

مطالعه نظری اثرات مشارکتی و استخلاف بر خواص پیوندهای تترل و هیدروژنی در کمپلکس های سه جزئی X-Ph-CN:SiF₄:HF

ستوده باقری^{۱*}، حمیدرضا مسعودی^۲، محسن اباذری^۳

۱ و * - دانشیار، رشته تخصصی شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، (S.Bagheri@vru.ac.ir)

۲- دانشیار، رشته تخصصی شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، (H.R.Masoodi@vru.ac.ir)

۳- کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان (mohsenabazaeri69@gmail.com)

واژگان کلیدی: مشارکتی، پیوند تترل، پیوند هیدروژنی، اثرات استخلاف، ثابت‌های هامت

۱- مقدمه

تأثیرات متقابل برهمکنش‌های غیر کووالانسی بر یکدیگر توجهات ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. این پدیده را اثرات مشارکتی می‌گویند. در صورتی که حضور دو برهمکنش باعث تقویت همدیگر شوند آن را هم‌افزایی و در صورتی که همدیگر را تضعیف کنند مخالفت کنندگی می‌گویند. در سال ۱۹۵۷ برای اولین بار مفهوم مشارکتی پیشنهاد شد [۱]. مفهوم مشارکتی به توضیح رفتار سیستم‌های دارای پیوندهای هیدروژنی کمک بسیار می‌کند [۲ و ۳].

۲- روش‌های محاسباتی

محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نرم افزار Gaussian09 در سطح MP2/6-311++G(d,p) انجام شده است. به منظور تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه بر مقادیر انرژی، از روش نیروی مقاوم در طی فرآیند بهینه سازی استفاده شده است. همچنین، خواص مکان شناختی چگالی الکترونی با استفاده از روش اتم‌ها در مولکول‌ها توسط نرم‌افزار AIM2000 در همان سطح محاسباتی محاسبه شده است.

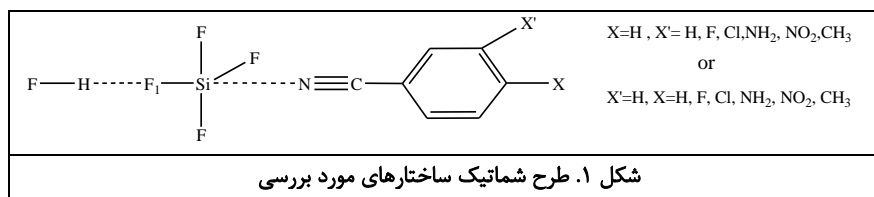
۳- بحث و بررسی نتایج

طرح شماتیک ساختارهای مورد بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است. انرژی تشکیل کمپلکس‌های سه جزئی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E_{\text{ternary}} = E_{\text{ternary}} - \sum E_{\text{mon}} \quad (1)$$

E_{mon} و E_{ternary} به ترتیب مربوط به انرژی کمپلکس و مونومرهای بهینه شده است. جدول ۱ نشان می‌دهد که مقادیر انرژی تشکیل کمپلکس در همه سیستم‌های سه جزئی مورد بررسی منفی است که نشان دهنده پایداری ساختارهای مورد بررسی

است. با رفتن از قوی‌ترین استخلاف الکترون کشنده به سمت قوی‌ترین استخلاف الکترون دهنده، مقدار مطلق انرژی تشکیل کمپلکس به طور کلی کاهش می‌یابد. رابطه خطی بسیار خوبی بین مقادیر ثابت هامت و انرژی تشکیل کمپلکس وجود دارد.



مقادیر انرژی اثر مشارکتی در کمپلکس‌های سه جزئی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E_{\text{coop}} = \Delta E_{\text{ternary}} - \sum \Delta E_{\text{dimer}} \quad (۲)$$

ΔE_{dimer} مربوط به انرژی کمپلکس‌های دوجزئی بهینه شده است. جدول ۱ نشان می‌دهد که مقادیر E_{coop} در تمامی ساختارهای مورد بررسی منفی می‌باشد که نشان دهنده این است که پیوند تترلی و هیدروژنی در کمپلکس‌های سه جزئی موجب تقویت یکدیگر می‌شوند. مشاهده می‌شود مقدار مطلق انرژی E_{coop} با رفتن از قوی‌ترین استخلاف الکترون کشنده به قوی‌ترین استخلاف الکترون دهنده افزایش می‌یابد. انرژی پیوند تترلی $\text{Si}\cdots\text{N}$ و پیوند هیدروژنی $\text{H}\cdots\text{F}$ در کمپلکس‌های سه جزئی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E'_{\text{Si}\cdots\text{N}} = E_{\text{Ternary}} - (E_{\text{HF}\cdots\text{SiF}_4} + E_{\text{X-Ph-CN}}) \quad (۳)$$

$$E'_{\text{H}\cdots\text{F}} = E_{\text{Ternary}} - (E_{\text{HF}} + E_{\text{F}_4\text{Si}\cdots\text{X-Ph-CN}}) \quad (۴)$$

مشاهده می‌شود که رابطه خطی بسیار خوبی بین ثابت‌های هامت و انرژی پیوندهای تترلی و هیدروژنی وجود دارد و با رفتن از قوی‌ترین استخلاف الکترون دهنده به قوی‌ترین استخلاف الکترون کشنده، مقدار مطلق انرژی پیوندهای تترلی و هیدروژنی مورد نظر کاهش می‌یابد. مقادیر چگالی الکترونی $\rho(\text{F})$ مربوط به نقاط بحرانی پیوندهای تترلی و هیدروژنی محاسبه و در جدول ۱ گردآوری شده است. نتایج نشان می‌دهد مقادیر چگالی الکترونی پیوند تترلی و هیدروژنی به طور کلی با رفتن از قوی‌ترین استخلاف الکترون کشنده به قوی‌ترین استخلاف الکترون دهنده افزایش می‌یابد.

جدول ۱: پارامترهای انرژی و مقادیر دانسیته الکترونی در نقاط بحرانی پیوندها در ساختارهای استخلاف دار شده در موقعیت متا (داخل پرانتز) و پارا						
X or X'	$\Delta E_{\text{ternary}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{coop}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E'_{\text{Si}\cdots\text{N}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E'_{\text{H}\cdots\text{F}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\rho_{\text{Si}\cdots\text{N}}/\text{a.u.}$	$\rho_{\text{H}\cdots\text{F}}/\text{a.u.}$
NO ₂	-۲۲/۸۴(-۲۲/۴۹)	-۴/۱۹(-۴/۱۱)	-۱۴/۳(-۱۴/۰۳)	-۱۲/۶۴(-۱۲/۵۶)	۰/۰۰۸۱۱(۰/۰۰۷۹)	۰/۰۱۴۳۳(۰/۰۱۴۲۵)
Cl	-۲۴/۳۹(-۲۴/۱۰)	-۴/۹۴(-۴/۵۴)	-۱۵/۹۴(-۱۵/۶۴)	-۱۳/۳۹(-۱۳/۶۹)	۰/۰۰۹۰۷(۰/۰۰۸۶)	۰/۰۱۴۷۸(۰/۰۱۴۶۷)
F	-۲۴/۵۲(-۲۴/۱۲)	-۴/۹۹(-۴/۸۶)	-۱۶/۰۶(-۱۵/۶۷)	-۱۳/۴۴(-۱۳/۳۱)	۰/۰۰۸۹۷(۰/۰۰۸۷)	۰/۰۱۴۷۲(۰/۰۱۴۵۲)
H	-۲۵/۲۴(-۲۵/۲۴)	-۵/۳۷(-۵/۳۷)	-۱۶/۷۹(-۱۶/۷۹)	-۱۳/۸۲(-۱۳/۸۲)	۰/۰۰۹۱۵(۰/۰۰۹۱)	۰/۰۱۴۸۴(۰/۰۱۴۸۴)
CH ₃	-۲۵/۵۱(-۲۵/۷۳)	-۵/۳۸(-۵/۵۸)	-۱۷/۰۵(-۱۷/۲۷)	-۱۳/۸۳(-۱۴/۰۴)	۰/۰۰۹۴۶(۰/۰۰۹۴)	۰/۰۱۴۸۵(۰/۰۱۴۸۷)
NH ₂	-۲۶/۸۵(-۲۶/۱۴)	-۶/۱۰(-۵/۷۵)	-۱۸/۴۰(-۱۷/۶۹)	-۱۴/۵۶(-۱۴/۲۰)	۰/۰۱۰۰۵(۰/۰۰۹۷)	۰/۰۱۵۱۵(۰/۰۱۵۰۳)

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که افزایش در قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌ها همراه با کاهش مقدار مطلق انرژی تشکیل کمپلکس است. مقدار منفی E_{coop} بیانگر اثر مطلوب پیوندهای تترلی و هیدروژنی مورد نظر بر روی یکدیگر است. اثرات استخلاف بر مشارکت پذیری پیوندهای تترلی و هیدروژنی مورد بررسی از طریق ثابت‌های هامت قابل بیان است.

منابع و مراجع

- [1] Huyskens, P. L. (1977). Factors governing the influence of a first hydrogen bond on the formation of a second one by the same molecule or ion. *Journal of the American Chemical Society*, 99(8), 2578-2582.
- [2] Nochebuena, J., Cuautli, C., & Ireta, J. (2017). Origin of cooperativity in hydrogen bonding. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(23), 15256-15263.
- [3] Bagheri, S., Masoodi, H. R., & Yousofvand, A. (2016). Exploring the role of substituents on cooperativity between $\text{N}\cdots\text{HF}$ and $\text{CH}\cdots\text{F}$ hydrogen bonds in ternary systems involving aromatic azine: substituted complexes of s-triazine: HF: s-triazine as a working model. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1092, 12-18.