



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال نهم، شماره‌ی ۳۳
زمستان ۱۳۹۶، صفحات ۴۱-۳۷

مطالعات نظریه تابعی دانسیته رزورسینول و فنول

لیلی رحیمی اهر

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email:L-rahimi-ahar@iau-ahar.ac.ir

امین فرهودی

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده

در این تحقیق، گاف انرژی HOMO-LUMO، پارامترهای ساختاری، انرژی مینیمم، مقدار بار الکتریکی اتم‌ها و ممان دوقطبی رزورسینول و فنول در فاز گازی محاسبه شده است. محاسبات با استفاده از نظریه تابعی دانسیته با روش B3LYP و با مجموعه پایه $G++(d,p)$ ۶-۳۱۱ بر روی ترکیبات انجام شده است. مطابق محاسبات انجام شده ممان دوقطبی رزورسینول و فنول به ترتیب $1/3826$ و $1/3844$ دبا و مقدار گاف انرژی رزورسینول و فنول به ترتیب $0/2125$ و $0/21392$ هارتری به دست آمده است. محاسبات مربوط به بار الکتریکی اتم‌ها نشان می‌دهد در هر دو ترکیب همه اتم‌های هیدروژن بار الکتریکی مثبت دارند و بیشترین بار منفی به طور عمده در اتم O قرار دارد.

کلیدواژه: گاف انرژی HOMO-LUMO، رزورسینول، فنول، DFT.

مقدمه

رزورسینول (۳،۱-دی هیدروکسی بنزن)، ماده شیمیایی است که در عکاسی، در تولید لاستیک و سایر محصولات لاستیکی، چسب، رنگ مو و لوازم آرایشی و بهداشتی و به میزان کم، به عنوان ماده دارویی برای درمان بیماری‌های پوست استفاده می‌شود. رزورسینول در جو غلات، شیره چغندر کنسرو شده، قهوه، دود سیگار، پساب‌های تولید محصولات قیری زغال سنگ یافت می‌شود [۱].

مشتقات دی تیان رزورسینول در عوامل روشن کننده پوست مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. رزورسینول به صورت کرم (موضعی) در درمان آکنه و سایر اختلالات پوستی استفاده می‌شود که فقط باید با تجویز پزشک استفاده شود [۳].

فنول از اتصال یک گروه هیدروکسیل به حلقه بنزنی تشکیل می‌شود. فنول در اکثر حلال‌های آلی محلول است. به عنوان مثال هیدروکربن‌های آروماتیک، الکل‌ها، کتون‌ها، اترها، اسیدها و هیدروکربن‌های هالوژنی. فنول در هیدروکربن‌های آلیفاتیک حلالیت کم‌تری دارد [۴].

فنول و مشتقات شیمیایی آن برای تولید پلی کربنات‌ها، اپوکسی‌ها، نایلون، مواد شوینده، علف کش‌ها نظیر علف-کش‌های فنوکسی و داروهای متعدد ضروری هستند [۵].

فنول باعث سوزش پوست، ضایعات کبدی، ادرار تیره و ضربان نامنظم قلب انسان می‌شود [۶].

هدف از این تحقیق محاسبات مربوط به بهینه سازی ساختار مولکولی، انرژی بهینه شده، ممان دوقطبی، بار الکتریکی اتم‌ها E_{HOMO} ، E_{LUMO} و گاف انرژی (اختلاف HOMO-LUMO) در فاز گازی ترکیبات رزورسینول و فنول است. محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه ۶-۳۱۱ G++(d,p) در فاز گازی انجام شده است.

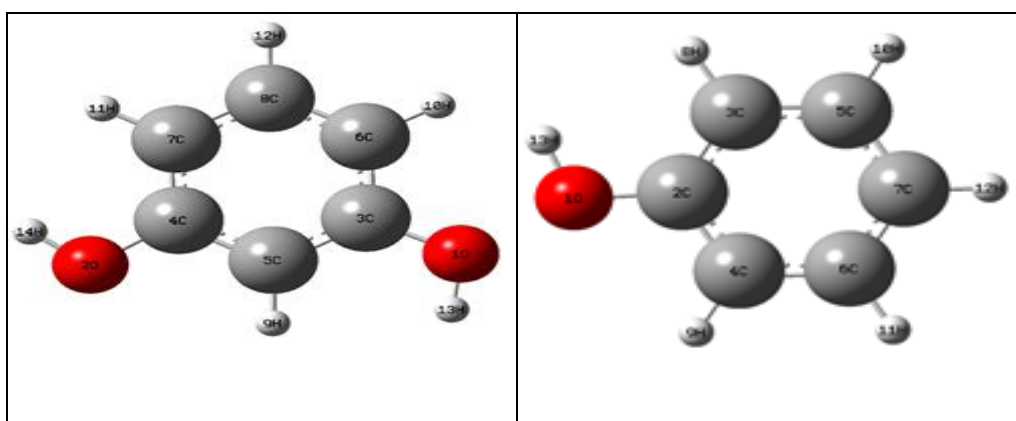
جزئیات محاسبات

محاسبات توسط نرم افزار گوسین 09W [۷]، با روش DFT/B3LYP [۸-۱۰] و با مجموعه پایه ۶-۳۱۱ G++(d,p) انجام شده است.

بحث و یافته‌ها

ساختار مولکولی و محاسبات DFT

ساختار مولکولی بهینه شده با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) در (شکل ۱) و پارامترهای هندسی بهینه-سازی با استفاده از DFT (نظریه تابعی دانسیته) با روش B3LYP و با مجموعه پایه ۶-۳۱۱ G++(d,p) در (جدول ۱) نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار مولکولی بهینه شده رزورسینول (سمت چپ) و فنول (سمت راست) با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G++(d,p)

جدول ۱- پارامترهای هندسی بهینه‌سازی رزورسینول و فنول با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G++(d,p)DGDZVP

مقادیر طول پیوند (Rn) و زاویه پیوند (Am)					
روش و مجموعه پایه			DFT/B3LYP/6-311G+(d,p)		
	طول پیوند (Å)	فاز گاز	فاز گاز	اتانول	استون
R _۱	R(۱,۳)	۱/۳۶۸	R _۱	R(۱,۲)	۱/۳۷
R _۲	R(۱,۱۳)	۰/۹۶۳	R _۲	R(۱,۱۳)	۰/۹۶۳
R _۳	R(۲,۴)	۱/۳۶۹	R _۳	R(۲,۳)	۱/۳۹۶
R _۴	R(۲,۱۴)	۰/۹۶۳	R _۴	R(۲,۴)	۱/۳۹۶
R _۵	R(۳,۵)	۱/۳۹۴	R _۵	R(۳,۵)	۱/۳۹۴
R _۶	R(۳,۶)	۱/۳۹۷	R _۶	R(۳,۸)	۱/۰۸۶
R _۷	R(۴,۵)	۱/۳۹۴	R _۷	R(۴,۶)	۱/۳۹۱
R _۸	R(۴,۷)	۱/۳۹۶	R _۸	R(۴,۹)	۱/۰۸۳
R _۹	R(۵,۹)	۱/۰۸۵	R _۹	R(۵,۷)	۱/۳۹۳
R _{۱۰}	R(۶,۸)	۱/۳۹۰	R _{۱۰}	R(۵,۱۰)	۱/۰۸۴
R _{۱۱}	R(۶,۱۰)	۱/۰۸۲	R _{۱۱}	R(۶,۷)	۱/۳۹۶
R _{۱۲}	R(۷,۸)	۱/۳۹۴	R _{۱۲}	R(۶,۱۱)	۱/۰۸۴
R _{۱۳}	R(۷,۱۱)	۱/۰۸۵۸	R _{۱۳}	R(۷,۱۲)	۱/۰۸۳
R _{۱۴}	R(۸,۱۲)	۱/۰۸۴			
زاویه پیوند (°)					
R _۱	A(۳,۱,۱۳)	۱۰۹/۸۵۲	A _۱	A(۲,۱,۱۳)	۱۰۹/۷۵۶
R _۲	A(۴,۲,۱۴)	۱۰۹/۶۳	A _۲	A(۱,۲,۳)	۱۲۲/۵۴۶
R _۳	A(۱,۳,۵)	۱۲۱/۹۵۲	A _۳	A(۱,۲,۴)	۱۱۷/۳۰۴
R _۴	A(۱,۳,۶)	۱۱۷/۲۵۲	A _۴	A(۳,۲,۴)	۱۲۰/۱۵۰
R _۵	A(۵,۳,۶)	۱۲۰/۷۹۶	A _۵	A(۲,۳,۵)	۱۱۹/۷۳۲
R _۶	A(۲,۴,۵)	۱۱۶/۶۸۹	A _۶	A(۲,۳,۸)	۱۱۹/۹۹۸
R _۷	A(۲,۴,۷)	۱۲۲/۶۸۲	A _۷	A(۵,۳,۸)	۱۲۰/۲۶۹
R _۸	A(۵,۴,۷)	۱۲۰/۶۲۹	A _۸	A(۲,۴,۶)	۱۱۹/۵۶۴
R _۹	A(۳,۵,۴)	۱۱۹/۴۱۳	A _۹	A(۲,۴,۹)	۱۱۹/۰۲۶
R _{۱۰}	A(۳,۵,۹)	۱۲۱/۴۱۷	A _{۱۰}	A(۶,۴,۹)	۱۲۱/۴۱
R _{۱۱}	A(۴,۵,۹)	۱۱۹/۱۷۰	A _{۱۱}	A(۳,۵,۷)	۱۲۰/۵۲۲
R _{۱۲}	A(۳,۶,۸)	۱۱۸/۸۳۳	A _{۱۲}	A(۳,۵,۱۰)	۱۱۹/۳۱۰
R _{۱۳}	A(۳,۶,۱۰)	۱۱۹/۴۲۹	A _{۱۳}	A(۷,۵,۱۰)	۱۲۰/۱۶۷
R _{۱۴}	A(۸,۶,۱۰)	۱۲۱/۷۳۸	A _{۱۴}	A(۴,۶,۷)	۱۲۰/۷۶۷
A _{۱۵}	A(۴,۷,۸)	۱۱۸/۹۳۶	A _{۱۵}	A(۴,۶,۱۱)	۱۱۹/۲۳۶
A _{۱۶}	A(۴,۷,۱۱)	۱۲۰/۳۶۳	A _{۱۶}	A(۷,۶,۱۱)	۱۱۹/۹۹۷
A _{۱۷}	A(۸,۷,۱۱)	۱۲۰/۷۰۱	A _{۱۷}	A(۵,۷,۶)	۱۱۹/۲۶۴
A _{۱۸}	A(۶,۸,۷)	۱۲۱/۳۹۲	A _{۱۸}	A(۵,۷,۱۲)	۱۲۰/۳۳۱
A _{۱۹}	A(۶,۸,۱۲)	۱۱۹/۳۴۸	A _{۱۹}	A(۶,۷,۱۲)	۱۲۰/۴۰۴
A _{۲۰}	A(۷,۸,۱۲)	۱۱۹/۲۶۰			

بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی پارامترهای بسیار مهمی در شیمی کوانتوم هستند [۱۳-۱۴]. بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی هر دو اوربیتال‌های اصلی هستند که در پایداری شیمیایی سهم هستند [۱۵]. اختلاف زیاد HOMO-LUMO پایداری بالا را نشان می‌دهد. پایداری بالا یک مولکول، واکنش‌پذیری پایین نسبت به واکنش‌های شیمیایی در برخی موارد نشان می‌دهد [۱۶]. HOMO نشان‌دهنده توانایی دادن الکترون و LUMO نشان‌دهنده توانایی پذیرفتن الکترون است [۱۷]. مقدار شکاف انرژی کم HOMO-LUMO میزان انتقال بار درون مولکولی پایین را نشان می‌دهد [۱۸].

در فاز گازی مقدار انرژی HOMO رزورسینول -0.22906 ، هارتری و فنول -0.23490 ، هارتری، LUMO رزورسینول -0.1656 ، هارتری و فنول -0.2098 ، هارتری و مقدار گاف انرژی رزورسینول و فنول به ترتیب 0.2125 و 0.21392 ، هارتری با روش DFT/B3LYP مجموعه پایه $6-311G++(d,p)$ محاسبه شده است.

جدول ۳- مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO و گاف انرژی

مربوط به رزورسینول و فنول بر حسب واحد هارتری		
روش و مجموعه پایه	DFT/B3LYP/6-311G++(d,p)	
	فنول	رزورسینول
فاز گاز		
HOMO	-0.23490	-0.22906
LUMO	-0.2098	-0.1656
گاف انرژی	0.21392	0.2125

بار الکتریکی اتم‌ها

محاسبات بار الکتریکی اتمی مولیکن نقش مهمی به عنوان بار اتم‌ها در ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری مولکولی، ساختار الکترونی و بسیاری از خواص مربوط به سیستم‌های مولکولی دارد [۱۹]. توزیع بار مولیکن رزورسینول و فنل با استفاده از

طول پیوند C-C در حلقه بنزن (1.399 ± 0.001) آنگستروم است [۱۱]. مقادیر محاسبه شده طول پیوند نشان می‌دهد طول پیوند C-C در حلقه آروماتیک در فاز گازی با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) از 1.390 آنگستروم تا 1.397 آنگستروم و در فنول از 1.391 آنگستروم تا 1.396 آنگستروم است که این محدوده طول پیوند به علت وجود π های نامستقر بین حلقه بنزن با دیگر قسمت‌های مولکول می‌تواند باشد. طول پیوند C-H در حلقه بنزن (1.101 ± 0.005) آنگستروم [۱۱] است. طول پیوند C-H در فاز گازی در حلقه آروماتیک با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) از 1.082 آنگستروم تا 1.085 آنگستروم و در فنول از 1.083 آنگستروم تا 1.086 آنگستروم است. طول پیوند O-H در هر دو ترکیب 0.963 آنگستروم به دست آمده است که کوتاه‌ترین پیوند در هر دو ترکیب به دلیل اختلاف الکترونگاتیویته بالای پیوند O-H می‌تواند نسبت داد.

انرژی بهینه شده، ممان دوقطبی رزورسینول و فنول در (جدول ۲) آورده شده است. ممان دو قطبی توزیع بار مولکول را نشان می‌دهد و به عنوان یک بردار در سه بعد است. بنابراین، می‌تواند به عنوان توصیف‌گر جهت شرح حرکت باری در سراسر مولکول استفاده شود. جهت بردار ممان دو قطبی در مولکول بستگی به مراکز بارهای مثبت و منفی دارد [۱۲].

جدول ۲- انرژی بهینه شده و ممان دوقطبی با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه $6-311G++(d,p)$

روش و مجموعه پایه	DFT/B3LYP/6-311G+(d,p)	
	رزورسینول	فنول
E(RB3LYP) (a.u.)	$-382/8.066$	$-307/5587$
ممان دوقطبی (Debye)	$1/3826$	$1/3844$

- اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO

شده است. مطابق محاسبات فنول از رزورسینول از لحاظ انرژی مینیمم پایدارتر بوده و ممان دوقطبی و میزان گاف انرژی فنول کمی بیش تر از رزورسینول است.

منابع

- [1] Barry, S., Lynch, Elizabeth S., Delzell, and David H., 2002, *Bechtel, Regul Toxicol Pharmacol.* 36, 198.
- [2] Raj, B., Durairaj, *Resorcinol Chemistry, Technology and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 103.
- [3] <http://sabzosalem.com/drug/resorcinol/700>.
- [4] W. Manfred; W. Markus, 2004, *Kleine-Boymann, Michael. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*. doi:10.1002/14356007.a19_299.pub2. ISBN N 3527306730.
- [5] <https://en.wikipedia.org/wiki/Phenol>.
- [6] U.S. Department of Health and Human Services. "How can phenol affect my health?" (PDF). *Toxicological Profile for Phenol*: 24.
- [7] 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, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., 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 and J. Cioslowski, D. J. Fox., 2009, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [8] R. G. Parr., W. Yang., 1989, *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford, New York.
- [9] A. D. Becke., *J. Chem., 1993, Phys.* 98, 5648.
- [10] C. Lee., W. Yang., R. G. Parr., 1988, *Phys. Rev. B.* 37(2), 785.
- [11] K. Tamagawa., T. Iijima., M. Kimura., *J. M. Struct., 1979, 30(2)*, 243.
- [12] K. S. Vinod., S. Periandy., M. Govindarajan., 2015, *Spectrochim. Acta. A*, 136, 808.
- [13] I. Fleming., 1976, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. John Wiley and Sons, New York, 5.
- [14] K. Fukuli., T. Yonezawa., H. Shingu., *J. Chem., 1952, Phys.* 20, 722.
- [15] S. Gunasekaran., R. A. Balaji., S. Kumaresan., G. Anand., S. Srinivasan., *Can. J., 2008, Anal. Sci. Spectrosc.* 53(4), 149.
- [16] Z. Zhou., R.G. Parr., 1990, *Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution*, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5720.
- [17] S. Sudha., M. Karabacak., M. Kurt., M. Cinar., N. Sundaraganesan., 2011, *Spectrochim. Acta. A*, 84, 184.
- [18] Ö. Mihçioğur., T. Özpozan., *J. Mol., 2017, Struct.* 1149, 27.
- [19] K. Carthigayan., S. Xavier., S. Periandy., 2015, *Spectrochim. Acta. A*, 142, 350.

روش DFT/B3LYP در (جدول ۴) آورده شده است. همان‌طور که در (جدول ۴) مشاهده می‌شود، در فاز گازی همه اتم‌های هیدروژن بار الکتریکی مثبت دارند. اتم‌های هیدروژن متصل به اکسیژن، بار مثبت کم‌تری از دیگر اتم‌های هیدروژن دارد و بیش‌ترین بار منفی به طور عمده در هر دو ترکیب در اتم O قرار دارد.

جدول ۴- بار الکتریکی اتم‌ها مربوط به رزورسینول و فنول با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311 G++(d,p)

روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311G+(d,p)	
فاز گاز و حلال		فنل	
شماره	اتم	بار الکتریکی (e)	بار الکتریکی (e)
۱	O	-۰/۶۷۱	O -۰/۶۷۵
۲	O	-۰/۶۷۴	C ۰/۳۱۴
۳	C	-۰/۳۳۵	C -۰/۲۸۴
۴	C	-۰/۳۳۳	C -۰/۲۵۲
۵	C	-۰/۳۳۴	C -۰/۱۸۳
۶	C	-۰/۲۸۳	C -۰/۱۸۲
۷	C	-۰/۳۱۶	C -۰/۲۳۶
۸	C	-۰/۱۶۳	H ۰/۱۲۰
۹	H	۰/۲۱۲	H ۰/۲۱۷
۱۰	H	۰/۲۱۹	H ۰/۲۰۴
۱۱	H	۰/۲۰۲	H ۰/۲۰۵
۱۲	H	۰/۲۰۵	H ۰/۲۰۶
۱۳	H	۰/۴۶۷	H ۰/۴۶۶
۱۴	H	۰/۴۶۸	
بار کل		۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰

نتیجه‌گیری

در این تحقیق محاسبات مربوط به بهینه‌سازی شکل مولکولی، به دست آوردن انرژی مینیمم، ممان دوقطبی، E_{HOMO} و E_{LUMO} و گاف انرژی در مولکول‌های رزورسینول و فنول در فاز گازی انجام شده است. محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311 G++(d,p) انجام