخلافهای ۲، ۸، و ترکیب مادر به ترتیب برابر است با ۳۰۶۷، ۲۹۶۳، و 2986 cm^{-1} . مقایسه استخلافات در موقعیتهای ۳ و ۷ نیز جالب توجه است. فرکانس کششی OH برای تک استخلافهای ۳ و ۷ به ترتیب 3008 cm^{-1} و 2968 cm^{-1} است. بنابراین مشاهده می شود که با دور شدن استخلافها از گروههای کربونیل و هیدروکسیل قدرت پیوند هیدروژنی زیاد می شود. چنانکه جدول ۲ نشان می دهد، همین نتیجه گیری در مورد استخلافهای ۴ و ۶ نیز صادق است به طوری که فاصله O...O و فرکانس ارتعاشی OH در هر دو مولکول یکسان است. جالب توجه آن است که قدرت پیوند هیدروژنی در ۵-فلورو-۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون از هر دو استخلاف در موقعیتهای ۴ و ۶ ضعیفتر است. بنابراین در تک استخلافها ۸-فلورو-۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون قویترین و ۲-فلورو-۹-هیدروکسی فنالن-۱-اون ضعیفترین پیوند را تشکیل می دهند. جدول ۲ همچنان نشان می دهد که استخلاف سه گانه در مولکول ۶، ۷، ۸ - تری فلورو-۹-هیدروکسی فنالنون قویترین پیوند هیدروژنی را در بین کلیه مشتقات فلوره HPO تشکیل می دهد. قابل توجه آن است که همبستگی جالبی بین فاصله O...O و فرکانس ارتعاشی محاسبه شده وجود دارد (شکل ۲). در شکل ۲ این رابطه به صورت تغییرات فرکانس ارتعاشی OH بر حسب فاصله O...O رسم شده است و ضریب همبستگی برابر ۰/۹ به دست آمده است. رابطه بین فاصله O...O و پارامتر Q جلی در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ دلالت بر آن دارد که تغییرات قدرت پیوند هیدروژنی با ایجاد استخلاف تا حدودی تابع تغییر در افزایش یا کاهش عدم تمرکز الکترون در حلقه کلیتی است و با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی مقدار Q کاهش می یابد. به هر حال علاوه بر عدم استقرار الکترون کشش الکترونی نیز نقش عمده ایفا می کند به همین دلیل در شکل ۳ بستگی بین Q و فاصله O...O خیلی خوب نیست و ضریب همبستگی پایین ($R^2 = 0/64$) است.



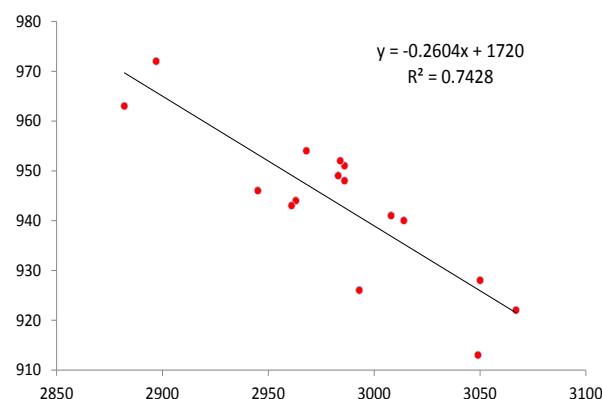
شکل ۵. تغییرات جایجایی شیمیایی با فرکانس ارتعاشی کششی OH.

فرکانس کششی ارتعاشی را دارد (2882 cm^{-1}). بستگی خوب جابه جایی شیمیایی به فاصله O...O باعث می شود که شیفت شیمیایی به صورت ابزاری مناسب برای تخمین قدرت پیوند هیدروژنی در آید.

۳-۴. انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی

اغلب از اختلاف انرژی شکل سیس انول و ترانس انول (دوران O-H حول پیوند C-O به اندازه 180° درجه) β -دی کتونها به عنوان انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی (E_{HB}) استفاده می شود. این کمیت نیز در جدول ۲ داده شده است. چنانکه در این جدول مشاهده می گردد، در ترکیباتی که حاوی استخلاف در موقعیت ۸ است انرژی در حدود ۴ کیلو کالری بر مول کمتر است. این اختلاف انرژی به تشکیل یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی مربوط می شود که بین گروه OH و اتم F ایجاد می شود. در بین مولکولهایی که دارای استخلاف در موقعیت ۸ هستند قویترین پیوند را مشتق ۶،۷،۸-تری فلورو HPO دارد. بنابراین مشاهده می شود که پیوند هیدروژنی در این ترکیب به اندازه $0/8$ کیلو کالری بر مول قویتر از تک استخلاف در موقعیت ۸ است. در سایر ترکیبات این کمیت بین $15/66$ تا $17/20$ کیلو کالری بر مول تغییر می کند که ضعیفترین پیوند در مشتق ۲-منوفلورو-۹-هیدرکسی فنانون تشکیل می شود. قویترین پیوند هیدروژنی در مشتق ۷ و ۶-HPO تشکیل می شود که این نتایج نیز با بحث های قبلی در تطابق است.

OH و فرکانس کششی O...O هستند. متاسفانه حرکت خمشی داخل صفحه ای اغلب به دلیل جفت شدن با دیگر ارتعاشات مولکولی به ویژه حرکت کششی پیوند C-O، نشانه ای مناسب برای تخمین قدرت پیوند هیدروژنی نیست. در مورد ارتعاش کششی O...O نیز رابطه ای مناسب به دست نیامد زیرا این شیوه ارتعاشی نیز با دیگر شیوه های اسکلت HPO جفت می شود. با این وصف حرکت خمشی خارج از صفحه O-H به این علت که کمتر با دیگر ارتعاشات مولکولی مخلوط می شود می تواند پارامتری مناسب برای تخمین قدرت پیوند هیدروژنی باشد. همبستگی فرکانس خمشی خارج از صفحه و فرکانس کششی OH در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. بستگی فرکانس حرکت خمشی خارج از صفحه به فرکانس حرکت کششی OH.

۳-۳. شیفت شیمیایی

نتایج محاسباتی در جدول ۲ شیفت شیمیایی مربوط به پروتون انولی را نیز نشان می دهند. با توجه به این جدول متوجه می شویم که همبستگی خوبی بین فرکانس کششی ارتعاشی OH و شیفت شیمیایی پروتون وجود دارد که این همبستگی در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق این شکل مشاهده می گردد که با کاهش فرکانس کششی OH (یعنی افزایش قدرت پیوند هیدروژنی) سیگنال NMR مربوط به پروتون انولی به سمت میدان پایین تر جابه جا می شود. جابه جایی شیمیایی پروتون برای مشتقات مورد مطالعه HPO تقریباً از ۱۵ تا ۱۶ ppm تغییر می کند. کمترین جابه جایی شیمیایی به ۲-منوفلورو HPO مربوط می شود ($12/15$) که بالاترین فرکانس ارتعاشی OH (3067 cm^{-1}) را دارد. بیشترین جابه جایی شیمیایی نیز به ۶،۷،۸-تری فلورو HPO تعلق دارد (۱۶/۰۲ ppm) که کمترین

۳-۵. تونل زنی

سطوح انرژی پتانسیل برای حرکت پروتون در بین اتمهای اکسیژن به استفاده از روشهای MP2/6-31G** و B3LYP/6-311++G** برای HPO و روش B3LYP/6-311++G** برای ۲ و ۸- دی فلورو HPO، ۳ و ۷- دی فلورو HPO، ۴ و ۶- دی فلورو HPO و ۵- منوفلورو HPO محاسبه شده و با استفاده از نرم افزار DBMIN2 ترازهای انرژی تابع پتانسیل جفت کمینه ای دو بعدی محاسبه شده و در جدول ۲ داده شده اند. چنانکه در جدول ۲ نشان داده شده است، فرکانس محاسبه شده با روش MP2/6-31G** برابر 75 cm^{-1} است که در توافق عالی با مقدار تجربی آن 69 cm^{-1} است. با این وصف مقدار به دست آمده با روش B3LYP/6-311++G** قدری بیشتر بوده و برابر $100/4 \text{ cm}^{-1}$ است. سد پتانسیل تونل زنی به دست آمده از روش MP2 نسبت به نقطه زینی برابر $27/6$ کیلوژول بر مول است که با مقدار تجربی آن $31/9$ کیلوژول بر مول [۳۴] در توافق خوبی است. نتایج حاصل از محاسبه فرکانس تونل زنی با استفاده از سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به طور کیفی نشان می دهد که بستگی خوبی با دیگر نتایج محاسباتی دارد (جدول ۲ را ببینید).

۳-۶. پایداری نسبی

با مقایسه انرژی های بهینه شده استخلافات یکسان، انرژی نسبی محاسبه شده و در جدول ۱ فهرست شده است. با توجه به این جدول می توان دریافت که در مشتقات تک استخلافی ۳-فلورو HPO پایدارترین و ۸-فلورو HPO، با وجودی که قویترین پیوند هیدروژنی را می دهد، ناپایدارترین است. این امر را می توان به دافعه بین زوج الکترونیهای آزاد اتم F و گروه کربونیل مربوط کرد. این اختلاف انرژی $4/79$ کیلو کالری بر مول است. با توجه به انرژی پایداری استخلاف در موقعیت ۷ ($0/60$ کیلو کالری بر مول) این امر کاملاً روشن می شود. این انرژی برای استخلاف در موقعیت ۲ برابر $3/78$ کیلو کالری بر مول بوده که حدود یک کیلو کالری بر مول کمتر از استخلاف در موقعیت ۸ است. دلیل این اختلاف وجود دو زوج الکترون در اتم اکسیژن در استخلاف ۸ فقط یک زوج الکترون در اتم اکسیژن گروه کربونیل در استخلاف ۲ است که بر روی اتم F اثر فضایی دارند. این توجه در مورد استخلافات دوتایی و سه

تایی نیز صادق است. ناپایدارترین ایزومرها آنهایی هستند که دارای استخلاف در موقعیت ۸ هستند.

۴. نتیجه گیری

با استخلاف اتمهای هیدروژن با اتمهای فلور مشتقات متفاوتی از HPO مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج محاسباتی بر اساس تغییرات در فاصله O...O، فرکانسهای کششی و خمشی خارج از صفحه و همچنین محاسبه فرکانس تونل زنی، و جابه جایی شیمیایی نشان داده شد که بسته به موقعیت استخلاف پیوند هیدروژنی درون مولکولی در HPO ممکن است با جانشینی اتمهای فلور تقویت یا تضعیف گردد. نتایج حاصل برای فرکانس تونل زنی و ارتفاع سد انتقال پروتون در توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی است.

۵. مراجع

- [1] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, U.K., (1997).
- [2] J.E. Del Bene, R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer and P.R. Schreiner, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K., (1998).
- [3] F. Hibbert, *J. Adv. Phys. Org. Chem.*, 26 (1990) 255.
- [4] A. Emsley, *J. Chem. Soc. Rev.*, 9 (1980) 91.
- [5] S. Shan, S. Loh and D. Herschlag, *Science*, 272(1996)97.
- [6] B. Schwartz and D.G. Drucekhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 11902.
- [7] T. Wesolowski, R.P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 15444.
- [8] S. Scheiner and M. Yi, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9235.
- [9] K.E. Laidig and J.A. Platts, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13455.
- [10] M. Garcia-Viloca, A. Gonzalez-Lafont and J.M. Lluch, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 1081.
- [11] M.A. McAllister, *Can. J. Chem.*, 75 (1997) 1195.
- [12] G.K.H. Madsen, C. Wilson, T.M. Nymand, G.J. McIntyre and F.K. Larsen, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 8684.
- [13] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, *Nature*, 392 (1998) 258.
- [14] P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Hanfland and D. Hausermann, *Nature*, 397 (1998) 503.
- [15] W.W. Cleland, *Biochemistry*, 31 (1992) 317.
- [16] A. Warshal, A. Papazyan and P.A. Kollman, *Science*, 269 (1995) 102.

- [34] A. Fernandez-Ramos, Z. Smedarchina, M.Z. Zgierski and W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 1004.
- [35] S.F. Tayyari, M. Zahedi, F. Tayyari, and F. Milani-Nejad, *J. Mol. Struct.*, (Theochem). 637 (2003) 171.
- [36] S.F. Tayyari, M. Zahedi-Tabrizi, H. Rahemi, H.A. Mirshahi, J.S. Emampour, M. Rajabi and F. Milani-Nejad, *J. Mol. Struct.*, (Theochem). 730 (2005) 17.
- [37] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. heeseman, J.A. Montgomery Jr., 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. itao, 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. Orokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J.Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004).
- [38] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales and F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, WI, (2001).
- [39] GaussView 4.1.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2006).
- [17] W.W. Cleland and M.M. Kreevoy, *Science*, 264 (1994) 1927.
- [18] T. Wesolowski, R.P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 15444.
- [19] B. Guthrie, *J. P. Chem.*, 3 (1996) 163.
- [20] G. Emsley, *J. Struct. Bond.*, 57 (1984) 147.
- [21] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti and V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1023.
- [22] P. Gilli, V. Ferretti, V. Bertolasi and G. Gilli, *In Advances in Molecular Structure Research*, Hargittai, 2 (1996) 67-102.
- [23] C. Svensson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5759.
- [24] Y. Demura, T. Kawato, H. Kanatomi and I. Murase, *Bull. Chem. Soc.*, 48 (1975) 2820.
- [25] C. Svensson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr. B.*, 42 (1986) 280.
- [26] R.S. Brown, A. Tse, T. Nakashima and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3157.
- [27] C. Engdahl, A. Gogoll and U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.*, 29 (1991) 54.
- [28] L.M. Jackman, J.C. Trewella and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2519.
- [29] R. Rossetti, R.C. Haddon and L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6913.
- [30] V.E. Bondybey, R.C. Haddon and J.H. English, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 5432.
- [31] K.L. Kunze, J.R. de la Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6528.
- [32] H. Ozeki, M. Takahashi, K. Okuyama and K. Kimura, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 56.
- [33] H. Sekiya, N. Nakano, K. Nishi, H. Hamabe, T. Sawada, M. Tashiro and Y. Nishimura, *Chem. Lett.*, 8 (1995) 893.