



تأثیرات آروماتیسیته و پیوند هالوژنی بر روی یکدیگر؛ مطالعات DFT و NBO

مرتضی وطن پرست، عبدالرضا نکویی*

شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، گروه شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۸/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۹/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۰/۲۸

چکیده

به منظور ارزیابی تأثیر آروماتیسیته بر روی پیوند هالوژنی و برعکس، محاسبات کوانتومی در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) بر روی یک مدل مولکولی ساده انجام شد. همچنین تأثیر استخلاف‌های مختلف بر روی آروماتیسیته مولکول‌های مورد مطالعه بررسی شده است. برای این منظور استخلاف‌های مختلف با خواص الکترونی متفاوت (N(Me)₂ و NO₂, CN, H, NHMe, NH₂, OH) انتخاب شدند. نتایج نشان می‌دهند که آروماتیسیته مولکول‌ها با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، افزایش می‌یابد. همچنین تشکیل پیوند هالوژنی باعث افزایش آروماتیسیته مولکول‌ها می‌شود. قدرت پیوند هالوژنی به آروماتیسیته مولکول وابسته است و با افزایش آروماتیسیته افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پیوند هالوژنی، آروماتیسیته، نظریه تابعی دانسته، اوربیتال پیوندی طبیعی.

۱. مقدمه

پیوند هالوژنی اخیراً به علت کاربرد در مهندسی بلور، شیمی مواد، اکتشاف دارو و در سیستم‌های بیولوژیکی بطور گسترده مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱-۳]. پیوند هالوژنی را می‌توان بصورت R-X...YZ نشان داد که X اتم هالوژن (معمولاً کلر، برم یا ید) و YZ یک باز لویس (Y معمولاً اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد است) می‌باشند [۴]. پلیتر و همکاران با استفاده مفهوم σ-hole تشکیل این نوع برهمکنش را توجیه کرده‌اند. σ-hole یک ناحیه با پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت در قسمت خارجی سطح اتم هالوژن و در راستای پیوند کووالانسی R-X است [۵-۶]. آروماتیسیته بدون شک یکی از مهم‌ترین و جالب‌ترین مفاهیم شیمی می‌باشد که به عدم استقرار الکترون‌های π در مولکول‌های حلقوی اشاره دارد [۷]. اثر عدم استقرار الکترون‌های π بر روی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول‌های دارای پیوندهای π مزدوج بررسی و مفهوم پیوند

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

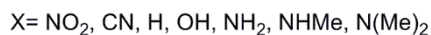
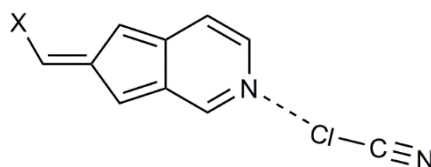
نشانی: شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، بخش شیمی

پست الکترونیک: nekoei@sutech.ac.ir

تلفن: ۰۷۱۱۷۳۵۴۵۰۱-۷

هیدروژنی تقویت شده با رزونانس (RAHB) مطرح شده است. بر اساس نظریه RAHB قدرت پیوند هیدروژنی به علت عدم استقرار الکترون‌های π در محل تشکیل پیوند هیدروژنی است [۸-۱۱].

ترکیبات مختلفی که دارای برهمکنش $X \cdots N$ بین یک مولکول هالوژن‌دار و مشتقات پیریدین هستند، در منابع گزارش شده‌اند [۱۲-۱۳]. یکی از موارد جالبی که در مورد این ترکیبات می‌تواند مطرح شود، بررسی تأثیر آروماتیسیته حلقه پیریدین بر روی قدرت پیوند هالوژنی و برعکس است. براساس اطلاعات ما تاکنون این اثر متقابل بین آروماتیسیته و قدرت پیوند هالوژنی در منابع گزارش نشده است. بنابراین با توجه به موارد مطرح شده هدف این مقاله بررسی تأثیر آروماتیسیته حلقه بر روی قدرت پیوند هالوژنی و برعکس است. برای این منظور، مدل مولکولی نشان داده شده در شکل ۲ طراحی شده است. در ابتدا اثر استخلاف‌های مختلف با خواص الکترونی متفاوت بر روی آروماتیسیته این مدل مولکولی مطالعه و در ادامه با استفاده از محاسبات مختلف اثر متقابل بین آروماتیسیته و قدرت پیوند هالوژنی بررسی می‌شود.



شکل ۱. مدل مولکولی مطالعه شده.

۲. روشهای محاسباتی

تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی برای بهینه‌سازی ساختار ترکیبات با استفاده از نرم افزار گوسین G03 [۱۴] با بکارگیری نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام پذیرفته است. از میان سطوح مختلف این نظریه، سطح B3LYP انتخاب و تابع پایه ای 6-311++G(d,p) بکار گرفته شده‌اند [۱۵]. انرژی برهمکنش (E_{int}) از تفاضل انرژی دی‌مر و مونومرها بدست آمده است و نتایج بر اساس تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) گزارش شده‌اند [۱۷]. همچنین نرم افزار NBO 3.1 [۱۸] برای تمام تجزیه و تحلیل‌های NBO (اوربیتال‌های پیوندی طبیعی) مورد استفاده قرار گرفته است.

برای سنجش میزان آروماتیسیته از شاخص HOMA [۲۰-۱۹] استفاده شده است که با فرمول زیر بدست می‌آید:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i (R_{\text{opt},i} - R_i)^2$$

n تعداد پیوندهایی است که در مجموع بکار می‌رود؛ α_i ثابت نرمالیزاسیون است بطوریکه در سیستم‌های غیرآروماتیک $\text{HOMA}=0$ و برای سیستم‌های کاملاً آروماتیک $\text{HOMA}=1$ بدست آید؛ $R_{\text{opt},i}$ طول پیوند آروماتیک بهینه است و R_i طول پیوندهایی است که از هندسه بهینه شده مولکول بدست می‌آید.

۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده ها

در ابتدا تأثیر استخلاف بر روی آروماتیسیته مولکول‌های مورد مطالعه بررسی شده است. برای این منظور استخلاف‌های مختلفی با خواص الکترونی متفاوت الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده انتخاب شده‌اند (شکل ۱). نتایج مربوط به شاخص HOMA حلقه شش تایی، حلقه پنج تایی و کل مولکول برای مونومر (مولکول بدون C1CN) و دی‌مر (دارای پیوند هالوژنی) در جدول ۱ آورده شده‌اند.

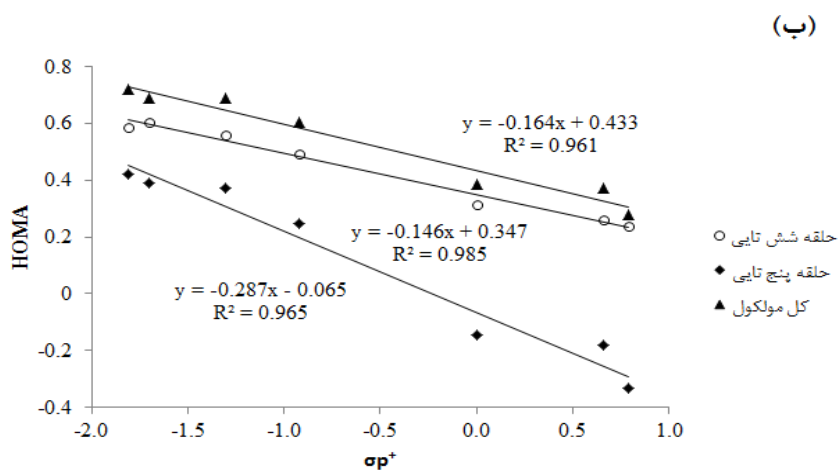
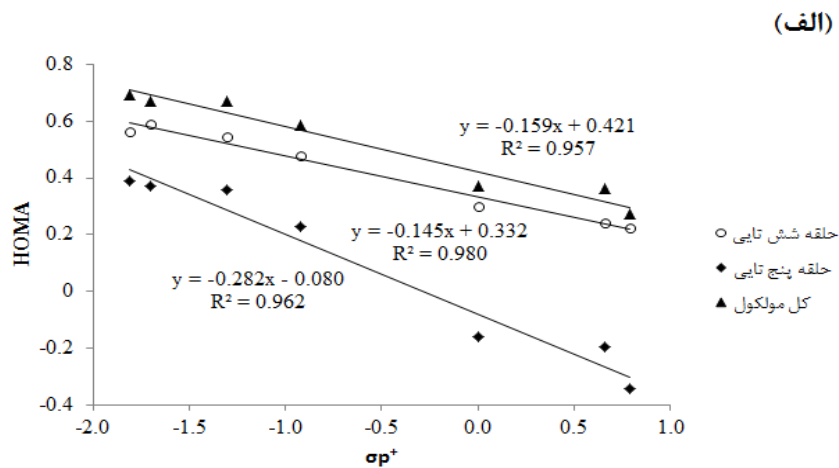
جدول ۱. مقادیر محاسبه شده شاخص آروماتیسیته HOMA برای مولکولهای مورد مطالعه.

X	حلقه شش تایی		حلقه پنج تایی		کل مولکول	
	دی‌مر	مونومر	دی‌مر	مونومر	دی‌مر	مونومر
NO ₂	۰/۲۳۶	۰/۲۲۳	-۰/۳۳۱	-۰/۳۴۲	۰/۲۸۰	۰/۲۷۳
CN	۰/۲۶۰	۰/۲۴۴	-۰/۱۸۲	-۰/۱۹۶	۰/۳۷۱	۰/۳۶۲
H	۰/۳۱۶	۰/۳۰۰	-۰/۱۴۵	-۰/۱۶۰	۰/۳۸۵	۰/۳۷۱
OH	۰/۴۹۳	۰/۴۸۰	۰/۲۴۶	۰/۲۲۷	۰/۶۰۴	۰/۵۸۸
NH ₂	۰/۵۵۸	۰/۵۴۵	۰/۳۷۳	۰/۳۵۶	۰/۶۸۸	۰/۶۷۲
NHMe	۰/۵۸۶	۰/۵۶۴	۰/۴۲۲	۰/۳۹۱	۰/۷۱۹	۰/۶۹۴
N(Me) ₂	۰/۶۰۵	۰/۵۹۱	۰/۳۹۲	۰/۳۷۲	۰/۶۹۰	۰/۶۷۱

بررسی داده‌های این جدول نشان می‌دهد که با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، آروماتیسیته در تمام موارد افزایش می‌یابد. برای درک بهتر، ارتباط بین شاخص آروماتیسیته HOMA و ثابت استخلاف σ^+ (داده‌های رفرنس [۲۱]) که قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها را نشان می‌دهد، به صورت نمودارهایی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. بررسی این نمودارها برای مونومر و دی‌مر نشان می‌دهد که همبستگی خوبی بین داده‌های HOMA و σ^+ وجود دارد (مجذور ضرایب همبستگی برای حلقه شش تایی، حلقه پنج تایی و کل مولکول در مونومر به ترتیب $R^2=0.980$ ، $R^2=0.962$ و $R^2=0.957$ و در دی‌مر به ترتیب $R^2=0.985$ ، $R^2=0.965$ و $R^2=0.961$ می‌باشند). شیب منفی در تمام نمودارها نشان دهنده کاهش آروماتیسیته با افزایش مقادیر σ^+ (کاهش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها) است.

موضوع دیگری که پرداختن به آن بسیار جالب است، بررسی تأثیر تشکیل پیوند هالوژنی بر روی آروماتیسیته مولکول است. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در تمام موارد مقدار شاخص HOMA در دی‌مر بیشتر از مونومر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل پیوند هالوژنی در مولکول‌های بررسی شده باعث افزایش آروماتیسیته حلقه شش تایی، حلقه پنج تایی و کل مولکول می‌شود.

در ادامه به بررسی تأثیر آروماتیسیته بر روی قدرت پیوند هالوژنی پرداخته می‌شود. برخی از پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هالوژنی در جدول ۲ آورده شده‌اند. از بررسی این داده‌ها مشاهده می‌شود که قدرمطلق انرژی برهمکنش (E_{int}) با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها افزایش پیدا کرده است.

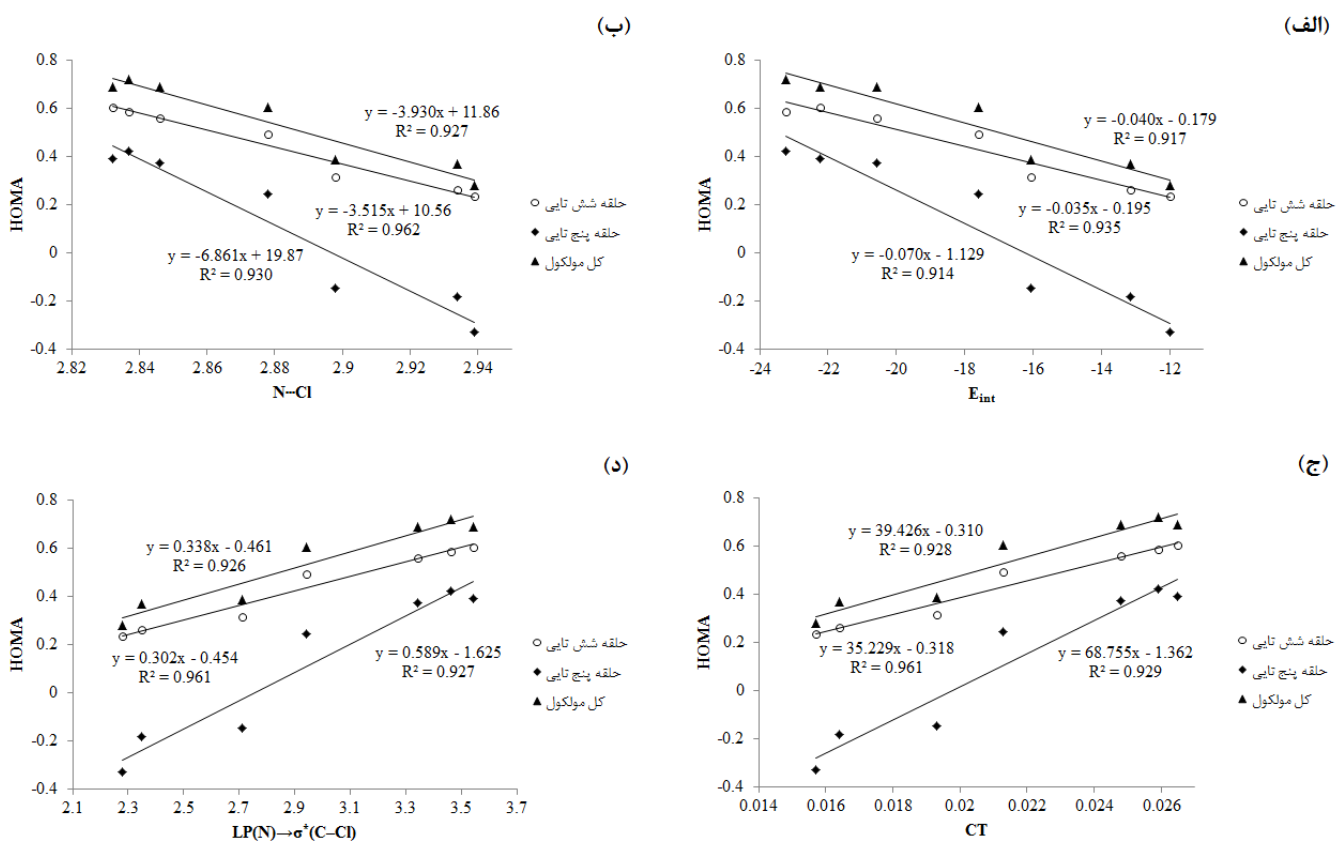


شکل ۲. نمودارهای HOMA در مقابل ثابت استخلاف σp^+ (الف) مونومر (ب) دی-مر.

جدول ۲. برخی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هالوژنی مولکول های مورد مطالعه، در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).

LP(N) \rightarrow $\sigma^*(C-Cl)$ (kcal/mol)	انتقال بار	طول پیوند هالوژنی (Å)	انرژی برهمکنش (kcal/mol)	X
۲/۲۸	۰/۰۱۵۷	۲/۹۳۹	-۱۱/۹۹	NO ₂
۲/۳۵	۰/۰۱۶۴	۲/۹۳۴	-۱۳/۱۵	CN
۲/۷۱	۰/۰۱۹۳	۲/۸۹۸	-۱۶/۰۵	H
۲/۹۴	۰/۰۲۱۳	۲/۸۷۸	-۱۷/۶۰	OH
۳/۳۴	۰/۰۲۴۸	۲/۸۴۶	-۲۰/۵۸	NH ₂
۳/۴۶	۰/۰۲۵۹	۲/۸۳۷	-۲۳/۲۲	NHMe
۳/۵۴	۰/۰۲۶۵	۲/۸۳۲	-۲۲/۲۳	N(Me) ₂

به منظور مطالعه دقیق تر اثر آروماتیسیت بر روی قدرت پیوند هالوژنی نمودار مقادیر شاخص HOMA ی دی مر در مقابل انرژی برهمکنش رسم و در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود این نمودار نشان دهنده ی همبستگی خوبی بین این پارامترها است (مجذور ضرایب همبستگی برای حلقه شش تایی، حلقه پنج تایی و کل مولکول به ترتیب $R^2=0.935$ ، $R^2=0.914$ و $R^2=0.917$ می باشند) و با افزایش مقادیر شاخص HOMA قدرت پیوند هالوژنی افزایش می یابد. همچنین نمودار مقادیر شاخص HOMA ی دی مر در مقابل طول پیوند هالوژنی (فاصله بین اتم نیتروژن حلقه شش تایی و اتم کلر C1CN) در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. بر طبق این نمودار مشاهده می شود که با افزایش مقادیر شاخص HOMA طول پیوند هالوژنی کاهش می یابد. (مجذور ضرایب همبستگی برای حلقه شش تایی، حلقه پنج تایی و کل مولکول به ترتیب $R^2=0.962$ ، $R^2=0.930$ و $R^2=0.927$ می باشند).



شکل ۳. نمودارهای HOMA در مقابل (الف) انرژی برهمکنش (ب) طول پیوند هالوژنی (ج) انتقال بار (د) انرژی برهمکنش بین اوربیتال $LP(N) \rightarrow \sigma^*(C-Cl)$.

به منظور مطالعه دقیق تر اثر آروماتیسیت بر روی قدرت پیوند هالوژنی، محاسبات NBO بر روی مولکول های مورد نظر انجام شده است. مقادیر انتقال بار (CT) و انرژی برهمکنش بین جفت الکترون آزاد اتم نیتروژن حلقه شش تایی با اوربیتال ضدپیوندی سیگما $\sigma^*(C-Cl)$ که مستقیماً به پیوند هالوژنی مربوط بوده و به صورت برهمکنش دهنده-گیرنده و با روش اختلال مرتبه دوم بدست آمده اند نیز، در جدول ۲ خلاصه شده اند. همانطور که مشاهده می شود مقادیر انتقال بار و همچنین انرژی برهمکنش بین این اوربیتال ها با افزایش قدرت الکترون دهنده گی استخلاف ها افزایش پیدا کرده است. نمودار مقادیر شاخص HOMA ی دی مر در مقابل مقادیر انتقال بار و انرژی برهمکنش $LP(N) \rightarrow \sigma^*(Cl-C)$ به ترتیب در شکل ۳ (ج) و (د) نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش آروماتیسیته، مقادیر انتقال بار و انرژی برهمکنش $\sigma^*(Cl-C) \rightarrow LP(N)$ با ضرایب همبستگی بسیار خوبی افزایش یافته‌اند. بطور کلی نتایج مربوط به محاسبات NBO نشان می‌دهند که با افزایش آروماتیسیته قدرت پیوند هالوژنی افزایش می‌یابد که در توافق کامل با نتایج بخش‌های قبلی است.

۴. نتیجه‌گیری

محاسبات مربوط به شاخص HOMA به وضوح نشان می‌دهند که با افزایش قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف‌ها، آروماتیسیته حلقه شش‌تایی، حلقه پنج‌تایی و کل مولکول افزایش می‌یابد. همچنین محاسبات نشان می‌دهد که در تمام موارد مقدار شاخص HOMA در دی‌مر بیشتر از مونومر است. بنابراین وجود پیوند هالوژنی در مولکول‌های بررسی شده باعث افزایش آروماتیسیته حلقه شش‌تایی، حلقه پنج‌تایی و کل مولکول می‌شود. برای بررسی تأثیر آروماتیسیته بر روی قدرت پیوند هالوژنی، از مطالعه‌ی انرژی برهمکنش، طول پیوند هالوژنی و محاسبات NBO استفاده شد. نتایج این محاسبات در توافق کامل با یکدیگر هستند و نشان می‌دهند که با افزایش آروماتیسیته قدرت پیوند هالوژنی افزایش می‌یابد.

۵. مراجع

- [1] P. Deepa, B. Vijaya Pandiyan, P. Kolandaivel, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2038.
- [2] J. George, V.L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3193.
- [3] J. Poznański, D. Shugar, *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* 1834 (2013) 1381.
- [4] L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer, *Chem. Rev.* 115 (2015) 7118.
- [5] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7748.
- [6] P. Politzer, J.S. Murray, *ChemPhysChem* 14 (2013) 278.
- [7] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O.A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6383.
- [8] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* 552 (2000) 1.
- [9] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10405.
- [10] A.R. Nekoei, M. Vatanparast, *New J. Chem.* 38 (2014) 5886.
- [11] M. Vatanparast, A.R. Nekoei, *Struct. Chem.* 26 (2015) 1039.
- [12] Q. Shi, H. Su, Y. Liu, W. Wu, Y. Lu, *Comput. Theor. Chem.* 1027 (2014) 79.
- [13] L. Meazza, J.A. Foster, K. Fucke, P. Metrangolo, G. Resnati, J.W. Steed, *Nat. Chem.* 5 (2013) 42.
- [14] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. 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, V. Bakken, 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. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, A. Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.

-
- [17] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
[18] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1 (1995).
[19] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* 13 (1972) 3839.
[20] T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33 (1993) 70.
[21] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.* 91 (1991) 165.