



مطالعات نظری روی اثر جانشینی هالوژن در موقعیت آلفای ترکیب او او ۱-تری فلورو-۵و۵-دی متیل- ۲و۴-هگزان دی آن

عبدالرضا نکویی^{۱*}، نسرین صنعتی^۲، محمد وکیلی^۳

^۱ شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ایران

^۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، گروه شیمی، مرودشت، ایران

^۳ دانشگاه علوم پایه دامغان، گروه شیمی، دامغان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۷/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۸/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۹/۵

چکیده

تجزیه و تحلیل صورتبندی و پایداری‌های نسبی برای صورتبندی‌های پایدار کتو و انول در مولکول ۳-هالو-۱ او او ۱-تری فلورو-۵و۵-دی-متیل-۲و۴-هگزان دی آن (α -X-TFDMH)، که در آن X اتم‌های فلور، کلر و برم است، توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح B3LYP با بکارگیری مجموعه‌های پایه‌ای ۶-۳۱G**، ۶-۳۱۱G** و ۶-۳۱۱++G** انجام پذیرفته است. در این مولکول‌ها از میان ۶۴ صورتبندی ممکن انولی و ۱۶ صورتبندی ممکن کتویی، تنها ۸ صورتبندی سیس-انول کی لیتی وجود دارند که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H...O هستند. از میان این صورتبندی‌های کی لیتی تعدادی ناپایدار بوده و به فرمهای دیگر تبدیل می‌شوند و بقیه به طور قابل ملاحظه‌ای پایدارتر از دیگر صورتبندی‌ها هستند. انرژی‌های پیوند هیدروژنی و سد انرژی پتانسیل برای انتقال پروتون نیز برای صورتبندی‌های انولی پایدار این مولکول محاسبه شده و به همراه پارامترهای دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، از جمله پارامترهای ساختاری و طیف‌بینی، با یکدیگر، و با مولکول او او ۱-تری فلورو-۵و۵-دی متیل-۲و۴-هگزان دی آن (TFDMH) مقایسه شده‌اند. اثر جانشینی هالوژن در موقعیت آلفا بر روی ساختار، میزان نسبی کتو به انول و پیوند هیدروژنی درون مولکولی مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: ۳-هالو-۱ او او ۱-تری فلورو-۵و۵-دی متیل-۲و۴-هگزان دی آن، تحلیل صورتبندی، ساختار هندسی، میزان کتو، پیوند هیدروژنی درون مولکولی.

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

نشانی: شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

تلفن: ۰۷۱۱۷۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیکی: nekoei@sutech.ac.ir

۱. مقدمه

موقعیت آلفا قرار گیرد، پیوند هیدروژنی درون مولکولی را تقویت می‌کند [۸-۱۰]. از طرفی، مطالعات تجربی متعددی نشان داده‌اند که گروه‌های الکترون کشنده مثلتری‌فلورومتیل (trifluoromethyl) -CF₃ در موقعیت‌های بتا پیوند را تضعیف کرده در حالی که گروه‌های تأمین‌کننده الکترون (Electron-supplying) مثل فنیل (phenyl) C₆H₅- قدرت پیوند را افزایش می‌دهند [۱۰-۱۳]. هدف این مقاله، بررسی تاثیر جانشینی هالوژن‌ها در موقعیت α بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی β -دی‌کتون‌ها، همچنین بررسی نسبی میزان کتو در آنها به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) است. برای این منظور مقایسه‌هایی بین پارامترهای مختلف مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی از جمله ساختار مولکولی ترکیبات α -X-TFDMH که در آن X اتمهای فلور، کلر و برم است، با یکدیگر و با مولکول TFDMH صورت گرفته که نشان دهنده اثر جانشینی هالوژن‌ها به جای اتم هیدروژن است.

۲. روش محاسبات

تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار که در ادامه ذکر می‌شوند، توسط نرم افزار گوسین ۰۳W (Gaussian ۰۳W, Version ۶.۰) [۱۴] انجام پذیرفته‌اند. کلیه محاسبات با بکارگیری روش DFT یا نظریه تابعی چگالی (Density Functional Theory) انجام شده‌اند که دارای سطوح مختلف نظری است و در انجام این پروژه از سطح نظری B3LYP استفاده شده است. B3 به مفهوم استفاده از تابعی تبادل الکترونی ۳ پارامتری بک (Becke exchange functional) [۱۵]، و LYP نشان‌دهنده بکار گرفتن تابعی همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار (Lee, Yang and Parr correlation functional) [۱۶] می‌باشد. صورتبندی‌های کتو و انول قابل پیش‌بینی برای مولکول α -X-TFDMH، با استفاده از توابع پایه ۶-۳۱G**، ۶-۳۱G** و ۶-۳۱G**++G** بهینه شده و انرژی آنها بدست آمده است. مجموعه ۶-۳۱G**++G** یک مجموعه یا سری پایه‌ای ظرفیت شکافته (Split Valance, SV) با زتای سه‌گانه (Triple-zeta) می‌باشد که در آن توابع قطبیده و نفوذی (Polarization and diffuse functions) به همه اتم‌ها اضافه شده‌اند [۱۷]. تمامی محاسبات فرکانس برای

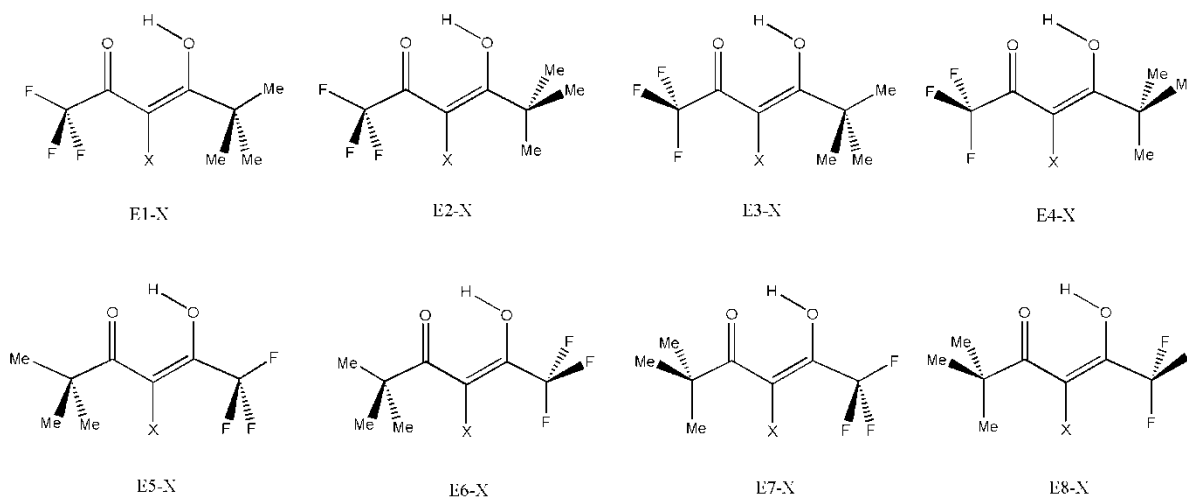
پیوند هیدروژنی درون مولکولی یک برهم‌کنش اختصاصی بین گروه‌های دهنده و گیرنده پروتون است که هر دو به یک مولکول تعلق دارند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بسیاری از مولکول‌های آلی و بیومولکول‌هایی نظیر قندها، هورمون‌ها، آنزیم‌ها و پروتئین‌ها وجود دارد و فعالیت بسیاری از این مولکول‌ها تحت تاثیر پیوند هیدروژنی قرار دارد. این پیوند پیکربندی بسیاری از مولکول‌های نام‌برده را تعیین می‌کند و همچنین به دلیل وجود این پیوند است که پروتئین‌ها دارای ساختمان‌های خاصی هستند. قدرت پیوند یک پارامتر بسیار مهم در تقسیم‌بندی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی است. این قدرت از نظر ساختاری توسط پارامترهایی از قبیل فاصله بین دو اتم الکترونگاتیو R(A...B)، طول پیوند هیدروژنی R(H...B)، طول پیوند R(A-H)، و زاویه پیوند AHB مشخص می‌گردد [۱-۲]. این پارامترها را می‌توان توسط روش‌های نظری محاسبات کوانتومی، و تجربی پراش و طیف‌سنجی به دست آورد.

در یک β -دی‌کتون تعادل بین دو شکل کتو و انول با انتقال پروتون همراه است. شکل‌های انولی توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌شوند. با توجه به شرایط محیطی (نظیر دما، حلال و غلظت) و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کی-لیتی (حلقه شش‌تایی شامل گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و آلکنی) که ناشی از خصوصیات الکترون‌دهندگی و الکترون‌کشندگی استخلاف‌های مختلف است، تعادل انول-کتو و قدرت پیوند هیدروژنی تحت تاثیر قرار می‌گیرند. همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی در یک β -دی‌کتون می‌تواند باعث افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج شده و لذا تمایلی برای یکسان شدن مرتبه پیوندی در پیوندهای والانس حلقه کی‌لیتی شش‌عضوی ایجاد گردد. بنابراین، به نظر می‌رسد که هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کی‌لیتی موثر باشد می‌تواند در قدرت پیوند هیدروژنی موثر بوده و قدرت آن را تغییر دهد.

تحقیقات در مورد جایگزینی در موقعیت آلفای β -دی‌کتون‌ها نشان می‌دهند که هرگاه یک گروه حجیم در این موقعیت قرار گیرد، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد [۳-۸]. همین‌طور هرگاه یک گروه جانشینی الکترون‌کشنده (electron-withdrawing) در

دارد و با (I) نمایش داده شده‌اند) با توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد که در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

برای مقایسه انرژی‌های نسبی صورتبندی‌های پایدار مولکولهای α -B α LYP/6-31G** که در سطوح و سری‌های پایه‌ای B α LYP/6-31G**، B α LYP/6-311++G** و محاسبه شده‌اند، در جدول ۱ آورده شده‌اند. این انرژی‌ها در واحد کیلوکالری بر مول و نسبت به پایدارترین صورتبندی در این سطوح و سری‌های پایه‌ای می‌باشند. نتایج پایداری نسبی صورتبندی‌ها در تمامی سطوح بکارگرفته شده به خوبی نشان می‌دهند که صورتبندی E1-X برای همگی این مولکول‌ها پایدارترین فرم بوده و پس از آن صورتبندی E5-X قرار دارد. محاسبات نشان داده‌اند که برای X=F، صورتبندی E2-F نیز در تمامی سطوح دارای پایداری نسبتاً قابل توجهی، البته پس از E5-F، می‌باشد. همچنین نتایج در سطح محاسباتی B α LYP/6-31G** برای X=Br نشان می‌دهند که علاوه بر صورتبندی‌های E1-Br و E5-Br، فرم‌های E2-Br و E7-Br هم با پایداری نسبتاً پایین بهینه شده‌اند. در هر کدام از سطوح محاسباتی صورتبندی‌های باقیمانده دیگر به یکی از صورتبندی‌های پایدار مذکور تبدیل می‌شوند (فرم‌های ناپایدار E2-X، E3-X و E4-X به فرم E1-X، و فرم‌های ناپایدار E6-X، E7-X و E8-X به فرم E5-X تبدیل شده‌اند).

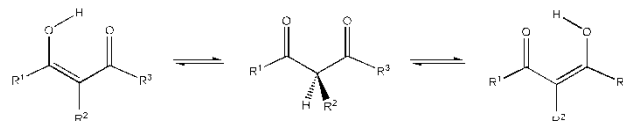


شکل ۲- صورتبندی‌های سیس-انول کی‌لینی در مولکول α -X-TFDMH

صورتبندی‌های پایدار انولی در سطح B α LYP/6-31G** انجام پذیرفته‌اند.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده‌ها

یک ترکیب β -دی‌کتون غالباً در شکل سیس-انولی قرار می‌گیرد، زیرا در این حالت توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌گردد. دو ایزومر مربوط به شکل سیس انول در β -دی‌کتون‌های غیر متقارن در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود، پروتون انولی در طی این تاتومری می‌تواند از یک اتم اکسیژن به اتم اکسیژن دیگر منتقل گردد. گروه‌های R^1 ، R^2 و R^3 در مولکول α -X-TFDMH به ترتیب تری‌فلورومتیل (CF_3)، هالوژن (X) و ترسیوبوتیل ($C(CH_3)_3$) می‌باشند.



شکل ۱- تاتومری انول-کتو در بتا-دی‌کتون‌ها.

در مورد مولکول α -X-TFDMH، هشت صورتبندی سیس-انولی (که در آنها پیوند O-H نسبت به پیوند C=C در موقعیت سیس قرار

جدول ۱- انرژی های محاسباتی نسبی برای صورتبندیهای سیس-انول α -X-TFDMH و متناظر ترانس آنها^a.

Conformer	B3LYP		
	6-31G**	6-31G**	6-31++G**
E1-F(I)	0.0 ^b	0.0 ^c	0.0 ^d
E2-F(I)	1/29	1/27	1/22
E5-F(I)	-0/39	-0/50	-0/79
E1-Cl(I)	0.0 ^e	0.0 ^f	0.0 ^g
E5-Cl(I)	-0/81	-0/89	1/12
E1-Br(I)	0.0 ^h	0.0 ⁱ	0.0 ^j
E2-Br(I)	3/92	E1-Br(I) ^k	E1-Br(I)
E5-Br(I)	-0/86	-0/89	1/12
E7-Br(I)	5/69	E5-Br(I)	E5-Br(I)
E1-F(II)	13/84	13/03	12/38
E2-F(II)	15/80	14/91	12/38
E5-F(II)	12/20	12/08	12/15
E1-Cl(II)	16/70	15/47	14/75
E5-Cl(II)	15/25	14/76	14/79
E1-Br(II)	16/72	15/65	14/76
E2-Br(II)	21/00	E1-Br(II)	E1-Br(II)
E5-Br(II)	15/43	15/21	15/26
E7-Br(II)	14/38	10/80	E5-Br(II)

(a) انرژی در واحد کیلوکالری بر مول (kcal/mol): I و II به ترتیب برای تاتومرهای سیس-انول و ترانس-انول (b) مقدار مطلق محاسبه شده ۸۶۰/۶۸۴۵۱۹- هارتری؛ (c) مقدار مطلق محاسبه شده ۸۶۰/۹۲۱۰۷۷- هارتری؛ (d) مقدار مطلق محاسبه شده ۸۶۰/۹۴۱۲۹۹- هارتری؛ (e) مقدار مطلق محاسبه شده ۱۲۲۱/۰۴۱۸۹۹- هارتری؛ (f) مقدار مطلق محاسبه شده ۱۲۲۱/۲۷۳۳۶۴- هارتری؛ (g) مقدار مطلق محاسبه شده ۱۲۲۱/۲۹۲۱۸۶- هارتری؛ (h) مقدار مطلق محاسبه شده ۲۳۳۲/۵۵۵۹۶۱- هارتری؛ (i) مقدار مطلق محاسبه شده ۲۳۳۲/۱۹۲۳۳- هارتری؛ (j) مقدار مطلق محاسبه شده ۳۳۳۵/۲۰۹۷۷- هارتری؛ (k) تبدیل صورتبندی E2-Br به E1-Br.

Keto Content: α -Br-TFDMH > α -Cl-TFDMH > α -F-TFDMH > TFDMH

جدول ۱ همچنین انرژی محاسبه شده در سطوح مختلف برای صورتبندیهای مختلف ترانس-انول (که در آنها پیوند O-H نسبت به پیوند C=C در موقعیت ترانس قرار دارد و با (II) نمایش داده شده اند) را هم نشان می دهد. صورتبندیهای ترانس-انول به عنوان مرجعی برای تخمین پیوند هیدروژنی درون مولکولی در نظر گرفته شده اند. در این فرمها پیوند هیدروژنی تشکیل نمی شود و اختلاف انرژی آنها با متناظر سیس شان می تواند به انرژی پیوند هیدروژنی نسبت داده شود. بنابراین روش متداول برای بدست آوردن انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی که آن را با EHB نشان خواهیم

محاسبات انرژی برای پایدارترین صورتبندیهای تاتومرهای کتو در سطح B3LYP/6-31G** نشان دهنده انرژی نسبی ۶/۴۲، ۴/۲۱ و ۳/۸۱ کیلوکالری بر مول به ترتیب برای ترکیبات آلفا فلوره، کلره و برمه، در مقایسه با پایدارترین شکل انولی هر کدام از آنها، می باشد. مقدار متناظر برای مولکول غیر هالوژنه TFDMH برابر با ۸/۸۰ کیلوکالری بر مول بدست آمده است [۱۸]. مقدار انرژی نسبی فرم-های کتویی می تواند به عنوان معیاری برای تخمین میزان کتو در مقابل انول در ترکیبات بتا-دی کتونی در نظر گرفته شود. ترکیباتی با فرمهای کتویی پایدارتر (در مقایسه با پایدارترین فرم انولی خودشان) دارای درصد کتو بیشتری خواهند بود. بنابراین میزان نظری درصد کتو به انول در این ترکیبات به صورت زیر پیش بینی می شود:

ترانس صورتبندی‌های ۱ تا ۴، و یا وجود یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی دیگر بین پروتون گروه هیدروکسیل و اتم فلور از گروه تری‌فلورمتیل در ساختمان (II) صورتبندی‌های ۵ تا ۸ دارای نقص می‌باشد. بنابراین تنها با استناد به پیوند هیدروژنی محاسباتی نمی‌توان بر روی قدرت پیوند هیدروژنی بحث کرد. در چنین مواردی می‌توان از پارامترهای دیگری از جمله پارامترهای ساختاری، سد انرژی برای انتقال پروتون پارامترهای طیف‌بینی ارتعاشی مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول برای بررسی قدرت این پیوند استفاده نمود.

پارامترهای هندسی حلقه کی‌لیتی برای پایدارترین صورتبندی انولی مولکولهای α -X-TFDMH (که همگی در سطح B3LYP/6-31G** بهینه شده‌اند) در جدول ۳ مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. از مقایسه طول پیوند O-H و همچنین فواصل O...O و O...H می‌توان به وضوح نتیجه گرفت که در میان ترکیبات آلفا-هالوژنه‌ی مولکول TFDMH، ترکیب برمهقوی‌ترین و ترکیب فلوره ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی درون مولکولی را ارائه می‌دهند. ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی (SHB) بدست آمده از مقایسه پارامترهای ساختار هندسی مولکول به صورت زیر خواهد بود:



داد، محاسبه اختلاف انرژی بین صورتبندی‌سیس-انولکی‌لیتی (I) با صورتبندی ترانس-انول (II) مربوط می‌باشد. جدول ۲ انرژی‌های نظری پیوند هیدروژنی در پایدارترین صورتبندی‌های مولکول α -X-TFDMH، که از اختلاف پایداری نسبی ساختمان‌های (I) و (II) در جدول ۱ به دست آمده را نشان می‌دهد. انرژی‌های نظری پیوند هیدروژنی در تمامی این صورتبندی‌ها، از ترتیب زیر پیروی می‌کنند:



در مورد ترکیب برم‌دار به نظر می‌رسد که علاوه بر اثر الکترون کشندگی، حجیم بودن و ممانعت فضایی و فشار ناشی از این مساله که باعث نزدیک‌تر شدن دو اتم اکسیژن کربونیلی و هیدروکسیلی می‌شود، نیز باید در افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی نقش داشته باشد.

البته روش متداول مذکور برای برآورد پیوند هیدروژنی در بعضی موارد دارای نقص بوده و گمراه کننده است. زیرا گاهی اوقات اختلاف انرژی بین ساختمان‌های (I) و (II) نه تنها به حضور و غیبت پیوند هیدروژنی کی‌لیتی، بلکه به موارد دیگری نیز ارتباط پیدا می‌کند. در مورد ترکیبات α -X-TFDMH این روش به خاطر دافعه فضایی بین پروتون گروه هیدروکسیل و گروه متیل در شکل

جدول ۲- انرژی‌های نظری (kcal/mol) پیوند هیدروژنی برای صورتبندی‌های کی‌لیتی α -X-TFDMH.

level	E ₁ -F	E ₁ -Cl	E ₁ -Br
B3LYP/6-31G**	۱۳/۸۴	۱۶/۷۰	۱۶/۷۲
B3LYP/6-31G**	۱۳/۰۳	۱۵/۴۷	۱۵/۶۵
B3LYP/6-311++G**	۱۲/۳۸	۱۴/۷۵	۱۴/۷۶

جدول ۳- مقایسه پارامترهای ساختاری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی^۱، انرژی پیوند هیدروژنی محاسباتی^۲، سد انتقال پروتون^۳ و فرکانسهای ارتعاشی^۴ برای پایدارترین

صورتبندیهای مولکول TFDMH و α -X-TFDMH.

Parameters	TFDMH ^e	F-TFDMH	Cl-TFDMH	Br-TFDMH
dC-C	۱/۴۲۷	۱/۴۲۶	۱/۴۳۶	۱/۴۳۷
dC=C	۱/۳۷۸	۱/۳۸۰	۱/۳۹۷	۱/۴۰۱
dC-O	۱/۳۲۳	۱/۳۲۳	۱/۳۱۷	۱/۳۱۵
dC=O	۱/۲۳۶	۱/۲۳۶	۱/۲۳۹	۱/۲۴
dO-H	۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	۱/۰۰۷	۱/۰۰۹
dO...H	۱/۶۶۵	۱/۶۵۶	۱/۵۵۱	۱/۵۲۹
dO...O	۲/۵۶۳	۲/۵۵۸	۲/۴۷۶	۲/۴۵۸
E _{HB}	۱۳/۶۹	۱۲/۳۸	۱۴/۷۵	۱۴/۷۶
E _{BH}	۲/۴۱	۲/۵۹	۱/۶۸	۱/۷۱
ν OH	۳۱۳۸	۳۰۰۷	۲۷۴۲	۲۷۴۷
γ OH	۹۴۶	۹۶۵	۱۰۳۶	۱۰۳۶

(a) d فاصله بر حسب آنگستروم و محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

(b) E_{HB} محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G**

(c) E_{BH} محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-31G**

(d) ν OH و γ OH محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311G**

(e) داده‌ها از مرجع ۱۸ استخراج شده‌اند.

سطح نظری B3LYP/6-31G** انجام پذیرفته و نتایج در جدول ۳ مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود ترکیب فلوره با دارا بودن بالاترین سد برای انتقال پروتون حائز ضعیفترین پیوند هیدروژنی است. مقدار سد پتانسیل پیش‌بینی شده برای انتقال پروتون در ترکیب برمه کمی بیشتر از ترکیب کلره است (در حالیکه عکس این روند مورد انتظار است) که این مساله لزوم استفاده از توابع قطبیده بهتری (توابع (3pd,3df) بجای (p,d) در ترکیب برمه برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر را نشان می‌دهد.

همچنین مقایسه بین پارامترهای طیف‌بینی ν OH و γ OH برای مولکولهای α -X-TFDMH در جدول ۳ نشان می‌دهد که ترکیب کلره بزرگترین فرکانس کششی و کوچکترین فرکانس خمشی برای پیوند OH را داراست که نشان‌دهنده ضعیفترین پیوند

ملاحظه می‌گردد که نتیجه قبلی بدست آمده از مقایسه انرژی‌های محاسباتی پیوند هیدروژنی توافق بسیار خوبی با نتیجه‌گیری اخیر نشان می‌دهد.

یکی از پارامترهای رایج دیگر برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیبات بتادی‌کتونی سد انرژی برای انتقال پروتون یا EBH در فرمهای انولی می‌باشد. جهت به دست آوردن این سد در صورتبندی‌های پایدار انولی، پروتون انولی در فاصله میان دو اتم اکسیژن قرار داده شده و بقیه ساختمان مولکول به طور کامل بهینه می‌شوند. در این محاسبه تنها محدودیت اعمال شده در محاسبات بهینه‌سازی، یکسان بودن فاصله اتم هیدروژن با هر یک از دو اتم اکسیژن می‌باشد. سد انرژی برای انتقال پروتون برای صورتبندی‌های پایدار انولی ترکیبات α -X-TFDMH در

آلفای مولکول TFDMMH بر قدرت پیوند هیدروژنی و در نتیجه، افزایش قدرت این پیوند در ترکیبات آلفا-هالوژنه این مولکول می-باشد. همچنین نشان می‌دهد که جانشینی هالوژن در موقعیت آلفای TFDMMH باعث کاهش درصد انول در مولکول می‌شود. به علاوه نشان داده شده که برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر در ترکیب برمه باید از توابع قطبیده بهتری از جمله توابع (۳pd,۳df) بجای (p,d) در محاسبات استفاده شود.

۵. مراجع

- [1] S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei and M.Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, 794 (2006) 204.
- [2] S.F. Tayyari, H. Rahemi, A.R. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi and Y.A. Wang, *Spectrochim.*, 66A (2007) 394.
- [3] J. Emsley, L.Y.Y. Ma, S.C. Nyburg and A.W. Parkins, *J. Mol. Struct.*, 240 (1990) 59.
- [4] J. Emsley, L.Y.Y. Ma, P.A. Bates, M. Motevalli and M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1989) 527.
- [5] J. Emsley, L.Y.Y. Ma, P.A. Bates, M. Motevalli and M.B. Hursthouse, *J. Mol. Struct.*, 216 (1990) 143.
- [6] J. Emsley, N.J. Freeman, P.A. Bates and M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1988) 297.
- [7] G. Buemi and F. Zucarello, *Electr. J. Theor. Chem.*, 2 (1997) 302.
- [8] A. Yoshida, H. Ogoshi and T. Tokomitsu, *Tetradron.*, 26 (1970) 5691.
- [9] S.F. Tayyari, H. Reissi, F. Milani-Nejad and I.S. Butler, *Vib. Spect.*, 26 (2001) 187.
- [10] S.F. Tayyari, Th. Zeegers-Huyskens and J.L. Wood, *Spectrochim. Acta.*, 35A (1979) 1265.
- [11] D.J. Sardella, D.H. Hainert and B.L. Shuoiro, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2817.
- [12] A. Reiser, D. Hadiz and H.W. Thompson (Eds), *In Hydrogen Bonding*, Pergamon Press (1959).
- [13] R.L. Lintvedt and H.F. Holtzclaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- [14] Gaussian 03, Revision B.05, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vereven, 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, C. Gonzales, and j.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [16] S. Lopes, L. Lapinski and R. Fausto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 5952.
- [17] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.
- [18] M. Vakili, A.R. Nekoei, S.F. Tayyari, A. Kanaani and N. Sanati, *J. Mol. Struct.*, 2 (2011) 245.

هیدروژنی در بین ترکیبات آلفا-هالوژنه‌ی مورد مطالعه است. نتیجه مقایسه این پارامترها نیز ترتیب بدست آمده از مطالعات ذکر شده‌ی قبل را تایید می‌کند.

برای بررسی بهتر اثر جانشینی گروه‌های هالوژنی در موقعیت آلفای مولکول TFDMMH، پارامترهای ساختاری و طیف‌بینی مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، انرژی پیوند هیدروژنی محاسباتی، و سد انرژی پتانسیل برای انتقال پروتون در این مولکول [۱۸] نیز در جدول ۳، در کنار پارامترهای متناظر در مولکول‌های هالوژنه، گردآوری شده‌اند. از مقایسه پارامترهای ساختاری و طیف‌بینی این ترکیبات، قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب غیر هالوژنه از همه ترکیبات دیگر، حتی ترکیب آلفا-فلوره، ضعیف‌تر نتیجه‌گیری می‌گردد. کوچکتر بودن انرژی‌های تخمینی EHB و EBH در مولکول غیر هالوژنه نسبت به مولکول کلره مربوط به متفاوت بودن پایدارترین صورتبندی در این ترکیبات است. در ترکیبات هالوژنه صورتبندی‌های E1 (در تمامی سطوح محاسباتی) و در ترکیب غیر هالوژنه صورتبندی‌های E4 (در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G**) (شکل مابینی صورتبندی‌های E2 و E4 در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**) [۱۸] پایدارترین صورتبندی‌ها می‌باشند.

۴. نتیجه‌گیری

با جانشینی اتم‌های هالوژن در موقعیت α مولکول TFDMMH و مطالعه تأثیر آنها بر روی پایداری صورتبندی‌های مختلف مولکول، تأثیر آنها بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی و همچنین ساختار هندسی صورتبندی‌های پایدار این مولکول و مقایسه آن با مولکول TFDMMH، میزان نسبی تاتومرهای کتو در مقابل انول و قدرت پیوند هیدروژنی برای ترکیبات مورد مطالعه به صورت زیر پیش‌بینی می‌شود:



ترتیب بالا که از مقایسه پارامترهای متعدد نظری بدست آمده است نشان‌دهنده‌ی تأثیر مثبت جانشینی گروه‌های هالوژن در موقعیت