



بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیبات آلفا-هالوژنه ۳،۵-هپتان دی‌ان؛

با استفاده از مطالعات نظری تابعی چگالی

عبدالرضا نکویی^{*}، زینب حاجیان^۲، محمد وکیلی^۳

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

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

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۲۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۲۱

چکیده

تجزیه و تحلیل صورتبندی و پایداری‌های نسبی برای تاتومرهای کتو و انول پایدار در مولکول ۴-هالو-۳-۵-هپتان دی‌ان (α-X-HPD)، که در آن X اتم‌های فلور، کلر و برم است، توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح B3LYP با به کارگیری مجموعه‌های پایه‌ای 6-31G** و 6-311G**+G** انجام پذیرفته‌است. در این مولکول‌ها از میان ۵۶ صورتبندی ممکن انولی و ۱۰ صورتبندی ممکن کتویی، ۱۶ صورتبندی سیس-انول کی لیتی مختلف وجود دارند که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی تقویت شده با رزونانس (RAHB) از نوع 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 مولکول‌ها محاسبه شده و به همراه پارامترهای دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، از جمله پارامترهای ساختاری و طیف‌بینی، با یکدیگر، و با خود مولکول ۳،۵-هپتان دی‌ان (HPD) مقایسه شده‌اند. اثر جانشینی هالوژن در موقعیت آلفا بر روی ساختار و پیوند هیدروژنی درون مولکولی مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌است.

واژه‌های کلیدی: ۴-هالو-۳،۵-هپتان دی‌ان، تحلیل صورتبندی، تأثیر جانشینی، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، مطالعه DFT

۱. مقدمه

یک اتم به دو اتم متصل می‌شود به طوری که به نظر می‌رسد

پیوندی بین آنها برقرار شده است. چنین پیوندهایی را پیوند

تحت شرایط معینی اتم هیدروژن با نیرویی قوی به جای

* عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

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

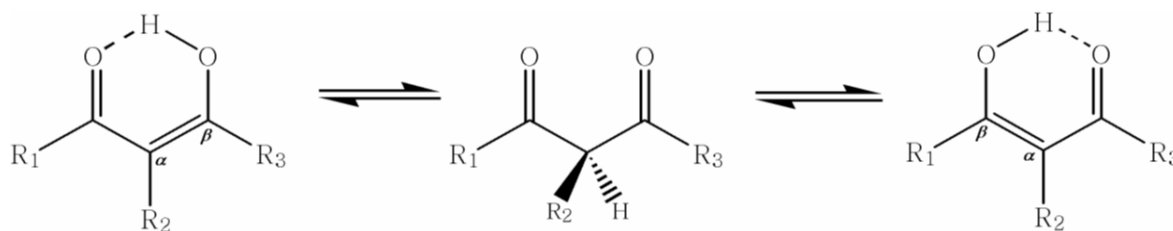
تلفن: ۰۷۱۱-۷۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیکی: nekoei@sutech.ac.ir

فراهم می شود تا با یک فاصله و زاویه مناسب در جهت اکسیژن گروه کربونیل قرار گرفته و با تشکیل یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پایداری ساختار سیس-انول گردد [۲-۳]. گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل و آلکنی درگیر در این قسمت از ساختار مولکول‌های سیس-انول، شامل ۶ اتم هستند که می توانند در رزونانس الکترون‌های π غیر مستقر شرکت کنند. به این ترتیب در اثر این پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس (RAHB-Resonance Assisted Hydrogen Bond)، یک ساختار شبه حلقه‌ای ۶ عضوی بنام حلقه کی‌لیتی (Chelated ring) شکل می‌گیرد. طی سال‌های متمادی ساختار مولکولی شکل‌های انولی و کتویی، تعادل کتو-انول و طبیعت قوی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتادی‌کتون‌ها موضوع تحقیقات بسیاری بوده‌اند. موقعیت تعادل در تاتومری (شکل ۱) تابع متغیرهایی از قبیل ویژگی‌های الکترونی گروه‌های جانشینی R1، R2 و R3، دما و ویژگی‌های حلال است. بنابراین جایگزینی‌های مختلف در موقعیت‌های آلفا و بتا ترکیبات بتادی‌کتونی روی قدرت پیوند هیدروژنی و تعادل بین ساختارهای انول و کتویی آنها تأثیر به‌سزایی خواهد داشت [۴-۵]. مالون‌آلدئید و استیل استون به عنوان ساده‌ترین بتادی‌کتون‌هایی هستند که مطالعات تجربی و نظری بسیاری برای بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ساختارهای کی‌لیتی سیس-انول آنها انجام شده است [۳-۶]. همچنین کارهای زیادی روی تجزیه و تحلیل طیف‌های ارتعاشی تعداد زیادی از بتادی‌کتونها، از جمله ۲، ۲، ۶، ۶-ترامتیل-۵، ۳-هپتان‌دی‌ان و ۵، ۵-دی‌متیل-۴، ۲-هگزان‌دی‌ان انجام گرفته است [۵-۷]. با توجه به ساختار الکترونی حلقه کی‌لیتی، هر عاملی که بتواند روی خواص الکترونی این حلقه تأثیر بگذارد، می‌تواند قدرت پیوند هیدروژنی و تعادل تاتومری را تغییر دهد. بنابراین خواص الکترونی و ساختار هندسی حلقه می‌توانند باعث تغییر تاتومر پایدارتر و تغییر قدرت پیوند گردند [۶-۸]. هدف این مقاله، بررسی تأثیر جانشینی هالوژن-ها در موقعیت α بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بتادی-کتون‌ها، به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT-DensityFunctional Theory) است.

هیدروژنی می‌گویند [۱]. یک پیوند هیدروژنی از یک پیوند معمولی شیمیایی ضعیفتر است و می‌تواند در هر سه حالت جامد مایع یا گاز مشاهده گردد. معمولاً از نماد $A-H \cdots B$ برای نمایش این نوع پیوند استفاده می‌گردد که A و B عموماً اتم‌های الکترون‌گاتیوتر از هیدروژن (مثل S، O، Cl، F و N) هستند. گروه $A-H$ به عنوان پذیرنده الکترون یا دهنده پیوند هیدروژنی و B به عنوان دهنده الکترون یا پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند. اتم الکترون‌گاتیو A با جذب الکترون از ابر الکترونی اتم هیدروژن باعث القاء بار جزئی مثبت روی اتم هیدروژن می‌گردد، که باعث جذب جفت الکترون آزاد اتم B می‌شود. به همین دلیل است که قاعدتاً گفته می‌شود پیوند هیدروژنی در نتیجه نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی جزئی با بار مخالف هم ایجاد می‌گردد.

پیوندهای هیدروژنی در بسیاری از مواد یافت می‌شوند. پدیده‌هایی از قبیل دیرتر خشک شدن الیاف پنبه‌ای نسبت به الیاف نایلونی، نرم شدن پوست، ناهنجاری‌های ظاهری در ماهیت آب، همگی ناشی از وجود پیوند هیدروژنی در این ترکیبات اند. پیوند هیدروژنی همچنین در تعیین ساختار و خواص مولکول‌های سیستم‌های زنده نقش اساسی دارد و اجزای ماریچ آلفا در ساختار پروتئین‌ها و اجزای ماریچ دوگانه در ساختار DNA توسط پیوند هیدروژنی به هم می‌پیوندند.

پیوند هیدروژنی در ترکیباتی که قادر به تشکیل نوع درون مولکولی این پیوند اند نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. تحقیقات زیادی روی این موضوع انجام شده و مهمترین ترکیبات بررسی شده بتادی‌کتون‌ها هستند. این مولکول‌ها که بی‌شک از معروف‌ترین شاخه‌های ترکیبات تاتومری‌اند، کاربردهای فراوانی در شیمی آلی و معدنی دارند. با دانستن تعادل تاتومری بین فرم‌های کتو و انول، براحتی می‌توان تشخیص داد که یک بتادی‌کتون می‌تواند از دو مسیر مختلف با دو شکل انولی متفاوت در تعادل باشد. شکل ۱ این تاتومری را بین فرم کتو و دو فرم متفاوت انولی نشان می‌دهد. در گونه‌های انولی سیس (که در آنها پیوند $O-H$ نسبت به پیوند $C=C$ در وضعیت سیس قرار دارد)، به دلیل ساختار و شکل مناسبی که مولکول دارد این امکان برای اتم هیدروژن گروه هیدروکسیل



شکل ۱- تعادل تانومری انول-کتو در بتادی کتون‌ها.

درون مولکولی شکل‌های سیس-انولی پایدار، در هر سه سطح محاسبه شده‌اند. ساختارهای هیدروژن-مرکز انولی که به عنوان حد واسط برای انتقال پروتون بین دو فرم انولی مختلف یک بتادی کتون (شکل ۱) هستند در سطح نظری $B3LYP/6-31G^{**}$ بهینه شده‌اند. تمامی محاسبات فرکانس برای صورتبندی‌های پایدار انولی در سطح $B3LYP/6-311G^{**}$ انجام پذیرفته‌اند.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده‌ها

یک ترکیب بتادی کتون غالباً در شکل سیس-انولی قرار می‌گیرد، زیرا در این حالت توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌شود. همانطور که قبلاً گفته شد ترکیب مورد نظر در این تحقیق HPD است. با توجه به این امر که اتم‌های هالوژن اثرات الکترون کشندگی و فضایی متفاوتی دارند، با جانشینی این اتم‌ها در موقعیت α مولکول HPD، اثرات الکترونگاتیوی و فضایی را بر قدرت پیوند هیدروژنی و ساختار هندسیتاتومرهای پایدار انولی مولکول مورد بررسی قرار می‌دهیم.

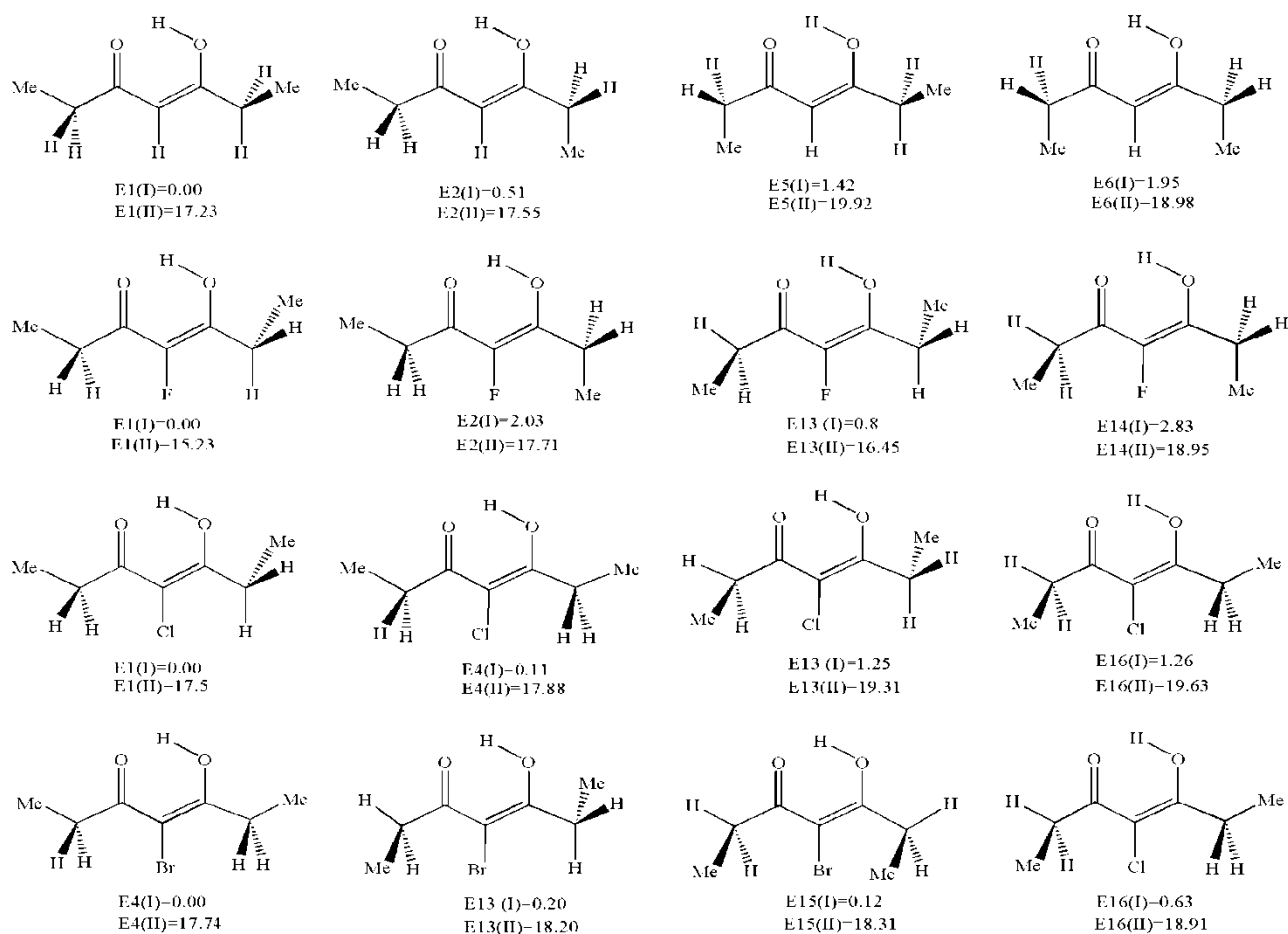
با انجام محاسبات در سطوح مختلف نظری از میان ۵۶ شکل انول (که ۱۶ تای آنها قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند) ۴ صورتبندی پایدار برای هر کدام از ترکیبات HPD به دست می‌آید. ساختار و انرژی‌های نسبی همه صورتبندی‌های پایدار مذکور، محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ ، برای مقایسه در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. این انرژی‌ها در واحد کیلوکالری بر مول و نسبت به پایدارترین صورتبندی مربوطه در مولکول مورد نظر هستند.

برای این منظور مقایسه‌هایی بین پارامترهای مختلف مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی از جمله ساختار مولکولی ترکیبات ۵،۳-هپتان‌دی-ان (HPD) و ۴-هالو-۵،۳-هپتان‌دی‌ان (α -X-HPD)، که در آن X اتم‌های فلور، کلر و برم است، صورت گرفته که نشان دهنده اثر جانشینی هالوژن‌ها به جای اتم هیدروژن در موقعیت α این بتادی کتون می‌باشد.

۲. روش محاسبات

تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار که در ادامه ذکر می‌شوند، توسط نرم افزار گوسین ۰۳ [۹] انجام پذیرفته‌اند. کلیه محاسبات با به کارگیری روش DFT یا نظریه تابعی چگالی 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) [۱۰]، و LYP نشان‌دهنده به کار گرفتن تابعی همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار (Lee, Yang and Parr correlation functional) [۱۱] است.

صورتبندی‌های کتو و انولی قابل پیش‌بینی برای مولکول‌های HPD و α -X-HPD با استفاده از توابع پایه $6-31G^{**}$ ، $6-311G^{**}$ و $6-311++G^{**}$ بهینه شده و انرژی آنها به دست آمده است. مجموعه $6-311++G^{**}$ یک مجموعه پایه‌ای ظرفیت شکافته (Split Valance, SV) با زتای سه گانه (Triple-zeta) بوده که در آن توابع قطبیده و نفوذی (Polarization and diffuse functions) به همه اتم‌ها اضافه شده‌اند [۱۲]. همچنین انرژی نسبی صورتبندی‌های ترانس-انول (که در آنها پیوند O-H در وضعیت ترانس نسبت به پیوند C=C قرار می‌گیرد) نیز، برای تخمین انرژی پیوند هیدروژنی



شکل ۲- فرم‌های سیس- انولی پایدار ترکیبات مورد مطالعه و انرژی‌های نسبی آنها (محاسبه شده در سطح B3LYP/6-31G** بر حسب kcal/mol در کنار انرژی نسبی شکل‌های ترانس آنها.

صورتبندی‌های دیگر سیس-انولی هر کدام به یکی از این صورتبندی‌ها تبدیل می‌شوند. فرم‌های انولی غیرکی‌لیتی از نظر انرژی نسبی بسیار ناپایدارترند (سطح انرژی تقریبی حدود ۱۰ تا ۲۰ کیلوکالری بر مول). انرژی نسبی محاسبه شده برای پایدارترین صورتبندی تاتومرهای کتویی برای خود HPD و ترکیب فلوئوره، کلره و برمه به ترتیب برابر با ۴/۷۰، ۴/۳۸، ۵/۵۲ و ۴/۵۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد. بنابراین تنها فرم‌های داده شده در شکل ۲ می‌توانند برای حضور غالب در نمونه این ترکیبات رقابت داشته باشند و فرم‌های دیگر درصد بسیار پائینی در نمونه خواهند داشت.

پیشنهاد می‌گردد:

$\alpha\text{-F-HPD} < \text{HPD} < \alpha\text{-Cl-HPD} < \alpha\text{-Br-HPD}$

میانگین تعدادی از پارامترهای ساختاری مربوط به حلقه کی‌لیتی حاصل از بهینه‌سازی صورتبندی‌های پایدار ترکیبات $\alpha\text{-X-HPD}$ ، به طوریکه X یکی از اتم‌های فلوئور، کلر و برم باشد، در سطح

صورتبندی‌های دیگر سیس-انولی هر کدام به یکی از این صورتبندی‌ها تبدیل می‌شوند. فرم‌های انولی غیرکی‌لیتی از نظر انرژی نسبی بسیار ناپایدارترند (سطح انرژی تقریبی حدود ۱۰ تا ۲۰ کیلوکالری بر مول). انرژی نسبی محاسبه شده برای پایدارترین صورتبندی تاتومرهای کتویی برای خود HPD و ترکیب فلوئوره، کلره و برمه به ترتیب برابر با ۴/۷۰، ۴/۳۸، ۵/۵۲ و ۴/۵۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد. بنابراین تنها فرم‌های داده شده در شکل ۲ می‌توانند برای حضور غالب در نمونه این ترکیبات رقابت داشته باشند و فرم‌های دیگر درصد بسیار پائینی در نمونه خواهند داشت.

میانگین تعدادی از پارامترهای ساختاری مربوط به حلقه کی‌لیتی حاصل از بهینه‌سازی صورتبندی‌های پایدار ترکیبات $\alpha\text{-X-HPD}$ ، به طوریکه X یکی از اتم‌های فلوئور، کلر و برم باشد، در سطح

جدول ۱- میانگین پارامترهای ساختمانی حلقه کی لیتی، طیف سنجی و انرژی های مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی در پایدارترین صورتبندی های سیس-انولی HPD و ترکیبات آلفا-هالوژنه آن.

Parameters ^a	α -F-HPD	HPD	α -Cl-HPD	α -Br-HPD
RC=O	۱/۲۴۴	۱/۲۴۵	۱/۲۴۶	۱/۲۴۸
RC-C	۱/۴۴۴	۱/۴۴۵	۱/۴۵۱	۱/۴۵۱
RC=C	۱/۳۶۵	۱/۳۶۹	۱/۳۷۷	۱/۳۸۰
RC-O	۱/۳۳۲	۱/۳۱۸	۱/۳۲۴	۱/۳۲۳
RO-H	۰/۹۹۷	۱/۰۰۱	۱/۰۰۶	۱/۰۰۹
RO...H	۱/۶۷۱	۱/۶۴۰	۱/۵۸۹	۱/۵۶۵
RO...O	۲/۵۶۸	۲/۵۴۷	۲/۵۰۷	۲/۴۹۰
RX-C	۱/۳۷۱	۱/۰۸۱	۱/۷۶۶	۱/۹۲۶
E_{HB}^b	۱۵/۴۳	۱۷/۱۳	۱۷/۶۳	۱۷/۸۷
E_{HB}^c	۱۴/۴۳	۱۶/۲۶	۱۶/۷۱	۱۷/۳۰
E_{HB}^d	۱۴/۴۶	۱۵/۷۳	۱۶/۲۸	۱۶/۸۰
E_{BH}^e	۲/۹۱	۲/۳۷	۱/۸۴	۱/۵۷
νOH^f	۳۱۷۶	۳۰۹۲	۲۹۹۴	۲۹۲۸
γOH^f	۹۱۱	۹۷۰	۹۸۴	۱۰۰۲

a: R فاصله بر حسب انگستروم، همگی در سطح B3LYP/6-311++G**

b: E_{HB} انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب کیلوکالری برمول، در سطح B3LYP/6-31G**

c: E_{HB} انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب کیلوکالری برمول، در سطح B3LYP/6-311G**

d: E_{HB} انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب کیلوکالری برمول، در سطح B3LYP/6-311++G**

e: E_{BH} سد انرژی برای انتقال پروتون بر حسب کیلوکالری برمول، در سطح B3LYP/6-31G**

f: ν و γ به ترتیب فرکانسهای کششی و خمشی خارج صفحه بر حسب cm^{-1} همگی در سطح B3LYP/6-311G**

آلفای مولکول HPD به صورت زیر خواهد بود که در توافق عالی با نتیجه حاصل از مقایسه پارامترهای ساختاری است:

$$\alpha\text{-F-HPD} < \text{HPD} < \alpha\text{-Cl-HPD} < \alpha\text{-Br-HPD}$$

یکی دیگر از پارامترهایی که برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتادی کتون‌ها به کار می‌رود، سد انرژی پتانسیل برای انتقال پروتون بین دو فرم انولی آن بتادی کتون (شکل ۱) است. هر چه این سد انرژی پایین تر باشد نشان‌دهنده قوی تر بودن پیوند هیدروژنی است. بدین منظور ساختارهای هیدروژن-مرکز انولی که به عنوان حد واسط برای این انتقالات پروتونی هستند در سطح نظری B3LYP/6-31G** بهینه شده و سد انرژی محاسبه شده که با EBH (Barrier Height Energy) نشان داده شده است برای تمامی ترکیبات مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده‌اند. مقایسه این پارامتر نیز به خوبی نشان‌دهنده همان ترتیب ذکر شده قبلی برای قدرت پیوند هیدروژنی در HPD و ترکیبات آلفا-هالوژنه آن می‌باشد.

نتیجه بالا با مقایسه فواصل O-H و O...H نیز که ترکیب برهم‌دار به ترتیب بیشترین و کمترین طول و ترکیب فلئوئردار به ترتیب کمترین و بیشترین طول را دارد تایید می‌گردد.

پارامتر دیگری که برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد، انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که آن را با EHB نشان خواهیم داد. روش متداول برای به دست آوردن EHB محاسبه اختلاف انرژی بین صورتبندی سیس-انول کی لیتی (I) با صورتبندی ترانس-انول (II) مربوطه (در شکل ۲) می‌باشد [۱۳]. محاسبه این اختلاف انرژی‌ها در سطح B3LYP و با به کارگیری سه سری پایه‌ای انجام گرفته است و نتایج به جدول ۲ اضافه شده‌اند.

مقایسه انرژی‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی تخمینی در تمام سطوح محاسباتی در جدول ۲ نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در اثر جایگزین کردن گروه‌های هالوژن در موقعیت

۴. نتیجه گیری

قرار گرفتن اتم‌های هالوژن در موقعیت آلفای مولکول HPD تاثیرات متفاوتی بر اساس میزان الکترون‌کشدگی و اندازه آنها بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی خواهد داشت. اتم‌های کلر و برم در موقعیت آلفا بدلیل حجم بودن و در نتیجه افزایش فشار بر حلقه کی‌لیتی قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش می‌دهند. در مورد جانیشینی فلئوئور در موقعیت آلفا بدلیل همپوشانی مناسب اوربیتال‌های 2p کربن با اوربیتال‌های لایه دوم فلئوئور اثر الکترون‌کشدگی غالب بوده و قدرت پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد.

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] A.H. Lowery, C. George, P. Datonio, J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6399.
- [3] R. Boese, M.Y. Antipin, D. Blaser, *J. Phys. Chem.*, 102B (1998) 8654.
- [4] C. Nonhebel, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1896.
- [5] S. F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, M. Zahedi-Tabrizi, H. Eshghi, J.S. Emampour, H. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, 782 (2006) 191.
- [6] S.F. Tayyari, Th. Zeegers-Huyskens, J.L. Wood, *Spectro. Chim. Acta.*, 35A (1979) 1265.
- [7] S.F. Tayyari, S. Salemi, M. Zahedi-Tabrizi, M. Behforouz, *J. Mol. Struct.*, 694 (2004) 91.
- [8] D.J. Saredella, D.H. Hainert, B.L. Shupiro, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2817.
- [9] 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, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [11] S. Lopes, L. Lapinski, R. Fausto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 5952.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B(1988) 785.
- [13] P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy, *The Hydrogen Bond*, North-Holland, Amsterdam, (1976).

همچنین بعضی از پارامترهای طیف‌سنجی مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی نیز در انتهای جدول ۱ گردآوری شده‌اند. ν_{OH} فرکانس کششی گروه هیدروکسیل می‌باشد که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد. γ_{OH} نیز فرکانس خمشی خارج از صفحه گروه هیدروکسیل بوده و با تشکیل و یا قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی نیاز به انرژی بیشتری دارد و در فرکانس‌های بالاتر ظاهر می‌شود. ترتیبی که از مقایسه این فرکانس‌ها برای قدرت پیوند هیدروژنی به دست می‌آید نیز در توافق عالی با تمامی نتایج قبلی است.

در توضیح ترتیب به دست آمده برای قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در HPD و ترکیبات آلفا-هالوژنه آن می‌توان گفت که اتم برم به دلیل داشتن حجم زیاد باعث ازدحام فضایی بیشتر و در نتیجه فشار بر روی حلقه کی‌لیتی می‌گردد و در نتیجه شرایط را برای ایجاد پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی‌تر فراهم می‌کند. از سوی دیگر هرچقدر هالوژن بزرگتر یعنی متعلق به دوره‌های پایین‌تر جدول تناوبی باشد اوربیتال شرکت کننده آن در پیوند متعلق به لایه‌های بالاتر است. این اوربیتال‌ها از نظر اندازه نسبت به اوربیتال‌های 2p کربن بزرگتر بوده و طبق نظریه اوربیتال مولکولی یکی از شرایط اصلی جهت همپوشانی موثر را از دست می‌دهند. در نتیجه در چنین مواردی خصلت الکترون‌کشدگی تاثیر کمتری خواهد داشت و در عوض اثرات فضایی تاثیرگذاری بیشتری پیدا خواهند کرد. همانطور که از روند ذکر شده نیز مشخص است در مورد اتم فلئوئور با توجه به هم ردیف بودن آن با اتم کربن، اوربیتال‌ها شرایط همپوشانی موثر را داشته و در نتیجه الکترون‌کشدگی حداکثر تاثیر را خواهد داشت. از طرف دیگر اندازه کوچک اتم فلئوئور نیز، با عدم ایجاد فشار فضایی بر حلقه کی‌لیتی، با ضعیف شدن رزونانس الکترونی در حلقه کی‌لیتی در اثر الکترون‌کشدگی و ضعیف شدن پیوند هیدروژنی درون مولکولی همراستا شده و ضعیف‌ترین پیوند در مولکول فلئوئوردار مشاهده می‌گردد.