



اثر افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بر پارامترهای ساختاری حلقه کلیتی در β -دی کتونها

نفسیه متولی^{۱*}، زینب موسوی تکیه^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

^۲ دانشگاه صنعتی، واحد شاهرود، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۱/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۸

چکیده

بررسی تغییرات قدرت پیوند هیدروژنی با تغییر در پارامترهای ساختاری و مطالعه بستگی این پارامترها با یکدیگر در استیل استون به عنوان یک الگو صورت گرفته است. با تغییر نظری فاصله اکسیژن-اکسیژن و بهینه سازی هر ساختار با محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به ازای هر فاصله مشخص، پارامترهای ساختاری محاسبه شده و با رسم هر یک از این پارامترها به صورت یک متغیر بر حسب فاصله اکسیژن-اکسیژن بستگی نظری آنها بر حسب فاصله O...O بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش فشار که با نزدیک شدن اتمهای اکسیژن در گیر در پیوند هیدروژنی صورت می گیرد، قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می یابد.

واژه های کلیدی:

۱. مقدمه

قدرت پیوندهای هیدروژنی از برهمکنش های واندروالس قویتر، اما از پیوند کووالانسی ضعیف تر است. در مولکول استیل استون که از آن به عنوان سیستم استفاده شده است، یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد که در آن گروههای دهنده و پذیرنده در یک مولکول واحد قرار دارند و موقعیت نسبی گروه های دهنده و گیرنده الکترون توسط پیوندهای کووالانسی اطراف پیوندهای هیدروژنی تعیین می شود و این پیوندهای کووالانسی هستند که شرایط فضایی

پیوند هیدروژنی در بسیاری از پدیده های مهم طبیعی از جمله در علوم زیست شناسی و بیوشیمی نقش اساسی دارد. شناخت عوامل موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی در زمینه های مختلف از جمله مسائل پزشکی، بیومولکولهای نظیر قندها، آنزیمها، پروتئین ها و غیره اهمیت زیادی دارد. ساختار سه بعدی کلیه زیست مولکولها نظیر DNA، RNA، قندها و لیپیدها به پیوند هیدروژنی وابسته اند. به یقین می توان گفت که بدون تشکیل پیوندهای هیدروژنی حیات تشکیل نمی شد [۱-۶].

* عهده دار مکاتبات: نفسیه متولی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران.

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۹ پست الکترونیکی: na.motavali@yahoo.com

شده است. بهینه سازی ساختار هندسی در سطح B3LYP [۱۶-۱۵] و تابع پایه *G++311-6 انجام شده است. با تثبیت فاصله اکسیژن-اکسیژن، O...O، در استیل استون از ۲/۳ تا ۲/۶ آنگستروم، با تغییر ۰/۰۲ Å در هر مرحله، سایر پارامترهای مولکولی این ترکیب به طور کامل بهینه و محاسبه شد.

۳. نتایج و بحث

با کاهش فاصله اکسیژن-اکسیژن که در واقع افزایش فشار در سیستم را منجر می شود ما شاهد افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می باشیم. به نظر می رسد نزدیک کردن اتمهای اکسیژن در گیر در پیوند هیدروژنی نسبت به هم در استیل استون برای بررسی پارامترهای ساختاری موثر بر روی قدرت پیوند هیدروژنی معیاری مناسب باشد. طول پیوند O-H و زاویه OHO و همچنین فواصل O...H و O...O از جمله پارامترهایی هستند که برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی در β -دی کتونها به کار می روند.

محاسبات بهینه سازی هندسه مولکولی در سطح محاسباتی *G++311-6/B3LYP، به طور کامل به ازای هر فاصله با تغییر ۰/۰۲ Å در هر مرحله انجام شده است و پارامترهای ساختاری مربوط به هر مرحله در جدول ۱ آورده شده اند. در جدول ۱ افزایش اثر استریک در سیستم الگو بر پارامترهای هندسی نشان داده شده است:

الف) با تغییر فاصله O...O از ۲/۳ تا ۲/۶ Å در سطح محاسباتی مورد نظر طول پیوند O-H از ۰/۹۹۲ Å به ۱/۰۸ Å افزایش و H...O از مقدار ۱/۷۰۵ Å به ۱/۲۷۴ Å کاهش می یابد.

با توجه به اینکه پیوند O-H و فاصله H...O به طور مستقیم در گیر در پیوند هیدروژنی هستند تغییرات بیشتری نسبت به سایر طولها با افزایش فشار (اثر استریک) از خود نشان می دهند. بررسی تغییرات این دو پارامتر نشان دهنده مسیر واکنش انتقال پروتون بین دو اتم اکسیژن است. همچنین با توجه به اینکه با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی اتم هیدروژن بیشتر به سمت اتم اکسیژن گیرنده پروتون نزدیک می شود زاویه OHO افزایش یافته (زاویه HOO کاهش می یابد) که روند تغییرات آن نیز مورد بررسی قرار گرفته است. چنانکه در جدول ۱ نشان داده شده است زاویه HOO از مقدار ۲۰/۸° به ۱۳/۴° کاهش می یابد.

خود را تحمیل می کنند. به این نوع پیوند هیدروژنی پیوند درون مولکولی اطلاق می گردد. مولکول استیل استون ساده ترین β -دی کتون شناخته شده است.

امکان تشکیل پیوند هیدروژنی به دما و غلظت بستگی دارد و عواملی نظیر کشش حلقه، شکل هندسی مولکول، قدرت اسیدی و بازی گروههای پروتون دهنده و پروتون گیرنده، فاصله دو اتم الکترونگاتیو، طول پیوند A-H، طول پیوند هیدروژنی H...B و زاویه پیوندی AHB بر قدرت پیوند هیدروژنی تاثیر می گذارند. که این پارامترها را می توان توسط روشهای نظری کوانتومی و تجربی پراش و طیف سنجی به دست آورد.

در یک β -دی کتون تعادل بین دو شکل کتو-انول با توتومری همراه است که این تعادل تحت شرایط محیطی دما، غلظت، حلال، و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کیلیتی (شامل گروه های هیدروکسیل، کربونیل و آلکنی) حاصل شده قرار می گیرد در این حلقه قدرت پیوند به فاصله O...O و طول پیوند O-H و میزان غیر مستقر بودن پیوندهای دو گانه در سیستم مزدوج شده بستگی دارد. در واقع پیوند هیدروژنی و الکترونیهای غیر مستقر π یکدیگر را تقویت می کنند. بنابراین به نظر می رسد که هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کیلیتی دخیل باشد می تواند بر پیوند هیدروژنی تاثیر گذاشته و قدرت آنرا تغییر دهد. به خوبی شناخته شده است که جایگزینی در موقعیت های α یا β به شدت قدرت پیوند هیدروژنی و تعادل بین توتومرهای انول-کتو را تحت تاثیر قرار می دهد [۷]. داده های تجربی از چندین گروه تحقیقاتی نشان می دهد هنگامی که یک گروه الکترون کشنده در موقعیت β باشد قدرت یک چنین پیوندی کاهش می یابد [۸-۱۲]. وجود گروه های حجیم در موقعیت α نیز باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی و کاهش میزان شکل انولی می شود [۱۳].

در این مقاله با تغییر فاصله اکسیژن-اکسیژن، که الگویی برای تاثیر اثر استریک بر روی پارامترهای ساختاری و در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی است بررسی می شود.

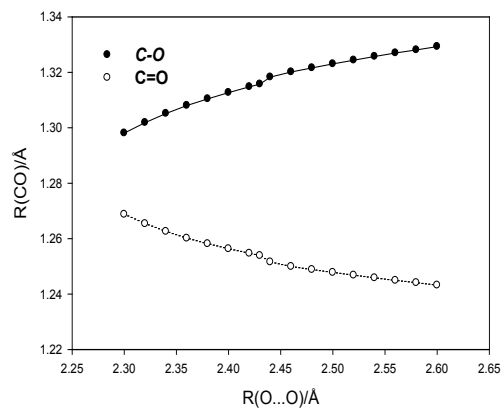
۲. روش های محاسباتی

تمام محاسبات با استفاده از برنامه های گوسین ۰۹ [۱۴] انجام

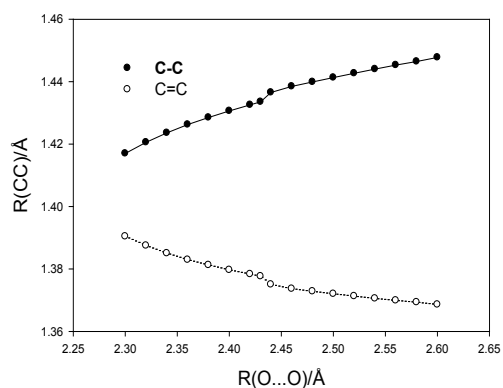
جدول ۱. پارامترهای ساختاری با تغییر در فاصله O...O، در سطح B3LYP/6-311++G**.

R(O...O)	O-H	H...O	C=C	C-C	C=O	C-O	OOH	COH	CC=O	CCC	O=CC
۲/۳	۱/۰۸۰	۱/۲۷۵	۱/۳۹۰	۱/۴۱۷	۱/۲۶۹	۱/۲۹۸	۱۳/۴	۱۰۵/۰۶	۱۱۹/۶	۱۱۶/۸	۱۱۹/۴
۲/۳۲	۱/۰۶۶	۱/۳۱۲	۱/۳۸۸	۱/۴۲۱	۱/۲۶۵	۱/۳۰۲	۱۴/۰۲	۱۰۵/۱۷	۱۱۹/۸	۱۱۷/۱	۱۱۹/۶
۲/۳۴	۱/۰۵۴	۱/۳۴۶	۱/۳۸۵	۱/۴۲۴	۱/۲۶۳	۱/۳۰۵	۱۴/۵	۱۰۵/۲۷	۱۲۰	۱۱۷/۴	۱۱۹/۸
۲/۳۶	۱/۰۴۵	۱/۳۷۸	۱/۳۸۳	۱/۴۲۶	۱/۲۶۰	۱/۳۰۸	۱۵/۰۱	۱۰۵/۳۷	۱۲۰/۲	۱۱۷/۷	۱۲۰/۰۱
۲/۳۸	۱/۰۳۸	۱/۴۰۸	۱/۳۸۱	۱/۴۲۹	۱/۲۵۸	۱/۳۱۰	۱۵/۵	۱۰۵/۴۵	۱۲۰/۳	۱۱۸/۰۸	۱۲۰/۱۹
۲/۴	۱/۰۳۲	۱/۴۳۷	۱/۳۸۰	۱/۴۳۱	۱/۲۵۶	۱/۳۱۳	۱۶/۰۶	۱۰۵/۵۵	۱۲۰/۵	۱۱۸/۴	۱۲۰/۳۶
۲/۴۲	۱/۰۲۶	۱/۴۶۶	۱/۳۷۸	۱/۴۳۳	۱/۲۵۵	۱/۳۱۵	۱۶/۵۴	۱۰۵/۶۳	۱۲۰/۷	۱۱۸/۷	۱۲۰/۵
۲/۴۳	۱/۰۲۴	۱/۴۸۰	۱/۳۷۸	۱/۴۳۴	۱/۲۵۴	۱/۳۱۶	۱۶/۷۹	۱۰۵/۶۸	۱۲۰/۸	۱۱۸/۸	۱۲۰/۶
۲/۴۴	۱/۰۱۹	۱/۴۹۸	۱/۳۷۵	۱/۴۳۷	۱/۲۵۲	۱/۳۱۸	۱۷/۲۱	۱۰۵/۸۲	۱۲۱	۱۱۹/۰۵	۱۲۰/۶۴
۲/۴۶	۱/۰۱۴	۱/۵۲۵	۱/۳۷۴	۱/۴۳۸	۱/۲۵۰	۱/۳۲۰	۱۷/۷	۱۰۵/۹	۱۲۱/۲	۱۱۹/۳	۱۲۰/۸
۲/۴۸	۱/۰۱۱	۱/۵۵۱	۱/۳۷۳	۱/۴۴۰	۱/۲۴۹	۱/۳۲۲	۱۸/۱	۱۰۶/۰۱	۱۲۱/۳	۱۱۹/۷	۱۲۰/۹
۲/۵	۱/۰۰۹	۱/۵۷۷	۱/۳۷۲	۱/۴۴۱	۱/۲۴۸	۱/۳۲۳	۱۸/۶	۱۰۶/۰۸	۱۲۱/۵	۱۲۰/۰۴	۱۲۱/۱
۲/۵۲	۱/۰۰۶	۱/۶۰۳	۱/۳۷۱	۱/۴۴۳	۱/۲۴۷	۱/۳۲۴	۱۹/۰۵	۱۰۶/۱۵	۱۲۱/۷	۱۲۰/۳۷	۱۲۱/۳
۲/۵۴	۱/۰۰۴	۱/۶۲۹	۱/۳۷۱	۱/۴۴۴	۱/۲۴۶	۱/۳۲۶	۱۹/۵	۱۰۶/۲۳	۱۲۱/۹	۱۲۰/۷۱	۱۲۱/۴
۲/۵۶	۱/۰۰۱	۱/۶۵۵	۱/۳۷۰	۱/۴۴۵	۱/۲۴۵	۱/۳۲۷	۱۹/۹	۱۰۶/۳۱	۱۲۲/۱	۱۲۱/۰۵	۱۲۱/۶
۲/۵۸	۱/۰۰۰	۱/۶۸۰	۱/۳۶۹	۱/۴۴۶	۱/۲۴۴	۱/۳۲۸	۲۰/۳	۱۰۶/۳۷	۱۲۲/۳	۱۲۱/۳	۱۲۱/۸
۲/۶	۰/۹۹۷	۱/۷۰۵	۱/۳۶۹	۱/۴۴۸	۱/۲۴۳	۱/۳۲۹	۲۰/۸	۱۰۶/۴۶	۱۲۲/۴۹	۱۲۱/۷	۱۲۱/۹

فاصله ها بر حسب انکسروم و زوایا بر حسب درجه



شکل ۲. نمودار بستگی C-O و C=O به O...O در سطح B3LYP/6-311++G**.



شکل ۱. نمودار بستگی C-C و C=C به O...O در سطح B3LYP/6-311++G**.

یک شکستگی می باشیم، که به دلیل چرخش گروه متیل مجاور گروه کربونیل، با تغییر هیبریداسیون اتم اکسیژن گروه کربونیل، گروه متیل از حالت پوشیده به حالت آشکار تغییر وضعیت داده، که این تغییرات منجر به بروز این شکستگی می گردند.

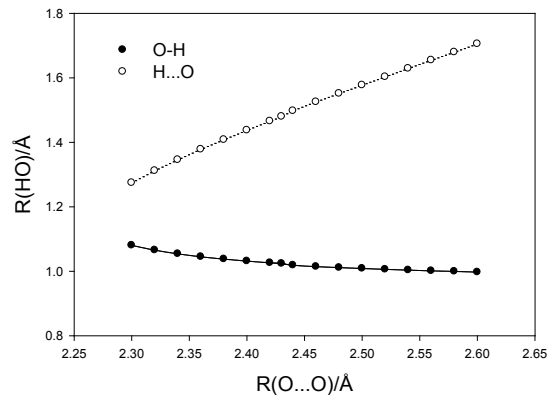
۴. نتیجه گیری

بررسی نمودارهای مربوط به وابستگی پارامترهای ساختاری به فاصله O...O نشان دهنده این موضوع است که با کاهش فاصله اکسیژن-اکسیژن قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می یابد. نکته قابل توجه در این نمودارها ایجاد یک شکستگی در فاصله ۲/۴۳ Å است. که این شکستگی به دلیل چرخش گروه متیل در این فاصله است در اثر این چرخش هیبریداسیون از SP به sp^2 تبدیل می شود که زوج الکترون آزاد شده در اثر این چرخش باعث ایجاد این شکستگی شده است.

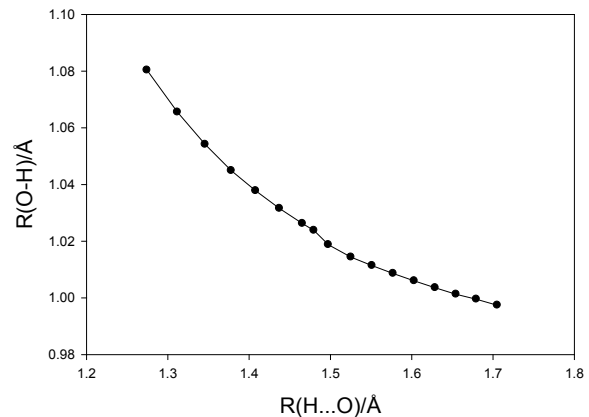
در بررسی صورت گرفته، اثر دافعه فضایی ناشی از فشردن اتمهای اکسیژن نسبت به هم، بر روی افزایش قدرت پیوند هیدروژنی نشان داده شده است.

۵. مراجع

- [1] J.C. Speakman, The Hydrogen Bond and Other Inter-Molecular Force, *The Chemical Society.*, (1975).
- [2] R.M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds Forth Ed.* johan Wiley & Sons, Fourth Edition First Printing edition, London (1981).
- [3] J.C. Speakman, The Hydrogen Bond and other Inter-molecular Forces, Vol 27 of Monographs for teacher, *The Chemical Society*, London (1975).
- [4] G.A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen bonding in Biological Structures*, Springer Verlag Berlin, Germany., (1990).
- [5] S.F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, M. Soltanpour, A.R. Berenji and R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 892 (2008) 243.
- [6] S.F. Tayyari, M. Vakili, A. Nekoei, H. Rahemi, and Y.A. Wang, *Spectrochim. Acta A.*, 66 (2007) 62613.
- [7] S.F. Tayyari and F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta A.*, 54 (1998) 255.
- [8] E. Bosch, M. Moreno and J.M. Lluch, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2072.
- [9] M.A. Rios and J. Rodriguez, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 204 (1990) 137.



شکل ۳. نمودار بستگی O-H و H...O به O...O در سطح B3LYP/6-311++G**.



شکل ۴. نمودار بستگی O-H به H...O در سطح B3LYP/6-311++G**.

از دیگر تغییرات عمده ای که در ساختار مولکول با کاهش فاصله O...O ایجاد می شود کاهش پیوندهای ساده و افزایش طول پیوندهای دو گانه در حلقه اولی سیستم است. چنانکه در این جدول مشاهده می شود طول پیوندهای C-C و C-O به ترتیب از ۱/۴۴۸ و ۱/۳۲۹ آنگستروم به ۱/۴۱۷ و ۱/۲۹۸ آنگستروم کاهش یافته حال آنکه طول پیوندهای C=C و C=O به ترتیب از ۱/۳۶۹ و ۱/۲۴۳ آنگستروم به ۱/۳۹۰ و ۱/۲۶۹ آنگستروم افزایش می یابد که تاییدی بر نظریه جلیلی برای افزایش کونژوگه شدن در حلقه کلیتی با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در این سیستمها است. طبیعی است که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی یعنی نزدیکتر شدن اتمهای اکسیژن به یکدیگر زوایای داخلی حلقه کلیتی کاهش یابند. بنابراین، چنانکه در جدول ۱ مشاهده می شود، با کاهش فاصله اتمهای اکسیژن زوایای CC=O و CCC، CC-O کاهش می یابند.

علاوه بر این در بررسی نمودارهای ترسیم شده، در ۲/۴۳ Å شاهد

- M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, (2009).
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [10] S.F. Tayyari, M. Zahedi-Tabrizi, H. Azizi-Toopkanloo, S.S. Hepperle and Y.A. Wang, *Chem. Phys.*, 368 (2010) 62.
- [11] A.R. Nekoei, S.F. Tayyari, M. Vakili, S. Holakoei, A.H. Hamidian and R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 932 (2009) 112.
- [12] S.F. Tayyari, H. Rahemi, A.R. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi and Y.A. Wang, *Spectrochim. Acta Part A.*, 66 (2007) 394.
- [13] L. Zamir, B.S. Jensen and E. Larsen, *Org. Mass Spectrometry.*, 2 (1969) 49.
- [14] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada,

