



مطالعه نظری و تجربی تاتومری مشتقات هالوژنه پارا-تری فلئوروبنزوئیل استون به کمک نظریه تابعی چگالی و طیف سنجی ارتعاشی

وحیدرضا داروگر*، محمد وکیلی، سید فرامرز طیاری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۱/۰۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵

چکیده

تجزیه و تحلیل ساختار مولکولی و پایداری‌های نسبی برای صورتبندی‌های پایدار سیس-انول در مولکول‌های تری فلئوروبنزوئیل استون و مشتقات هالوژنه توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ انجام شد. در این مولکول‌ها، تنها دو فرم سیس-انول کی‌لیتی وجود دارند که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H...O اند، که با یکدیگر در حال تعادل اند. محاسبات ما نشان می‌دهند که اختلاف بین این دو فرم در مولکول‌های پارا-هالوتری فلئوروبنزوئیل استون حدود $0.75-1.49$ کیلوکالری بر مول است، که نشان دهنده آن است که هر دو فرم می‌تواند در نمونه وجود داشته باشد. قدرت پیوند هیدروژنی نیز برای صورتبندی‌های انولی پایدار این مولکول-هاتوسط نرم افزار AIM محاسبه شده و به همراه پارامترهای دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، از جمله پارامترهای ساختاری و طیف بینی، با یکدیگر مقایسه شدند. مطابق با نتایج حاصله در مولکول‌های پارا-هالوژنه تری فلئوروبنزوئیل استون قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرم ۲ بیشتر از فرم ۴ است. مقایسه این نتایج نیز نشان می‌دهند که استخلاف‌های کلر، فلئور و برم در موقعیت پارا حلقه فنیل، بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی تاثیر مهمی ندارد اما می‌تواند سبب جابجایی نوارهای ارتعاشی حلقه فنیل شود.

واژه های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، اثر استخلاف، نظریه تابعی چگالی (DFT)، انتسابات ارتعاشی.

۱. مقدمه

در یک بتا دی کتون تعادل دو شکل کتو و انول با انتقال پروتون همراه است. شکل انول توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌شود. با توجه به شرایط محیطی از قبیل دما و قطبیت حلال و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کی‌لیت که ناشی از خصوصیات الکترون کشندگی و دهندگی استخلاف‌های مختلف در موقعیت‌های آلفا و بتا است، تعادل انول-کتو و

*معهده دار مکاتبات: وحیدرضا داروگر

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تلفن: ۰۵۱۳۷۳۳۶۹۳۰ پست الکترونیک: vahidrezadarugar@mail.um.ac.ir

قدرت پیوند هیدروژنی تحت تاثیر قرار می گیرد [۵-۱]. مطالعات تجربی متعددی نشان داده اند که گروه های الکترون کشنده مثل تری فلورومتیل (CF_3)، در موقعیت بتا پیوند را ضعیف کرده در حالیکه گروه های تأمین کننده الکترون مثل فنیل (C_6H_5)، قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش داده اند [۷-۶].

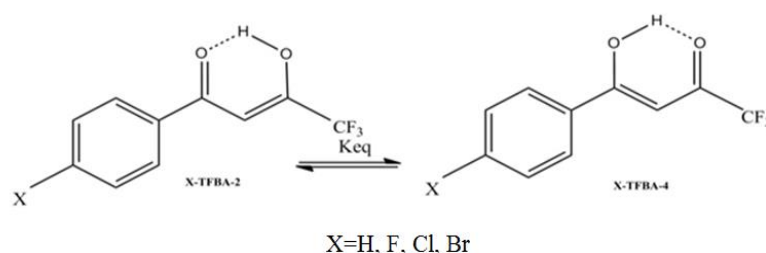
هدف این مقاله، بررسی تاثیر استخلاف های هالوژن در موقعیت پارا حلقه فنیل بر پایداری، انرژی های نسبی فرم های سیس-انول مولکول تری فلورو بنزوئیل استون (به عنوان β -دی کتون های نامتقارن) به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و روش های تجربی از قبیل طیف سنجی ارتعاشی می باشد. نتایج نظری و تجربی بدست آمده با مولکول ۴،۴،۴-تری فلورو ۱-فنیل-۳-بوتان دی اون^۱ (تری فلورو بنزوئیل استون) به عنوان مولکول مادر، نیز مقایسه شده اند. این مقایسه اثر استخلاف های کلر، فلورو و برم در موقعیت پارای حلقه فنیل را بر پایداری بین دو فرم و قدرت پیوند هیدروژنی و نوارهای ارتعاشی آنها نشان می دهد.

۲. روش های محاسباتی و تجربی

تمام محاسبات برای بدست آوردن ساختار مولکولی، قدرت پیوند هیدروژنی و انرژی های نقطه صفر (ZPE) و فرکانس های ارتعاشی با نرم افزار گوسین ۰۹ [۸] در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** [۹] در فاز گازی انجام شده اند. ترکیب تری فلورو بنزوئیل استون از شرکت آلفا ایسر و مشتقات استخلاف دار آن (کلر، فلورو، برم) از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شده اند. طیف مادون قرمز (IR) در ناحیه ۸۰۰-۱۷۰۰، با استفاده از دستگاه تبدیل فوریه Bomem MB-۱۵۴ در حلال CCl_4 با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و میانگین ۲۰ اسکن تهیه شده است. طیف های رامان با استفاده از دستگاه Bomem MB-154 با مقسم نور ZnSe و آشکارساز InGaAs با روش الکتریکی تهیه گردید. نورهای رایلی توسط دو مجموعه از فیلترهای دوتایی هولوگرافی انجام گرفت. طیف ها با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و ۳۰۰۰ اسکن به دست آمده است. منبع تغذیه لیزر Nd-YAG (nm) $1064(\lambda=)$ ، و توان آن روی نمونه ۳۰۰-۱۰۰ mW است.

۳. نتایج و تجزیه تحلیل داده ها

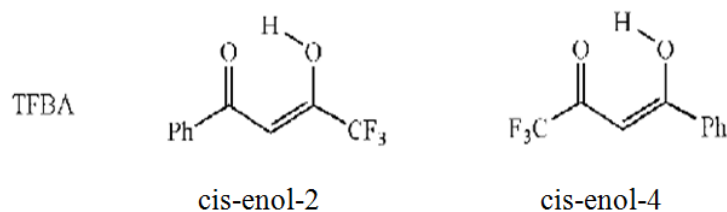
دو فرم سیس-انول در ترکیب های X-TFBA که توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می گردد در شکل ۱ نشان داده شده اند. همان طور که ملاحظه می شود بین این دو فرم، پروتون انولی از یک اتم اکسیژن به اتم اکسیژن دیگر منتقل می گردد.



شکل ۱. تعادل بین دو فرم سیس-انول در ترکیبات استخلافی پارا تری فلورو بنزوئیل استون.

¹ 4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (TFBA)

فرم‌های پایدار سیس-انول مولکول‌های X-TFBA محاسبه شده در سطح کوانتومی B3LYP با مجموعه پایه $6-311++G^{**}$ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. طبق نامگذاری، برای مولکول‌های دارای گروه CF_3 ، کتابت این گروه در صورتبندی های ۲ نزدیک گروه کربونیل و در صورتبندی های ۴ نزدیک گروه هیدروکسیل در نظر گرفته شده است.



شکل ۲. پایدارترین صورتبندی های سیس انول ترکیب TFBA

در جدول ۱ انرژی‌های نسبی و انرژی‌های نقطه صفر فرم ناپایدار در مقایسه با پایدارترین فرم، در فاز گازی و محلول در حلال‌های قطبی و غیرقطبی، نشان داده شده است. در مولکول‌های X-TFBA فرم ۴ پایدارترین فرم است که انرژی آن صفر منظور شده است، این جدول نشان می‌دهد که اختلاف انرژی بین دو فرم در فازهای مورد مطالعه ناچیز می‌باشد. ضمناً از داده های جدول مذکور استنباط می‌شود که قراردادن استخلاف های هالوژن در موقعیت پارای حلقه فیل ترکیبات مذکور، تأثیر قابل توجهی روی انرژی های نسبی کم این ترکیبات در هردو فاز گازی و محلول نداشته و در نتیجه وجود هر دو صورتبندی سیس-انول در این ترکیبات و مشتقات استخلافی آن‌ها به طور همزمان، در هردو فاز گازی و محلول در نمونه تأیید می‌شود [۱۰].

جدول ۱. انرژی های نسبی و انرژی های نقطه صفر هردو صورتبندی سیس-انول برای تمام مشتقات استخلافی ترکیبات X-TFBA در فاز گازی و محلول.

	فاز گاز		تترا کلرید کربن		استونیتریل		اتانول	
	۲	۴	۲	۴	۲	۴	۲	۴
TFBA	۰/۹۹(۰/۸۹)	۰/۰	۱/۲۳(۱/۱۵)	۰/۰	۱/۴۹(۱/۳۵)	۰/۰	۱/۴۸(۱/۶۲)	۰/۰
Cl-TFBA	۰/۷۷(۰/۶۹)	۰/۰	۱/۰۱(۰/۹۵)	۰/۰	۱/۳۰(۱/۱۹)	۰/۰	۱/۲۹(۱/۲۰)	۰/۰
F-TFBA	۰/۷۹(۰/۷۲)	۰/۰	۱/۰۶(۰/۹۶)	۰/۰	۱/۳۹(۱/۱۸)	۰/۰	۱/۳۷(۱/۱۸)	۰/۰
Br-TFBA	۰/۷۵(۰/۶۷)	۰/۰	۱/۰۰(۰/۹۱)	۰/۰	۱/۳۱(۱/۲۳)	۰/۰	۱/۲۹(۱/۲۲)	۰/۰

انرژی نقطه صفر داخل پرانتز (ZPE).

مقایسه طول $C-CH_3$ در مولکول BA با طول $C-CF_3$ در مولکول TFBA نشان می‌دهد که به دلیل اثر الکترون کشندگی اتمهای F، در استخلاف CF_3 ، طول پیوند $C-CF_3$ در مقایسه با طول پیوند $C-CH_3$ ، افزایش یافته است. این اثر الکترون کشندگی، باعث مثبت تر شدن بار اتم کربن گروه CF_3 ، نسبت به گروه CH_3 می‌شود و در نتیجه آن جاذبه $C^{+\delta}-C^{-\delta}$ در $C-CH_3$ به دافعه $C^{+\delta}-C^{-\delta}$ در $C-CF_3$ غالب می‌شود و در نتیجه طول آن پیوند $C-C$ افزایش می‌یابد. ضمناً نتایج گزارش شده نشان می‌دهند که قدرت پیوند هیدروژنی در

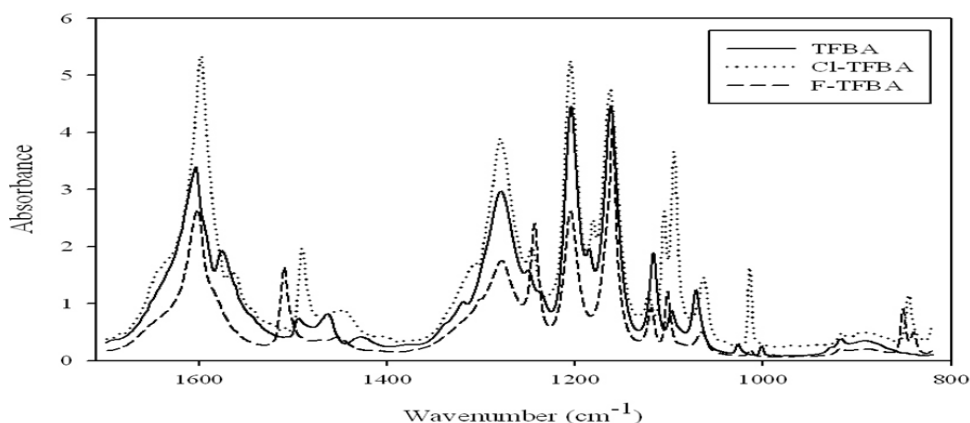
ترکیب TFBA و مشتقات آن نسبت به ترکیب BA و مشتقات آن کاهش می‌یابد در حالیکه افزایش حجم انولی ترکیب TFBA و مشتقات آن در مقایسه با ترکیب BA و مشتقات آن دیده می‌شود. هم چنین آنالیز نتایج ساختاری و توپولوژیکی نشان می‌دهد که قرار دادن استخلاف‌های هالوژنه از قبیل F، Cl و Br تأثیر قابل توجهی بر روی قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب تری فلئوروبنزوئیل استون ندارد [۱۰ و ۶-۷].

۳-۱. تجزیه تحلیل طیف ارتعاشی

به منظور انجام بررسی دقیق تر نسبت دادن نوارهای مرتبط با پیوند هیدروژنی، فرکانس‌های ارتعاشی طیف IR، فرم‌های X-TFBA-2 و TFBA-4 و نیز ترکیب دئوتره شده متناظر D2-X-TFBA، که (X=Cl) در سطح نظری B3LYP/6-311++G** در محاسبه گرفته است که سطح بسیار خوبی برای مولکول تری فلئوروبنزوئیل استون گزارش شده است [۱۰ و ۶]. انتساب اعداد موجی محاسبه شده به شیوه‌های نرمال ارتعاشی توسط برنامه پویانمایی از نرم افزار GaussView 5.0 که برای برنامه گوسین استفاده شده است، که ارائه دهنده بصری از شکل شیوه‌های نرمال ارتعاشی است. طیف IR و رامان تجربی و نوارهای وابسته به پیوند هیدروژنی مولکولهای هدف شامل TFBA، Cl-TFBA، F-TFBA، Br-TFBA و دئوتره ترکیب D2-Cl-TFBA همه در محلول CCl₄، در شکل‌های ۳، الی ۹ نشان داده شده اند. همچنین در جدول‌های ۲ الی ۵، فرکانس‌های ارتعاشی تجربی و محاسبه شده X-TFBA، مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی (IHB)، با مقادیر TFBA مقایسه شده است تا درک روشنی از اثرات استخلاف بر طیف‌های ارتعاشی در سیستم‌های مورد مطالعه به دست آید.

۳-۱-۱. ناحیه $\nu_{C=O}$

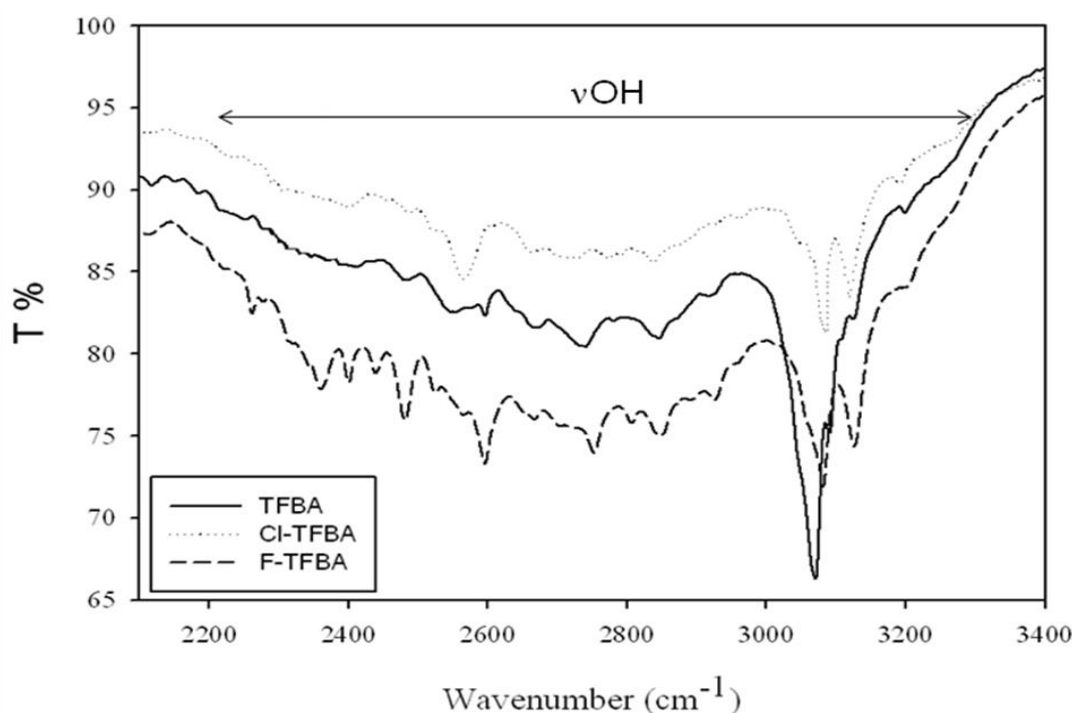
طیف‌های IR از مولکول‌های هدف در محلول CCl₄ در محدوده $1800-800\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۳ مقایسه شده است. با توجه به این شکل، هیچ ارتعاش کششی نوار C=O در حدود 1720 cm^{-1} در ارتباط فرم کتو از مولکول‌های X-TFBA وجود ندارد، که در تطابق عالی با نتایج طیف بینی ¹H NMR است [۱۱]. همچنین طبق مطالعات نظری حجم کتو-انول‌ها، این بدان معنی است که تمام نمونه‌ها به طور کامل در فرم‌های انول هستند [۱۰].



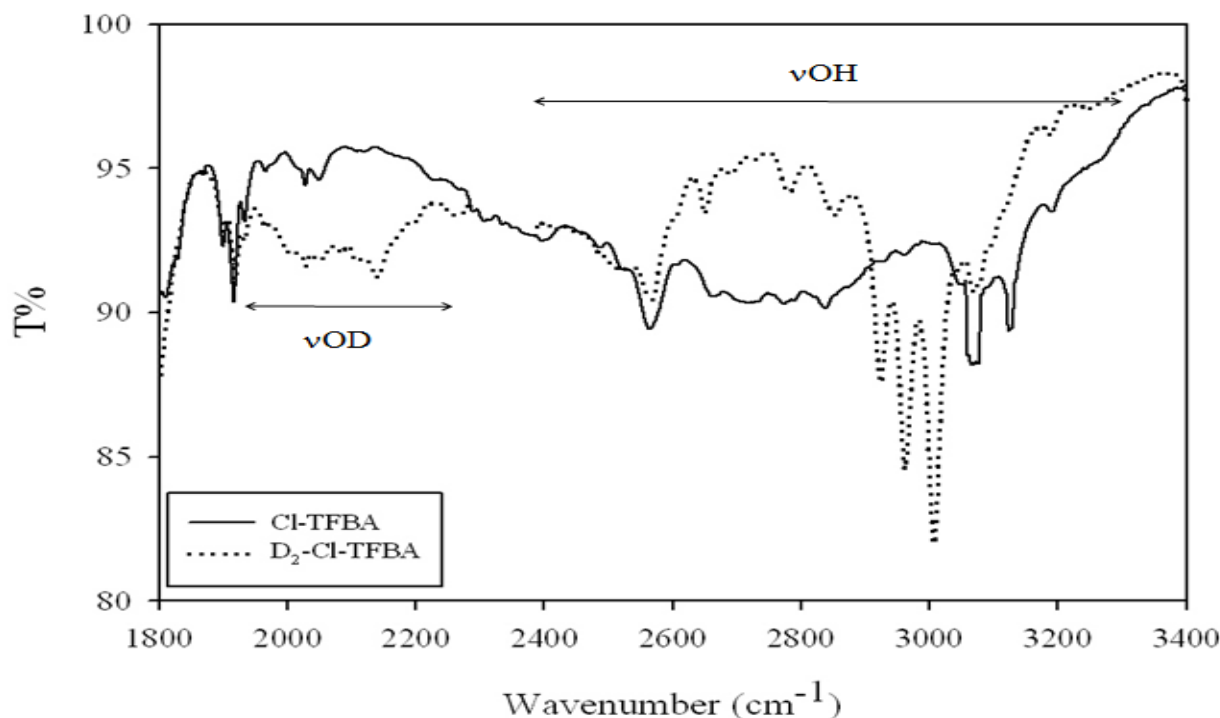
شکل ۳. طیف IR از ترکیبات X-TFBA در ناحیه $1700-800\text{ cm}^{-1}$ در حلال CCl₄

۳-۱-۲. ناحیه کششی OH

موقعیت و شکل نوار کششی OH به شکل تابع انرژی پتانسیل در حرکت پروتون بستگی دارد. شکل‌های سیس-انول- β دی کتونها نوار پهنی در ناحیه $2000-3500\text{ cm}^{-1}$ در طیف IR را نشان می‌دهند که بر اثر دثوتره شدن پروتون انولی به نظر می‌رسد به عنوان یک نوار باریک تر جدید در ناحیه $1850-2500\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود [۱۰ و ۶-۷]. شکل ۴، νOH را در طیف IR از ترکیبات X-TFBA در محلول CCl_4 نشان می‌دهد. با توجه به پهن بودن و جفت شدن با نوارهای ترکیبی و اورتون و از دست رفتن اشکال واقعی آنها، تعیین مرکز این نوارها دشوار است. طیف مادون قرمز مولکولهای X-TFBA در محلول CCl_4 در ناحیه $2300-3000\text{ cm}^{-1}$ یک نوار بسیار پهن در محدوده حدود 2870 cm^{-1} را نشان می‌دهد (مشابه با ترکیب TFBA [۶]، 2870 cm^{-1}) با نیمه عرض در نصف ارتفاع (HWHH) حدود 600 cm^{-1} است که به حرکت کششی OH این مولکول‌ها اختصاص دارد. برپایه دثوتره کردن ترکیب Cl-TFBA، این نوار از بین می‌رود و یک نوار جدید با پهنای باند باریک در ناحیه 2090 cm^{-1} می‌رسد (شکل ۵ را ببینید). که نشان می‌دهد نسبت $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ برای مولکولهای ذکر شده $1/37$ است. نسبت نظری $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ نیز با نسبت تجربی آن سازگار است. این نتایج نشان می‌دهد که اختلاف قابل توجهی بین قدرت‌های پیوند هیدروژنی (IHB) مولکول‌های ذکر شده در توافق با نتایج نظری و NMR ذکر شده وجود ندارد [۱۰].



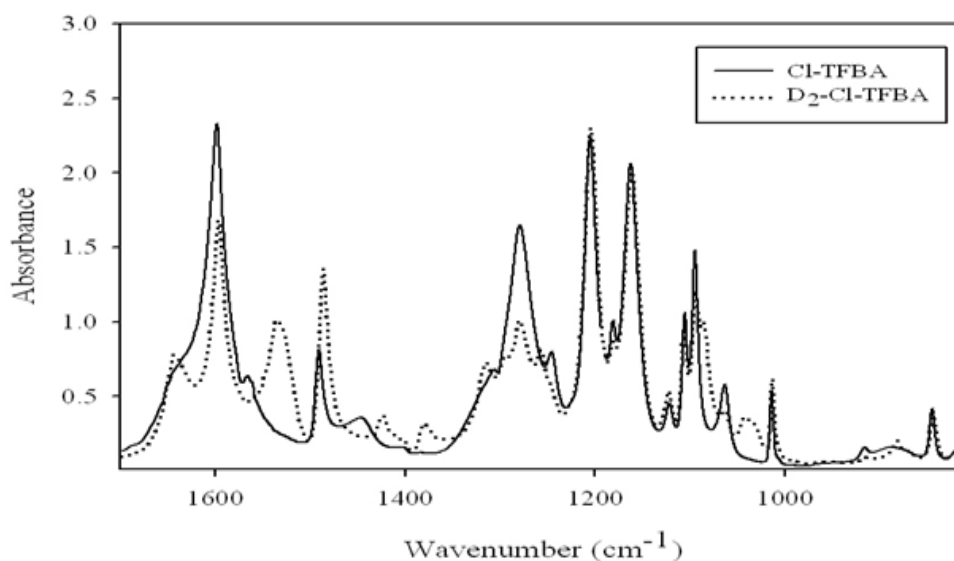
شکل ۴. طیف IR ترکیبات X-TFBA در ناحیه νOH



شکل ۵. طیف IR، ترکیب Cl-TFBA در نواحی νOH و νOD

۲-۳. ناحیه خمش داخل و خارج از صفحه OH

طیف مادون قرمز (IR) ترکیبات Cl-TFBA/D₂-Cl-TFBA در محلول CCl₄ در منطقه ۸۰۰-۱۷۰۰ cm⁻¹ در شکل ۶، با نگاه ویژه به ارتعاش خمش خارج از صفحه (γOH) و داخل صفحه (δOH) نشان داده شده است. برای مقایسه بیشتر، فرکانس ارتعاشی توری و تجربی حرکات خمشی خارج از صفحه (اغلب با پهنای نوار) برای مولکول‌های مورد مطالعه نیز در جداول ۲ و ۳ ذکر شده است. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، رزونانس در حلقه کی لیت بیشتر می‌شود و فرکانس‌های خمشی OH به سمت مقادیر بالاتر جابجا می‌شوند. با مقایسه فرکانس‌های نظری و تجربی γOH ، مجدداً تأکید می‌شود که اختلاف قابل توجهی بین قدرت پیوند هیدروژنی ترکیبات مورد مطالعه وجود ندارد. اگر چه δOH می‌تواند یک معیار برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات β -دی کتون باشد، اما این ارتعاش به اندازه $\nu\text{OH}/\text{OD}$ و $\gamma\text{OH}/\text{OD}$ به طور محض در ارتباط با قدرت پیوند هیدروژنی نیست. این بدان معنی است که این حرکت ارتعاشی اغلب به برخی شیوه‌های دیگر مثل $\nu\text{C}=\text{C}$ ، $\nu\text{C}-\text{C}$ ، تغییر شکل CF₃ و شیوه‌های حلقه فینیل جفت می‌شود [۶۱ و ۶۰]. از آنجا که این جفت شدن‌ها در β -دی کتون‌های مختلف مشابه نیست، موقعیت و شدت نوار $\delta\text{OH}/\text{OD}$ به گروه‌های استخلافی بسیار حساس است. مبنای گرفتن این حرکات، انتخاب مناسبی برای مقایسه قدرت‌های پیوند هیدروژنی نیست. در مورد Cl-TFBA، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، نوار قوی و نسبتاً گسترده‌ای در حدود ۱۳۰۰ cm⁻¹ به حرکت خمش داخل صفحه OH نسبت داده شده است. بر پایه دئوتره کردن، این نوار از بین می‌رود و یک نوار جدید در ۱۰۴۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که به δOD نسبت داده می‌شود. این تغییرات فرکانس با نتایج محاسبات DFT همخوانی بسیار خوبی دارد [۱۰].



شکل ۶. طیف های IR، Cl-TFBA و D₂-Cl-TFBA در ناحیه ۸۰۰-۱۷۰۰ cm⁻¹

۳-۳. تفسیر انتسابات طیف های ارتعاشی

انتساب فرکانس های محاسباتی بر اساس فرکانس های نوارهای مشاهده شده و تغییرات شدت در طیف رامان و مادون قرمز ترکیبات و گونه دئوتره شده انجام شد و با ایجاد یک همبستگی یک به یک بین فرکانس های مشاهده شده و نظری تایید گردید. در مطالعه حاضر ما یک تحلیل فرکانس های محاسباتی برای به دست آوردن اطلاعات طیفی از Cl-TFBA، F-TFBA و Br-TFBA برای پایداری تاتومرهای سیس-انول انجام داده ایم. مولکول های Cl-TFBA، F-TFBA و Br-TFBA دارای ۶۰ شیوه نرمال ارتعاشی هستند. طیف های ارتعاشی IR تجربی این ترکیبات TFBA، Cl-TFBA و F-TFBA در شکل ۳ در فاز محلول CCl₄ نشان داده شده است. انتسابات برای مدهای ارتعاشی حلقه فنیل طبق نمادگذاری ویلسون^۱ انجام شده است [۱۲]. محاسبات اعداد موجی معمولاً بالاتر از مقادیر تجربی مربوطه است، که به علت ترکیب شدن اثرات همبستگی الکترون و کمبودهای مجموعه های پایه است. علاوه بر این، اختلاف بین فرکانس های محاسبه شده و تجربی ممکن است به علت بسیاری از عوامل مختلف مانند اثرات ناهماهنگی، رزونانس فرمی، اثرات حلال و غیره باشد که معمولاً در نظر گرفته نمی شود. سطح B3LYP/6-311++G** به طور دقیق برای خمش خارج از صفحه C-H، خمشی CCC و ارتعاشات خمشی خارج و داخل از صفحه C-Cl، C-F، و C-Br در نظر گرفته شده است.

۳-۳-۱. ناحیه ارتعاشات بالای ۲۹۰۰ cm⁻¹

ساختار ترکیبات آروماتیک آلی ارتعاش کشش نامتقارن C-H را در ناحیه ۳۰۰۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ نشان می دهند، که ناحیه منحصر بفردی برای تشخیص ارتعاش کششی C-H است. در مولکول های مذکور چهار نوار در حدود نواحی ۳۱۲۰، ۳۰۸۰، ۳۰۷۰ و ۳۰۵۰

^۱Wilson

عدد موجی دیده می شوند که به ارتعاشات کششی C-H نسبت داده می شود. ارتعاشات C-H محاسبه شده با سطح B3LYP/6-311++G** توافق خوبی با طیف ثبت شده و همچنین داده های ارائه شده نشان می دهد. پس از دثوتره شدن، نوار ضعیف در cm^{-1} ۳۱۲۰ ناپدید می شود و یک نوار جدید در cm^{-1} ۲۳۲۰ ظاهر می شود که می تواند به کشش $CD\alpha$ نسبت داده شود. این با نتایج محاسبه شده است سازگاری دارد که بالاترین فرکانس ها را به این حرکت ارتعاشی اختصاص می دهد. در ترکیبات مونو-جانشین شده بنزن، انتظار می رود شیوه های ارتعاشی ۲، ۷b، ۲۰a و ۲۰b در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۵-۳۰۳۵ دیده شوند. با در نظر گرفتن نتایج محاسبه شده، چهار نوار در محدوده cm^{-1} ۳۰۴۸-۳۰۸۰ به کشش CH از گروه فنیل انتساب می یابد.

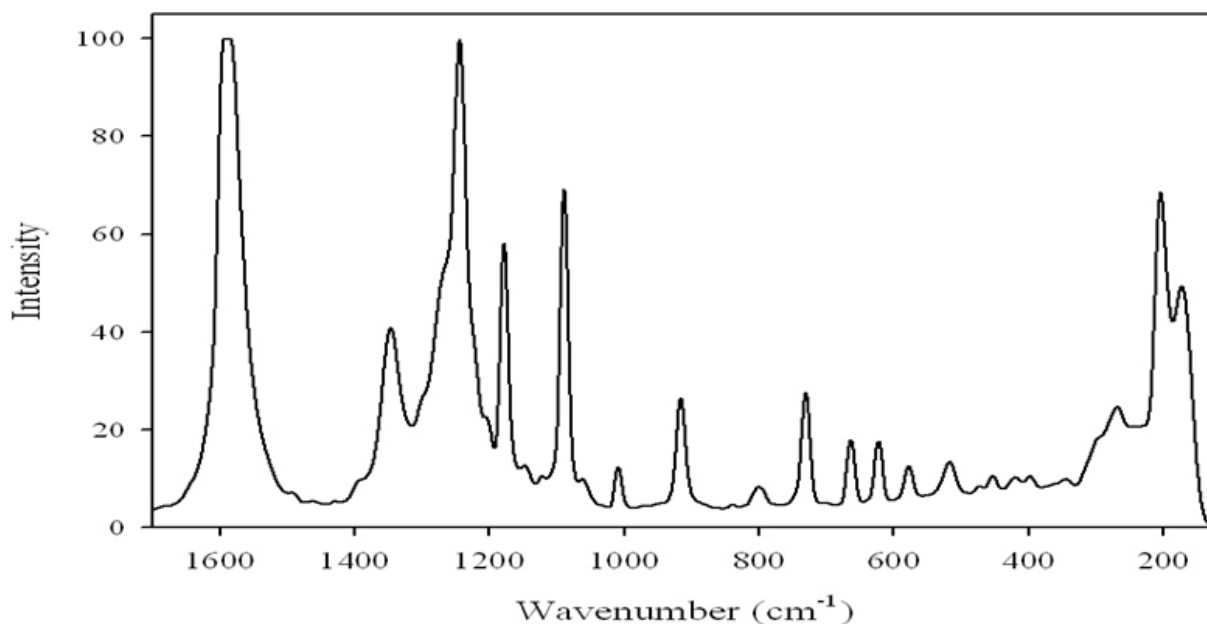
۳-۲. ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۱۰۰۰

در این ناحیه ما انتظار داریم که فرکانس های نوارهای مربوط به کشش C-C، C=C، C-O، C=O، OH و خمش داخل صفحه CH و حرکات کشش CF_3 و C-C و خمش خارج از صفحه C-H از گروه فنیل را در انعطاف پذیری حلقه انولی مشاهده کنیم. طیف های جدا نمایی شده IR ترکیبات D2-Cl-TFBA، Cl-TFBA و F-TFBA در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۸۰۰ در شکل های ۳ و ۵ به ترتیب نشان داده شده است. طیف های رامان Cl-TFBA، F-TFBA و Br-TFBA در ناحیه cm^{-1} ۳۵۰۰-۲۰۰ در شکل های ۷ الی ۹ به نمایش گذاشته شده است. انتساب ها بر اساس ایجاد یک همبستگی یک به یک بین فرکانس ها و شدت های مشاهده شده و نظری انجام شده اند. انتساب فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ محاسبه شده، شدت های مادون قرمز (IR) و فعالیت های رامان (AR) Cl-TFBA، D2-Cl-TFBA، F-TFBA و Br-TFBA در سطح B3LYP/6-311++G** در جداول ۲، ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است و با فرکانس های مشاهده شده مقایسه می شوند. جدول ۲ نشان می دهد که فرکانس های محاسبه شده در توافق خوبی با نتایج تجربی هستند. طیف های IR، TFBA، BA و چندین β -دی کتون دیگر [۷-۵ و ۱] تنها یک نوار وسیع را در ناحیه $C=O$ و $C=C$ نشان می دهند. این نوار در طیف محلول CCl_4 ، Cl-TFBA و F-TFBA در حدود cm^{-1} ۱۶۰۲ ظاهر می شود. طیف مادون قرمز Cl-TFBA و F-TFBA در محدوده این ناحیه پنج نوار در حدود cm^{-1} ۱۶۴۰، ۱۶۰۰، ۱۵۹۰، ۱۵۸۰ و ۱۵۶۵ عدد موجی را نشان می دهند. دو نوار قوی در حدود cm^{-1} ۱۶۴۰ و ۱۶۲۷ به $\nu C=C-C=O$ مربوط است که با $\delta CH\alpha$ و δOH جفت شده است. پس از دثوتره شدن، به طور نمونه در ترکیب Cl-TFBA، این نوارها به ترتیب به cm^{-1} ۱۶۴۵ و ۱۴۲۵ عدد موجی تغییر می کند. این به دلیل جفت شدن $\nu C=C-C=O$ با $\delta CH\alpha$ و δOH است. نوار متناظر در TFBA در cm^{-1} ۱۶۳۵ ظاهر می شود [۶]. بنابراین، به نظر می رسد که این شیوه ارتعاشی به شدت تحت تأثیر ماهیت گروه های پایانی قرار داشته باشد. این دو نوار نشان دهنده وجود دو تاتومر در نمونه است. با مقایسه شدت های رامان و IR محاسبه شده و تجربی، نوارهای طیفی IR، در حدود cm^{-1} ۱۵۷۰ و ۱۵۶۰ به حرکت δb حلقه فنیل برای X-TFBA-4 و X-TFBA-2 نسبت داده می شوند. این نوارها به برخی از ارتعاشات حلقه انول، مانند حرکت کششی $C=O$ و δOH جفت شده است. برپایه دثوتره شدن به طور نمونه در ترکیب Cl-TFBA، این نوارها به ترتیب به cm^{-1} ۱۵۷۴ و ۱۵۹۵ جابجا می شوند. طیف IR از Cl-TFBA و F-TFBA حضور دو نوار در حدود cm^{-1} ۱۴۷۰ و ۱۴۵۵ را نشان می دهند. بر اثر دثوتره

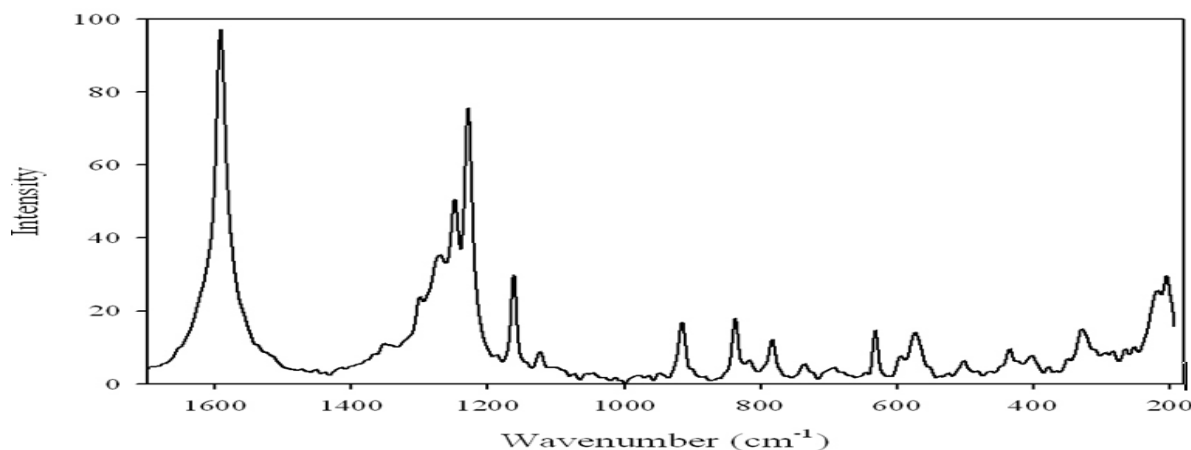
شدن به طور نمونه در ترکیب Cl-TFBA، این نوارها ناپدید می شوند و دو نوار جدید در 1485cm^{-1} و 1425cm^{-1} ظاهر می شوند که بر اساس محاسبات این نوارها به $\delta\text{CH}\alpha + \delta\text{OH} + \nu\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}+19b$ ، برای X-TFBA-4 و X-TFBA-2 نسبت داده می شوند. نوار طیفی پهن در ناحیه 1380cm^{-1} در طیف مادون قرمز D2-Cl-TFBA ظاهر می شود که به $\nu\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ تعلق دارد که با $\nu\text{C}-\text{CF}_3$ و دو حرکت ارتعاشی حلقه فنیل جفت است. نوار متناظر برای TFBA در 1390cm^{-1} مشاهده شد که اثر استخلاف در موقعیت پارا حلقه فنیل را نشان می دهد [۷] شیوه های ارتعاشی $\delta\text{CH} + \nu\text{C}-\text{CF}_3 + \nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{C}-\text{ph}$ و حرکت 14 ، در حدود ناحیه 1245cm^{-1} حالت جامد و 1265 در حالت محلول مشاهده شد. نوارهای ضعیف در 1062cm^{-1} و 1043cm^{-1} در طیف IR دئوتره شده Cl-TFBA، مشاهده شد که به δOD انتساب می یابد و وجود دو تاتومر در نمونه را تایید می کند.

۳-۳-۳. ناحیه زیر 1000cm^{-1}

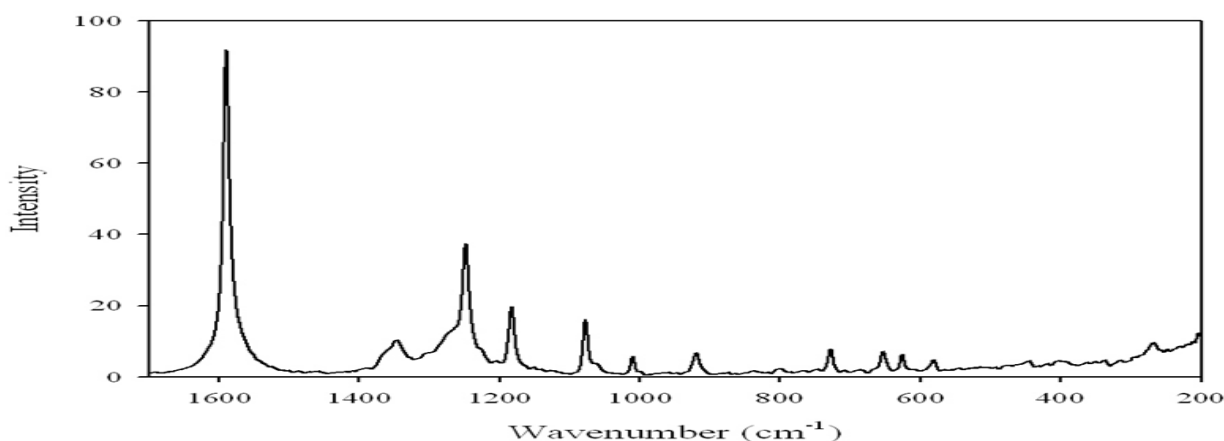
در این ناحیه، ما انتظار داریم که فرکانس های ارتعاشی خمشی داخل و خارج از صفحه $\text{C}-\text{CF}_3$ ، خمشی خارج از صفحه O-H و C-H، و حرکات و خمشی های داخل و خارج از صفحه حلقه های فنیل و کی لیت شده و پیوند C-X را مشاهده کنیم. نوار متوسط و پهن در حدود 888cm^{-1} با نوارهای تئوری در حدود 920cm^{-1} همبستگی دارد، که عمدتاً مشخص کننده خمشی خارج از صفحه O-H است. پس از دئوتره شدن به طور نمونه ترکیب Cl-TFBA، این نوار ناپدید می شود و یک نوار جدید در حدود 660cm^{-1} به نظر می رسد که با γOD جفت شده است. $\gamma\text{CH}\alpha$ در طیف های جامد IR، Cl-TFBA، F-TFBA و Br-TFBA در حدود 750cm^{-1} ظاهر می شود که پس از دئوتره شدن به طور نمونه Cl-TFBA به فرکانس پایین تر در 580cm^{-1} تغییر می کند.



شکل ۷. طیف رامان Cl-TFBA در فاز جامد در ناحیه $1700-200\text{cm}^{-1}$



شکل ۸. طیف رامان F-TFBA در فاز جامد در ناحیه $200-1700\text{ cm}^{-1}$



شکل ۹. طیف رامان Br-TFBA در فاز جامد در ناحیه $200-1700\text{ cm}^{-1}$

۴. نتیجه گیری

اختلاف کم انرژی‌های نسبی محاسباتی برای صورتبندی‌های پایدارسیس-انولی مولکولهای X-TFBA، می‌تواند احتمال حضور همزمان آن‌ها در نمونه ترکیبات مورد بررسی را تأیید نماید. بررسی ساختارهندسی صورتبندی‌های مختلف نشان دهنده اثر الکترون کشندگی قابل ملاحظه گروه CF_3 ، 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 سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، تأییدکننده قدرت پیوند هیدروژنی ترکیبات مورد بررسی است. همچنین مقایسه بین صورتبندی‌های ۲ و ۴ در مولکولهای X-TFBA، نشان می‌دهد که صورتبندی ۴ در فاز گازی و محلول پایدارتر است که نتایج جالبی را در مورد اثر الکترون کشندگی این گروه در موقعیت β بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی- β دی کتون‌ها نشان می‌دهد. استخلاف‌های کلر، فلوئور و برم در موقعیت پارا حلقه فنیل اثر مهمی بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ندارند اما سبب جابجایی نوارهای ارتعاشی مربوط به حلقه فنیل می‌شوند.

جدول ۲. انتسابات نوارهای اصلی CI-TFBA (فرکانس بر حسب cm^{-1})

تنوری			تنوری			تجربی			انتسابات
CI-TFBA-2	I.IR	A.R	CI-TFBA-4	I.IR	A.R	IR(Solid)	IR(CCl_4)	R(Solid)	
۳۲۶۲	۱	۴۲	۳۲۶۳	۳	۳۵	۳۱۱۹	۳۱۲۵	۳۱۲۰	vCH α
۳۲۱۰	۲	۲۰۰	۳۲۱۷	۱	۱۱۱	۳۰۸۱	۳۰۹۲	۳۰۸۱	2
۳۲۰۹	۲	۱۸	۳۲۰۹	۱	۸۰	۳۰۸۱	۳۰۷۵	۳۰۸۱	20b
۳۱۹۷	.	۶۸	۳۲۰۰	.	۸۰			۳۰۶۹	20a
۳۱۹۴	۳	۲۱	۳۱۹۵	۲	۲۶	۳۰۴۶	۳۰۴۰	۳۰۵۰	7b
۳۰۵۰	۳۷۳	۱۶۰	۳۰۷۳	۳۴۲	۶		۲۸۷۰		vOH
			۱۶۶۶	۱۵۷	۲۱		۱۶۳۹	۱۶۲۳	va C=C-C=O+ δ CH+8b
۱۶۸۱	۵۲۵	۳۸					۱۶۳۹	۱۶۲۳	va C=C-C=O+ δ CH+ δ OH+8b
۱۶۳۵	۱۵۴	۳۶	۱۶۳۲	۴۴	۱۸۹	۱۵۹۵	۱۶۰۰	۱۵۹۰	vs C=C-C=O+ δ OH+8b
۱۶۲۶	۱۲۴	۶۹۶	۱۶۲۷	۸۴۶	۱۴۱۲	۱۵۶۱	۱۵۹۸	۱۵۹۰	8a, δ OH, vC=O
			۱۵۹۹	۷۶	۲۲		۱۵۷۷	۱۵۸۵	8b+ δ CH
۱۵۹۲	۱۷۷	.				۱۵۳۵	۱۵۶۸		8b+vC=O+ δ OH
۱۵۲۳	۱۷	۱۶	۱۵۲۱	۷۵	۲۵	۱۴۹۱	۱۴۹۰	۱۴۹۰	19a
۱۴۶۹	۳۳	.	۱۴۸۱	۲۵۶	۳۴	۱۴۶۵	۱۴۷۷		δ CH α + δ OH+va C-C=C-O+19b
۱۴۳۰	۴۷	.	۱۴۳۳	۲۸	۱	۱۴۶۵	۱۴۴۵		19a, v O-C=C, δ OH
۱۳۸۱	۸۲	۲۶۷	۱۳۸۷	۴۶	۵۷	۱۳۴۰	۱۳۳۰	۱۳۴۶	δ OH+vaC-C=C-O+3
							۱۳۱۰		Combination?
۱۳۳۱	۸۲	۳۸	۱۳۲۱	۴۴	۸۱	۱۲۸۱	۱۲۷۸		14+ δ OH
۱۳۲۴	۴	۳	۱۳۳۱	.	۳	۱۳۰۷	۱۲۹۲	۱۲۹۹	3
۱۲۹۴	۸۹۵	۱۶۱	۱۳۰۴	۴۲۱	۶۸۸	۱۲۴۷	۱۲۶۵	۱۲۷۰	δ OH+vC-CF $_3$ +vC-C+vC-ph
۱۲۵۶	۶۶	۱۱۲	۱۲۵۸	۱۰۸	۱۴۹		۱۲۴۵	۱۲۴۸	δ CH+vC-CF $_3$
۱۲۰۵	۶۵	۲۶	۱۲۱۱	۴۹	۹۱	۱۱۷۸	۱۲۰۴	۱۲۰۴	9a
۱۱۷۱	۳۷۸	۴	۱۱۶۲	۲۶۸	۱	۱۲۰۲	۱۱۶۲	۱۱۷۷	vaCF $_3$
۱۱۴۵	۲۲	۱۹	۱۱۴۷	۳۰	۳				9b
۱۱۴۴	۳۰۹	۴	۱۱۴۹	۳۰۱	۳	۱۱۵۴	۱۱۲۲		vaCF $_3$
۱۱۲۵	۶۲	۸	۱۱۲۹	۱۲۲	۲	۱۱۲۶	۱۱۰۵	۱۱۲۲	18b+ δ CH α +vsCF $_3$ +vC-O
۱۱۰۲	۱۳۸	۷۵	۱۱۰۶	۹۱	۱۲۸	۱۰۹۰	۱۰۹۴	۱۰۹۲	18b
۱۰۶۸	۳۴	.	۱۰۸۱	۱۹۴	۱۴	۱۰۶۷	۱۰۶۳	۱۰۶۰	18a+vC-C+vCF $_3$ + δ CH
۱۰۲۸	۵۴	۱	۱۰۲۸	۳۵	۱۰	۱۰۱۶	۱۰۱۴	۱۰۱۰	12
۱۰۰۲	.	.	۹۹۳	.	.				5
۹۶۹	.	.	۹۷۱	.	.				17a
۹۲۸	۱۰	۲۱	۹۳۵	۲۰	۳۳	۸۹۸	۸۹۳	۹۱۵	δ CCC
۹۲۷	۶۳	.	۹۱۹	۷۱	.	۸۹۸	۸۸۷		γ OH
۸۶۶	۱۳	.	۸۵۹	۲۱	۱	۸۴۲	۸۴۵	۸۴۰	10a
۸۳۴	۶	.	۸۳۴	۸	.	۸۲۸	۸۳۱		10b
۸۲۳	۸۵	۱	۸۱۱	۷۴	۱	۸۱۲			γ CH α +10a
۸۱۲	۳۲	۲	۸۱۰	۳۹	۵	۷۹۸	۸۱۰	۸۰۰	1+ Δ +vC-CF $_3$ +vsCF $_3$
۷۵۴	.	.	۷۵۳	۵	۱	۷۵۰			γ CH α
۷۴۴	۷	۲۰	۷۳۸	۲۷	۱۳	۷۳۷	۷۱۵	۷۳۰	1+ Δ + δ sCF $_3$

۷۲۵	۱	۰	۷۴۱	۰	۰				11+ γ CH α
۶۹۴	۵	۱	۶۸۳	۲	۱	۶۳۰	۶۷۷	۶۶۳	4
۶۶۵	۳۶	۲	۶۷۳	۲۶	۴	۶۷۰	۶۶۵		Δ + δ CF ₃ +6b+vC-Cl
۶۴۳	۱	۶	۶۴۴	۱	۷		۶۲۹	۶۲۲	6b
۵۷۹	۷	۱				۵۸۴	۵۸۰	۵۷۷	δ aCF ₃ + Δ
			۵۷۲	۱۱	۲	۵۴۹	۵۸۰	۵۷۷	δ aCF ₃ + Δ
۵۴۵	۴۱	۷					۵۲۷	۵۲۸	15+vC-Cl+ δ C-C=O
			۵۲۳	۲۴	۱	۵۲۲		۵۲۸	15+vC-Cl+ δ C-C-O
۵۱۶	۰	۲	۵۱۴	۰	۱			۵۱۷	δ aCF ₃
۴۸۹	۱۲	۰	۴۹۰	۱۶	۰	۴۷۹	۴۶۵		16b
۴۵۷	۱۲	۵	۴۶۱	۱۶	۰	۴۵۹		۴۵۳	15+ δ C-C=O+ δ C-C-O
۴۱۸	۱	۳	۴۳۴	۹	۱	۴۲۵	۴۲۵	۴۲۰	vO...O+ ρ CF ₃
۴۱۵	۰	۰	۴۱۴	۰	۰				16a
۳۵۸	۳	۲	۳۵۱	۲	۱	۳۵۵	۳۴۹	۳۴۵	vO...O+ δ C-Cl+15
۳۳۱	۴	۴	۳۲۷	۳	۱	۳۲۸	۳۲۵	۳۱۵	Δ
۳۱۲	۰	۱	۳۰۳	۰	۱			۳۰۰	Γ + π CF ₃
۲۷۴	۰	۱	۲۷۵	۱	۱	۲۷۵			Γ + π CF ₃
۲۸۷	۱	۱	۲۹۰	۲	۲	۲۸۸		۲۷۰	δ C-Cl+ Δ + ρ CF ₃
۲۷۴	۰	۱	۲۷۵	۱	۱	۲۷۴		۲۱۵	10b+ Γ
۲۱۲	۴	۱	۲۱۳	۱	۶	۲۱۱		۲۰۳	Δ
۱۸۷	۲	۰	۱۸۵	۱	۱	۱۸۴		۱۷۵	15+ δ C-CF ₃
۱۲۵	۱	۰	۱۴۳	۰	۰	۱۳۰			Γ
۱۲۲	۲	۱	۱۰۰	۱	۲				γ CCC
۷۴	۰	۱	۷۵	۱	۱				Δ
۶۱	۱	۰	۵۹	۲	۰				γ Cph
۲۶	۰	۱	۴	۰	۱				τ CF ₃
۱۸	۰	۴	۱۴	۰	۴				τ ph

IR: مادون قرمز، R: رامان، v: کشش، δ : خمش داخل صفحه، γ : خمش خارج از صفحه، Δ : حرکات داخل از صفحه حلقه، Γ : حرکات خارج از صفحه حلقه، π : پیچش، ρ : حرکت گهواره ای داخل از صفحه، π : حرکت گهواره ای خارج از صفحه. I.R: شدت مادون قرمز برحسب KM/Mole، I.R: فعالیت پراکندگی رامان برحسب A⁴/AMU.

جدول ۳. انتسابات نوارهای اصلی D₂-Cl-TFBA (فرکانس برحسب cm⁻¹)

تئوری			تئوری			تجربی	انتسابات
D ₂ -Cl-TFBA-2	I.R	A.R	D ₂ -Cl-TFBA-4	I.R	A.R	IR(CCl ₄)	
۳۲۱۱	۲	۲۲۳	۳۲۱۷	۱	۱۱۳	۳۰۹۱	2
۳۲۰۹	۳	۷	۳۲۱۰	۱	۸۶	۳۰۹۱	20b
۳۱۹۸	۰	۷۱	۳۲۰۰	۰	۸۰		20a
۳۱۹۵	۳	۱۹	۳۱۹۵	۲	۲۶	۳۰۶۵	7b
۲۴۱۰	۳	۱۱	۲۴۱۰	۴	۱۰	۲۳۲۵	vCD
۲۲۲۸	۲۴۱	۴۹	۲۲۴۹	۲۷۷	۸	۲۰۹۵	vOD
۱۶۶۳	۳۶۶	۱	۱۶۵۶	۱۵۹	۲۳	۱۶۴۵	va C=C-C=O+8b
۱۶۲۷	۲۷۸	۴۴۹	۱۶۳۰	۱۳۶	۸۸۳	۱۵۹۷	8a

			١٦٠٠	٤٢	٩٤	١٥٧٤	$8b+vC=O$
١٦٠٥	٩٠	٤٦				١٥٩٥	$8b+vC=C$
			١٥٤٢	٥٤٥	٧٥٩	١٥٢٦	$vs C=C-C=O+19a+\delta OD$
١٥٦٣	٦٠	٦٩٥				١٥٣٧	$vs C=C-C=O+19a+\delta OD$
١٥٢٠	٩	٣٨	١٥١١	٦٥٤	١٣٠	١٤٨٥	$19a+vsC=C-C=O$
١٤٣٠	٢٣	٦٢	١٤٤١	٤١	١٠	١٤٢٥	$19b+vaC-C=C-O$
١٤٢١	٢٦	١٣	١٣٨٧	٥٢	٧	١٣٨١	$va O-C=C-C+3+14+vC-CF_3$
١٣٣٥	٢١٠	٢٢	١٣١٧	٤٧	٥	١٢٩٦	14
١٣٢٤	٤	٣	١٣٢٨	٢	٣	١٣١٥	3
١٣٠٩	٦٥٢	٤٥	١٣٦٨	٤٩	٥٩٣	١٢٥٧	$14+vC-CF_3+vaC-C-ph+\delta OD$
١٢١٣	١٩٥	٢٦	١٢١٥	٣١٨	٦	١١٨٢	$9a+vC-CF_3+\delta CD+vC-C-ph$
١٢٠٥	١٦	٢٩	١٢١٢	١	٥١	١١٦٢	9a
١١٧٤	٢٤٠	٥	١١٦٢	٢٧٩	٣	١١٢٣	$va CF_3+9b$
١١٤٣	٣٠٠	٤	١١٤٩	٢٩٣	٣	١٠٩٤	$vs CF_3$
١١٣٧	٧	٣	١١٤٢	١١	٣	١١٠٦	9b
١١١٧	٩١	٨٠	١١٢١	٦٦	٥٦	١٠٨٦	$\delta OD+18a+vs CF_3$
١١٠١	٢٣٨	١٩٥	١١٠٣	١٩٣	٢٦٧	١٠٦٢	18b+ δOD
١٠٥٥	٧٤	٥	١٠٦٠	١٢١	١٨	١٠٤٣	$\delta OD+vs C-C-C+18a$
١٠٢٧	٦٧	٣	١٠٢٨	٣٠	٩	١٠١٤	12
١٠٠٢	٠	٠	٩٩٣	٠	٠		17a
٩٦٩	٠	٠	٩٧١	٠	٠		5
٩٠٢	٢٧	٣	٨٩٧	٢١	٩	٨٧١	$\delta CD+1+\delta OD$
٨٦٩	١١	١١	٨٨٨	٢٨	٢٠	٨٨٣	$\delta CD+\delta CCC+\delta OD$
٨٦٦	١٦	٠	٨٥٩	٢٢	١	٨٤٥	11
٨٣٤	٠	٠	٨٣٣	١	٠	٨٢٢	10a
٧٩٩	١٤	١	٨٠٠	٣٠	٩		$1+\Delta+vC-CF_3+vs CF_3$
٧٩٢	٧١	١	٧٩٥	٦٤	٠	٧٣٥	11
٧٤١	٣	١	٧٤٧	١	٢	٧٣٠	11+ Γ
٧٤١	٥	١٩	٧٣٤	٣١	١١	٧٣٠	$1+vs CF_3+\Delta+vC-Cl$
٦٨٩	٤	١	٦٩٢	١٩	١	٦٨٠	11+ Γ
٦٥٦	٣٧	١	٦٦٧	٢٢	٤	٦٣٠	$6b+\Delta+\delta sCF_3$
٦٧٠	١٨	٠	٦٦٠	٨	١	٦٦٣	$\gamma OD+\gamma CD$
٦٤٣	٠	٧	٦٤٤	١	٨	٦١٥	6b
٥٨٤	١٥	١	٥٧٦	١٦	٠	٥٨٠	$\gamma CD+\gamma OD$
٥٧٥	٨	١	٥٦٨	١٠	٣	٥٧٦	$\Delta+\delta sCF_3$
٥٤١	٤١	٦	٥١٣	٢٥	١	٥٢٠	$vC-Cl+\Delta$
٥١٢	١	٢	٥١١	٠	١	٥١٤	δaCF_3
٤٨٨	١٣	٠	٤٨٩	١٨	٠	٤٧٩	$\delta C-ph$
٤٥٠	١١	٦	٤٥٤	١٨	٠	٤٤٦	$15+\delta sCF_3$
٤١٤	٠	٠	٤١٤	٠	٠		16a
٤١٢	١	٣	٤٣٢	٧	١	٤٣٣	$\Delta+\delta sCF_3$
٣٥٥	٢	٢	٣٤٨	١	٠		$vO...O+15+pCF_3$

٣٢٥	٤	٤	٣٢٠	٣	١	٣١٩	$\nu O...O+\delta s CF_3$
٣٠٧	٠	١	٢٩٩	٠	١		$\Gamma+\pi CF_3$
٢٨٢	١	١	٢٨٦	٢	١	٣١٩	$\nu O...O+pCF_3+pCl+15$
٢٧٣	٠	١	٢٧٥	١	٠		$\gamma ph+\gamma C-CF_3$
٢١٠	٤	١	٢١٢	٢	٥		$15+\Delta$
١٨٧	٢	٠	١٨٤	١	١		$15+\delta C-CF_3$
١٢٤	١	١	١٤١	٠	٠		$\gamma C-CF_3+\gamma C-Cl$
١١٨	١	١	٩٧	١	٢		γCCC
٧٤	٠	١	٧٤	١	١		$\delta C-ph$
٦١	١	٠	٥٨	٢	٠		$\gamma C-ph$
١٩	٠	١	٤	٠	١		τCF_3
١٨	٠	٤	١٤	٠	٤		τph

زیر جدول 2 را ببینید.

جدول ٤. انتسابات نوارهای اصلی F-TFBA (فرکانس بر حسب cm^{-1})

تئوری			تئوری			تجربی			انتسابات
F-TFBA-2	I.IR	A.R	F-TFBA-4	I.IR	A.R	IR(Solid)	IR(CCl ₄)	R(Solid)	
٣٢٦١	١	٤٢	٣٢٦١	٣	٣٦	٣١١٩	٣١٢٠	٣١٢٠	$\nu CH\alpha$
٣٢١١	٤	١٨٢	٣٢١٧	٢	١٠٨	٣٠٧٨	٣٠٩٠	٣٠٩٠	2
٣٢٠٩	١	٥٠	٣٢١٠	١	١٠٣	٣٠٧٨	٣٠٨٢	٣٠٩٠	20b
٣١٩٨	٠	١٠٦	٣٢٠٠	٠	١٢٠			٣٠٧٦	20a
٣١٩٦	٤	٣٣	٣١٩٥	٣	٣٦	٣٠٤٧	٣٠٥٣	٣٠٤٧	7b
٣٠٤٦	٣٦٥	١٣٢	٣٠٧١	٣٢٩	٦		٢٨٦٥		νOH
			١٦٦٥	١٥٧	١٦		١٦٢٧	١٦٢٩	$\nu a C=C-C=O+\delta CH+8b$
١٦٨٢	٤٣٣	٤٢					١٦٢٧	١٦٢٩	$\nu a C=C-C=O+\delta CH+\delta OH$
١٦٤٢	٢٦٤	٣٠	١٦٤٣	٤٦	١٩٩	١٥٩٨	١٦٠٣	١٥٩٢	$\nu s C=C-C=O+\delta OH+8b$
١٦٣٦	٧٣	٣١٠	١٦٣١	٦٠٣	٦٣٤	١٥٧٩	١٥٩٨	١٥٩٢	8a, δOH , $\nu C=O$
			١٦١٧	٢٥٦	١٥٢		١٥٧٩	١٥٨٠	8b+ δCH
١٦٠٧	٥٠	٢٢٧				١٥٦٠	١٥٥٩	١٥٦٠	8b+ $\nu C=O+\delta OH$
١٥٣٩	٣٦	٢٦	١٥٣٨	١٣٨	٣٥	١٥١٠	١٥٠١	١٥١٣	19a
١٤٧١	٣٤	١	١٤٨٤	٢٢٣	١٩	١٤٦٧	١٤٧٤		$\delta CH\alpha+\delta OH+\nu a C-C=C-O+19b$
١٤٣٨	٣٢	١	١٤٤٠	٢٥	١	١٤٠٨	١٤٥٠		19a+ $\nu O-C=C+\delta OH$
١٣٨١	٩٩	٢٠٤	١٣٨٩	٤٣	٤٦		١٣٢١	١٣٥٣	$\delta OH+\nu a C-C=C-O+3$
						١٣٥٣	١٣٠٢		Combination?
١٣٤٣	٣٨	٢٢	١٣٣٢	٣٤	٣٨	١٣٠٠	١٢٧٧	١٢٧٢	14+ δOH
١٣٢٤	٤٤	١٠	١٣٢٦	٣	٦	١٣١٢	١٢٩٢	١٣٠٠	3
١٢٩٥	٨٨٨	١٢٤	١٣٠٤	٤٥٠	٥٣٠	١٢٤٥	١٢٦٥	١٢٤٩	$\delta OH+\nu C-CF_3+\nu C-C+\nu C-ph$
١٢٥٧	٢١	٣٤	١٢٦٠	١٣٠	٢٩	١١٨٨	١٢٤٢	١٢٢٨	$\delta CH+9a$
١٢٥٣	١٥٢	٦١	١٢٥٦	٦١	٧٥	١٢١٠	١٢٠٥		9b+ $\delta CH\alpha$
١١٧٩	١٤٦	٢١	١١٨١	١٥٤	٦٦	١١٨٨	١١٨٥	١١٨٧	9a
١١٧١	٣٩٦	٤	١١٦٣	٢٦٠	١	١١٢١	١١٥٩	١١٤٢	$\nu s CF_3+\delta CH+\nu C-O+18b$
١١٤٤	٣١٠	٤	١١٤٨	٢٩٧	٢	١١٥٥	١١١٩	١١٦٢	$\nu a CF_3$

۱۱۳۹	۳۴	۹	۱۱۴۰	۸۶	۳	۱۰۸۲	۱۱۰۱	۱۱۲۳	18b+δCHα+vsCF ₃ +vC-O
۱۱۱۹	۶۱	۲	۱۱۲۴	۱۰۷	۲	۱۰۸۲	۱۰۸۵	۱۰۸۵	18b+δCHα
۱۰۶۶	۱۴	۱۸	۱۰۸۳	۱۴۶	۱	۱۰۶۰	۱۰۶۵	۱۰۵۷	18a+vC-C+vsCF ₃ +δCHα
۱۰۲۸	۱۱	-	۱۰۲۸	۵	-	۱۰۱۲	۱۰۱۳		12
۹۹۷	-	-	۹۸۹	-	-				5
۹۵۸	-	-	۹۶۴	-	-				17a
۹۲۸	۶۳	۱	۹۳۶	۵۰	۱۰	۸۹۰	۹۱۷	۹۰۰	δCCC
۹۲۸	۱۰	۲۲	۹۳۴	۴۴	۲۴	۸۹۸	۸۸۹	۹۱۵	γOH+17b
۸۷۱	۳۱	-	۸۶۷	۳۶	۱	۸۵۹	۸۵۰	۸۵۲	10a
۸۴۳	۲۸	۲۰	۸۴۶	۳۶	۳۲	۸۳۸	۸۳۹	۸۳۷	10b
۸۲۸	۴۳	-	۸۲۸	۹	-	۸۲۳	۸۱۶	۸۱۵	γCH+10b
۸۲۴	۴۰	-	۸۱۶	۶۶	۱	۸۰۰		۸۱۵	γCH+10a
۷۹۱	۱	۱۴	۷۸۰	-	۸			۷۸۳	1+Δ+vC-CF ₃ +vsCF ₃
۷۵۶	۱	۲	۷۴۴	-	۴	۷۴۰		۷۳۷	γCHα
۷۲۲	۱	۱	۷۵۵	۴	۱		۶۹۸	۶۹۳	γCHα+γC-O+4
۶۸۶	۲۰	۱	۷۰۳	۲۸	۳	۶۹۵	۶۷۵		Δ+δsCF ₃ +6b+vC-F
۶۹۱	۶	-	۶۸۳	۳	۱	۶۷۷		۶۷۹	γC=O+4
۶۴۵	۱	۶	۶۴۶	۱	۷	۶۳۳		۶۳۰	6b
۶۰۴	۶۲	۴	۵۸۷	۲۵	-	۵۹۴	۵۹۴	۵۹۶	6a
۵۷۷	۲۱	۱	۵۶۶	۴۵	۳	۵۷۲	۵۷۱	۵۷۳	δaCF ₃ +Δ
۵۱۸	۲	۱	۵۱۶	۳	-		۵۱۹	۵۲۲	δaCF ₃
۵۰۶	۱۰	۲	۵۰۷	۱۴	۱	۵۰۰	۵۰۳	۵۰۰	16b
۴۸۲	۵	۸	۴۸۲	۱۰	-	۴۷۵	۴۷۰	۴۶۸	15+δC-C=O+δC-C-O
۴۳۱	-	۱	۴۴۱	۱	۱	۴۳۲	۴۴۸	۴۳۵	vO...O+δCF ₃
۴۲۰	-	-	۴۱۹	-	-				16a
۴۱۱	۶	۲	۴۰۵	۷	-	۴۰۵		۳۹۰	vO...O+δC-F+15
۳۵۱	۱	۱	۳۴۴	۱	۱			۳۴۹	Δ
۳۲۳	۱	۳	۳۲۹	۲	۲	۳۲۲		۳۲۹	Γ+πCF ₃
۳۱۱	۷	۴	۳۱۸	۱	۱	۳۰۸		۳۰۹	δC-F+Δ+ρCF ₃
۲۹۱	-	-	۲۸۰	۱	-	۲۸۴			10b+Γ
۲۲۵	۳	۱	۲۲۴	۲	۶			۲۲۰	vO...O
۲۰۲	۲	۱	۲۰۲	۲	۱			۲۰۳	15+δC-CF ₃
۱۳۹	۱	-	۱۶۱	-	-				Γ
۱۲۴	۳	۱	۱۰۵	۱	۲				γCCC
۸۱	-	-	۸۱	۱	-				Δ
۶۷	۱	-	۷۰	۲	-				γCph
۲۶	-	۱	۵	-	۱				τCF ₃
۱۹	-	۴	۲۲	-	۴				τph

زیر جدول 2 را ببینید.

جدول ۵. انتسابات نوارهای اصلی Br-TFBA (فرکانس بر حسب cm^{-1})

تئوری			تئوری			تجربی		انتسابات
Br-TFBA-2	I.IR	A.R	Br-TFBA-4	I.IR	A.R	IR(Solid)	R(Solid)	
۳۲۶۱	.	۴۳	۳۲۶۳	۲	۳۵	۳۱۲۰	۳۱۲۳	vCH α
۳۲۰۹	۱	۱۹۶	۳۲۱۶	۱	۱۱۴	۳۰۸۹	۳۰۷۸	2
۳۲۰۸	۲	۱۲	۳۲۰۹	۱	۷۰	۳۰۸۹	۳۰۷۸	20b
۳۱۹۶	.	۵۴	۳۲۰۰	.	۶۳		۳۰۶۴	20a
۳۱۹۳	۲	۲۲	۳۱۹۴	۲	۲۲	۳۰۴۰	۳۰۴۵	7b
۳۰۵۱	۳۷۷	۱۷۲	۳۰۷۴	۳۴۸	۶			vOH
			۱۶۶۵	۱۵۸	۲۳	۱۶۱۷	۱۶۱۸	va C=C-C=O+ δ CH+8b
۱۶۸۰	۵۴۷	۳۵				۱۶۱۷	۱۶۱۸	va C=C-C=O+ δ CH+ δ OH+8b
۱۶۳۳	۱۲۶	۱۱۴	۱۶۲۸	۳۴۲	۵۵	۱۵۹۰	۱۵۸۹	vs C=C-C=O+ δ OH+8b
۱۶۲۱	۱۵۶	۷۶۲	۱۶۲۴	۵۹۰	۱۸۱۳		۱۵۸۹	8a+ δ OH+vC=O
			۱۵۹۵	۷۰	۱۵	۱۵۷۳	۱۵۷۰	8b+ δ CH
۱۵۸۹	۵۰	۲۰۳				۱۵۶۵	۱۵۷۰	8b+vC=O+ δ OH
۱۵۱۹	۱۵	۱۴	۱۵۱۷	۶۵	۲۴	۱۴۸۷	۱۵۰۲	19a
۱۴۶۸	۳۳	.	۱۴۸۰	۲۶۸	۴۱	۱۴۵۸		δ CH α + δ OH+va C-C=C-O+19b
۱۴۲۵	۵۵	۱	۱۴۲۹	۳۱	۲			19a+v O-C=C+ δ OH
۱۳۸۰	۸۶	۲۷۳	۱۳۸۵	۴۵	۶۲	۱۳۴۰	۱۳۴۷	δ OH+v aC-C=C-O+ 3
۱۳۳۰	۶۸	۳۷	۱۳۳۱	۱	۲	۱۲۷۸	۱۲۸۵	14+ δ OH
۱۳۲۳	۱۱	۷	۱۳۱۸	۴۷	۱۰۲	۱۳۱۰	۱۳۰۷	3
۱۲۹۴	۹۰۹	۱۹۱	۱۳۰۴	۴۲۲	۷۶۵	۱۲۴۷	۱۲۴۸	δ OH+vC-CF ₃ +vC-C+vC-ph
۱۲۵۵	۶۷	۱۳۷	۱۲۵۷	۱۱۰	۱۷۴	۱۲۲۲	۱۲۲۶	δ CH+vC-CF ₃
۱۲۰۷	۷۹	۴۹	۱۲۱۲	۵۹	۱۴۳	۱۱۷۸	۱۱۸۱	9a
۱۱۷۱	۳۸۳	۴	۱۱۶۲	۲۶۷	.	۱۲۰۱	۱۱۵۰	vaCF ₃
۱۱۴۴	۳۰۸	۴	۱۱۴۶	۴۲	۲	۱۱۲۵	۱۰۶۰	18b+ δ CH α +vsCF ₃ +vC-O
۱۱۴۴	۱۹	۱۹	۱۱۴۸	۲۸۹	۲	۱۱۲۵	۱۰۹۲	vsCF ₃
۱۱۲۴	۶۸	۶	۱۱۲۸	۱۵۱	.	۱۱۰۷	۱۰۶۰	18b+ δ CH α +vsCF ₃ +vC-O
۱۰۸۴	۸۶	۵۷	۱۰۹۱	۱۶	۷۱	۱۰۷۶	۱۰۷۷	18b
۱۰۶۵	۴	۵۳	۱۰۷۶	۱۸۹	۶۰	۱۰۶۳		18a+vC-C+vCF ₃ + δ CH α
۱۰۲۳	۷۹	۴	۱۰۲۴	۵۷	۲۰	۱۰۱۰	۱۰۱۱	12
۱۰۰۱	.	.	۹۹۳	.	.			5
۹۶۷	.	.	۹۶۹	.	.			17a
۹۲۸	۹	۲۱	۹۳۴	۱۸	۳۵	۸۹۸		δ CCC
۹۲۵	۶۳	.	۹۱۸	۷۱	.	۸۹۵		γ OH+17b
۸۶۵	۹	.	۸۵۷	۱۵	۱	۸۴۰	۸۳۹	10a
۸۳۴	۴	.	۸۳۴	۶	.	۸۲۷		10b
۸۱۹	۸۵	۱	۸۱۰	۷۵	۱	۸۰۸	۸۱۷	γ CH α +10a
۸۰۹	۳۳	۱	۸۰۷	۴۰	۳	۷۹۷	۷۹۹	1+ Δ +vC-CF ₃ +vsCF ₃
۷۴۶	.	۱	۷۵۲	۵	.	۷۴۹	۷۴۷	γ CH α
۷۳۱	۹	۱۸	۷۳۲	.	۱	۷۲۸	۷۲۷	1+ Δ + δ sCF ₃
۷۲۱	۲	.	۷۳۰	۳۵	۱۱	۶۹۶	۷۰۸	11+ γ CH α

۶۸۰	۳	۰	۶۷۷	۱	۰	۶۷۰	۶۶۸	$\gamma\text{C}=\text{O}+4$
۶۵۷	۴۱	۳	۶۵۹	۲۵	۵	۶۵۴	۶۵۳	$\Delta+\delta\text{CF}_3+6\text{b}+\nu\text{C}-\text{Br}$
۶۴۱	۰	۶	۶۴۱	۱	۶	۶۳۶	۶۲۶	6b
۵۷۸	۱۰	۱				۵۷۷	۵۸۱	$\delta\text{aCF}_3+\Delta$
			۵۷۱	۱۵	۲	۵۵۵	۵۸۱	$\delta\text{aCF}_3+\Delta$
۵۱۸	۲۰	۱۱				۵۲۲	۵۱۷	$15+\nu\text{C}-\text{Br}+\delta\text{C}-\text{C}=\text{O}$
			۵۰۲	۶	۰	۵۰۰		$15+\nu\text{C}-\text{Br}+\delta\text{C}-\text{C}-\text{O}$
۵۱۵	۰	۲	۵۱۳	۰	۱			δaCF_3
۴۷۸	۱۱	۰	۴۸۰	۱۵	۰	۴۷۰		16b
۴۴۵	۸	۱	۴۴۹	۳	۰	۴۴۷	۴۴۰	$15+\delta\text{C}-\text{C}=\text{O}+\delta\text{C}-\text{C}-\text{O}$
۴۱۰	۰	۰	۴۱۰	۰	۰			16a
۳۹۴	۵	۲	۴۰۷	۱۵	۰	۳۸۶	۳۸۸	Δ
۳۳۴	۶	۶	۳۴۳	۱	۰	۳۴۰	۳۳۶	$\nu\text{O}\dots\text{O}+\delta\text{C}-\text{Br}+15$
۳۱۳	۲	۰	۲۹۸	۴	۲	۳۰۰	۲۹۵	$\Delta+\nu\text{C}-\text{Br}$
۳۰۸	۰	۱	۲۹۲	۰	۰	۲۸۰		$\Gamma+\pi\text{CF}_3$
۲۶۴	۰	۰	۲۶۶	۱	۰	۲۶۵	۲۶۷	$\delta\text{C}-\text{Br}+\Delta+\rho\text{CF}_3$
۲۶۰	۰	۱	۲۶۹	۰	۱		۲۴۷	10b+ Γ
۱۸۷	۴	۰	۱۸۸	۱	۳			Δ
۱۶۸	۰	۰	۱۶۸	۰	۰			$15+\delta\text{C}-\text{CF}_3$
۱۲۱	۲	۱	۱۳۵	۰	۰			Γ
۱۱۴	۰	۰	۹۹	۱	۲			γCCC
۶۵	۰	۰	۶۶	۰	۰			Δ
۵۴	۰	۰	۵۱	۱	۰			γCph
۲۴	۰	۰	۲	۰	۰			τCF_3
۶	۰	۳	۷	۰	۳			τph

زیر جدول ۲ را ببینید.

۵. مراجع

- [1] Vakili, M., Nekoei, A.R., Tayyari, S.F., Kanaani, A. and Sanati, N., 2012. Conformation, molecular structure, and intramolecular hydrogen bonding of 1, 1, 1-trifluoro-5, 5-dimethyl-2, 4-hexanedione. *Journal of Molecular Structure*, 1021, pp.102-111.
- [2] Jiménez-Cruz, F., Mar, L.F. and García-Gutierrez, J.L., 2013. Molecular structure and OH... O hydrogen bond in 1-aryl-1, 3-diketone malonates. *Journal of Molecular Structure*, 1034, pp.43-50.
- [3] Paul, B.K. and Guchhait, N., 2013. A quantum chemical computational insight into the intramolecular hydrogen bond interaction in an antibacterial drug molecule-2-acetyllindan-1, 3-dione. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1012, pp.20-26.
- [4] Tsuji, T., Hamabe, H., Hayashi, Y., Sekiya, H., Mori, A. and Nishimura, Y., 1999. Investigation of intramolecular hydrogen bonds in ortho-hydroxytropolone. *The Journal of chemical physics*, 110(2), pp.966-971.

- [5] Afzali, R., Vakili, M., Tayyari, S.F., Eshghi, H. and Nekoei, A.R., 2014. Conformational analysis, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational assignment of 4, 4-dimethyl-1-phenylpentane-1, 3-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, pp.284-298.
- [6] Tayyari, S.F., Vakili, M., Nekoei, A.R., Rahemi, H. and Wang, Y.A., 2007. Vibrational assignment and structure of trifluorobenzoylacetone: A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(3), pp.626-636.
- [7] Tayyari, S.F., Emampour, J.S., Vakili, M., Nekoei, A.R., Eshghi, H., Salemi, S. and Hassanpour, M., 2006. Vibrational assignment and structure of benzoylacetone: A density functional theoretical study. *Journal of molecular structure*, 794(1-3), pp.204-214.
- [8] Gaussian 09, 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. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. (2009).
- [9] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), p.785.
- [10] Darugar, V.R., Vakili, M., Nekoei, A.R., Tayyari, S.F. and Afzali, R., 2017. Tautomerism, molecular structure, intramolecular hydrogen bond, and enol-enol equilibrium of para halo substituted 4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione; Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1150, pp.427-437.
- [11] Cotman, A.E., Cahard, D. and Mohar, B., 2016. Stereoarrayed CF₃-Substituted 1, 3-Diols by Dynamic Kinetic Resolution: Ruthenium (II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(17), pp.5294-5298.
- [12] Wilson Jr, E.B., 1934. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Physical Review*, 45(10), p.706.

Theoretical and experimental tautomerism study of para-Trifluorobenzoylacetone halogen derivatives using DFT and vibrational spectroscopy

Vahidreza Darugar, Mohammad Vakili, Sayyed Faramarz Tayyari

Department of chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Submitted: 21 January 2019, Revised: 06 March 2019, Accepted: 16 March 2019

Abstract

Analysis of the molecular structure and relative stability for the cis-enol stable forms in trifluorobenzoylacetone and halogenated derivatives was performed by density functional theory (DFT), at level B3LYP / 6-311 ++ G **. In these molecules, there are only two forms of cis-enol that are capable of forming an intra-molecular O-H + O hydrogen bond, which are equilibrium. Our calculations show that the difference between these two forms in para-halotrifluorobenzoylacetone molecules is about 1.49-4.75 kcal/mole, indicating that both forms can exist in the sample. The hydrogen bond strength has also been calculated for the stable enolic forms of this molecule through the AIM software and compared with other parameters related to the hydrogen bond strength, including structural parameters and spectroscopy. According to the results obtained in para-halogenated trifluorobenzoylacetone molecules, the hydrogen bond strength in form-2 is greater than Form-4. Comparison of these results also shows that the chlorine, fluorine and bromine substituents in the para position of phenyl ring have no significant effect on the structure and intramolecular hydrogen bond strength, but can lead to the displacement the bands of the phenyl ring.

Keywords: *Intramolecular hydrogen bond, substitution effect, Density Functional Theory (DFT), Vibrational Assignment.*

*Corresponding author : Vahidreza Darugar

Address: Department of chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Tel: 05137336930

E-mail: vahidrezadarugar@mail.um.ac.ir