

بررسی اثرات استریوالکترونی مشتقات هالوژنه ی ۱و۳-دی اکسان در کربن ۵ با استفاده از محاسبات DFT

تاریخ دریافت مقاله: تیر ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: مرداد ۱۳۹۹

نسرین مسن آبادی^۱

^۱ گروه شیمی، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران

نام نویسنده مسئول:

نسرین مسن آبادی

چکیده

رفتار کانفورماسیونی ترکیبات ۵-فلوئورو-۱و۳-دی اکسان (ترکیب ۱)، ۵-کلرو-۱و۳-دی اکسان (ترکیب ۲) و ۵-برمو-۱و۳-دی اکسان (ترکیب ۳) به وسیله محاسبات هیبرید DFT (B3LYP/6-311+G**) و NBO مورد بررسی قرار گرفت. و اثر آنومری کانفورماسیون های محوری (هالوژن ها با جهت گیری محوری) و کانفورماسیون های استوایی با استفاده از آنالیز NBO مطالعه شد. با استفاده از آنالیز NBO، مقادیر اثرات آنومری و گوچ را از طریق انرژی پایداری در ارتباط با انتقالات الکترونی $\sigma\text{O-C6} \rightarrow \sigma^*\text{C5-X}$ ، $\sigma\text{O-C6} \rightarrow \sigma^*\text{C5-H}$ ، $\sigma\text{C5-X} \rightarrow \sigma^*\text{O-C6}$ و $\sigma\text{C5-X} \rightarrow \sigma^*\text{C6-Hax}$ محاسبه گردید. نتایج نشان دادند که مقادیر اثر آنومری در کانفورماسیون های استوایی بیشتر از مقادیر متناظر در کانفورماسیون های محوری هستند و اثرات گوچ در کانفورماسیون های محوری بیشتر از کانفورماسیون های استوایی متناظرشان هستند. هدف اصلی در کار حاضر مطالعه ی اثرات برهم کنش های اثرات استریوالکترونی، برهم کنش های الکترواستاتیکی و دافعه ی استریک بر روی برتری کانفورماسیونی در ترکیبات ۱ تا ۳ است. بنابراین، این برتری با استفاده از انرژی رزونانس، عناصر غیر قطری، مرتبه پیوندی و برگ، انرژی-جمعیت اوربیتالی، ممان های دوقطبی بررسی انجام گرفته است. همچنین، سایت های فعال واکنش های الکتروفیلی و نوکلئوفیلی را با کمک از یکسری پارامترهای مورد محاسبه از اوربیتال های مرزی مشخص شدند. و نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی، با کمک از محاسبات هیبرید-DFT مورد ارزیابی قرار گرفته است. نقشه ی پتانسیل الکترواستاتیکی در سطح نظری B3LYP/6-311+G** مورد بررسی قرار گرفت.

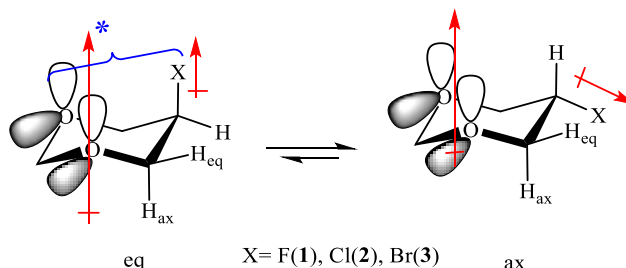
واژگان کلیدی: انرژی رزونانس، ۱و۳-دی اکسان، پتانسیل الکترواستاتیکی، اثرات استریوالکترونی.

مقدمه

برهم کنش های فوق مزدوج شدن دو الکترونی/دو اوربیتالی برای فهم ویژگی ها و واکنش پذیری مولکول ها حائز اهمیت هستند [۱-۳]. به طور کلی، سیکلوهگزان های دارای استخلاف و هتروسیکل ها مدل های مورد علاقه ای در مطالعات اثرات استریوالکترونی هستند [۴]. ترکیبات ۱و۳-دی اکسان های دارای استخلاف در موقعیت ۵، در زمینه ی مطالعات استریک، برهمکنش های الکترواستاتیکی و استریوالکترونیک مورد بررسی قرار گرفته اند [۵-۷]. برهم کنش های استریوالکترونی از انتقال الکترونی بین اوربیتال پر شده ی الکترونی با انرژی بالا و اوربیتال پر نشده ی الکترونی (یا خالی) با انرژی پایین انجام می شود. برهم کنشی که بین بهترین دهنده ی اوربیتالی با جهت گیری غیر هم صفحه با بهترین پذیرنده الکترونی حائز اهمیت تر است [۸-۹].

اطلاعات تجربی برای ترکیبات ۱ تا ۳ وجود دارد، منتهی تابلحال اطلاعاتی در زمینه ی تئوری و تجربی در مورد انتقالات الکترونی دهنده-گیرنده در ارتباط با اثرات استریوالکترونی، دوقطبی/دوقطبی و اثرات استریک (فضایی) بر روی ویژگی های کانفورماسیونی ترکیبات ۱ تا ۳، انجام نگرفته است (شماتیک ۱) [۱۰-۱۳].

در سال ۱۹۹۷ ابراهام^۱ و همکارانش برتری رفتار کانفورماسیونی را بر روی ایزومری های سیس و ترانس از مشتقات ۱و۳-دی اکسان استخلاف شده در موقعیت ۵ و ۲ (فلوئور، کلر، برم، سیانو و متوکسی در موقعیت ۵ و ایزوپروپیل در موقعیت ۲) با استفاده از مقادیر بدست آمده از ΔG (اختلاف انرژی آزاد گیبس) در تعدادی از حلال های تحقیق نمودند و یافته های حاصل از این بررسی بدین صورت بود که استخلاف فلوئور برای تمام حلال ها و استخلاف سیانو در حلال استونیتریل متمایل به قرار گیری در موقعیت محوری است [۱۴].



* اثر گوج در ترکیبات ۱ تا ۳، در حلال اسیدی [۱۳].

شماتیک ۱- کانفورماسیون های استوایی (eq) و محوری (ax) ترکیبات ۱ تا ۳

الیال^۲ و همکارانش نشان دادند، با تغییر قطبیت حلال برای مشتقات ۱و۳-دی اکسان با استخلاف قطبی در موقعیت ۵، برتری کانفورماسیون محوری افزایش می باید و در مقابل دافعه ی دوقطبی/دوقطبی کاهش پیدا می کند [۱۵].

هدف از این مطالعه، بررسی برهم کنش های الکترواستاتیکی، استریک و استریوالکترونی در ترکیبات ۱ تا ۳، با کمک از محاسبات ab initio و آنالیز NBO است. و در بین اثرات استریوالکترونی، اثرات الکترواستاتیکی و اثرات استریک موجود در ترکیبات ۱ تا ۳ کدام اثر غالب تر است؟ و کدام می تواند نقش تعیین کننده در رفتار کانفورماسیونی ترکیبات مورد مطالعه داشته باشد. و همچنین با استفاده از ساختار هندسی، انرژی بهینه شده، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، گاف انرژی (Eg) بین HOMO و LUMO، سختی کل، نرمی، پتانسیل شیمیایی، مطالعات اسپکتروسکوپی، نقشه ی پتانسیل الکترواستاتیکی و سایت های فعال در انجام واکنش های الکتروفیلی و نوکلفوفیلی کانفورماسیون های استوایی و محوری ترکیبات ۱ تا ۳ است.

جزئیات محاسبات

تمام ترکیبات با روش محاسباتی HF و B3LYP با سری پایه ی 6-311+G**، با استفاده از نرم افزار گوسین 03W [۱۶] بهینه شدند. و در انجام این پروژه با استفاده از سطح نظری B3LYP استفاده شده است. نماد B3 به مفهوم استفاده از تابع تبادل الکترونی سه پارامتری بک [۱۷] و LYP نشان دهنده بکار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ وپار [۱۸] می باشد. و بعد از آن محاسبات تحلیل اوربیتال های پیوندی ذاتی در سطح نظری B3LYP/6-311+G** انجام گرفت و نتایج این محاسبات که شامل مراتب پیوندی، اوربیتال های پیوندی ذاتی (انرژی و جمعیت)، ممان دوقطبی، پارامترهای ساختاری و انرژی برهم کنش بین آنها است، به کار گرفته شده اند. بر این اساس، انتقالات الکترونی و بررسی اثر گوج، اثر آنومری و اثر الکترواستاتیکی کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱

¹ Abraham

² Eliel

تا ۳ مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که آنالیز NBO [۱۹]، روشی مناسب برای بررسی اثرهای برهم کنش متقابل استریوالکترونی بر روی واکنش پذیری و رفتارهای دینامیکی ترکیبات شیمی می باشد [۲۰-۲۳].

نتایج و بحث

برتری کانفورماسیونی

ساختارهای هندسی کانفورماسیون های محوری و استوایی ۱ تا ۳ در سطح نظری B3LYP/6-311+G** و HF/6-311+G** اپتیمایز شده اند (شماتیک ۱ و جداول ۱ و ۲). کانفورماسیون های صندلی ترکیبات ۱ تا ۳ نسبت به کانفورم های قایقی-پیچ خورده شان پایداری بیشتری دارند که با روش های HF و B3LYP ساختار هندسی ترکیبات ۱ تا ۳ بهینه شدند. مقادیر توابع ترمودینامیکی ΔS ، ΔH و ΔG و $\Delta E_0 = ZPE + E_{el}$ با روش های محاسباتی HF و B3LYP در سطح نظری 6-311+G** برای ترکیبات ۱ تا ۳ کانفورماسیون های استوایی و محوری محاسبه گردید و در جداول ۱ و ۲ لیست شده است. لازم به ذکر است که اختلاف انرژی ها (ΔS)، ΔG و ΔH) مابین کانفورماسیون های محوری و استوایی نسبت به کانفورم پایداری که در این ترکیبات کانفورماسیون استوایی پایدار تر است. بنا به نتایج بدست آمده از توابع ترمودینامیکی، مقادیر ΔS نسبتاً کوچک هستند و مقادیر ΔG به مقادیر ΔE_0 نزدیک هستند (جداول ۱ و ۲).

جدول ۱- مقادیر انرژی الکترونی (برحسب هاتری)، انرژی های کل (برحسب هاتری) و نسبت انرژی ها نسبت به کانفورم پایداری (برحسب کیلوکالری برمول)، برای انرژی مینیمم و انرژی ماکزیمم ترکیبات ۱ تا ۳ محاسبه شده در سطوح مختلف نظری.

کانفورمر	B3LYP /6-311+G**// B3LYP /6-311+G**			HF/6-311+G**//HF/6-311+G**		
	E_{el}	E_0	ΔE_0 (استوایی-محوری) ^۱	E_{el}	E_0	ΔE_0 (استوایی-محوری) ^۱
۱- استوایی	-۴۰۷/۰۲۶۷۴۳	-۴۰۶/۹۱۲۲۱۴	۰/۴۷	-۴۰۴/۵۵۵	-۴۰۴/۶۷۸۳۶۶	۰/۸
۱- محوری	-۴۰۷/۰۲۵۷۰۱	-۴۰۶/۹۱۱۴۵۸		-۴۰۴/۵۵۳	-۴۰۴/۶۷۷۰۸۴	
۲- استوایی	-۷۶۷/۳۸۴۱۴۷	-۷۶۷/۲۷۰۸۷۶	۲/۳۶	-۷۶۴/۶۰۳	-۷۶۴/۷۲۵۱۳۳	۲/۵۰
۲- محوری	-۷۶۷/۳۸۰۱۴۱	-۷۶۷/۲۶۷۱۱۹		-۷۶۴/۵۹۹	-۷۶۴/۷۲۱۱۵۳	
۳- استوایی	-۲۸۸۱/۳۰۵۳۶۱	-۲۸۸۱/۱۹۲۲۰۱	۲/۶۴	-۴۷/۲۸۷۷	-۲۸۸۷۷/۵۸۶۷۶۰	۲/۷۳
۳- محوری	-۲۸۸۱/۳۰۰۸۳۳	-۲۸۸۱/۱۸۸۵۱۱		-۴۶/۲۸۷۷	-۲۸۸۷۷/۵۸۲۴۱۲	

^۱ نسبت به کانفورم پایداری

بر مبنای مقادیر بدست آمده از اختلاف انرژی آزاد گیبس بین کانفورماسیون های استوایی و محوری، ΔG (استوایی-محوری) مشاهده می شود، کانفورماسیون های استوایی پایدارتر از کانفورماسیون های محوری هستند (در جدول ۱). مقادیر اختلاف انرژی (استوایی-محوری) ΔG از ترکیب ۱ به ۳، به ترتیب معادل ۰/۸، ۲/۵۰ و ۲/۷۳ کیلوکالری برمول می باشد. که مقادیر دارای روند افزایشی هستند که نشان می دهد، از ترکیب ۱ به ۲ و از ۲ به ۳ پایداری کانفورماسیون های استوایی نسبت به کانفورماسیون های محوری متناظرشان افزایش می یابد (استوایی-محوری) ΔG معادل ۲/۷۵ کیلوکالری بر مول). و در بین ترکیبات ۱ تا ۳، کانفورماسیون ۳- استوایی پایدارترین کانفورماسیون نسبت به کانفورماسیون محوری متناظرش است. بدین معنا که برتری قرار گیری استخلاف حجیم (Br در برابر Cl و F) در موقعیت استوایی بهتر است. یعنی جهت گیری استخلاف ترکیب ۳- استوایی بدلیل رهایی از دافعه ی نامطلوب ۱ و ۳- دومحوری است. به عبارت دیگر، اثرات استریک نیز می توانند بر روی رفتار کانفورماسیونی ترکیبات ۱ تا ۳ مؤثر باشند. و با قرارگیری استخلاف فلوئور اختلاف انرژی ΔG (۰/۸ کیلوکالری برمول) نسبت به سایر ترکیبات دیگر دارای مقدار کمتری است که نشان می دهد، جهت گیری در موقعیت محوری و استوایی برای فلوئور نسبت به سایر استخلاف های دیگر چندان ملموس نیست. بدین معنا که برتری کانفورماسیونی برای استخلاف فلوئور در موقعیت استوایی و محوری چندان اهمیتی ندارد (جدول ۲).

جدول ۲- پارمترهای ترمودینامیکی ΔH ، ΔG بر حسب کیلوکالری برمول و ΔS بر حسب کالری بر مول کلوین در فشار یک اتمسفر و دمای 25°C برای کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳.

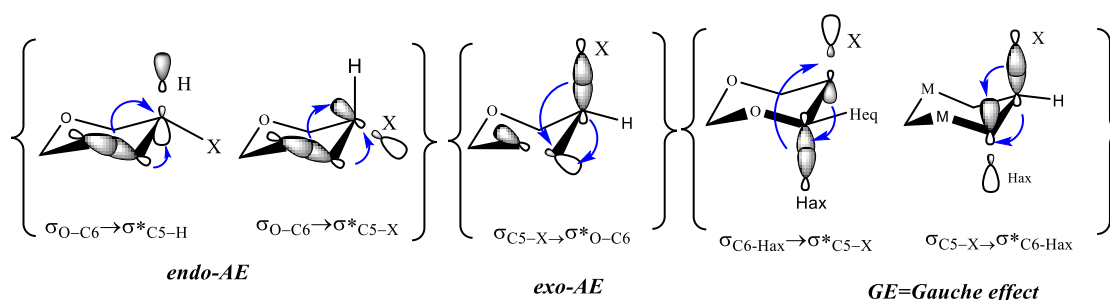
کانفورمر	B3LYP/6-311+G**			HF/6-311+G**		
	$\Delta H_{\text{محوری-استوایی}}$	$\Delta S_{\text{محوری-استوایی}}$	$\Delta G_{\text{محوری-استوایی}}$	$\Delta H_{\text{محوری-استوایی}}$	$\Delta S_{\text{محوری-استوایی}}$	$\Delta G_{\text{محوری-استوایی}}$
۱-استوایی	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱-محوری	۰/۴۷	۰/۰۳۲	۰/۴۶ (۱/۲۲) ^۳	۰/۷۹	-۰/۰۳۱	۰/۸۰
۲-استوایی	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲-محوری	۲/۳۳	-۰/۰۵۲	۲/۳۴ (-۰/۲۵) ^b	۲/۴۶	-۰/۱۳۲	۲/۵۰
۳-استوایی	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۳-محوری	۲/۶۰	-۰/۰۶۷	۲/۶۲ (-۰/۶۸) ^b	۲/۶۸	-۰/۱۵۳	۲/۷۳

^a نسبت به کانفورمر پایدارتر ^۳ در حلال استونیتریل [۱۳]

انرژی برهم کنش بین اوربیتال های پیوندی ذاتی عبارت است از میزان پایداری ناشی از عدم استقرار یک جفت الکترون از اوربیتال دهنده به اوربیتال گیرنده، که با استفاده از تئوری اختلال مرتبه دوم محاسبه می شود. انرژی پایداری رزونانس (E_2) در ارتباط با انتقالات الکترونی دهنده به گیرنده ($i \rightarrow j$) با همپوشانی اربیتالی (Si, j) و مجذور عناصر ماتریس غیر قطری (Fi, j) رابطه ی مستقیم دارد و با اختلاف سطوح انرژی بین دو سطح انرژی اربیتال دهنده و اربیتال گیرنده (ΔE) رابطه ی عکس دارد و همچنانکه در این رابطه خواهیم داشت (معادله ی ۱):

$$E_2 = qi \frac{F^2(i, j)}{E_j - E_i}$$

مطالعاتی با استفاده از آنالیز NBO [۱۹] توسط محقق در زمینه ی رفتار کانفورماسیونی ترکیبات هتروسیکلی انجام شده است که این مطالعات با استفاده از مقادیر انرژی رزونانسی در ارتباط با انتقالات الکترونی و تاثیر آن بر پایداری کانفورماسیونی می باشد [۲۰-۲۳]. مقادیر اثر آنومری در ارتباط با انتقالات الکترونی دهنده-گیرنده بر روی رفتار کانفورماسیونی ترکیبات ۱ تا ۳ تاثیر می گذارد. با استفاده از آنالیز با سری پایه ی 6-311+G**، مقادیر اثر آنومری و اثر گوج مورد محاسبه قرار گرفت و در جدول ۳ لیست شد. بدین ترتیب، مقادیر اثرات آنومری و گوج را با کمک از انرژی پایداری در ارتباط با عدم استقرار الکترونی $\sigma_{\text{O-C6}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ ، $\sigma_{\text{O-C6}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-H}}^*$ و $\sigma_{\text{C5-H}} \rightarrow \sigma_{\text{C6-X}}^*$ (برای اثر آنومری) و $\sigma_{\text{C6-Hax}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ و $\sigma_{\text{C5-X}} \rightarrow \sigma_{\text{C6-Hax}}^*$ (برای اثر گوج) محاسبه گردید (شکل ۱).



شکل ۱- نمایش انرژی رزونانس بین اربیتال های دهنده و گیرنده در ارتباط با انتقالات الکترونی ترکیبات ۱ تا ۳

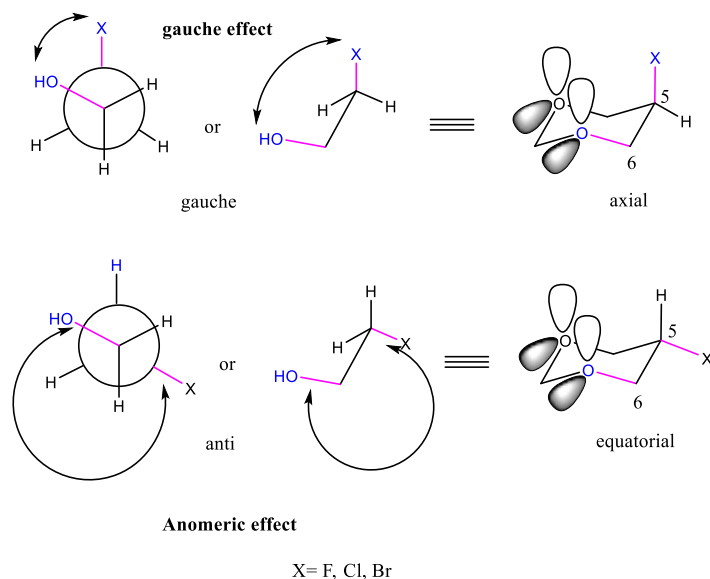
انرژی رزونانس در ارتباط با انتقال الکترونی $\sigma_{\text{O-C6}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ (اثر اندو-آنومری) تنها در کانفورماسیون های استوایی دیده شده است و به ترتیب معادل ۳/۵۶، ۴/۷۴ و ۵/۴۲ کیلوکالری برمول است. انتقال الکترونی انرژی رزونانس حاصل از انتقال الکترونی $\sigma_{\text{C5-X}} \rightarrow \sigma_{\text{O-C6}}^*$ (اثر اگزو-آنومری) در کانفورماسیون های استوایی از ترکیب ۱ به ترکیب ۳ در حال افزایش می باشد. بدین معنا که با تعویض استخلاف از فلوئور به کلر و بعد به برم، هر چه شعاع اتمی استخلاف بزرگتر شود، موجب می گردد که هم اربیتال ضدپیوندی ($\sigma_{\text{C5-X}}^*$)، گیرنده ی الکترونی بهتری شود و هم اربیتال پیوندی ($\sigma_{\text{C5-X}}$) قدرت دهنده ی الکترونی بهتری در انجام انتقالات الکترونی $\sigma_{\text{O-C6}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ و $\sigma_{\text{C5-X}} \rightarrow \sigma_{\text{O-C6}}^*$ داشته باشد. و انتقالات الکترونی $\sigma_{\text{O-C6}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ (اثر اندو-آنومری) و $\sigma_{\text{C5-X}} \rightarrow \sigma_{\text{O-C6}}^*$ (اثر اگزو-آنومری) برای کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ دارای مقدار نیستند. این مسئله به دلیل این است که یکی از عوامل موثر در انجام انتقال الکترونی جهت گیری اربیتالی دهنده و همچنین انرژی رزونانس در ارتباط با انتقال الکترونی $\sigma_{\text{C6-Hax}} \rightarrow \sigma_{\text{C5-X}}^*$ در کانفورماسیون های محوری از ترکیب ۱ به ترکیب ۳ در حال افزایش است و این انتقال در بین سایر انتقالات دارای مقادیر بیشتری است. (جدول ۳).

جدول ۳- محاسبه ی انرژی های رزونانس در ارتباط با انتقالات الکترونی برحسب کیلوکالری برمول و ممان دوقطبی برای کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ با استفاده از آنالیز NBO در سطح نظری $B3LYP/6-311+G^{**}$.

ترکیبات						
۳-محوری	۳-استوایی	۲-محوری	۲-استوایی	۱-محوری	۱-استوایی	انرژی رزونانس (کیلوکالری برمول)
-	۵/۴۲	-	۴/۷۴	-	۳/۵۶	$\sigma_{O-C6 \rightarrow C5-X}^*$ (اندو-آنومری)
-	۶/۳۶	-	۵/۰۸	-	۲/۵۸	$\sigma_{C5-X \rightarrow O-C6}^*$ (اگزو-آنومری)
۲/۱۸	-	۲/۰۸	-	۱/۸۲	-	$\sigma_{O-C6 \rightarrow C5-H}^*$ (اندو-آنومری)
۲/۱۸	۱۱/۷۸	۲/۰۸	۹/۸۲	۱/۸۲	۶/۱۴	Σ (اگزو-آنومری) + (اندو-آنومری)
۹/۶۰		۷/۷۴		۴/۳۲		اثر آنومری (کیلوکالری برمول)
۱۲/۹۰	-	۱۱/۵۸	-	۹/۴۲	۱/۶۲	$\sigma_{C6-Hax \rightarrow C5-X}^*$ (اثر گوچ)
۴/۴۶	-	۳/۶۶	-	۱/۸۲	-	$\sigma_{C5-X \rightarrow C6-Hax}^*$ (اثر گوچ)
۱۷.۳۶	۰.۰	۱۵.۲۴	۰.۰	۱۱.۲۴	۱/۶۲	Σ (اثر گوچ)
-۱۷/۳۶		-۱۵/۲۴		-۹/۶۲		اثر گوچ (کیلوکالری برمول)
						واحد اتمی F_{ij}
-	۰/۰۸۶	-	۰/۰۸۴	-	۰/۰۷۶	$\sigma_{O-C6 \rightarrow C5-X}^*$ (endo-AE)
-	۰/۰۹۴	-	۰/۰۸۸	-	۰/۰۷	$\sigma_{C5-X \rightarrow O-C6}^*$ (exo-AE)
۰/۰۶۸	-	۰/۰۶۴	-	۰/۰۵۸	-	$\sigma_{O-C6 \rightarrow C5-H}^*$ (endo-AE)
۰/۱۱۰	-	۰/۱۰۸	-	۰/۱۰۶	۰/۰۴۴	$\sigma_{C6-Hax \rightarrow C5-X}^*$ (GE)
۰/۰۸۲	-	۰/۰۷۶	-	۰/۰۶۲	-	$\sigma_{C5-X \rightarrow C6-Hax}^*$ (GE)
مرتبه ی پیوندی						
۰/۹۹۰۷	۰/۹۷۴۶	۰/۹۸۳۶	۰/۹۸۶۳	۰/۸۲۵۴	۰/۸۲۳۷	WBI (C5-X) (استوایی محوری)
-۰/۰۰۳۹		-۰/۰۰۲۶		۰/۰۰۱۷		ΔWBI (C5-X) (استوایی محوری)
۰/۹۲۲۹	۰/۹۰۶۱	۰/۹۲۲۷	۰/۹۰۹۹	۰/۹۲۰۴	۰/۹۱۴۵	WBI (O-C6) (استوایی محوری)
۰/۰۱۷		۰/۰۱۳		۰/۰۰۶		ΔWBI (O-C6) (استوایی محوری)

^۱ عناصر غیرقطری

مقادیر محاسبه شده نشان می دهند که اثرات آنومری و گوچ، از ترکیب ۱ به ۳ در حال افزایش هستند. منتهی در کانفورماسیون های استوایی مقادیر اثرات آنومری بیشتر از کانفورماسیون های محوری است و اثرات گوچ نیز در کانفورماسیون های محوری بیشتر از استوایی است. و بیشترین تاثیر را بر روی اثر آنومری انرژی های پایداری در ارتباط با عدم استقرار الکترونی $\sigma_{O-C6 \rightarrow C5-X}^*$ و $\sigma_{C5-X \rightarrow O-C6}^*$ در کانفورماسیون های استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ دارد و عدم استقرار الکترونی $\sigma_{C6-Hax \rightarrow C5-X}^*$ نیز بیشترین تاثیر را بر روی اثر گوچ در کانفورماسیون های محوری دارد (اشکال ۱ و ۲). البته با بررسی شکل ۲ می توان این حقیقت را توجیه نمود، بدین ترتیب که در کانفورماسیون های محوری پیوند C5-X با پیوند O-C6 به صورت گوچ قرار دارد اما این دو پیوند در کانفورماسیون های استوایی به صورت غیرهم صفحه قرار دارد. به عبارت دیگر می توان نتیجه گیری نمود که اثر آنومری بر روی رفتار کانفورماسیونی تاثیر بیشتری نسبت به اثر گوچ در ترکیبات ۱ تا ۳ دارد، و دیگر اینکه که علاوه بر اثرات استریک اثرات آنومری نیز می توانند بر رفتار کانفورماسیونی موثری باشند (جدول ۳).



شکل ۲- نمایش اثر گوج و اثر آنومری

مرتبۀ پیوندی

انتقالات الکترونی می توانند در ارتباط با پارامترهای ساختاری از طریق مرتبۀ پیوندی (WBI: جمع مجذور دانسیته ی ماتریس عناصر غیرقطری بین اتم ها) باشند. همچنانکه با مجموعه ی سری پایه ی اربیتال اتمی ذاتی (NAO) فرموله شدند. مقادیر بدست آمده از محاسبات مرتبۀ پیوندی برای پیوندهای C_5-X و $O-C_6$ برای کانفورماسیون های محوری و استوایی، ترکیبات ۱ تا ۳ در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر بدست آمده برای مرتبۀ پیوندی $O-C_6$ ، برای کانفورماسیون های استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ به ترتیب معادل ۰/۹۱۴۵، ۰/۹۰۹۹، و ۰/۹۰۶۱ هستند که مقادیر بدست آمده دارای روند کاهشی هستند. همچنین مقادیر برای مرتبۀ پیوندی C_5-X ، برای کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ به ترتیب معادل ۰/۸۲۵۴، ۰/۹۸۳۷، و ۰/۹۹۰۷ هستند که مقادیر بدست آمده دارای روند افزایشی هستند. بنابراین می توان تایید شود که مقادیر بدست آمده برای مرتبۀ پیوندی $O-C_6$ و C_5-X می تواند تحت تاثیر اثر آنومری و اثر گوج قرار گیرد. جالب توجه است که مقادیر اثر آنومری و اثر گوج، می توانند مقادیر اختلاف بدست آمده برای مرتبۀ پیوندهای $O-C_6$ و C_5-X بین دو کانفورماسیون استوایی و محوری (ΔWBI) را توجیه نمایند. این حقیقت به طور واضح، پیشنهاد می کند که مدل استریوالکترونیکی با مقادیر مرتبۀ پیوندی در ارتباط است.

انرژی ها و جمعیت های اربیتالی و عناصر غیر قطری

انرژی رزونانس در ارتباط با انتقال الکترونی از اربیتال دهنده به اربیتال گیرنده، با هم پوشانی اربیتالی (S_{ij}) رابطه ی مستقیم دارد و با مقدار اختلاف انرژی بین دو اربیتال دهنده و گیرنده الکترونی (ΔE) رابطه معکوس دارد. بنابراین، برهم کنش های استریوالکترونی برای جهت گیری اربیتال های دهنده و گیرنده به صورت آنتی بیشتر از جهت گیری به صورت گوج و سین است و همچنین سطوح انرژی اربیتال های دهنده و گیرنده به یکدیگر نزدیک باشد، بدین معنا که اختلاف انرژی سطوح اربیتال های دهنده و گیرنده کمتر باشد، نیز می تواند دارای انرژی رزونانسی بیشتری در ارتباط با انتقال الکترونی باشد. با توجه به جدول ۴ مربوط به سطوح انرژی انتقالات الکترونی دهنده - گیرنده ترکیبات ۱ تا ۳، با روش محاسباتی B3LYP/6-311+G** است. اختلاف انرژی $(E_{\sigma^*C_5-X} - E_{\sigma O-C_6})$ که در ارتباط با انتقال الکترونی $\sigma_{O-C_6} \rightarrow \sigma^*_{C_5-X}$ در کانفورماسیون های استوایی به ترتیب معادل ۱/۳۰۲، ۰/۹۱۴۶۶، و ۰/۸۶۱۶۸ کیلوکالری برمول است. به نظر می رسد، این کاهش مقادیر مطابق با افزایش انرژی انتقال مذکور در کانفورماسیون های استوایی از ترکیب ۱ به ۲ و از ترکیب ۲ به ۳ است. همچنین، اختلاف انرژی $\Delta(E_{\sigma^*C_5-X} - E_{\sigma C_6-H_{ax}})$ که در ارتباط با انتقال الکترونی $\sigma_{C_6-H_{ax}} \rightarrow \sigma^*_{C_5-X}$ (اثر گوج) در کانفورماسیون های استوایی می باشد، و مقادیر اختلاف انرژی $\Delta(E_{\sigma^*C_5-X} - E_{\sigma C_6-H_{ax}})$ به ترتیب معادل ۰/۷۴۱۵۵، ۰/۶۲۵۶۴، و ۰/۵۷۴۱۷ کیلوکالری برمول است. بدین معنا که با افزایش انتقال الکترونی $\sigma_{C_6-H_{ax}} \rightarrow \sigma^*_{C_5-X}$ (اثر گوج) در کانفورماسیون های محوری، اختلاف انرژی $\Delta(E_{\sigma^*C_5-X} - E_{\sigma C_6-H_{ax}})$ در حال کاهش است. به نظر می رسد، اربیتال دهنده قوی در کانفورماسیون محوری ترکیب ۳ ($E_{\sigma C_6-H_{ax}}: ۰/۵۳۳۵۸ \text{ a.u.}$)، در مقایسه با انرژی ترکیبات ۲ و ۱ ($-۰/۵۳۴۸۷ \text{ a.u.}$ و $E_{\sigma C_6-H_{ax}}: ۰/۵۳۴۲۰$) می تواند اثر گوج قوی

تری داشته باشد. همچنانکه، مقادیر بدست آمده با مقادیر عناصر غیرقطری (Fij) و همپوشانی اربیتالی (Sij) با افزایش مقادیر اثر کوچ همخوانی دارد (جدول ۳). آنالیز NBO، مقادیر عناصر غیرقطری (Fij) برای انتقال الکترونی $\sigma_{C6-Hax} \rightarrow \sigma_{C5-X}^*$ در کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ معادل ۰/۱۰۶، ۰/۱۰۸ و ۰/۱۱۰ واحد اتمی است (جدول ۳). افزایش مقادیر عناصر غیرقطری (Fij) توسط افزایش شعاع اتمی X (از فلئور به کلر و از کلر به برم) در ترکیبات ۱ به ۳ می تواند تایید شود. از آنجاییکه انرژی اختلال ثانویه ($E2$) با مقادیر عناصر غیرقطری (Fij) و (گیرنده E - دهنده $1/\Delta$) ارتباط دارد، به نظر می رسد که در کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ مقادیر عناصر غیرقطری (Fij) می توانند بر روی انرژی پایداری در ارتباط با انتقال الکترونی $\sigma_{C6-Hax} \rightarrow \sigma_{C5-X}^*$ تاثیر بگذارند و آن را کنترل کنند.

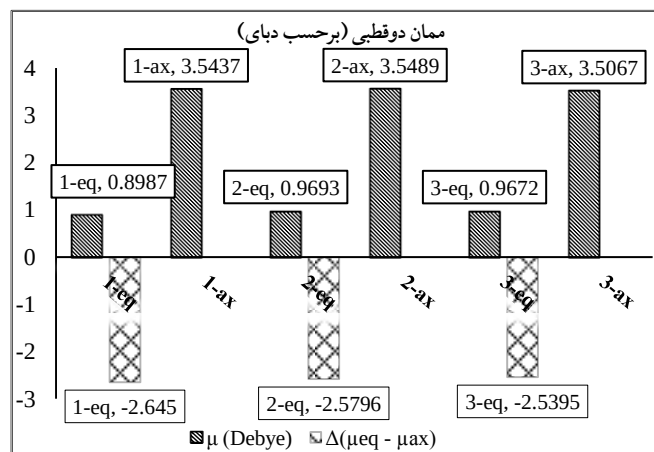
نتایج آنالیز NBO، نشان می دهد که جمعیت اربیتالی σ_{C6-Hax} در کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ به ترتیب معادل ۱/۹۷۹۷۰، ۱/۹۷۵۱۸ و ۱/۹۷۲۰۹ الکترون است (جدول ۴). به نظر می رسد، جمعیت اربیتالی σ_{C6-Hax} از ترکیب ۱ به ۳، دارای روند کاهشی است. در مقابل، کاهش جمعیت اربیتالی σ_{C6-Hax} ، افزایش جمعیت اربیتالی ضد پیوندی $C5-X$ را داریم. و این مسئله افزایش انرژی پایداری مربوط به انتقال الکترونی $\sigma_{C6-Hax} \rightarrow \sigma_{C5-X}^*$ را تایید می کند.

جدول ۴- مقادیر انرژی اربیتال های دهنده و گیرنده کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ با استفاده از آنالیز NBO، در سطح نظری B3LYP/6-311+G**.

انرژی های اربیتالی (واحد اتمی)	ترکیبات					
	۱-استوایی	۱-محوری	۲-استوایی	۲-محوری	۳-استوایی	۳-محوری
σ_{O-C6}	-۰/۸۲۲۵۸	-۰/۸۲۳۶۵	-۰/۸۲۳۸۹	-۰/۸۲۹۲۲	-۰/۸۲۲۳۲	-۰/۸۳۰۰۰
σ_{C5-X}	-۰/۹۴۵۲۵	-۰/۹۳۶۸۶	-۰/۶۶۹۸۴	-۰/۵۶۶۹۱	-۰/۶۰۲۹۹	-۰/۵۸۸۵۱
σ_{C6-Hax}	-۰/۵۳۴۲۰	-۰/۵۳۴۸۷	-۰/۵۳۴۸۷	-۰/۵۳۴۲۰	-۰/۵۳۴۸۱	-۰/۵۳۳۵۸
σ_{C5-X}^*	۰/۲۰۷۳۵	۰/۲۰۷۲۰	۰/۰۹۰۷۷	۰/۰۸۹۷۵	۰/۰۳۹۳۶	۰/۰۳۷۷۷
$\Delta(E_{\text{گیرنده}} - E_{\text{دهنده}})$						
$\Delta(E \sigma_{C5-X}^* - E \sigma_{O-C6})$	۱/۰۳۰۲	۱/۰۳۰۸۵	۰/۹۱۴۶۶	۰/۹۱۸۹۷	۰/۸۶۱۶۸	۰/۸۶۷۷۷
$\Delta(E \sigma_{O-C6}^* - E \sigma_{C5-X})$	۱/۲۱۶۱۴	۱/۲۱۲۱۸	۰/۹۳۷۲۲	۰/۹۳۱۱۳	۰/۸۶۸۳۵	۰/۸۶۳۴۷
$\Delta(E \sigma_{C6-Hax}^* - E \sigma_{C5-X})$	۱/۳۰۴۸۶	۱/۲۹۰۳۳	۱/۰۳۰۶۹	۱/۰۰۶۸	۰/۹۶۳۹۳	۰/۹۳۷۲۹
$\Delta(E \sigma_{C5-X}^* - E \sigma_{C6-Hax})$	۰/۷۴۱۵۵	۰/۷۴۲۰۷	۰/۶۲۵۶۴	۰/۶۲۳۹۵	۰/۵۷۴۱۷	۰/۵۷۱۳۵
جمعیت اربیتالی (الکترون)						
σ_{O-C6}	۱/۹۸۶۸۹	۱/۹۹۰۲۴	۱/۹۸۵۴۴	۱/۹۹۰۳۲	۱/۹۸۴۴۴	۱/۹۹۰۳۴
σ_{C6-Hax}	۱/۹۸۶۹۱	۱/۹۷۹۷۰	۱/۹۸۷۳۵	۱/۹۷۵۱۸	۱/۹۸۷۱۶	۱/۹۷۲۰۹
σ_{C5-X}^*	۰/۰۲۹۵۴	۰/۰۴۱۵۳	۰/۰۳۴۲۹	۰/۰۴۵۸۲	۰/۰۳۹۷۷	۰/۰۵۳۰۱

ممان دوقطبی

کانفورماسیون هایی که ممان دوقطبی کمتری دارند، دارای پایداری بالاتری هستند. به طور ویژه ای، در فاز گازی دریافتند که کانفورماسیون هایی با ممان دوقطبی بالاتر دارای انرژی الکترواستاتیکی بالاتری هستند. بنابراین، کانفورماسیون هایی که دارای ممان دوقطبی بالایی هستند، انرژی بالاتری نیز دارند [۲۴]. در جدول ۵ مقادیر ممان دوقطبی کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ آورده شده است. مقادیر ممان دوقطبی نشان می دهند که کانفورماسیون های محوری دارای مقادیر ممان دوقطبی بالاتری هستند نسبت به کانفورماسیون های استوایی. بدین معنا که کانفورماسیون های محوری نسبت به کانفورماسیون های استوایی پایداری کمتری دارند. اختلاف بین مقادیر ممان دوقطبی $\Delta(\mu_{eq} - \mu_{ax})$ از ترکیب ۱ به ۲ و از ۲ به ۳ در حال کاهش است. بدین معنا که مقادیر بدست آمده با مقادیر بدست آمده از ΔG_{eq-ax} ، مطابقت ندارد. زیرا مقادیر حاصل از توابع ترمودینامیکی نشان دادند که پایداری کانفورماسیون های استوایی نسبت محوری نسبت به هم در ترکیبات ۱ به ۳، افزایش می یابد. در صورتیکه نتایج $\Delta(\mu_{eq} - \mu_{ax})$ نشان می دهند، پایداری این دو کانفورماسیون مذکور نسبت به یکدیگر کاهش می یابد. و این بدان معناست که مقادیر ممان دوقطبی، نمی توانند رفتار کانفورماسیون ترکیبات ۱ تا ۳ را کنترل کنند (شکل ۳).



شکل ۳- مقادیر ممان دوقطبی کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ در سطح نظری B3LYP /6-311+G**.

پارامترهای ساختاری

پارامترهای ساختاری برای کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳ در سطح نظری B3LYP /6-311+G** محاسبه گردید (جدول ۵). اگرچه مقادیر تجربی همواره با خطا حاصل می شوند، اما می توان با روش های محاسباتی مقادیری نزدیک به مقادیر تجربی بدست آورد [۲۵-۲۷]. به طور قابل ملاحظه ای مشاهده می شود در ترکیبات ۱ تا ۳، طول پیوندهای C₅-X کانفورماسیون های محوری در مقایسه با کانفورماسیون های استوایی منبسط شدند. در ترکیبات ۱ تا ۲، طول پیوندهای C₆-H_{ax} کانفورماسیون های محوری در مقایسه با کانفورماسیون های استوایی در حال انبساط هستند. نتایج نشان می دهد که طول پیوند C₆-H_{ax} در کانفورماسیون های محوری ترکیبات ۱ تا ۳ معادل ۱/۱۰۲، ۱/۱۰۳ و ۱/۱۰۴ آنگستروم است (جدول ۵). در حالیکه در کانفورماسیون های محوری متناظرشان کوتاه تر هستند، این مسئله در نتیجه ی افزایش انرژی رزونانس در ارتباط با انتقال الکترونی σ^{*}_{C5-X} → σ_{O-C6} (اندو-آنومری) و σ_{C6-} → σ^{*}_{C5-X} (اثر گوچ) در کانفورماسیون های استوایی در مقایسه با کانفورماسیون های محوری است (جدول ۳). بنابراین، ارتباطی مستقیم بین قدرمطلق مقادیر Δ(C₆-H)، Δ(C₅-X)، Δ(C₆-H)، Δ(C₅-X) و Δ(X-C₅-C₆-O₁) با اثر آنومری و اثر گوچ وجود دارد.

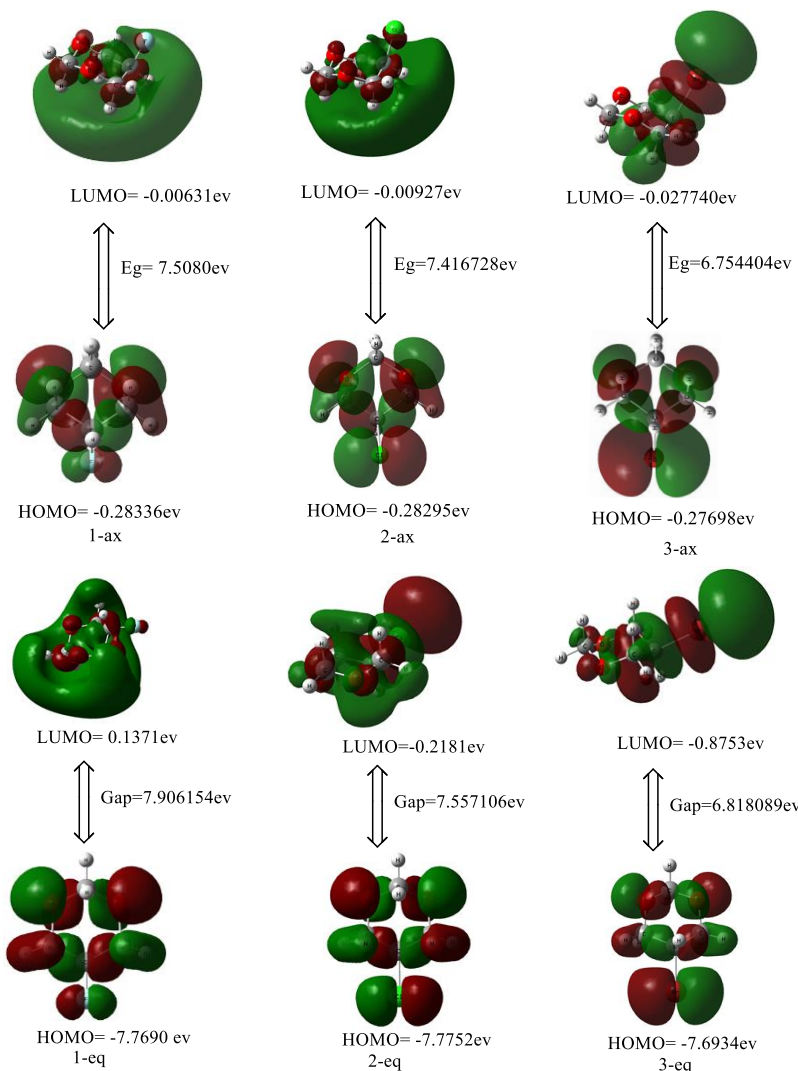
جدول ۵- پارامترهای ساختاری محاسبه شده با روش تئوری B3LYP/6-311+G** برای کانفورماسیون های محوری و استوایی

ترکیبات ۱ تا ۳.

طول پیوند (آنگستروم)	۱-استوایی	۱-محوری	۲-استوایی	۲-محوری	۳-استوایی	۳-محوری
O ₁ . C ₂ = O ₃ . C ₂	۱/۴۱	۱/۴۰۹	۱/۴۱۱	۱/۴۰۹	۱/۴۱۱	۱/۴۱۰
O ₃ . C ₄ = O ₁ . C ₆	۱/۴۲۷	۱/۴۲۳	۱/۴۲۷	۱/۴۲۰	۱/۴۲۹	۱/۴۲۰
C ₅ -X	۱/۴۰۴	۱/۴۰۴	۱/۸۱۷	۱/۸۲۴	۱/۹۸۰	۱/۹۹۱
C ₆ H _{ax}	۱/۱۰۰	۱/۱۰۲	۱/۰۸۹	۱/۱۰۳	۱/۰۸۹	۱/۱۰۴
Δ[C ₅ X (محوری)-(استوایی)]	۰/۰۰۰		۰/۰۰۷		۰/۰۱۱	
Δ[C ₆ H _{ax} (محوری)-(استوایی)]	۰/۰۰۲		۰/۰۱۴		۰/۰۱۵	
زاویه پیوندی (درجه)						
O ₁ . C ₂ . O ₃	۱۱۲/۳	۱۱۲/۳	۱۱۲/۳	۱۱۲/۵	۱۱۲/۳	۱۱۲/۶
O ₃ . C ₄ . C ₅ =C ₅ . C ₆ . O ₁	۱۰۹/۳	۱۱۱/۸	۱۰۸/۹	۱۱۱/۷	۱۰۸/۷	۱۱۱/۷
C ₄ . C ₅ . C ₆	۱۰۹/۸	۱۱۰/۶	۱۰۹/۶	۱۰۹/۵	۱۰۹/۷	۱۰۹/۵
X-C ₅ -C ₆	۱۰۹/۰	۱۰۹/۵	۱۱۰/۱	۱۱۰/۹	۱۱۰/۱	۱۱۱/۰
Δ[X.C ₅ . C ₆ (محوری)-(استوایی)]	۰/۵		۰/۸		۰/۹	
زاویه دووجهی(درجه)						
O ₁ . C ₂ .O ₃ . C ₄ = C ₆ .O ₁ . C ₂ .O ₃	۶۱/۴	۶۱/۴	۶۱/۴	۶۰/۹	۶۱/۵	۶۰/۶
C ₂ .O ₃ . C ₄ . C ₅ =C ₂ . C ₁ .O ₆ . C ₅	۵۶/۸	۵۳/۷	۵۷/۳	۵۴/۶	۵۷/۳	۵۴/۶
C ₄ . C ₅ . C ₆ .O ₁ =O ₃ . C ₄ . C ₅ . C ₆	۵۳/۲	۴۶/۶	۵۴/۱	۴۸/۳	۵۴/۴	۴۸/۴
X.C ₅ . C ₆ .O ₁	۱۷۲/۵	۷۴/۲	۱۷۵/۳	۷۴/۴	۱۷۵/۸	۷۴/۴
Δ[X.C ₅ . C ₆ .O ₁ (محوری)-(استوایی)]	۹۸/۳		۱۰۰/۹		۱۰۱/۴	

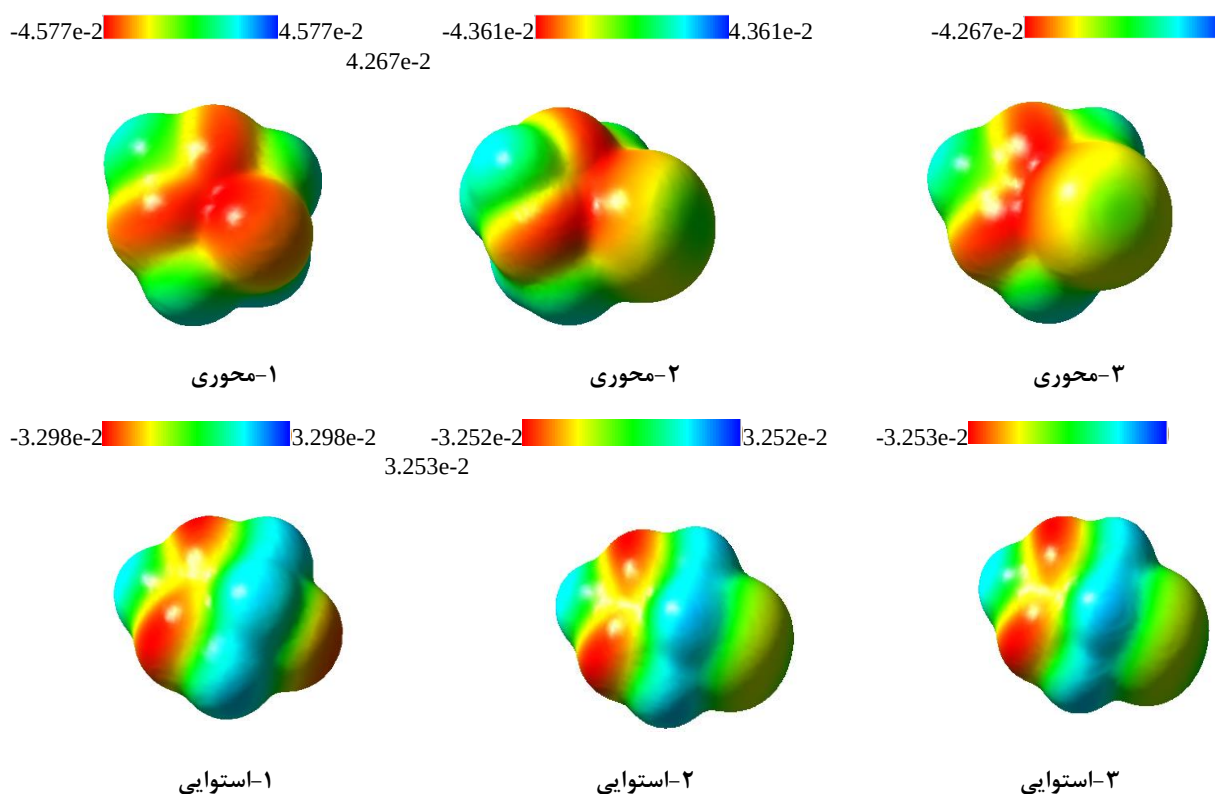
اربیتال های همو و لمو

مهمترین اربیتال های مرزی (FMOs) از جمله بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) تعیین کننده پایداری مولکول ها هستند [۲۸]. HOMO نشان دهنده ی توانایی دادن الکترون و LUMO نیز نشان دهنده ی پذیرنده ی الکترون است. گاف انرژی بین HOMO و LUMO تعیین کننده ی واکنش پذیری، قطبش پذیری و نرمی-سختی شیمیایی است [۲۹]. درحالیکه انرژی HOMO به انرژی پتانسیل یونیزاسیون بستگی دارد. انرژی LUMO نیز به میزان الکترونخواهی وابسته است. اختلاف انرژی میان اربیتال های HOMO و LUMO گاف انرژی نامیده می شود که نشان دهنده ی واکنش پذیری و پایداری مولکول است [۳۰]. همچنانکه در شکل ۴، مشاهده می شود، که از ترکیب ۱ به ترکیب ۳، شکل اربیتال HOMO، برای استخلاف های فلئور به کلر و از کلر به اتم برم، پر شده است و برای اربیتال های LUMO، برعکس این مسئله وجود دارد. گاف بین دو اربیتال HOMO و LUMO (Eg) از ترکیب ۱ به ۳ ($7/5080 \text{ eV} \leftarrow 7/4167 \text{ eV}$) و از ترکیب ۲ به ۳ ($7/4167 \text{ eV} \leftarrow 6/7544 \text{ eV}$) در کانفورماسیون های محوری در حال تقلیل است. در کانفورماسیون های استوایی نیز همین مسئله وجود دارد. ولی در کل در ترکیب ۳ محوری و ۳ استوایی مشاهده می شود، گاف انرژی (Eg) در بین سایر ترکیبات کاهش یافته است. و گاف انرژی برای ترکیب ۳، با جهت گیری محوری و استوایی استخلاف برم دارای کمترین مقدار است و اختلاف مقدار گاف انرژی برای آنها 0.064 الکترون ولت است. بدین معنا که در ترکیب ۳ محوری نسبت به ترکیب ۳ استوایی واکنش پذیرتر است. و این مسئله نشان می دهد که اربیتال HOMO، ترکیب ۳ محوری فعال تر در انجام واکنش هاست. و رسانش الکتریکی قویتری دارد. بنابراین، می توان دریافت که با قرارگیری استخلاف برم نسبت به کلر و فلئور با جهت گیری محوری واکنش پذیری ترکیب بالاتر می رود.



شکل ۴- نمایش سه بعدی از اربیتال های هم و لمو، مقادیر انرژی ها و گاف انرژی بین همو و لمو در کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱-۳.

یکی از خصوصیت های مفید برای مطالعه واکنش پذیری تعیین پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی می باشد. با مشاهده ی نقشه ی پتانسیل الکتروستاتیکی پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) نشان می دهد که ناحیه ای با بیشترین بار منفی به قرمز بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول الکترون دوست می باشد. همچنین ناحیه ای با بیشترین بار مثبت، به آبی بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول هسته دوست می باشد. (MEP) از این نظر حائز اهمیت است که به منظور نشان دادن اندازه مولکول، شکل مولکول به صورت مراکز با پتانسیل الکتروستاتیکی منفی و مثبت، به صورت یک محدوده ی به کار می رود. به طور کلی سایت های هسته دوست و الکترون دوست در یک مولکول توسط (MEP) مشخص می شود و می توان سایت های فعال برای شرکت در واکنش را پیش بینی نمود [۳۱]. در ترکیبات ۱ تا ۳، کانفورماسیون های محوری نسبت به کانفورماسیون های استوایی نواحی قرمز رنگ بیشتری دارند، به دلیل اثر القایی الکترون کشندگی اتم اکسیژن در موقعیت های ۱ و ۳ و همچنین قرارگیری استخلاف های الکترونگاتیو در موقعیت ۵ موجب گردیده است، دانسیته ی بار منفی در این نواحی بیشتر باشد. و با کاهش خصلت الکترونگاتیوی استخلاف در موقعیت ۵، نواحی قرمز رنگ، رنگ کمتری نشان می دهند (شکل ۵). بنابراین، مراکز واکنش پذیر در ترکیبات مشخص می شوند. بنابراین، نواحی قرمز رنگ که دارای دانسیته ی بار منفی بیشتری هستند، که نوکلئوفیل هایی هستند که به مراکز الکتروفیل حمله می کنند. که با مشاهده ی شکل مشخص می شود در ترکیب ۱ محوری، میزان نواحی قرمز رنگ بیشتر از سایر ترکیبات است و ترکیب ۳ استوایی نیز دارای کمترین نواحی قرمز رنگ است و به نظر می رسد این ترکیب دارای نواحی آبی رنگ بیشتری است.



شکل ۵- شمایی از پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) محاسبه شده توسط تئوری میدان خودسازگار (SCF) کانفورماسیون های محوری و استوایی ترکیبات ۱ تا ۳.

نتیجه گیری

نتایج حاصلی از این پژوهش نشان می دهد که پایداری کانفورماسیون های استوایی نسبت به کانفورماسیون های محوری متناظرشان در ترکیبات ۱ تا ۳، با تعویض استخلاف فلوئور با کلر و کلر با برم افزایش می یابد. و کانفورماسیون ۳-استوایی پایدارترین کانفورماسیون نسبت به کانفورماسیون محوری متناظرش است. بدین معنا که برتری قرار گیری استخلاف حجیم (Br) در برابر (F و Cl) در موقعیت استوایی بهتر از موقعیت محوری است. یعنی جهت گیری استخلاف ترکیب ۳-استوایی بدلیل رهایی از دافعه ی نامطلوب ۱ و ۳-دومحوری است. بیشتر متمایل به قرار گیری در موقعیت استوایی است. به عبارت دیگر، اثرات استریک نیز می توانند یکی دیگر از فاکتورهایی باشد که بر روی رفتار کانفورماسیونی ترکیبات ۱ تا ۳ موثر باشند. اثرات استریوالکترونی نیز در برتری کانفورماسیونی موثر هستند. از مقادیر ممان دوقطبی

نیز مشخص می شود که نمی توانند، رفتار کانفورماسیون ترکیبات ۱ تا ۳ را کنترل کنند و پارامترهای ساختاری متاثر از اثرات آنومری و گوج هستند.

با کمک از آنالیز همو و لمو مشخص گردید که گاف انرژی (Eg) برای ترکیبات مورد مطالعه بدین صورت است:

$$Eg_{1-eq} > Eg_{2-eq} > Eg_{1-ax} > Eg_{2-ax} > Eg_{3-eq} > Eg_{3-ax}$$

بدین معنا که ترکیب ۳ محوری نسبت به ترکیب ۳ استوایی واکنش پذیرترین کانفورماسیون است. و این مسئله نشان می دهد که اربیتال هموی آن در انجام واکنش ها فعالتر باشد. بنابراین می توان دریافت که با قرارگیری استخلاف برم نسبت به سایر استخلاف ها (کلر و فلوئور) در جهت گیری محوری واکنش پذیری ترکیب بالاتر می رود و همچنین مقایسه بین نقشه ی پتانسیل الکترواستاتیکی نتایج جالبی را در مورد واکنش پذیری ترکیبات مورد مطالعه ارائه می دهد.

سپاسگذاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد رودهن تشکر و سپاسگذاری می شود.

منابع و مراجع

- [1] Mulliken, R.S., Rieke, C.A. and Brown, W.G. (1941). "Journal of the American Chemical Society." Vol. 63, No. 6, PP. 41-56.
- [2] Lii, J.-H., Chen, H.-K., Durkin, K.A., and Allinger, N.L. (2003). "Journal of Computational Chemistry." Vol. 24, No. 12, PP. 1473-1472.
- [3] Reed, A. E., Curtiss L. A., and Weinhold, F. (1988). "Chemical Reviews." Vol. 88, No. 6. PP. 899-926.
- [4] Alabugin, I. V. (2000). "Journal of Physical Organic Chemistry." Vol. 65, No.13, PP. 3910-3919.
- [5] Eliel, E. L. (1970). "Accounts of Chemical Research." Vol. 3, No.1, PP.1-8.
- [6] W. F., Lambert, K. M., Wiberg, K. B., and Mercado, B. Q. (2015). "The Journal of Organic Chemistry.", Vol. 80, No. 8, PP. 4108-4115.
- [7] Lavinda, O., Tran, V. T. and Woerpel, K. A. (2014). "Organic & Biomolecular Chemistry." Vol. 12, No. 36, PP. 7083-7091.
- [8] Riddell, F. G. (2002), "Chirality." 2002, Vol. 14, No. (2-3), PP. 121-125.
- [9] Deslongchamps, G. and Deslongchamps, P. (2016) "Organic & Biomolecular Chemistry." Vol. 14, No. 32, PP. 7754-7767.
- [10] Eliel, E. L. (1970). "Accounts of Chemical Research." Vol. 3, No. 1, 1-8.
- [11] E. Juaristi, Tapia, J. and Mendes, R. (1986), "Tetrahedron." Vol. 42, No. 5, PP. 1253-1264.
- [12] Juaristi, E., Dr'az, F., Cue'llar G. and Jime'nez-Va'zquez, H. A. (1997). "The Journal of Organic Chemistry." 62, No. 12, PP. 4029-4035.
- [13] Juaristi. E. (1991). "Introduction to Stereochemistry and Conformational Analysis.", John Wiley & SONS, New York.
- [14] Abraham, R.J. Banks, H. D. Eliel, E. L. Hofer, O. and Kaloustian, M. K. (1972) "Journal of the

- American Chemical Society.” Vol. 94, No. 6, PP. 1913-1918.
- [15] Förster, H. and Vögtle, F. (2006). “Angewandte Chemie.” Vol. 89, No.7, PP. 443-455.
- [16] Frisch and et al. (2009), Gaussian 09, Revision B.03, M.J. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [17] Becke, A. D. (1986). “The Journal of Chemical Physics” Vol. 84, No. 8, PP. 4524-4529.
- [18] Lee, C., Yang W. and Parr, R.G. (1988). “Physical Review B.” Vol. 37, No, 2. PP. 785.
- [19] NBO 5.0, E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales and F. Weinhold, (2001). Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.
- [20] M. L. Trapp, J. K. Watts, N. Weinberg and B. M. Pinto (2006). “Canadian Journal of Chemistry.” Vol. 84, No. 4, 692-701.
- [21] Freitas M. P. (2013). “Organic & Biomolecular Chemistry.” Vol. 11, No. 17, PP. 2885-2890.
- [22] Mo, Y. (2010). “*Nature Chemistry*.” Vol. 2, No. 8, PP. 661-671.
- [23] Mo, Y. and Peyerimhoff, S. D. (1998). “The Journal of Chemical Physics.” Vol. 109, No. 5, PP. 1687-1697.
- [24] Wiberg K. B. and Murcko, M. (1987). “The Journal of Chemical Physics.” Vol. 91, No. 13, PP. 3616-3620.
- [25] Freeman, F., Phornvoranunt, A. and Hehre W.J. (1998). “The Journal of Chemical Physics.” Vol. 11, No. 11, PP. 831-839.
- [26] Gilbert, T.M. (1998). “Tetrahedron Letter.” Vol. 39, No. 50, PP.9147-9150.
- [27] M. Remko, P.D. Lyne and W.G. Richards, (1999). “Physical Chemistry Chemical Physics.” Vol. 1, No. 23, PP. 5353-5357.
- [28] Kosar B. and Albayrak, C. (2011). “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.” Vol. 78, No. 1, 160-167.
- [29] Senthil Kumar, P. Vasudevan, K. Prakasam, A. Geetha M. and Anbarasan, P.M. (2010). “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.” Vol. 77, No. 1, PP. 45-50.
- [30] Fukui, K. (1975). Theory of Orientation and Stereoselection, Springer-Verlag, Berlin.
- [31] Lesarri, A. Vega-Toribio, A. Suenram, R. D. Brugh, D. J. Nori-Shargh D. and Boggsd, J. E. (2011) “Physical Chemistry Chemical Physics.” Vol. 13, No. 14, 6610-6618.