



اثر استخلاف CF_3 در موقعیت β بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی β -دی کتون‌ها به کمک نظریه تابعی چگال (DFT)

عبدالرضا نکویی^{۱*}، محمد وکیلی^۲

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

^۲ مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه شیمی، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۳/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۶/۳

چکیده

تجزیه و تحلیل صورتبندی‌های سیس-انول مولکول‌های استیل استون، بنزوئیل استن، تری فلئورو بنزوئیل استن، ۵ و ۵-دی متیل هگزان-۲ و ۴-دی آن و ۱ و ۱-تری فلئورو ۵ و ۵-دی متیل هگزان-۲ و ۴-دی آن با محاسبات نظریه تابعی چگالی در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به طور کامل انجام پذیرفته است. نتایج برای ترکیبات مذکور با مولکول‌های تری فلئورو استیل استن و هگزافلئورو استیل استن مقایسه شده اند. مطابق این محاسبات اختلاف انرژی بین بعضی از صورتبندی‌های پایدار کم بوده و بنابراین احتمال حضور همزمان بعضی از آنها همراه با یکدیگر در ترکیب وجود دارد. مقایسه‌ی بین ساختار مولکولی ترکیبات مورد مطالعه نشان دهنده آن است که جایگزینی گروه-های متیل استیل استون با CF_3 ، باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌گردد. نتایج به دست آمده در مقایسه با نتایج طیف بینی ^1H-NMR تائید می‌شود. تاثیرات دیگر این جایگزینی بر عدم استقرار الکترونی و ساختار مولکولی نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

واژه‌های کلیدی: β -دی کتون، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگالی، اثر استخلاف CF_3 .

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

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

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

۱. مقدمه

استن (BA) و ترکیب او ۱-۱-تری فلئورو-۵-دی متیل هگزان-۲-۴-دی آن (TFMHD) با ۵-۵-دی متیل هگزان-۲-۴-دی آن (DMHD) صورت گرفته است. نتایج این مقایسه ها نشان دهنده اثر جایگزینی گروههای متیل با CF_3 است.

۲. روش محاسبات

تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین 03 [۳] انجام پذیرفته است. نظریه به کار گرفته شده برای انجام مطالعات، نظریه تابعی چگال (DFT) است. برای بهینه سازی ساختار صورتبندی های پایدار انولی، از میان سطوح مختلف DFT، سطح B3LYP [۴-۵] انتخاب و تابع پایه $6-311++G^*$ به کار گرفته شده است.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده ها

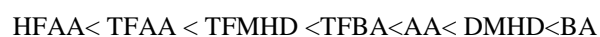
دو ایزومر متفاوت مربوط به شکلهای سیس- انول در ترکیب های β -دی کتون نامتقارن که توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می گردد در شکل ۱ نشان داده شده اند. همان طور که ملاحظه می شود، بین این دو ایزومر، پروتون انولی از یک اتم اکسیژن به اتم اکسیژن دیگر منتقل می گردد. پایدارترین صورتبندی های سیس- انول مولکولهای AA، TFAA، HFAA، BA، TFBA، DMHD و TFMHD به همراه انرژی های نسبی محاسبه شده در سطح $6-311++G^*$ بر حسب کیلوکالری بر مول در شکل ۲ نشان داده شده اند. طبق نامگذاری، برای مولکولهای دارای گروه CF_3 ، کتابت این گروه در صورتبندی های β نزدیک به گروه کربونیل و در صورتبندی های α نزدیک به گروه هیدروکسیل در نظر گرفته شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، اختلاف انرژی بین صورتبندی های پایدار سیس-انول نسبت به پایدارترین صورتبندی کوچک است. چنین اختلاف کمی بین انرژی صورتبندی ها می تواند تایید کننده این مسئله باشد که در ترکیبات فوق صورتبندی های پایدار سیس-انول، حداقل در فاز گازی، به طور همزمان وجود دارند [۹-۱۱].

محاسبات بهینه سازی هندسه مولکولی در سطح محاسباتی $6-311++G^*$ B3LYP، به طور کامل برای تمامی صورتبندی های انولی پایدار مولکولهای مورد بررسی انجام شده است. پارامترهای

پیوند هیدروژنی درون مولکولی یک اندرکنش اختصاصی بین گروه های دهنده پروتون (A) و گیرنده پروتون (B) است که هر دو به یک مولکول تعلق دارند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بسیاری از مولکولهای آلی و بیومولکولهایی نظیر قندها، هورمون ها، آنزیم ها و پروتئین ها وجود دارد و فعالیت بسیاری از این مولکولها تحت تاثیر پیوند هیدروژنی قرار دارد. همچنین این پیوند پیکربندی بسیاری از مولکولها را معین می کند و به خاطر وجود همین پیوند است که پروتئین ها دارای شکل خاصی هستند. یک پارامتر بسیار مهم در تقسیم بندی سیستم های دارای پیوند هیدروژنی، قدرت این پیوند است. این قدرت از نظر ساختاری توسط پارامترهایی از قبیل فاصله بین دو اتم الکترون گاتیو ($A \cdots B$)، طول پیوند هیدروژنی ($H \cdots B$)، طول پیوند ($A-H$) و زاویه پیوند AHB مشخص می گردد [۱-۲]. چنین پارامترهایی را می توان توسط روش های نظری کوانتومی و تجربی پراش و طیف سنجی به دست آورد.

در یک β -دی کتون تعادل بین دو شکل کتو و انول، تاتومری، با انتقال پروتون همراه است. ایزومرهای انول توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می شوند. تعادل انول-کتو و قدرت پیوند هیدروژنی تحت تاثیر شرایط محیطی (نظیر دما، حلال، و غلظت) و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کی لیتی (حلقه شش تایی شامل گروه های هیدروکسیل، کربونیل و آلکنی) که ناشی از خصوصیات الکترون دهنده گی و الکترون کشندگی استخلاف های مختلف است، قرار می گیرد. تشکیل پیوند هیدروژنی می تواند سبب افزایش رزونانس الکترون های π سیستم مزدوج شده و لذا تمایلی برای یکسان شدن مرتبه پیوندی در پیوندهای والانس حلقه کی لیتی شش عضوی ایجاد خواهد شد. بنابراین، به نظر می رسد که هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کی لیتی دخیل باشد می تواند بر پیوند هیدروژنی تاثیر گذاشته و قدرت آن را تغییر دهد. هدف این مقاله، بررسی تاثیر استخلاف گروه CF_3 در موقعیت β بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی β -دی کتون ها به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) است. برای این منظور مقایسه هایی بین ساختار مولکولی ترکیبات تری فلئورو استیل استن (TFAA) و هگزافلئورو استیل استن (HFAA) با استیل استن (AA)، و همچنین ترکیب تری فلئورو بنزوئیل استن (TFBA) با بنزوئیل

وضوح نتیجه گرفت که ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات مورد بررسی عبارت است از:



مشاهدات تجربی جابه جایی شیمیایی پروتون انولی در طیف بینی NMR در حلال CCl_4 برای مولکولهای BA، DMHD، AA، TFBA، TFMHD، TFAA، و مقدار δ_{OH} را بر حسب ppm به ترتیب برابر با ۱۶/۲، ۱۵/۹، ۱۵/۴، ۱۵/۰۶، ۱۵/۰۰، ۱۴/۲، و ۱۳/۰۰ نشان داده است [۱۱-۶]. ترتیب نتیجه گیری شده بالا برای قدرت پیوند هیدروژنی با نتایج تجربی $^1\text{H-NMR}$ در توافق بسیار عالی است. همچنین، با توجه به این ترتیب نتیجه گیری می شود که گروه CF_3 به علت اثر الکترون کشندگی روی الکترونهای π حلقه کی لیتی باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتا-دی کتون ها می شود.

همچنین طبق داده های جدول ۱، در صورتبندی های ۴ مولکول های TFBA، TFAA، و TFMHD، طول $\text{O}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{H}$ کوتاهتر از همین طولها در صورتبندی های ۲ است. زیرا در صورتبندی های ۴ که گروه CF_3 در مجاورت گروه C-OH است، الکترون کشندگی CF_3 باعث افزایش بار مثبت اتم O هیدروکسیل (دهنده پروتون) و در نتیجه افزایش قدرت اسیدی گروه OH شده که در نهایت منجر به افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می گردد. اما در صورتبندی های ۲ گروه CF_3 در مجاورت گروه کربونیل است و کشندگی الکترون باعث افزایش بار مثبت اتم اکسیژن کربونیل (گیرنده پروتون) و در نتیجه کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

ساختاری اصلی حلقه انولی در صورتبندی های پایدار ترکیبات فوق در جدول ۱ آورده شده اند. پارامترهای ساختاری AA، BA و DMHD نیز که دارای گروه CF_3 نیستند، جهت مقایسه کامل تر در این جدول ارائه شده اند.

داده های جدول ۱ نشان می دهند که به دلیل اثر الکترون کشندگی اتم های F در استخلاف CF_3 ، طول پیوند C-CF_3 در مقایسه با C-CH_3 افزایش یافته است. این اثر الکترون کشندگی باعث مثبت تر شدن بار اتم کربن گروه CF_3 نسبت به گروه CH_3 می شود و در نتیجه آن، جاذبه $\text{C}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ در C-CH_3 به دافعه $\text{C}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ در C-CF_3 می شود و در نتیجه آن طول پیوند C-C افزایش می یابد. طبق محاسبات نظری، گروه CF_3 در هر دو ایزومر ۲ و ۴ نسبت به گروه های کربونیل و هیدروکسیل، از نظر موقعیت کانفورماسیونی، تنها به شکل آشکار (staggered) است ولی گروه متیل در هر دو ایزومر فوق، نسبت به گروه هیدروکسیل تنها در حالت آشکار و نسبت به گروه کربونیل به شکل های پوشیده (eclipsed) و آشکار پایدار می گردد.

مقایسه نتایج محاسبات ساختار هندسی برای صورتبندی های ۲ و ۴ مولکول های TFBA، TFAA، و TFMHD نشان می دهد که در صورتبندی های ۲، طول پیوند ساده C-C کوتاهتر و طول پیوند C=C بلندتر از صورتبندی های ۴ است زیرا در صورتبندی های ۲ به دلیل اثر الکترون کشندگی گروه CF_3 ، عدم استقرار و رزونانس الکترون های π از C=C به سمت C-C بوده در حالیکه در صورتبندی های ۴ این مهاجرت در جهت عکس است. تغییرات ذکر شده نشان دهنده تاثیر گروه CF_3 بر عدم استقرار الکترونهای π در حلقه انولی صورتبندی های ۲ و ۴ است. در مولکول های TFBA و BA رزونانس قوی دیگری بین الکترون های π حلقه فینیل با حلقه انولی وجود دارد که در مورد این مولکولها این نکته نیز باید در نظر گرفته شود [۱۲].

طول پیوند O-H و زاویه OHO و همچنین فواصل $\text{O}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{H}$ از جمله پارامترهایی هستند که برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی در β -دی کتونها به کار می روند. هر چه قدرت پیوند هیدروژنی یک ترکیب بیشتر شود فواصل $\text{O}\cdots\text{O}$ و $\text{O}\cdots\text{H}$ کوتاهتر اما طول پیوند O-H و زاویه OHO بیشتر می شوند. از بررسی و مقایسه میانگین این پارامترها در جدول ۱ می توان به

جدول ۱- پارامترهای هندسی مولکول های مورد بررسی (طول ها، R، بر حسب انگستروم و زوایا، θ، بر حسب درجه) محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**.

پارامتر	AA		TFAA ^a		HFAA ^b	BA		TFBA		DMHD				TFMHD			
	E1	E2	(2)	(4)		E1	E2	(2)	(4)	E1	E2	E3	میانگین	E1(2)	E2(4)	E3(4)	میانگین
RC-O	۱/۳۲۳	۱/۳۲۶	۱/۳۲۰	۱/۳۱۸	۱/۳۱۶	۱/۳۲۶	۱/۳۲۴	۱/۳۲۲	۱/۳۱۸	۱/۳۲۲	۱/۳۲۶	۱/۳۲۸	۱/۳۲۵	۱/۳۲۲	۱/۳۱۶	۱/۳۲۰	۱/۳۱۹
RC=O	۱/۲۴۸	۱/۲۴۶	۱/۲۳۷	۱/۲۴۰	۱/۲۲۷	۱/۲۵۰	۱/۲۵۲	۱/۲۴۰	۱/۲۴۷	۱/۲۵۰	۱/۲۴۶	۱/۲۴۷	۱/۲۳۸	۱/۲۴۴	۱/۲۴۱	۱/۲۴۱	
RC-C	۱/۴۴۱	۱/۴۴۴	۱/۴۲۶	۱/۴۵۷	۱/۴۴۲	۱/۴۳۹	۱/۴۴۳	۱/۴۲۰	۱/۴۵۶	۱/۴۴۱	۱/۴۴۷	۱/۴۴۴	۱/۴۴۴	۱/۴۲۵	۱/۴۵۵	۱/۴۶۰	۱/۴۴۴
RC=C	۱/۳۷۳	۱/۳۷۰	۱/۳۷۸	۱/۳۶۷	۱/۳۶۱	۱/۳۷۸	۱/۳۷۲	۱/۳۸۶	۱/۳۵۸	۱/۳۷۴	۱/۳۷۰	۱/۳۷۲	۱/۳۷۲	۱/۳۸۰	۱/۳۶۰	۱/۳۵۷	۱/۳۷۲
RO-H	۱/۰۰۷	۱/۰۰۳	۰/۹۹۷	۱/۰۰۲	۰/۹۹۳	۱/۰۱۰	۱/۰۰۶	۱/۰۰۱	۱/۰۰۶	۱/۰۰۹	۱/۰۰۳	۱/۰۰۵	۱/۰۰۶	۰/۹۹۹	۱/۰۰۳	۱/۰۰۸	۱/۰۰۶
RO...H	۱/۶۱۱	۱/۶۳۳	۱/۶۷۲	۱/۶۵۴	۱/۷۲۴	۱/۵۸۵	۱/۶۰۴	۱/۶۳۰	۱/۶۲۱	۱/۵۹۱	۱/۶۲۳	۱/۶۱۱	۱/۶۰۸	۱/۶۴۹	۱/۶۴۰	۱/۶۰۷	۱/۶۳۲
RO...O	۲/۵۲۹	۲/۵۴۴	۲/۵۶۶	۲/۵۵۰	۲/۵۹۲	۲/۵۱۳	۲/۵۲۰	۲/۵۴۰	۲/۵۲۵	۲/۵۱۲	۲/۵۳۴	۲/۵۲۹	۲/۵۲۵	۲/۵۵۲	۲/۵۱۶	۲/۵۳۸	۲/۵۳۵
RC-Me ^c	(۱/۴۹۴) ۱/۵۱۱	(۱/۴۹۴) ۱/۵۱۱	۱/۴۹۲	۱/۵۰۶		۱/۵۱۱	۱/۴۹۶			۱/۴۹۵	۱/۵۴۰	۱/۵۱۲	۱/۵۱۶				
RC-CF ₃ ^c			۱/۵۵۰	۱/۵۲۲	(۱/۵۲۵) ۱/۵۵۱			۱/۵۴۹	۱/۵۲۲					۱/۵۵۰	۱/۵۳۴	۱/۵۳۶	۱/۵۴۰
θ OHO	۱۴۹/۲	۱۴۸/۵	۱۴۶/۸	۱۴۶/۵	۱۴۳/۷	۱۵۰/۵	۱۴۸/۹	۱۴۸/۸	۱۴۷/۰	۱۴۹/۳	۱۴۸/۶	۱۴۹/۶	۱۴۹/۲	۱۴۸/۰	۱۴۶/۶	۱۴۷/۳	۱۴۷/۲

a) اعداد از مرجع ۷ بدست آمده اند.

b) اعداد از مرجع ۸ بدست آمده اند.

c) عدد داخل پرانتز مربوط به گروه متیل یا CF₃ در مجاورت هیدروکسیل و عدد بعدی مربوط به گروه در مجاورت کربونیل می باشد.

صورتبندی های ۲ و ۴ در مولکولهای دارای گروه CF₃، نتایج جالبی را در مورد اثر الکترون کشندگی این گروه بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بتا-دی کتونها نشان می دهد.

۴. نتیجه گیری

۵. مراجع

[1] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3rd Ed. Cornell University Press, Ithaca, NY (1960).

[2] J.C. Speakman, "The Hydrogen Bond and other Intermolecular Forces", Vol. 27 of Monographs for Teachers, The Chemical Society, London (1975).

[3] 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, 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. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J.

اختلاف کم انرژی های محاسباتی برای صورتبندی های پایدارسیس- انولی مولکولهای BA, DMHD, AA, TFBA, TFMHD و TFAA می تواند احتمال حضور همزمان آنها در نمونه ترکیبات مورد بررسی را تأیید نماید. بررسی ساختار هندسی صورتبندی های مختلف نشان دهنده اثر الکترون کشندگی قابل ملاحظه ای گروه CF₃ بر روی ساختار، عدم استقرار الکترونی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی آنها است. این اثر باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بوده و نتایج تجربی حاصل از طیف بینی ¹H-NMR تأیید کننده ترتیب پیشنهاد شده برای قدرت پیوند هیدروژنی ترکیبات مورد بررسی است. همچنین مقایسه بین

- [6] S.F. Tayyari, M. Vakili, A-R Nekoei, H. Rahemi, Y. A. Wang, *Spectrochim. Acta*, 66A(2007) 626.
- [7] M. Zahedi-Tabrizi, F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, A. Jalali, S.F. Tayyari, *Spectrochim. Acta*, 65A(2006) 387.
- [8] S.F. Tayyari, F. Milani-Nejad, H. Rahemi, *Spectrochim. Acta*, 58A(2002) 1669.
- [9] M. Vakili, S.F. Tayyari, A.R. Nekoei, H. Miremad, S. Salemi, R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 970 (2010) 160.
- [10] S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei, M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, 794 (2006) 204.
- [11] M. Vakili, S.F. Tayyari, A. Kanaani, A-R.Nekoei, S. Salemi, H. Miremad, R. E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 998 (2011) 99.
- [12] M. Vakili, A-R.Nekoei, F. MohammadiZonoz, *J. Quan. Chem. Spectrosc.*, 1 (2011) 27.
- 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, 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, Inc., Pittsburgh PA* (2003).
- [4] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B37 (1988) 785.