



اثر استخلاف گروه فنیل در موقعیت β بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی β -دی کتون ها به کمک نظریه تابعی چگال (DFT)

محمد و کیلی^{۱*}، عبدالرضا نکویی^۲، فرخزاد محمدی زنونز^۳

^۱دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده شیمی، مشهد، ایران

^۲دانشگاه صنعتی شیراز، گروه شیمی

^۳دانشگاه تربیت معلم سبزوار، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۹/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۱/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۱/۱۶

چکیده

تجزیه و تحلیل صورتبندیهای سیس-انول مولکول های استیل استون (AA)، بنزوئیل استن (BA)، دی بنزوئیل متان (DBM)، ۱-فنیل-۴و۴-دی متیل-پنتان-۳و۱-دی ان (۱-بنزوئیل-۳و۳-دی متیل-۲-بوتانون، BDMB) و ۵و۵-دی متیل هگزان-۲و۴-دی ان (DMHD) به کمک نظریه تابعی چگال در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به طور کامل انجام شد. مطابق این محاسبات اختلاف انرژی بین بعضی صورتبندیهای پایدار کم و بنابراین احتمال حضور همزمان بعضی از آنها همراه با یکدیگر در ترکیب وجود دارد. مقایسه ی بین ساختار مولکولی ترکیبات فوق نشان دهنده آن است که جایگزینی گروه های متیل در AA با فنیل باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می گردد. ترتیب به دست آمده در مقایسه با نتایج طیف بینی ¹HNMR تائید می شود.

واژه های کلیدی: استیل استون، بنزوئیل استن، دی بنزوئیل متان، ۱-فنیل-۴،۴-دی متیل-پنتان-۳،۱-دی ان (۱-بنزوئیل-۳،۳-دی متیل-۲-بوتانون و ۵،۵-دی متیل هگزان-۲،۴-دی ان، β -دی کتون ها، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگال.

۱. مقدمه

تعلق دارند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بسیاری از مولکول های آلی و بیومولکول هایی نظیر قندها، هورمون ها، آنزیم ها و پروتئین ها وجود دارد و فعالیت بسیاری از این مولکول ها تحت

پیوند هیدروژنی درون مولکولی یک اندرکنش اختصاصی بین گروه های دهنده و گیرنده پروتون است که هر دو به یک مولکول

* عهده دار مکاتبات: محمد و کیلی

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده شیمی

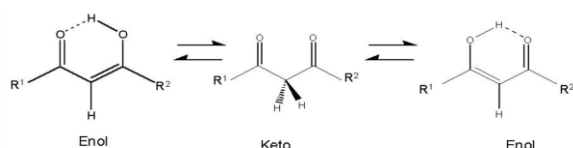
تلفن: ۰۹۱۵۳۲۱۵۴۱۰ پست الکترونیک: E-mail: mvakilli@yahoo.com

۲. روش محاسبات

تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین G03 [۳] انجام پذیرفته است. بهینه‌سازی ساختار برای صورتبندیهای پایدار انولی در سطح B3LYP [۴-۵] و با به کارگیری تابع پایه $6-311++G^{**}$ انجام شده است.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده‌ها

یک ترکیب β -دی‌کتون غالباً در شکل سیس - انولی قرار می‌گیرد، زیرا در این حالت توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌گردد. دو ایزومر متفاوت مربوط به شکل‌های سیس - انول در β -دی‌کتونهای غیرمتقارن در (شکل-۱) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پروتون انولی از یک اتم اکسیژن به اتم اکسیژن دیگر منتقل می‌گردد.



AA: R1=R2=Me
BA: R1=Me and R2=Ph
DBM: R1=R2=Ph
DMHD: R1 =t-But and R2= Me
BDMB: R1 =t-But and R2=Ph

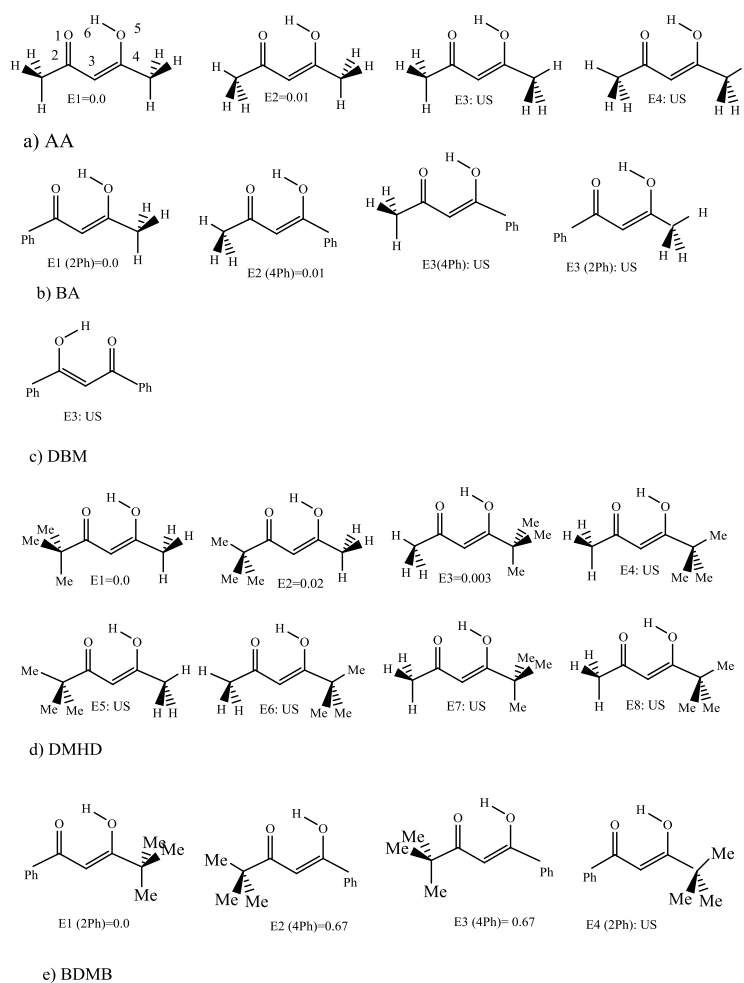
شکل ۱- تاتومری کتو-انول در β -دی‌کتون‌ها.

صورت بندیهای سیس - انول مولکولهای AA، BA، DBM، DMHD و BDMB به همراه انرژی‌های نسبی محاسبه شده در سطح $6-311++G^{**}$ B3LYP بر حسب kcal/mol در (شکل-۲) نشان داده شده‌اند. طبق نامگذاری، حلقه فنیل، در صورتبندی‌های 2-Ph نزدیک به گروه کربونیل و در صورتبندی‌های 4-Ph نزدیک به گروه هیدروکسیل است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در AA و BA اختلاف انرژی بین صورتبندیهای پایدار سیس-انول نسبت به پایدارترین صورتبندی برابر با ۰/۰۱ کیلوکالری بر مول است درحالی‌که این اختلاف در BDMB حداقل ۰/۶۷ کیلوکالری بر مول است. چنین اختلاف کمی بین انرژی صورتبندیها می‌تواند تایید کننده این مسئله باشد که در ترکیبات فوق صورت بندی‌های

تاثیر پیوند هیدروژنی قرار دارد. این پیوند پیکربندی بسیاری از مولکول‌ها را معین می‌کند و همچنین به خاطر وجود این پیوند است که پروتئین‌ها دارای شکل خاصی هستند. قدرت پیوند یک پارامتر بسیار مهم در تقسیم بندی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی است. این قدرت از نظر ساختاری توسط پارامترهایی از قبیل فاصله بین دو اتم الکترون‌گاتیو $R(A^{\cdots}B)$ ، طول پیوند هیدروژنی $R(H^{\cdots}B)$ ، طول پیوند $R(A-H)$ و زاویه پیوند AHB مشخص می‌گردد [۱-۲]. این پارامترها را می‌توان توسط روش‌های نظری کوانتومی، تجربی پراش، و طیف سنجی به دست آورد.

در یک β -دی‌کتون 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 (نظیر دما، حلال و غلظت) و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کی‌لیتی (حلقه شش تایی شامل گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و آلکنی) که ناشی از خصوصیات الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی استخلاف‌های مختلف است، تعادل انول-کتو و قدرت پیوند هیدروژنی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند باعث افزایش رزونانس الکترون‌های π سیستم مزدوج شده و لذا تمایلی برای یکسان شدن مرتبه پیوندی در پیوندهای والانس حلقه کی‌لیتی شش عضوی ایجاد گردد. بنابراین، به نظر می‌رسد که هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کی‌لیتی موثر باشد می‌تواند در قدرت پیوند هیدروژنی موثر بوده و قدرت آن را تغییر دهد.

هدف این مقاله، بررسی تاثیر استخلاف گروه فنیل در موقعیت β بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی β -دی‌کربونیل‌ها به کمک نظریه تابعی چگال (DFT) است. برای این منظور مقایسه‌هایی بین ساختار مولکولی ترکیبات بنزوئیل استن (BA) و دی‌بنزوئیل متان (DBM) با استیل استون (AA)، و همچنین ترکیب ۱-بنزوئیل-۳-دی‌متیل-۲-بوتانون (BDMB) با ۵،۵-دی‌متیل-هگزان-۴،۲-دی‌ان (DMHD) صورت گرفته است، که نشان دهنده اثر جایگزینی گروه‌های متیل با فنیل است.



شکل ۲- صورتبندیهای سیس انول ترکیبات AA، BA، DBM، DMHD و BDMB و انرژیهای نسبی آنها بر حسب kcal/mol محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ به US معنای ناپایدار است.

تقارن CS هستند. به هر حال کوچک بودن این زاویه، با وجود اثر دافعه فضایی بالا، نشان دهنده آن است که یک رزونانس نسبتاً قوی بین الکترونهای π حلقه فنیل و حلقه انولی وجود دارد. مقایسه دیگری بین زوایای دووجهی بین حلقه های کیلتی و فنیل نشان می دهد که مقدار این زاویه در ترکیبات BA، DBM و BDMB برای صورتبندیهای که در آنها حلقه فنیل به گروه کربونیل نزدیک است (مانند 2-Ph در BA و BDMB)، کوچکتر از صورتبندیهای دیگر (مانند 4-Ph در BA و BDMB) است. رزونانس الکترونی مستقیم و بدون واسطه حلقه فنیل با گروه کربونیل در صورتبندیهای 2-Ph باعث مغلوب شدن بیشتر اثر دافعه و در نتیجه، کمتر شدن زاویه مذکور است.

پایدار سیس-انول، حداقل در فاز گازی، به طور همزمان وجود دارند [۶ و ۲-۱].

محاسبات بهینه سازی هندسه مولکولی در سطح محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ ، به طور کامل، برای تمامی صورتبندیهای انولی پایدار مولکولهای مورد بررسی انجام شده است. پارامترهای ساختاری اصلی حلقه انولی و زوایای دو وجهی بین حلقه انولی و گروه فنیل در صورتبندیهای پایدار در (جدول-۱) آورده شده اند. جهت مقایسه کامل تر پارامترهای ساختاری AA و DMHD نیز در این جدول ارائه شده اند. از بررسی زاویه دووجهی ترکیبات BA، DBM و BDMB در جدول فوق مشخص می شود که هر چند انحراف کوچکی در هم صفحه بودن حلقه فنیل با سطح حلقه انولی دیده می شود، اما ترکیبات فوق غیر مسطح بوده و دارای

جدول ۱- پارامترهای هندسی مولکول های AA، BA، DBM، DMHD و BDMB محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** (طول های پیوند بر حسب انگستروم و زوایا بر حسب درجه).

	AA ^a				BA ^b			DBM ^c			DMHD ^d				BDMB		
	E1	E2	Avg.		2Ph	4Ph	Avg.	E1	E1	E2	E3	Avg.	E1	E2	E3	Avg.	
RC-O	۱/۳۳۳	۱/۳۲۶	۱/۳۵۲		۱/۳۲۴	۱/۳۲۶	۱/۳۲۵	۱/۳۲۶	۱/۳۲۲	۱/۳۲۶	۱/۳۲۸	۱/۳۲۵	۱/۳۲۵	۱/۳۲۸	۱/۳۲۴	۱/۳۲۶	
RC=O	۱/۲۴۸	۱/۲۴۶	۱/۲۴۷		۱/۲۵۲	۱/۲۵۰	۱/۲۵۱	۱/۲۵۴	۱/۲۵۰	۱/۲۴۶	۱/۲۴۶	۱/۲۴۷	۱/۲۴۷	۱/۲۴۸	۱/۲۵۳	۱/۲۵۱	
RC-C	۱/۴۴۱	۱/۴۴۴	۱/۴۴۳		۱/۴۴۳	۱/۴۳۹	۱/۴۴۱	۱/۴۳۹	۱/۴۴۱	۱/۴۴۷	۱/۴۴۴	۱/۴۴۴	۱/۴۴۴	۱/۴۴۲	۱/۴۳۷	۱/۴۴۱	
RC=C	۱/۳۷۳	۱/۳۷۰	۱/۳۷۲		۱/۳۷۲	۱/۳۷۸	۱/۳۷۵	۱/۳۷۸	۱/۳۷۴	۱/۳۷۰	۱/۳۷۲	۱/۳۷۲	۱/۳۷۲	۱/۳۷۴	۱/۳۸۱	۱/۳۷۷	
RO-H	۱/۰۰۷	۱/۰۰۳	۱/۰۰۵		۱/۰۰۶	۱/۰۱۰	۱/۰۰۸	۱/۰۱۰	۱/۰۰۹	۱/۰۰۳	۱/۰۰۵	۱/۰۰۶	۱/۰۰۶	۱/۰۰۸	۱/۰۱۴	۱/۰۱۰	
RO... H	۱/۶۱۱	۱/۶۳۳	۱/۶۲۲		۱/۶۰۴	۱/۵۸۵	۱/۵۹۶	۱/۵۷۴	۱/۵۹۱	۱/۶۲۳	۱/۶۱۱	۱/۶۰۸	۱/۶۰۸	۱/۵۹۲	۱/۵۵۷	۱/۵۷۷	
RO... O	۲/۵۲۹	۲/۵۴۴	۲/۵۳۷		۲/۵۲۰	۲/۵۱۳	۲/۵۱۶	۲/۵۰۲	۲/۵۱۲	۲/۵۳۴	۲/۵۲۹	۲/۵۲۵	۲/۵۲۵	۲/۵۱۵	۲/۴۹۱	۲/۵۰۴	
OHO	۱۴۹/۲	۱۴۸/۵	۱۴۸/۹		۱۴۸/۹	۱۵۰/۵	۱۴۹/۷	۱۵۰/۴	۱۴۹/۳	۱۴۸/۶	۱۴۹/۶	۱۴۹/۲	۱۴۹/۲	۱۵۰/۰	۱۵۰/۸	۱۵۰/۳	
Φ ^e					۸/۹	۱۲/۶		۱۲/۰ (۱۴/۸) ^f	۹/۴	۱۴/۶	۱۲/۳						

a: اعداد از مرجع ۶ بدست آمده است.

b: اعداد از مرجع ۱ بدست آمده است.

c: اعداد از مرجع ۲ بدست آمده است.

d: اعداد از مرجع ۷ بدست آمده است.

e: زاویه دو وجهی بین حلقه انولی و گروه فنیل

f: اولین عدد مربوط به زاویه دووجهی بین حلقه کی لیتی با حلقه فنیل مجاور با کربونیل و عدد داخل پرانتز مربوط به حلقه فنیل مجاور با هیدروکسیل است.

کوتاهتر اما طول O-H و زاویه OHO بیشتر می‌شوند. از بررسی و مقایسه این پارامترها در (جدول-۱) می‌توان به وضوح نتیجه گرفت که ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات مورد بررسی عبارت است از:



مشاهدات تجربی جابجایی شیمیایی پروتون انولی در طیف‌بینی NMR در حلال CCl_4 برای مولکولهای AA، DMHD، BA، BDMB و DBM، مقدار δ_{OH} را بر حسب ppm به ترتیب برابر با ۱۵/۴، ۱۵/۹، ۱۶/۲، ۱۶/۷ و ۱۷/۱ نشان داده است [۷-۸]. ترتیب نتیجه‌گیری شده بالا برای قدرت پیوند هیدروژنی با نتایج تجربی H^1 -NMR در توافق بسیار عالی است. همچنین، با توجه به این ترتیب نتیجه‌گیری می‌شود که گروه فنیل به علت دارا بودن سیستم الکترونی π و به علت مزدوج شدن با الکترونها π حلقه کی‌لیتی باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتا-دی-کتونها می‌شود.

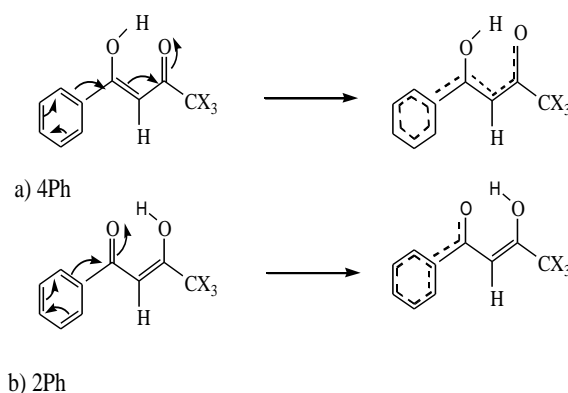
۴. نتیجه‌گیری

اختلاف کم انرژیهای محاسباتی برای صورتبندیهای پایدار سیس-انولی مولکولهای AA، BA، DBM، DMHD و BDMB می‌تواند احتمال حضور همزمان آنها در نمونه ترکیبات مورد بررسی را تائید نماید. بررسی ساختار هندسی صورتبندیهای فوق آنها نشان دهنده رزونانس قابل ملاحظه‌ای بین حلقه‌های فنیل و کی‌لیتی است که باعث تمایل بالای این حلقه‌ها برای هم‌صفحه بودن، با وجود اثر دافعه فضایی بالای گروه فنیل، است. این رزونانس باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌گردد که نتایج حاصل از طیف بینی H^1 -NMR تائید کننده ترتیب پیشنهاد شده برای قدرت پیوند هیدروژنی ترکیبات مورد بررسی است.

۵. مراجع

[1] S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei and M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, 794 (2006) 204.

طبق (جدول-۱)، استخلاف حلقه‌های فنیلی در مولکول DBM، و نیز در صورتبندی 4-Ph مولکول BA، باعث افزایش طول پیوندهای C=C و C=O در مقایسه با AA شده، در حالی که طول پیوند C-C کاهش یافته است. این تغییرات نشان دهنده افزایش عدم استقرار الکترونها π در حلقه انولی صورتبندیهای 4-Ph در مقایسه با AA بوده و به معنای وجود رزونانس بین الکترونها π حلقه فنیلی با بخش C=C=O در حلقه انولی است. اما در مورد صورتبندی 2-Ph مولکول BA، استخلاف حلقه Ph تنها باعث افزایش طول پیوند C=O شده و تغییرات در طول دیگر پیوندها محسوس نمی‌باشد. لذا همانطور که در (شکل-۳) نشان داده شده است، به نظر می‌رسد که حلقه فنیلی در صورتبندی 2-Ph تنها با گروه C=O مزدوج شده و فقط یک رزونانس بین الکترونها π حلقه فنیلی با الکترونها π گروه کربونیل وجود دارد. تغییراتی مشابه برای صورتبندیهای 2-Ph و 4-Ph مولکول BDMB نسبت به مولکول DMHD نیز در (جدول-۱) دیده می‌شود. این نتیجه با دلیل ارائه شده برای کوچکتر بودن زاویه دوجویی بین حلقه فنیل و حلقه کی‌لیتی در صورتبندیهای 2-Ph در پاراگراف قبل همخوانی بسیار خوبی دارد.



شکل ۳- عدم استقرار الکترونها π در صورتبندیهای 4-Ph و 2-Ph.

طول پیوند O-H و زاویه OHO و همچنین فواصل $O \cdots O$ و $O \cdots H$ نیز از جمله پارامترهایی هستند که برای مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیبات β -دی‌کتونی به کار می‌روند. هر چه قدرت پیوند هیدروژنی یک ترکیب بیشتر شود طول های $O \cdots H$ و $O \cdots O$

- Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [4] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.
- [6] M. Vakili, S.F. Tayyari, A.R. Nekoei, H. Miremad, S. Salemi and R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 970 (2010) 160.
- [7] R.L. Lintvedt and H.F. Holtzclaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- [8] R.P. Bell, *The proton in chemistry*, Capman, Hall, London, (1973).
- [2] S.F. Tayyari, H. Rahemi, A.R. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi and Y.A. Wang, *Spectrochim. Acta. A*. 66 (2007) 394.
- [3] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A.J. Montgomery, 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.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K.Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.