



اثر حلال بر قدرت پیوند هیدرژنی در سیستم پیریمیدین-پیریمیدینیوم

سید فرامرز طیاری^{۱*}، ریحانه رحمتیان^۲، و فریدون اشرفی^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نیشابور، گروه شیمی، نیشابور، ایران

^۲ دانشگاه پیام نور، واحد ساری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، ساری، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۳/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۵/۲۸

چکیده

پیوند هیدرژنی برون مولکولی برای سیستم کاتیونی پیریمیدین-پیریمیدینیوم با استفاده از نظریه تابعی چگال مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای هندسی این سیستم هم در فاز گازی و هم محلول در سطح محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ بهینه گردید. محاسبات نشان می دهد که فاصله $N\cdots N$ در محلول و در فاز گازی به ترتیب ۲/۷۶۵ و ۲/۶۹۹ آنگستروم است. این نتیجه نشان می دهد که قدرت پیوند هیدرژنی در محلول نسبت به فاز گازی به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: کمپلکس پیریمیدین-پیریمیدینیوم، پیوند هیدرژنی، اثر حلال، قدرت پیوند.

۱. مقدمه

می شود. بنابراین این مولکول از جهات مختلفی در شیمی، بیوشیمی، داروسازی و بیولوژی مورد توجه است [۳-۴]. از طرف دیگر انتقال پروتون از یک مولکول به مولکول دیگر (تونل زنی) نیز در شیمی از اهمیت بسزایی برخوردار بوده و موضوع کارهای تحقیقاتی فراوانی بوده است [۵-۶]. در این پژوهش اثر حلال بر قدرت پیوند برون مولکولی و تابع پتانسیل کمپلکس کاتیون پیریمیدین-پیریمیدینیوم مورد بررسی قرار می گیرد.

پیوند هیدرژنی به دلیل وجود گروههای الکترونگاتیو در سیستمهای زیست مولکولی نظیر اسیدهای آمینه و بازهای نوکلئوتید، نقش مهمی در سیستمهای زیستی بازی می کند. پیریمیدین عضوی از خانواده دی آزینهاست. این ترکیب در ساختار DNA و RNA نقش اساسی دارد به طوریکه سه باز از این اسیدهای نوکلئیکی بنام سیتوزین، تیمین و اوراسیل جزء مشتقات پیریمیدین هستند. حلقه پیریمیدین در بسیاری از ترکیبات طبیعی نظیر ویتامین B₁ (تیامین)، ریبوفلاوین، اسید فولیک [۱] و بسیاری از ترکیبات سنتتیک، نظیر اسید باربیتوریک و ورونال [۲] نیز یافت

* **عهده دار مکاتبات:** سید فرامرز طیاری

نشانی: نیشابور - دانشگاه آزاد اسلامی - گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۰۳۵۳۸ **پست الکترونیکی:** E-Mail: sftayyari@hotmail.com

۲. محاسبات

ابتدا با استفاده از نرم افزار گرافیکی GaussView کمپلکس کاتیونی پیریمیدین- پیریمیدینیوم طراحی گردید و سپس با استفاده از بسته نرم افزاری Gaussian 03 [۷] پایدارترین شکل آن به دست آمد. برای بهینه سازی ساختار هندسی کمپلکس از روش نظریه تابعیت چگالی (DFT) و تابع پایه 6-311++G** استفاده گردید. محاسبات نظریه تابعیت چگالی با تابعی سه پارامتری B3LYP انجام شده است. به منظور بررسی اثر حلال از مدل واکنش اوتزاگر در SCRF استفاده شده است. به منظور مقایسه، پارامترهای هندسی ترکیب پیریمیدین نیز در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** نیز محاسبه گردید و همراه با نتایج تجربی مقادیر مربوطه [۹] در جدول ۱ نشان داده شده اند.

۳. نتایج و بحث

چنانکه گفته شد پیریمیدین و کمپلکس پیریمیدین- پیریمیدینیوم در فاز گازی و در محلول در سطح 6-311++G** B3LYP بهینه گردید که نتایج به دست آمده در جدول ۱ فهرست شده اند. چنانکه در جدول ۱ نشان داده شده است نتایج محاسبات برای پیریمیدین در توافق بسیار خوبی با محاسبات Breda و همکاران [۸] و همچنین نتایج تجربی پراش الکترونی [۹] است. طبق محاسبات انجام شده فاصله N...N در کمپلکس پیریمیدین- پیریمیدینیوم ۲/۶۹۹ Å است. این مقدار اندکی بیشتر از مقدار مشابه برای کمپلکس پیریدین- پیریدینیوم (۲/۶۸۷ Å) است [۶]. محاسبات انجام گرفته در فاز محلول (حلال CCl₄) نشان می دهد که این فاصله نیز مشابه با فاصله N...N در کمپلکس پیریدین- پیریدینیوم در فاز محلول افزایش می یابد (۲/۷۶۵ Å) که گویای این واقعیت است که قدرت پیوند هیدروژنی در این کمپلکسها در فاز متراکم کاهش می یابد و آزمایشهای تجربی برای سیستم پیریدین- پیریدینیوم این امر را به اثبات رسانید [۶].

۳-۱. تابع پتانسیل برای انتقال پروتون در ترکیب پیریمیدین- پیریمیدینیوم
برای به دست آوردن تابع پتانسیل با روش ارائه شده در مقالات گذشته [۵-۶] با تغییر فاصله N-H در N...N ثابت، به طور مرحله ای با تغییر طول ۰,۱ Å در هر مرحله انرژی را در سطح 6-311++G** B3LYP و خوراندن نتایج در تابع پتانسیل جفت کمینه متقارن با نرم افزار GENPLOT توانستیم پارامترهای تابع پتانسیل را محاسبه کنیم. طبق این محاسبات ارتفاع سد پتانسیل در فاز گازی و در محلول به ترتیب در حدود ۹۰۰ و ۲۰۰۰ cm⁻¹ است. این محاسبات نیز گویای این مطلب است که پیوند هیدروژنی در فاز مایع نسبت به فاز گازی به شدت کاهش می یابد. مقادیر مشابه برای کمپلکس پیریدین- پیریدینیوم به ترتیب ۷۷۰ و ۱۴۰۰ cm⁻¹ است [۶] که نشان می دهد قدرت پیوند هیدروژنی در هر دو فاز در پیریمیدین- پیریمیدینیوم ضعیفتر از پیریدین- پیریدینیوم است.

۴. نتیجه گیری

محاسبات نظریه تابعیت چگالی نشان می دهند که قدرت پیوند هیدروژنی برون مولکولی در سیستم کاتیونی پیریمیدین پیریمیدینیوم از یک تابع پتانسیل جفت کمینه متقارن تبعیت می کند و قدرت آن به میزان قابل ملاحظه ای تابع حالت سیستم است. قدرت این پیوند در فاز محلول به میزان قابل ملاحظه ای نسبت به فاز گازی کاهش نشان می دهد. از طرف دیگر مطالعات انجام شده بر روی تابع پتانسیل نیز گویای این امر است که سد پتانسیل در مقابل انتقال پروتون نیز به مقدار قابل ملاحظه ای در فاز مایع نسبت به فاز گازی افزایش نشان می دهد.

جدول ۱- پارامترهای هندسی بهینه کمپلکس پیریمیدین- پیریمیدینیوم و پیریمیدین محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

	[(Pym ₂ H) ⁺]		Pyrimidine		
Parameter	Gas	Solution	Calc.	Calc.[8]	Expt.[9]
Bond lengths/ Å ^o					
N1...N2	۲/۶۹۹	۲/۷۶۵			
N1-H3	۱/۱۰۵	۱/۰۸۷			
H3...N2	۱/۵۹۴	۱/۶۸۸			
N1-C4	۱/۳۴۶	۱/۳۴۸	۱/۳۳۵	۱/۳۳۵	۱/۳۴۰
C4-N5	۱/۳۱۶	۱/۳۱۴	۱/۳۳۵	۱/۳۳۵	۱/۳۴۰
N5-C6	۱/۳۳۹	۱/۳۴۱	۱/۳۳۶	۱/۳۳۶	۱/۳۴۰
C6-C7	۱/۳۹۷	۱/۳۹۸	۱/۳۹۱	۱/۳۹۱	۱/۳۴۰
C7-C8	۱/۳۸۱	۱/۳۸۱	۱/۳۹۱	۱/۳۹۱	۱/۳۹۳
C8-N1	۱/۳۴۶	۱/۳۴۸	۱/۳۳۶	۱/۳۳۶	۱/۳۹۳
N2-C9	۱/۳۴۳	۱/۳۴۲			
C9-N10	۱/۳۲۴	۱/۳۲۶			
N10-C11	۱/۳۳۷	۱/۳۳۷			
C11-C12	۱/۳۹۴	۱/۳۹۲			
C12-C13	۱/۳۸۵	۱/۳۸۶			
C13-N2	۱/۳۴۵	۱/۳۴۴			
Bond angles/degree					
N1-H3-N2	۱۹۷/۸۵	۱۷۷/۰۳			
N1-C4-N5	۱۲۳/۶۱	۱۲۳/۵۴	۱۲۷/۰۳	۱۲۷/۰۳	۱۲۷/۶
C4-N5-C6	۱۱۷/۲۰	۱۱۷/۲۷	۱۱۵/۹۹	۱۱۵/۹۹	۱۱۵/۵
N5-C6-C7	۱۲۲/۲۴	۱۲۲/۶۰	۱۲۲/۲۱	۱۲۲/۲۲	۱۲۲/۳
C6-C7-C8	۱۱۷/۱۳	۱۱۷/۲۶	۱۱۶/۵۷	۱۱۶/۵۶	۱۱۶/۸
C7-C8-N1	۱۱۹/۱۹	۱۱۸/۹۶	۱۲۲/۲۱	۱۲۲/۲۲	۱۲۲/۳
C8-N1-C4	۱۲۰/۱۴	۱۲۰/۳۰	۱۱۵/۹۷	۱۱۵/۹۹	۱۱۵/۵
N2-C9-N10	۱۲۵/۹۴	۱۲۶/۱۵			
C9-N10-C11	۱۱۶/۶۸	۱۱۶/۴۹			
N10-C11-C12	۱۲۲/۲۲	۱۲۲/۳۰			
C11-C12-C13	۱۱۶/۸۳	۱۱۶/۷۹			
C12-C13-N2	۱۲۱/۳۳	۱۲۱/۴۶			
C13-N2-C9	۱۱۶/۹۹	۱۱۶/۸۱			
H3-N1-C4	۱۱۹/۵۹	۱۱۸/۷۰			
H3-N1-C8	۱۲۰/۲۷	۱۲۰/۹۹			
H3-N2-C9	۱۲۰/۱۴	۱۲۰/۹۰			
H3-N2-C13	۱۲۲/۸۶	۱۲۲/۲۷			
Φ ^a	۹۰/۳۸	۱۰۱/۵۹			

φ, the dihedral angle between the pyrimidine and pyrimidinium rings.^a

۵. مراجع

- 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, M.A. Al-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 D01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004).
- [8] S. Breda, I.D. Reva, L. Lapinski, M.J. Nowak, R. Fausto, *J. Mol. Struct.*, 786 (2006)193.
- [9] L. Fernholt, C. Romming, *Acta Chem. Scand. A.*, 32 (1978) 271.
- [1] R. A. Cox, *Quart. Rev.* 22 (1968) 499.
- [2] A. Porter, *In Comprehensive Organic Chemistry*; D. Barton, W. D. Ollis, P. G. Sammes, Eds; Pergamon Press: London, (1979); vol 4.
- [3] A. Fersht, *Structure and Mechanism in Protein Science*. W.H.Freeman, New York (1998).
- [4] J. Kraut, *Science.*, 242 (1988) 533.
- [5] S. F. Tayyari, M. Zahedi, F. Tayyari, and F. Milani-Nejad, *J. Mol. Struct. (Theochem).*, 637 (2003) 171.
- [6] S.F. Tayyari, S.J. Mahdizadeh, S. Holakoei, Y.A. Wang, *J. Mol. Struct.*, 971 (2010) 39.
- [7] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schegel, 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,