



## بررسی نظری قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بعضی مشتقات فولون

عبدالرضا نکویی<sup>۱\*</sup>، مرتضی وطن پرست<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده علوم، گروه شیمی، ایران.

<sup>۲</sup> تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۰/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۱/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۱/۲۲

### چکیده

ویژگی‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بعضی از مشتقات استخلاف شده‌ی هیدروکسی شیف بازی فولون مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح نظری B3LYP/6-311+G\*\* و همچنین محاسبات اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) و اتم در مولکول (AIM) استفاده شده است. تجزیه و تحلیل بعضی شاخص‌های آروماتیسیته (HOMA و pEDA) نشان می‌دهد که با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، آروماتیسیته و عدم استقرار الکترونی در شبه حلقه مشتقات ۳-هیدروکسی-۲-(متیل ایمینو) متیل) فولون افزایش می‌یابد. برخلاف انتظار، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی با افزایش آروماتیسیته شبه حلقه این مشتقات فولون کاهش می‌یابد. بر اساس این نتایج، حداقل برای این سری از ترکیبات، علت قوی‌تر بودن پیوند هیدروژنی تقویت شدن توسط رزونانس نبوده، بلکه این افزایش قدرت به اسکلت  $\sigma$  مولکول مربوط می‌باشد که اجازه می‌دهد دو گروه پروتون‌دهنده و پروتون‌پذیرنده به یکدیگر نزدیک باشند.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، هیدروکسی شیف باز، شاخص‌های آروماتیسیته، نظریه تابعی چگالی، اوربیتال پیوندی طبیعی، اتم در مولکول.

### ۱. مقدمه

کربوهیدرات‌ها و دی‌ساکاریدها و ساختارهای کریستالی نوکلئوتیدها و نوکلئوزیدها تأثیرگذار است [۱]. فرم کلی پیوند هیدروژنی بصورت  $A-H \cdots B-R$  است که A و B اتم‌های الکترون‌گاتیو هستند (A-H)

پیوند هیدروژنی در بسیاری از فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی اهمیت زیادی دارد [۱-۲]. این پیوند بر روی مشخصات طیف IR بسیاری از ترکیبات، همچنین بر روی پیکربندی بسیاری از

\* عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

نشانی: دانشگاه صنعتی، شیراز، دانشکده علوم، گروه شیمی، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۷۱۱-۷۳۵۴۵۰۱ پست الکترونیکی: nekoei@sutech.ac.ir

و همچنین وابستگی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی با این پارامترها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲. روش های محاسباتی

محاسبات بهینه سازی ساختار ترکیبات در سطح B3LYP/6-311+G\*\* با استفاده از نرم افزار گوسین G03 [۱۶] انجام شده است. برای سنجش میزان آروماتیسیته و عدم استقرار الکترون  $\pi$  سه روش بکار رفته است. اولین روش بر اساس هندسه مولکولی، شاخص HOMA [۱۷-۱۸] است که با استفاده از فرمول زیر بدست می آید:

$$HOMA = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i (R_{opt,i} - R_i)^2$$

$n$  تعداد پیوندهایی است که در مجموع بکار می رود،  $\alpha_i$  ثابت نرمالیزاسیون است (برای پیوندهای CO، CC، و CN به ترتیب برابر با ۲۵۷/۷، ۱۵۷/۳۸ و ۹۳/۵۲ است) بطوریکه در سیستم های غیر آروماتیک HOMA=0 و برای سیستم های کاملاً آروماتیک HOMA=1 بدست آید؛  $R_{opt,i}$  طول پیوند آروماتیک بهینه است (برای پیوندهای CO، CC، و CN به ترتیب برابر با ۱/۳۸۸، ۱/۲۶۵ و ۱/۳۳۴ است) و  $R_i$  طول پیوندهایی است که از هندسه بهینه شده مولکول بدست می آید. دومین روش، شاخص pEDA [۲۰] است که از مجموع اعداد اشغال اوربیتال های اتمی طبیعی  $2p_z$  اتم های کربن حلقه فولون با استفاده از فرمول زیر بدست آمده است:

$$pEDA = \sum_{i=1}^5 \pi_{fulvene}^i - 5$$

توابع موج با استفاده از سطح B3LYP/6-311+G\*\* بر اساس ساختار بهینه شده محاسبه شد و محاسبات AIM با استفاده از نرم افزار AIM2000 [۲۱] انجام شده است. همچنین نرم افزار GENNBO 5.0 [۲۲] برای تمام تجزیه و تحلیل های NBO مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۳. نتایج و بحث

آروماتیسیته حلقه فولون با افزایش قدرت الکترون دهنده گی استخلاف روی کربن خارج از حلقه افزایش می یابد [۲۳]. بنابراین می توان انتظار داشت که افزایش قدرت الکترون دهنده گی

پروتون دهنده و  $B$  پروتون پذیرنده). اگر  $R$  و  $\bar{R}$  بصورت کوالانسی با یکدیگر پیوند داده باشند مولکول می تواند یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IHB) تشکیل دهد [۳].

در مواردی که پروتون دهنده و پروتون پذیرنده توسط پیوندهای مزدوج  $\pi$  به یکدیگر متصل شده باشند نوع خاصی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی بوجود می آید که اصطلاحاً پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس (RAHB) نامیده می شود [۴]. هنوز علت دقیق قوی تر بودن این نوع پیوند نسبت به پیوندهای هیدروژنی عادی مشخص نشده است. بسیاری از تحقیقات نشان دادند که بین مقدار عدم استقرار الکترون های  $\pi$  سیستم در ناحیه پیوند هیدروژنی و قدرت پیوند هیدروژنی همبستگی وجود دارد [۵-۶]. برخی دیگر از تحقیقات این تفسیر را رد کردند و علت قوی تر بودن این نوع پیوند هیدروژنی را به اسکلت  $\sigma$  مولکول که اجازه می دهد دو گروه پروتون دهنده و پروتون پذیرنده به یکدیگر نزدیک شوند، نسبت داده اند [۷]. بطور مثال با استفاده از داده های NMR، تغییر مکان شیمیایی پروتون ها و ثابتهای کوپلاژ بررسی شدند که برخی از نتایج بین اثرات رزونانس و قدرت پیوند هیدروژنی همبستگی نشان دادند [۸-۹] ولی در برخی دیگر اثری از تأثیر عدم استقرار الکترون بر روی پیوند هیدروژنی مشاهده نشده و قدرت پیوند هیدروژنی با توجه به اسکلت  $\sigma$  مولکول توجیه شده است [۱۰].

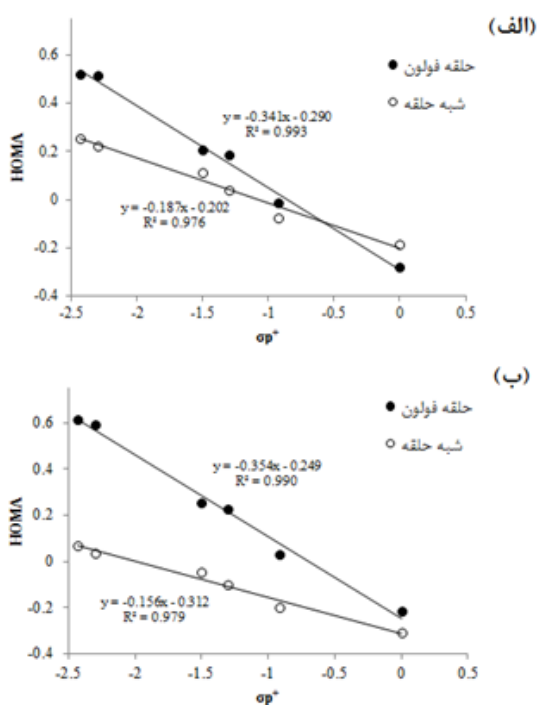
هیدروکسی شیف بازها دسته مهمی از ترکیبات شیمیایی هستند که به علت وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند [۱۱]. در این ترکیبات گروه CN بعنوان پروتون گیرنده و گروه OH بعنوان گروه پروتون دهنده عمل می کند. بطور کلی شیف بازها نقش مهمی در سیستم های بیولوژیکی ایفا می کنند. آنها بعنوان ضد سرطان [۱۲]، ضد باکتری [۱۳]، ضد قارچ [۱۴]، ضد ویروس [۱۵] و ... عمل می کنند.

هدف این مقاله بررسی ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در برخی مشتقات ۳-هیدروکسی-۲-((متیل-ایمینو) متیل) فولون (شکل ۱) به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) است. اثر جایگزینی استخلاف های مختلف با قدرت الکترون دهنده گی متفاوت بر روی عدم استقرار الکترون های  $\pi$  در هیدروکسی شیف بازهای فولونی مورد مطالعه، و تأثیر این عدم استقرار بر روی ساختارهای مولکولی،

جدول ۱. شاخص‌های آروماتیسیت HOMA و pEDA برای حلقه فولون و شبه حلقه در صورتبندی های باز و بسته مولکول‌های مورد مطالعه.

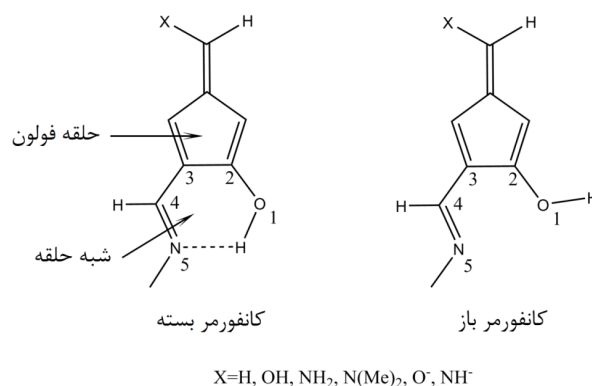
مولکول	HOMA		HOMA (شبه حلقه)		pEDA	
	بسته	باز	بسته	باز	بسته	باز
X						
H	-۰/۲۷۹	-۰/۲۱۸	-۰/۱۸۷	-۰/۳۰۶	۰/۱۲۷	۰/۱۱۷
OH	-۰/۰۱۴	۰/۰۳۱	-۰/۰۷۴	-۰/۲۰۱	۰/۲۶۶	۰/۲۵۹
NH <sub>2</sub>	۰/۱۸۷	۰/۲۲۹	۰/۰۳۹	-۰/۰۹۹	۰/۳۶۴	۰/۳۷۰
N(Me) <sub>2</sub>	۰/۲۰۷	۰/۲۵۲	۰/۱۱۴	-۰/۰۴۸	۰/۳۸۷	۰/۳۹۳
O <sup>-</sup>	۰/۵۱۴	۰/۵۹۳	۰/۲۲۳	۰/۰۳۷	۰/۵۶۰	۰/۵۹۴
NH <sup>-</sup>	۰/۵۲۳	۰/۶۱۳	۰/۲۵۴	۰/۰۶۸	۰/۵۸۶	۰/۶۲۷

اند. بررسی این نمودارها برای حلقه فولون و شبه حلقه در صورتبندی های باز و بسته همبستگی خوبی بین این داده‌ها نشان می‌دهد (مجذور ضرایب همبستگی برای حلقه فولون و شبه حلقه در صورتبندی بسته به ترتیب  $R^2 = ۰/۹۹۳$  و  $R^2 = ۰/۹۷۶$  و در صورتبندی باز به ترتیب  $R^2 = ۰/۹۹۰$  و  $R^2 = ۰/۹۷۹$  می‌باشند). شیب منفی در تمام نمودارها نشان دهنده ی کاهش آروماتیسیت با افزایش مقادیر  $\sigma_p^+$  (کاهش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها) است. قدرمطلق شیب نمودار HOMA در مقابل  $\sigma_p^+$  برای حلقه فولون در صورتبندی بسته و باز به ترتیب  $۰/۳۴۱$  و  $۰/۳۵۴$  است که نشان دهنده تأثیر بیشتر قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها بر روی آروماتیسیت حلقه فولون در صورتبندی باز است. همچنین قدرمطلق شیب این نمودار برای شبه



شکل ۲. نمودارهای HOMA در مقابل ثابت استخلاف  $\sigma_p^+$  (الف) در صورتبندی بسته (ب) در صورتبندی باز.

استخلاف‌ها بر روی مشتقات هیدروکسی شیف باز فولون نیز تأثیرگذار باشد. بنابراین در ابتدا به بررسی این موضوع پرداخته می‌شود. ساختار صورتبندی باز و بسته مشتقات هیدروکسی شیف باز فولون دارای استخلاف‌های  $X=H, OH, NH_2, N(Me)_2, O^-, NH^-$  برای درک بهتر موضوع در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همچنین شاخص‌های آروماتیسیت HOMA و pEDA برای دو صورتبندی باز و بسته مولکول‌های مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده‌اند. بررسی تمامی شاخص‌های آروماتیسیت در این جدول نشان می‌دهد که با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف روی کربن خارج از حلقه فولون، آروماتیسیت در حلقه پنج‌تایی فولون و در شبه حلقه (مربوط به پیوند هیدروژنی) افزایش می‌یابد. همچنین برای تمامی استخلاف‌ها، آروماتیسیت ی حلقه فولون در صورتبندی باز بیشتر از صورتبندی بسته بوده و اختلاف بین این دو با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف افزایش می‌یابد (به عنوان مثال شاخص HOMA برای  $X=NH^-$  در صورتبندی باز و بسته به ترتیب برابر  $۰/۶۱۳$  و  $۰/۵۲۳$  است). از سوی دیگر و بر خلاف آنچه که در مورد آروماتیسیت ی حلقه فولون مشاهده شد، شاخص HOMA نشان می‌دهد که آروماتیسیت شبه حلقه در صورتبندی بسته (که پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد) برای تمامی استخلاف‌ها بیشتر از صورتبندی باز است (به عنوان مثال شاخص HOMA برای  $X=NH^-$  در شبه حلقه صورتبندی باز و بسته به ترتیب برابر  $۰/۰۶۸$  و  $۰/۲۵۴$



شکل ۱. صورتبندی های باز و بسته مشتقات هیدروکسی شیف باز فولون مورد مطالعه.

است). ارتباط بین شاخص آروماتیسیت HOMA و ثابت استخلاف  $\sigma_p^+$  (داده‌های رفرنس [۲۴]) که قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها را نشان می‌دهد، به صورت نمودارهایی در شکل ۲ نشان داده شده

pEDA که در واقع میزان اشغال اوربیتال‌های الکترونی  $\pi$  درون حلقه را نشان می‌دهد تأیید می‌گردد.

داده‌های مربوط به محاسبات دانسیته‌های الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ( $\rho_{BCP}$ ) و نقطه بحرانی شبه حلقه ( $\rho_{RCP}$ )، انرژی برهمکنش بین جفت الکترون N و اوربیتال ضد پیوندی  $O\cdots H$  ( $\sigma_{O-H}^*$ ) و جمعیت الکترونی اوربیتال ضد پیوندی  $O\cdots H$  ( $\sigma_{O-H}^*$ ) در جدول ۳ آورده شده‌اند. با توجه به داده‌های این جدول مشاهده می‌شود که با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌ها دانسیته‌های الکترونی  $\rho_{BCP}$  و  $\rho_{RCP}$ ، انرژی برهمکنش  $LP_N \rightarrow \sigma_{O-H}^*$ ، و جمعیت الکترونی اوربیتال  $\sigma_{O-H}^*$  کاهش می‌یابد که همگی نشان دهنده کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی و در مطابقت کامل با نتایج بخش قبل است.

نمودار دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ( $\rho_{BCP}$ ) در مقابل مقادیر شاخص HOMA ی حلقه فولون و شبه حلقه در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که برخلاف آنچه که از تئوری RAHB انتظار می‌رود، و در توافق با نتایج بخش‌های قبلی، با افزایش آروماتیسیته در شبه حلقه، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی کاهش یافته است. این حقیقت که قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول‌های مورد مطالعه در این تحقیق با افزایش عدم استقرار الکترون‌های  $\pi$  در شبه حلقه کاهش پیدا کرده است، نشان می‌دهد که تأثیر ساختار اسکلت  $\sigma$  مولکول بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بیشتر از عدم استقرار الکترون‌های  $\pi$  بوده است.

به منظور مطالعه دقیق‌تر و بررسی تأثیر ساختار اسکلت  $\sigma$  مولکول بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی، بررسی بیشتری بر روی ساختار مولکول‌ها انجام گرفته است. بدین منظور نمودار دانسیته الکترونی  $\rho_{BCP}$  در مقابل طول پیوند  $C_2-C_3$  رسم و در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود همبستگی خوبی بین این پارامترها وجود داشته و با افزایش طول پیوند  $C_2-C_3$  قدرت پیوند هیدروژنی افزایش یافته است. همچنین نمودار فاصله  $O\cdots N$  در مقابل طول پیوند  $C_2-C_3$  در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. بر طبق این نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش طول پیوند  $C_2-C_3$  فاصله  $O\cdots N$  کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به

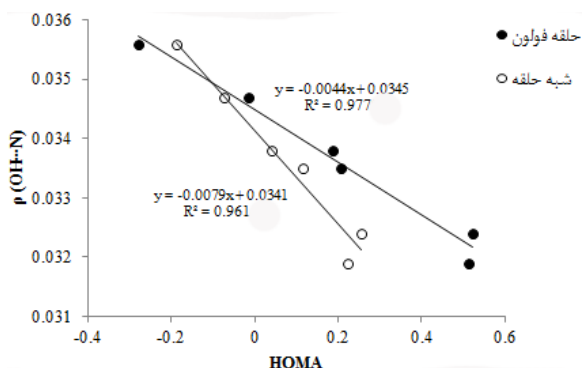
حلقه در صورتبندی بسته و باز به ترتیب ۰/۱۸۷ و ۰/۱۵۶ است که نشان دهنده تأثیر بیشتر قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها بر روی آروماتیسیته شبه حلقه در صورتبندی بسته است.

در ادامه به بررسی تأثیر عدم استقرار الکترون‌های  $\pi$  بر روی ساختار مولکول و وابستگی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در صورتبندی بسته به قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها و میزان آروماتیسیته حلقه فولون و شبه حلقه پرداخته می‌شود. پارامترهایی مانند طول پیوند  $O\cdots N$ ، فاصله  $O\cdots N$  و دانسیته الکترونی نقطه بحرانی پیوند  $O\cdots N$  برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بکار می‌روند. هرچه طول پیوند  $O\cdots N$  و دانسیته الکترونی نقطه بحرانی  $O\cdots N$  بیشتر و فاصله  $O\cdots N$  کوتاه‌تر باشد، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بیشتر است. محاسبات بهینه سازی هندسه مولکولی در سطح محاسباتی B3LYP/6-311+G\*\* بطور کامل برای مولکول‌های مورد مطالعه انجام شده است. برخی از پارامترهای ساختاری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در جدول ۲ آورده شده‌اند. از بررسی این داده‌ها مشاهده می‌شود که طول پیوند هیدروژنی درون مولکولی ( $O\cdots N$ ) با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها افزایش پیدا کرده است. فاصله  $O\cdots N$  نیز با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها افزایش پیدا کرده است که این افزایش در صورتبندی باز بیشتر بوده است. بر اساس این نتایج، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها کاهش یافته است.

بررسی طول پیوند  $C_2-C_3$  در صورتبندی‌های باز و بسته نشان می‌دهد که این پیوند با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها کوتاهتر شده است (طول این پیوند در صورتبندی بسته برای  $X=H$ ، ۱/۴۹۰ آنگستروم و برای  $X=NH$ ، ۱/۴۴۵ آنگستروم است). علت این کاهش در طول پیوند  $C_2-C_3$ ، به بیشتر شدن آروماتیسیته در حلقه‌های فولونی و شبه حلقه با افزایش الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها و در نتیجه همپوشانی بیشتر اوربیتال‌های  $2p_z$  کربن‌های این پیوند با اوربیتال‌های  $2p_z$  کربن‌های همسایه در حلقه فولون و اتم‌های  $C_4$  و  $N_5$  در شبه حلقه، و در واقع مزدوج شدن الکترون‌های  $\pi$  نسبت داده می‌شود. نتایج مشابهی از بررسی طول پیوند  $C_4=N$  بدست می‌آید. این موضوع توسط مقادیر گزارش شده برای شاخص آروماتیسیته

جدول ۲. برخی پارامترهای هندسی مولکول‌های مورد مطالعه، محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311+G\*\* (طول‌های پیوند و فواصل بین اتم‌ها بر حسب آنگستروم و زوایا بر حسب درجه).

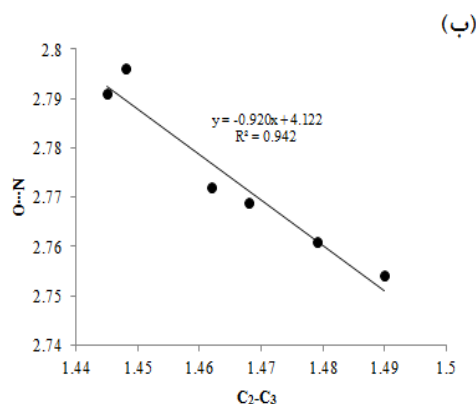
C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -O	C <sub>4</sub> =N	O-H	OH...N	O...N	مولکول
۱۲۲/۴	۱۲۳/۸	۱/۴۹۰	۱/۳۴۰	۱/۲۷۹	۰/۹۸۴	۱/۸۸۶	۲/۷۵۴	H
۱۲۲/۹	۱۲۳/۹	۱/۴۷۹	۱/۳۴۶	۱/۲۸۱	۰/۹۸۳	۱/۸۹۶	۲/۷۶۱	OH
۱۲۳/۲	۱۲۴/۰	۱/۴۶۸	۱/۳۵۱	۱/۲۸۲	۰/۹۸۲	۱/۹۰۷	۲/۷۶۹	NH <sub>2</sub>
۱۲۳/۴	۱۲۴/۰	۱/۴۶۲	۱/۳۵۱	۱/۲۸۳	۰/۹۸۲	۱/۹۱۱	۲/۷۷۲	N(Me) <sub>2</sub>
۱۲۳/۲	۱۲۴/۳	۱/۴۴۸	۱/۳۷۲	۱/۲۹۹	۰/۹۸۱	۱/۹۲۶	۲/۷۹۶	O <sup>-</sup>
۱۲۳/۲	۱۲۴/۲	۱/۴۴۵	۱/۳۷۳	۱/۳۰۲	۰/۹۸۲	۱/۹۱۹	۲/۷۹۱	NH <sup>-</sup>
صورتبندی باز								
۱۲۰/۹	۱۲۹/۱	۱/۴۸۸	۱/۳۴۸	۱/۲۷۱	۰/۹۶۴	-	۲/۹۹۲	H
۱۲۱/۴	۱۲۹/۲	۱/۴۷۷	۱/۳۵۴	۱/۲۷۲	۰/۹۶۴	-	۳/۰۰۶	OH
۱۲۱/۸	۱۲۹/۵	۱/۴۶۶	۱/۳۵۹	۱/۲۷۳	۰/۹۶۳	-	۳/۰۲۱	NH <sub>2</sub>
۱۲۲/۱	۱۲۹/۶	۱/۴۶۰	۱/۳۶۰	۱/۲۷۳	۰/۹۶۳	-	۳/۰۲۹	N(Me) <sub>2</sub>
۱۲۳/۴	۱۳۰/۹	۱/۴۴۲	۱/۳۸۵	۱/۲۸۶	۰/۹۶۲	-	۳/۱۳۷	O <sup>-</sup>
۱۲۳/۷	۱۳۱/۰	۱/۴۳۸	۱/۳۸۷	۱/۲۸۸	۰/۹۶۲	-	۳/۱۴۹	NH <sup>-</sup>



شکل ۳. نمودار دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی درون مولکولی (در مقابل مقادیر شاخص HOMA) (مربوط به صورتبندی بسته).

جدول ۳. برخی داده‌های محاسبات AIM و NBO مولکول‌های مورد مطالعه، در سطح B3LYP/6-311+G\*\*.

مولکول (X)	$\rho_{RCP}$	$\rho_{BCP}$	$LP_N \rightarrow \sigma^*_{O-H}$	$Pop(\sigma^*_{O-H})$
H	۰/۰۳۵۶	۰/۰۱۵۶	۱۴/۲۵	۰/۰۴۴۳
OH	۰/۰۳۴۷	۰/۰۱۵۵	۱۳/۵۵	۰/۰۴۲۳
NH <sub>2</sub>	۰/۰۳۳۸	۰/۰۱۵۳	۱۲/۸۱	۰/۰۴۰۴
N(Me) <sub>2</sub>	۰/۰۳۳۵	۰/۰۱۵۳	۱۲/۶۸	۰/۰۴۰۳
O <sup>-</sup>	۰/۰۳۱۹	۰/۰۱۵۰	۱۱/۸۶	۰/۰۳۸۸
NH <sup>-</sup>	۰/۰۳۲۴	۰/۰۱۵۱	۱۲/۲۴	۰/۰۴۰۰

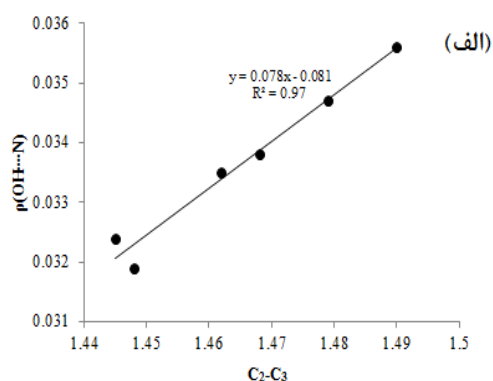


شکل ۴. نمودارهای دانسیته الکترونی  $\rho_{BCP}$  (الف) و فاصله O...N (ب) در مقابل طول پیوند C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

تحت بررسی قوی‌تر شده است.

#### ۴. نتیجه گیری

با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌های مختلف روی کربن خارج از حلقه فولون در مشتقات هیدروکسی شیف باز فولون،



داده‌های جدول ۲ با افزایش طول پیوند C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> زوایای C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> و O<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> اندکی کاهش می‌یابند. بنابراین نتایج می‌توان گفت که با افزایش طول پیوند C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> فاصله O...N کاهش و برهمکنش جفت الکترون آزاد اتم N و اوربیتال ضد پیوندی سیگمای OH افزایش یافته و در نتیجه پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول‌های

- [14] N. Vukovic, S. Sukdolak, S. Solujic and N. Niciforovic, *Food Chem.*, 120 (2010) 1011.
- [15] A. Jarrahpour, D. Khalili, E. De Clercq, C. Salmi and J.M. Brunel, *Molecules.*, 12 (2007) 1720.
- [16] 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).
- [17] T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 33 (1993) 70.
- [18] J. Kruszewski and T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1972) 3839.
- [19] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao and N.J. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6317.
- [20] W.P. Ozimiński and J.C. Dobrowolski, *J. Phys. Org. Chem.*, 22 (2009) 769.
- [21] F.W. Biegler Konig, J. Schonbohm and D. Bayles, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 545.
- [22] 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).
- [23] B.T. Stępień, T.M. Krygowski and M.K. Cyrański, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 5987.
- [24] B.T. Stępień, M.K. Cyrański and T.M. Krygowski, *Chem. Phys. Lett.*, 350 (2001) 537.

آروماتیسسته در حلقه پنج تایی فولون و در شبه حلقه (مربوط به پیوند هیدروژنی درون مولکولی) افزایش می یابد. شیب منفی نمودار دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ( $\rho_{BCP}$ ) در مقابل مقادیر شاخص HOMA شبه حلقه نشان می دهد که برخلاف آنچه که از تئوری RAHB انتظار می رود، با افزایش عدم استقرار الکترون های  $\pi$  شبه حلقه در این مشتقات فولون قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی کاهش می یابد. بررسی ساختار مولکولی این ترکیبات نشان می دهد که علت قوی تر بودن پیوند هیدروژنی به اسکلت  $\sigma$  مولکول که اجازه می دهد دو گروه پروتون دهنده و پروتون پذیرنده به یکدیگر نزدیکتر شوند مربوط است.

## ۵. مراجع

- [1] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press on Demand, (1997).
- [2] S.J. Grabowski, *Hydrogen Bonding: New Insights*, Springer London, Limited, (2006).
- [3] T.M. Krygowski and J.E. Zachara-Horeglad, *Tetrahedron.*, 65 (2009) 2010.
- [4] G. Gilli and P. Gilli, *J. Mol. Struct.*, 552 (2000) 1.
- [5] M. Ziółkowski, S.J. Grabowski and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A.*, 110 (2006) 6514.
- [6] L. Sobczyk, S.J. Grabowski and T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 3513.
- [7] P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez and J. Elguero, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 4225.
- [8] R.I. Zubatyuk, O.V. Shishkin, L. Gorb and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A.*, 113 (2009) 2943.
- [9] R.I. Zubatyuk, Y.M. Volovenko, O.V. Shishkin, L. Gorb and J. Leszczynski, *J. Org. Chem.*, 72 (2006) 725.
- [10] I. Alkorta, J. Elguero, O. Mó, M. Yáñez and J.E.D. Bene, *Chem. Phys. Lett.*, 411 (2005) 411.
- [11] A. Filarowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 18 (2005) 686.
- [12] D. Sinha, A.K. Tiwari, S. Singh, G. Shukla, P. Mishra, H. Chandra and A.K. Mishra, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008) 160.
- [13] A.A. Abdel Aziz, A.N.M. Salem, M.A. Sayed and M.M. Aboaly, *J. Mol. Struct.*, 1010 (2012) 130.