



پیوند هیدروژنی درون مولکولی (E)-N'-۱-(۴-فلورو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید: مطالعه‌ی نظری تابعی چگالی

زینب موسوی تکیه

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۷/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۹/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۰/۰۲

چکیده

ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی (IHB) ترکیبات (E)-N'-۱-(۴-فلورو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید (nF) با استفاده از نظریه تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP/6-311++G** مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پارامترهای مرتبط به پیوند هیدروژنی برای پیوند هیدروژنی O-H...N در این ترکیبات با پارامترهای معادل آن در ترکیب بدون استخلاف آن؛ (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید (2HBNH) مقایسه شد. نتایج فرکانس‌های ارتعاشی OH، جابه‌جایی شیمیایی و برخی پارامترهای ساختاری پیوند هیدروژنی قوی‌تری را برای ترکیب 4F (که اتم F در موقعیت پارا نسبت به گروه ایمین قرار دارد) نسبت به ترکیب 2HBNH پیش‌بینی می‌کند. نتایج ساختاری و ارتعاشی با در نظر گرفتن خواص چگالی الکترونی محاسبه شده با روش AIM و بار طبیعی اتم‌ها و انرژی برهمکنش مرتبه دوم اوربیتال‌ها، محاسبه شده در روش NBO توضیح داده شد.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگالی، نظریه اتم‌ها در مولکول، آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی، (E)-N'-۱-(۴-فلورو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید.

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی تقریباً بیش از ۱۰۰ سال پیش شناسایی شد با این وجود، هنوز هم موضوع بسیاری از تحقیقات علمی است. علت این پدیده، اهمیت پیوندهای هیدروژنی برای ساختار، عملکرد و دینامیک دسته‌ی گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی از ترکیبات معدنی تا ترکیبات دارویی و بیولوژیکی مواد است [۱]. امروزه، مشخص شده است که پیوند هیدروژنی فراتر از آن چیزی است که

*عهده دار مکاتبات: زینب موسوی تکیه

نشانی: گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران

پست الکترونیک: ztmoosavi@gmail.com; E-mail:

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۵۴۴۱

در گذشته بدان پرداخته شده است. پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی، به پیوندهای کووالانسی در بسیاری از خصوصیات شبیه هستند و دیگر پیوندهای هیدروژنی که ضعیف به شمار می روند به سختی از برهم کنش های واندروالس متمایز می گردند. این پدیده با نوعی انتقال بار همراه است و غالب بودن خاصیت الکترواستاتیک پیوند هیدروژنی تنها برای چند پیکربندی معتبر است درحالی که برای دیگر پیکربندی ها صدق نمی کند [۲]. پیوندهای هیدروژنی نه فقط بین مولکول های مختلف، بلکه بین بخش های مختلف از یک مولکول نیز وجود دارند. به این ترتیب، نقش کلیدی در تعیین شکل مولکول های بزرگ نظیر پروتئین ها و نوکلئیک اسیدها بازی می کنند؛ شکل هایی که تعیین کننده ی خواص زیست شناختی اند [۳ و ۴].

ترکیب (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینوهیدرازید (2HBNH) و مشتقات آن جز بازهای شیف نیکوتیک اسید هیدرازید است که دارای گستره ای از فعالیت های بیولوژیکی شامل فعالیت های آنتی اکسیدان، ضد قارچی، ضد ویروسی، ضد میکروبی و ضد افسردگی است [۵-۸]. مطالعات بر روی مشتقات هالوژنی این ترکیب نشان داده است که قرار گرفتن گروه کشنده الکترون هالوژنی در موقعیت پارا حلقه ی آریلی نسبت به گروه ایمین سبب افزایش فعالیت ضد میکروبی این ترکیبات می شود. همچنین خواص بیولوژیکی مانند آنتی اکسیدانی این ترکیبات می تواند به وجود گروه کتونی و یا به انتقال پروتون در قسمتی از مولکول که دارای پیوند هیدروژنی است مرتبط باشد. از خواص دیگر این ترکیبات می توان به تشکیل کمپلکس با عناصر بلوک-d و f اشاره کرد که به دلیل وجود گروه های ایمینی و هیدروکسیلی در مجاورت هم (سه گروه دهنده آلیفاتیکی N، O و O) است [۹]. هدف این مطالعه بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی N⁺...H در مشتقات فلوئوره یعنی (E)-N'-(n-Fluoro-2-hydroxybenzylidene) نیکوتینوهیدرازید^۱ (nF)، که n در اینجا نشان دهنده موقعیت اتم فلوئور در حلقه آریلی نسبت به گروه ایمین است، با استفاده از پارامترهای ساختاری، فرکانس های ارتعاشی و جابه جایی شیمیایی با روش نظری تابعی چگالی است. همچنین خواص مربوط به دانسیته بار در نقطه بحرانی N⁺...H به ترتیب با روش های نظری اتم ها در مولکول (AIM) [۱۰ و ۱۱] و روش تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی (NBO) [۱۲] مورد بررسی قرار گرفت. سپس داده های مربوط به پیوند هیدروژنی با داده های متناظر با آن در ترکیب بدون استخلاف 2HBNH برای بررسی قدرت این ترکیب مقایسه و مطالعه شد.

۲. روشهای محاسباتی

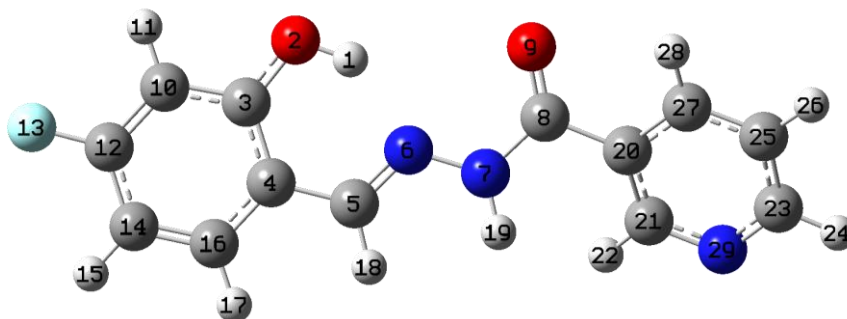
محاسبات کوانتومی بر روی ترکیب 2HBNH و مشتقات فلوئوره آن (nF) با نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۳] انجام گردید. بهینه سازی ساختار هندسی و محاسبه فرکانس های ارتعاشی برای این ترکیبات در سطح B3LYP/6-311++G** در فاز گازی به دست آمد. مقدار ثابت پوششی پروتون در NMR از طریق روش الگوریتم GIAO در همین سطح از محاسبات انجام شد. ماهیت پیوندهای هیدروژنی موجود با محاسبه پارامترهای مربوط به دانسیته الکترونی در نقطه بحرانی پیوند با استفاده از نرم افزار AIM 2000 مطالعه شد [۱۴]. آنالیز اوربیتال مولکولی با استفاده از نرم افزار NBO5 [۱۵] انجام شد.

¹ (E)-N'-(n-Fluoro-2-hydroxybenzylidene) nicotinohydrazide

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی

ساختار هندسی پایدارترین کنفورمر یکی از مشتقات فلئوره 2HBNH (اتم F در موقعیت پارا نسبت به گروه ایمین) یعنی ترکیب (E)-N'(E)-(۴-فلورو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید (4F) همراه با شماره گذاری اتم‌ها در شکل ۱ آورده شده است. قرار گرفتن اتم فلئور به جای هیدروژن ۱۱ و ۱۵ (ارتو و پارا نسبت به گروه هیدروکسیل) به ترتیب به صورت F2 و F5 نامگذاری شدند.



شکل ۱. (E)-N'(E)-(۴-فلورو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) نیکوتینو هیدرازید (4F).

پارامترهای ساختاری حلقه‌ی کلیتی ترکیبات بهینه شده nF و ترکیب بدون استخلاف آن (2HBNH) در جدول ۱ مقایسه شده است. با توجه به شکل ۱ و جدول ۱، ساختار هندسی بهینه شده‌ی تمام مشتقات فلئوره ترکیب nF هندسه غیر مسطح با زاویه‌ی بین صفحه‌ای ۲۷ درجه بین دو حلقه‌ی آروماتیک (پیریدین و فیل) و ساختار مسطح بین حلقه‌ی آروماتیک فیل با حلقه‌ی کلیتی را نشان می‌دهد. این ترکیب دارای یک پیوند هیدروژنی در حلقه‌ی کلیتی است.

مطابق با جدول ۱ مقایسه‌ی پارامترهای ساختاری حلقه‌ی کلیتی در سه مشتق فلئوره nF با ترکیب بدون استخلاف آن نشان می‌دهد که طول پیوند O-H هنگامی که اتم فلئور در موقعیت ۴ و ۲ حلقه (متا و ارتو نسبت به گروه هیدروکسیل، F4 و F2) قرار دارد نسبت به ترکیب بدون فلئور 2HBNH افزایش پیدا کرده است و فاصله‌ی H...N و O...N در این ترکیبات نسبت به 2HBNH کوتاه‌تر شده است. این تغییرات در ترکیب 5F تقریباً تفاوت چندانی با ترکیب بدون فلئوره آن ندارد. زاویه‌ی حلقه‌ی کلیتی نیز با اضافه شدن اتم فلئور در موقعیت‌های مختلف نسبت به ترکیب 2HBNH تفاوتی نکرده است. زاویه بین صفحه‌ای در حلقه‌ی کلیتی نیز نشان می‌دهد که پیوندهای حلقه کلیتی تقریباً در یک صفحه قرار دارند.

برای مقایسه و مشخص کردن قدرت پیوند هیدروژنی در این دو حلقه کلیتی پارامترهای طیفی نیز شامل فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی و جابجایی شیمیایی پروتون در جدول ۲ آورده شده است.

مطابق نتایج محاسباتی موجود در جدول ۲، مقادیر فرکانس ارتعاش کششی OH و OD در ترکیبات 4F و 2F به ترتیب برابر ۳۴۰۹/۲۴۸۵ و ۳۴۲۷/۲۴۹۸ عدد موج است این فرکانس‌ها نسبت به اعداد متناظر در 2HBNH کاهش نشان می‌دهد. همچنین مقایسه مقادیر فرکانس خمشی خارج صفحه OH و OD همراه با نسبت آن، $\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$ ، در ترکیبات 4F و 2F نسبت به اعداد متناظر آن در

2HBNH افزایش پیدا کرده است. مقایسه فرکانس های کششی و خمشی OH و OD در ترکیب 5F نسبت به ترکیب 2HBNH تغییر چندانی نشان نمی دهد. از طرف دیگر مقدار جابه جایی شیمیایی پروتون، (δ_H)، در ترکیب 4F برابر ۱۱/۲۲ ppm است که بیشترین جابه جایی شیمیایی را نسبت به مقدار آن در 2HBNH (با مقدار ۸۹/۱۰ ppm) نشان می دهد.

جدول ۱. برخی پارامترهای ساختاری نظری مربوط به پیوند هیدروژنی در ترکیبات 2HBNH و nF

B3LYP/6-311++G**				
Bond lengths(Å)	2HBNH	4F	2F	5F
O-H	۰/۹۸۲۳	۰/۹۸۴۱	۰/۹۸۳۲	۰/۹۸۲۰
H...N	۱/۸۱۷	۱/۸۰۵	۱/۸۱۴	۱/۸۱۸
O...N	۲/۶۶۴	۲/۶۶۵	۲/۶۶۰	۲/۶۶۳
C3-O2	۱/۳۴۳	۱/۳۴۰	۱/۳۳۸	۱/۳۴۵
C4=N6	۱/۲۸۷	۱/۲۸۶	۱/۲۸۶	۱/۲۸۶
C4-C5	۱/۴۵۰	۱/۴۴۹	۱/۴۵۱	۱/۴۵۱
C3=C4	۱/۴۲۰	۱/۴۲۲	۱/۴۱۸	۱/۴۱۹
N6-N7	۱/۳۵۹	۱/۳۵۹	۱/۳۵۷	۱/۳۵۷
Bond angles (°)				
N6-O2-H1	۲۴/۶	۲۴/۴	۲۴/۷	۲۴/۷
H1-O2-C3	۱۰۹/۷	۱۰۹/۷	۱۰۹/۲	۱۰۹/۷
O2-C3-C4	۱۲۲/۹	۱۲۲/۹	۱۲۴/۲	۱۲۳/۱
C3-C4-C5	۱۲۲/۰	۱۲۱/۹	۱۲۱/۲	۱۲۱/۱
C4-C5=N6	۱۲۱/۲	۱۲۱/۵	۱۲۱/۵	۱۲۱/۴
Dihedral angles (°)				
H1O2C3C4	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
O2C3C4C5	۰/۰	۰/۰	-۰/۱	۰/۲
C3C4C5N6	-۰/۷	-۰/۷	-۰/۶	-۰/۹
C4C5N6H1	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۹
C4C5N6N7	-۱۷۹/۸	-۱۷۹/۸	-۱۷۹/۷	-۱۷۹/۹
C5N6N7C8	-۱۷۵/۸	-۱۷۵/۹	-۱۷۶/۱	-۱۷۶/۰
N6N7C8O9	۱/۹	۱/۹	۲/۱	۱/۷
N7C8C2O21	۲۷/۰	۲۶/۸	۲۶/۵	۲۶/۵

با توجه به نتایج ذکر شده در بالا می توان نتیجه گرفت که داده های ساختاری و جابه جایی شیمیایی قدرت پیوند هیدروژنی بیشتری برای قرار گرفتن اتم فلورین در موقعیت پارا نسبت به گروه ایمین (و یا همان موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسیل، 4F) نشان می -

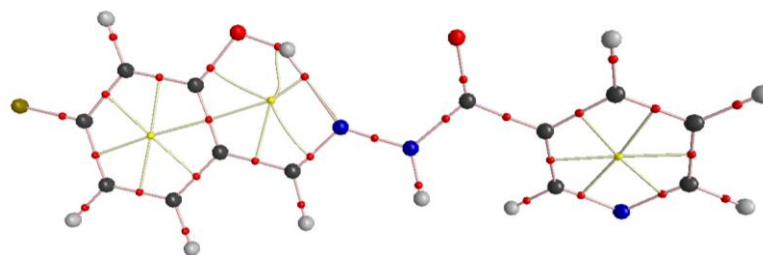
دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد قرار گرفتن اتم فلورین در موقعیت متا نسبت به گروه ایمین (5F) تغییری بر روی قدرت پیوند هیدروژنی ندارد. علت این نتایج با استفاده از آنالیز چگالی بار AIM و نتایج NBO در بخش بعدی مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲. مقادیر خواص طیفی محاسبه شده مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی.

	2HBNH	4F	2F	5F
$\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$	۳۴۴۳	۳۴۰۹	۳۴۲۷	۳۴۴۸
$\nu\text{OD (cm}^{-1}\text{)}$	۲۵۰۹	۲۴۸۵	۲۴۹۸	۲۵۱۳
$\gamma\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$	۷۴۶	۷۶۶	۷۵۰	۷۴۴
$\gamma\text{OD (cm}^{-1}\text{)}$	۵۴۱	۵۵۸	۵۳۸	۵۳۹
δ_{H} (ppm)	۱۰/۸۹	۱۱/۲۲	۱۰/۹۴	۱۰/۷۳

۲-۳. تجزیه و تحلیل نتایج AIM

نقشه کانتوری لاپلاسی چگالی الکترونی برای مولکول 4F در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل کانتوری در صفحه مولکولی 4F.

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود محاسبات AIM سه نقطه‌ی بحرانی حلقه (RCP) در این ترکیب نشان می‌دهد که دو نقطه بحرانی حلقه مربوط به حلقه‌ی آروماتیک و آخری مربوط به حلقه کلیتی ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی $\text{N}\cdots\text{H}$ است. برای توصیف ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی از نتایج محاسباتی روش AIM شامل چگالی بار (ρ_c)، لاپلاسی آن ($\nabla^2\rho_c$)، چگالی انرژی جنبشی (G_c)، چگالی انرژی پتانسیل (V_c) و چگالی انرژی کل الکترون‌ها ($H_c=V_c+G_c$) و انرژی پیوند هیدروژنی ($E_{\text{HB}}=|1/2V_c|$) [۱۶] در نقطه‌ی بحرانی $\text{H}\cdots\text{N}$ استفاده شد. این نتایج برای تمام ترکیبات مورد مطالعه در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. پارامترهای AIM مربوط به نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی $\text{N}\cdots\text{H}$

	2HBNH	4F	2F	5F
ρ_c (a.u.)	۰/۰۳۹۷	۰/۰۴۰۹	۰/۰۴۰۱	۰/۰۳۹۷
$\nabla^2\rho_c$ (a.u.)	۰/۱۱۱۷	۰/۱۱۲۴	۰/۱۱۱۸	۰/۱۱۱۹
V_c (a.u.)	-۰/۰۳۴۸	-۰/۰۳۶۲	-۰/۰۳۵۳	-۰/۰۳۴۸
G_c (a.u.)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۳۲۲	۰/۰۳۱۶	۰/۰۳۱۴
$-V_c/G_c$	۱/۱۰۹۷	۱/۱۲۶۳	۱/۱۱۵۶	۱/۱۰۹۶
H_c (a.u.)	-۰/۰۰۳۴	-۰/۰۰۴۱	-۰/۰۰۳۷	-۰/۰۰۳۴
$E_{\text{HB}}/\text{kcal mol}^{-1}$	۱۰/۹۲	۱۱/۳۷	۱۱/۰۶	۱۰/۹۴

مطابق با جدول ۳ مقدار چگالی الکترونی در نقطه بحرانی $H_{000}N$ ، ρ_C ، برای تمام ترکیبات مورد مطالعه در این جا کم است و این مقدار کم چگالی الکترونی در نقطه بحرانی $H_{000}N$ این برهمکنش را در قلمرو برهم کنش‌های لایه بسته^۲ نشان می‌دهد. همان طور که داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد بیشترین مقدار چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند $H_{000}N$ مربوط به ترکیب $4F$ با مقدار 0.0409 واحد اتمی است و قرار دادن اتم فلئور در موقعیت متای حلقه نسبت به گروه ایمین ($5F$) تغییری در مقدار چگالی نسبت به ترکیب بدون استخلاف آن $2HBNH$ نشان نمی‌دهد (مقدار 0.0397 واحد اتمی).

از علامت لاپلاسی چگالی الکترون و چگالی انرژی کل الکترون‌ها در نقطه بحرانی پیوند برای تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود [۱۷]. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود علامت لاپلاسی برای همه این ترکیبات در نقطه بحرانی $H_{000}N$ مثبت و چگالی انرژی کل منفی است بنابراین طبق طبقه بندی روزاس و همکارانش [۱۷] این ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی از نوع متوسط می‌باشند. همچنین مقدار کوچک $\nabla^2\rho_C$ نیز نشان از کوچک بودن اشتراک الکترون بین دو اتم در نقطه بحرانی $H_{000}N$ است. از روی مقادیر $-V_C/G_C$ موجود در جدول ۳ میزان خصلت کووالانسی پیوند هیدروژنی تعیین می‌شود [۱۸]. با توجه به اینکه این مقادیر برای نقطه بحرانی مورد بررسی این ترکیبات بین مقادیر ۱ و ۲ قرار دارد و مقدار HC منفی است برهم کنش پیوندهای هیدروژنی موجود ماهیت جزئی کووالانسی از خود نشان می‌دهند. با توجه به جدول ۳، مقایسه‌ی چگالی الکترونی (ρ_C)، لاپلاسی آن ($\nabla^2\rho_C$) و انرژی برهمکنش (E_{HB}) در نقطه‌ی بحرانی $N_{000}H$ نشان می‌دهد که چگالی بار و لاپلاسی آن بر روی پیوند $N_{000}H$ در ترکیب $4F$ نسبت به مقدار آن در ترکیب $2HBNH$ افزایش داشته است این مطلب نشان دهنده‌ی کاهش طول فاصله دو اتم در پیوند $N_{000}H$ است، این نتیجه مطابقت خوبی با داده‌های ساختاری و جابه‌جایی شیمیایی دارد. از طرفی نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب $4F$ نسبت به سایر مشتقات فلئوره و ترکیب بدون استخلاف آن بیشتر است.

به طور کلی با مقایسه تمام پارامترهای AIM موجود در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که قرار دادن هیدروژن در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسیل ($4F$) بیشترین تاثیر را در مشارکت الکترون‌های هیدروژن به سمت هسته اتم نیتروژن در پیوند هیدروژنی $H_{000}N$ داراست. همچنین خاصیت الکترون کشندگی فلئور در موقعیت پارا نسبت به گروه هیدروکسیل ($5F$) در تغییر قدرت پیوند هیدروژنی اثر گذار نبوده است و آنچه به افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در موقعیت های متا و ارتو کمک کرده به احتمال زیاد خاصیت رزونانسی هالوژنی است. این مطلب در بخش آنالیز اوربیتال‌های پیوندی (NBO) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۳. تجزیه و تحلیل نتایج NBO

در این بخش برخی پارامترهای NBO مربوط به پیوند هیدروژنی شامل بار طبیعی روی اتم‌های حلقه‌ی کلیتی، انرژی عدم استقرار الکترون بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده پروتون برای بررسی عوامل موثر بر روی قدرت پیوند هیدروژنی مطالعه می‌شود. اثرات القایی با بررسی توزیع بار روی اتم‌های درگیر در پیوند هیدروژنی در دو حلقه‌ی کلیتی مطالعه شد. توزیع بار بر روی این اتم-

² Closed Shell Interactions

ها در تمام ترکیبات فلئوئوره و ترکیب 2HBNH در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. بار طبیعی بر روی اتم‌ها در 2HBNH و مشتقات فلئوئوره آن (بر حسب واحد اتمی).

Atom	2HBNH	4F	2F	5F
H1	۰/۵۱۴	۰/۵۱۶	۰/۵۱۵	۰/۵۱۴
O2	-۰/۶۷۲	-۰/۶۶۷	-۰/۶۵۶	-۰/۶۷۳
N6	-۰/۳۰۶	-۰/۳۰۹	-۰/۳۰۱	-۰/۲۹۹
C3	۰/۳۷۱	۰/۳۸۶	۰/۳۱۲	۰/۳۵۶
C4	-۰/۱۸۴	-۰/۱۹۴	-۰/۱۷۱	-۰/۱۶۴
C5	۰/۰۹۸	۰/۰۹۷	۰/۰۹۶	۰/۰۹۴

همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود بار طبیعی بر روی اتمهای هیدروژن و نیتروژن در حلقه‌ی کلیتی در ترکیب 4F نسبت به ترکیب 2HBNH به ترتیب مثبت‌تر و منفی‌تر است این کاهش بار بر روی اتم H در گیر در پیوند هیدروژنی با کاهش فاصله‌ی پیوند در $H_{\infty}N$ مطابق است.

مهم‌ترین انرژی برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم، $E^{(2)}$ ، یا رزونانس در سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی مربوط به زوج الکترون تنهای نیتروژن گروه ایمن، $n(1)N$ ، با اوربیتال ضد پیوندی O-H یعنی $\sigma^*(O-H)$ $n(1)N \rightarrow \sigma^*(O-H)$ است. مقدار این انرژی براساس محاسبات NBO بین این اوربیتال‌ها در ترکیب 4F، 2F، 5F و 2HBNH به ترتیب ۱۵/۵۷، ۱۴/۳۰، ۱۳/۲۰ و ۱۳/۲۱ کیلوکالری بر مول است. این نتایج (کاهش بار و افزایش برهم‌کنش ذکر شده در ترکیب 4F) با کاهش فاصله پیوند $H_{\infty}N$ (جدول ۱) و افزایش چگالی بار در نقطه بحرانی $H_{\infty}N$ (جدول ۳) نسبت به مقادیر آن در ترکیب 2HBNH مطابق است. بنابراین قرار گرفتن فلئوئور در موقعیت پارا (4F) کمک بیشتری به این انتقال بار نسبت به قرار گرفتن فلئوئور در موقعیت متا (5F) کرده است و این مطلب سبب افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 4F شده است.

۴. نتیجه گیری

ترکیب 2HBNH همراه با مشتقات فلئوئوره آن در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** بهینه شد و فرکانس‌های ارتعاشی و جابه‌جایی شیمیایی HNMR در همین سطح محاسباتی بدست آمد. سپس با تابع موج بدست آمده در بسته‌ی نرم افزاری گوسین، خواص چگالی بار در نقطه بحرانی پیوند در گیر در پیوند هیدروژنی با روش AIM و مقادیر بار طبیعی و انرژی برهم‌کنش مرتبه‌ی دوم با روش NBO محاسبه شد. نتایج بدست آمده از داده‌های ساختاری، جابه‌جایی شیمیایی و انرژی برهم‌کنش نشان داد که قرار دادن اتم فلئوئور در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسیل سبب افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب 4F می‌شود ولی قرار دادن فلئوئور در موقعیت پارا نسبت به گروه هیدروکسیل تقریباً اثری روی قدرت پیوند هیدروژنی ندارد. استخلاف الکترون کشنده‌ی F در موقعیت متا نسبت به گروه هیدروکسیل و یا همان موقعیت پارا نسبت به گروه ایمن باعث افزایش در مقدار انرژی برهم‌کنش

زوج الکترون تنهای نیتروژن گروه ایمین به اوربیتال ضد پیوندی O-H شده و در نتیجه منجر به افزایش طول پیوند O-H و کاهش ارتعاش کششی OH و افزایش چگالی بار و در نتیجه کاهش طول پیوند $H\cdots N$ ، و در نهایت افزایش قدرت پیوند هیدروژنی 4F شده است.

۵. مراجع

- [1] Huggins, M.L., Atomic Radii. I, *Physical Review Journals*, 19 (1922) 346-353.
- [2] Desiraju, G.R. and Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [3] Stryer, L., *Biochemistry*, 3rd Ed, W. H. Freeman and Co., New York (1991).
- [4] Pimentel, G.C. and McClellan, A.L., *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).
- [5] Sharma, M.C, Sahu, N.K, Kohli, D.V, Chaturvedi, S.C and Sharma, S., Synthesis, characterization and biological activities of some 1-(nicotinylamino)-2 substituted azetidine - 4-ones as potential antibacterial agents, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4(2) (2009) 361-367.
- [6] Revanasiddappa, B.C., Subrahmanyam, E.V.S. and Satyanarayan, D., Synthesis and biological studies of some novel 2-azetidinones, *International Journal of ChemTech Research*, 2 (1) (2010) 129-132.
- [7] Praveen Kumar, P. and Rani, B.L., Synthesis and characterization of new Schiff bases containing pyridine moiety and their derivatives as antioxidant agents, *International Journal of ChemTech Research*, 3(1) (2011) 155-160.
- [8] Adhi, H. Zaker, S. and Manakaresi, H., Synthesis and Characterization of Hydrazone-Hydrazone Derivatives of 3-Pyridine Carboxylic Acid as Antimycobac-Terial Tuberculosis Agents, *Journal of Reports in Pharmaceutical Sciences*, 1(1) (2012) 60-66.
- [9] Narang, R, Narasimhan, B. Sharma, S. Sriram, D. Yogeewari, P. Clercq, E.D. Pannecouque, C. and Balzarini, J., Synthesis, antimycobacterial, antiviral, antimicrobial activities, and QSAR studies of nicotinic acid benzyldene hydrazide derivatives, *Medicinal Chemistry Research*, 21 (2012) 1557-1576.
- [10] Bader, R.F.W., Atoms in molecules, *Accounts of Chemical Research*, 18 (1985) 9-15.
- [11] Bader, R.F.W., A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chemical Review*, 91 (1991) 893-928.
- [12] Reed, A.E. Curtiss, L.A. and Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chemical Reviews*, 88 (1988) 899-926.
- [13] Gaussian 09, Revision B.05, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth,

- G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. (2009).
- [14] Cheeseman, J.R. Trucks, G. W. Keith, T.A. and Frisch, M.J., A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *The Journal of Chemical Physics*, 104 (1996) 5497-5509.
- [15] Biegler- König, F. AIM 2000, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
- [16] Weinhold, F. and Landis, C., *Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, England (2005).
- [17] Arnold, W.D. and Oldfield E., The Chemical Nature of Hydrogen Bonding in Proteins via NMR: J-Couplings, Chemical Shifts, and AIM Theory, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 12835-12841.
- [18] Rozas, I. Alkorta, I. and Elguero, J., Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 11154-11161.
- [19] Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E.J. Molins, From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems, *The Journal of Chemical Physics*, 117 (2002) 5529-5542.