



بررسی اثر گروه سیانو بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب α -سیانو استیل استون با استفاده از محاسبات AIM و NBO

محمد و کیلی*، راهله افضلی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه شیمی، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۱/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱/۲۹

چکیده

مطالعه قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب α -سیانو استیل استون (CNAA) به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و محاسبات AIM و NBO انجام گردید. جهت بررسی بیشتر اثر سیانو بر قدرت پیوند هیدروژنی، نتایج به دست آمده با ترکیب استیل استون (AA) مقایسه شد. بر طبق محاسبات انجام گرفته، مقدار قدرت پیوند هیدروژنی برای ترکیب CNAA، $22/42$ kcal/mol است. این مقدار بیشتر از میزان قدرت پیوند هیدروژنی در AA است که با نتایج تجربی نیز تایید شده است. اثر الکترون کشندگی گروه سیانو می تواند دلیلی بر بیشتر بودن قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیب نسبت به استیل استون باشد که همچنین در توافق با محاسبات NBO است.

واژه های کلیدی: α -سیانو استیل استون، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگالی.

۱. مقدمه

خواص منحصر به فرد β -دی کتون ها باعث شده که آن ها از قرن بیستم از اهمیت خاصی برخوردار باشند [۱-۳]. α -دی کتون ها حاوی گروه های کربونیل هستند که با یک اتم کربن تحت عنوان کربن α از هم جدا می شوند. این کربن، اغلب دارای استخلاف هیدروژن است. فقط تعداد کمی از β -دی کتون ها در موقعیت α دارای استخلافات دیگر هستند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در حالت سیس-انولی β -دی کتون ها در ساختار، عملکرد، و دینامیک سیستم های شیمیایی دارای اهمیت است. مهم ترین مسئله ای که در این ترکیبات وجود دارد، قدرت پیوند هیدروژنی است. تخمین قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی و تغییرات آن با ساختار با استفاده از داده های IR و NMR بررسی شده است

*عهده دار مکاتبات: محمد و کیلی

نشانی: مشهد- دانشگاه فردوسی - دانشکده علوم - گروه شیمی

پست الکترونیک: E-mail: vakili-m@um.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۵۳۲۱۵۴۱۰

[۴-۷]. داده های تجربی نشان می دهند که استخلافات موجود در موقعیت α و β تأثیر مهمی بر قدرت پیوند هیدروژنی دارند. گروه های الکترون کشنده، قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش داده، در حالی که گروه های الکترون دهنده و استخلافاتی که شامل π هستند، قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش می دهند [۸-۱۰]. به علت وجود دو گروه کربونیل در β -دی کتون ها، از آن ها به عنوان سوستر برای کاتالیست های همگن و غیرهمگن و کاتالیست های بسیار استفاده می شود [۱۱]. در داروسازی، از این ترکیبات به عنوان افزایش دهنده های آرایشی جهت کاهش اثرات تابش UV بر روی پوست [۱۲] و همچنین به عنوان دارو برای درمان ریه، سرطان و دیابت قابل کاربرد هستند [۱۳، ۱۴]. خاصیت کمپلکس دهنده گی β -دی کتون ها باعث شده است که از آن ها برای تعیین غلظت آلودگی هوا و حفاظت محیط زیست استفاده شود [۱۵، ۱۶].

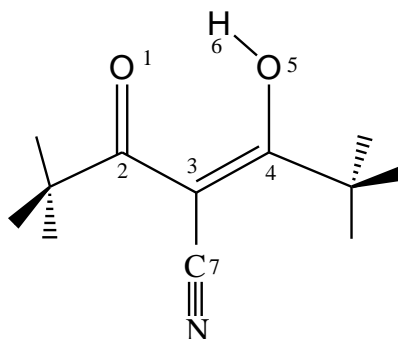
هدف از این مطالعه بررسی اثر استخلاف سیانو در موقعیت α بر قدرت پیوند هیدروژنی α -سیانو استیل استون با استفاده از محاسبات AIM و NBO است. بدین منظور مقایسه ای بین ترکیب فوق با استیل استون نیز جهت بررسی بیشتر اثر استخلاف انجام شده است.

۲. روش محاسبات

محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۷] در سطح B3LYP [۱۸، ۱۹] با تابع پایه $6-311++G^{**}$ انجام شده است. از نرم افزارهای NBO 5.0 [۲۰] و AIM 2000 [۲۱] نیز جهت بررسی قدرت پیوند هیدروژنی استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

ساختار هندسی بهینه شده ترکیب CNAA با نام گذاری اتم ها در شکل (۱) نشان داده شده است. پارامترهای ساختاری بهینه شده به همراه پارامترهای توپولوژیکی ترکیب α -سیانو استیل استون (CNAA) و استیل استون (AA) در جدول (۱) گردآوری شده است. بر طبق این جدول، طول پیوند O...O و O-H در ترکیب CNAA نسبت به AA به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. نتایج AIM نیز نشان می دهد که انرژی پیوند هیدروژنی در ترکیب CNAA بیشتر از ترکیب AA است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب CNAA بیشتر از ترکیب AA است. این نتایج با نتایج تجربی مربوط به NMR و IR نیز تایید می شود. جابه جایی شیمیایی مربوط به OH انولی برای ترکیب CNAA برابر ۱۶/۹ ppm [۲۲] و برای AA برابر ۱۵/۴ ppm [۲۳] گزارش شده است. فرکانس کششی OH نیز در ۲۸۵۰ [۲۲] و 2600 cm^{-1} [۲۳] برای ترکیب CNAA و AA به ترتیب، مشاهده شده است. همچنین بر طبق طبقه بندی روزاس [۲۴]، نتایج AIM نشان می دهد که قدرت پیوند هیدروژنی برای ترکیب CNAA در حد متوسط است. همانطور که جدول (۱) نشان می دهد طول پیوند گروه های C=C و C-C در ترکیب CNAA نسبت به ترکیب AA افزایش یافته است. در حالیکه طول پیوندهای C=O و C-O کاهش یافته است. نتایج مربوط به مرتبه های پیوند (جدول ۲) نیز تایید کننده این تغییرات است. این نتایج می تواند مربوط به اثر الکترون کشندگی گروه سیانو باشد که با نتایج مربوط به محاسبات NBO (جدول ۳) نیز قابل تایید است. انرژی برهمکنش بین گروه سیانو و پیوندهای C=O و C-O در ترکیب CNAA بیشتر از AA است. انرژی برهمکنش بین اکسیژن گروه کربونیل با هیدروکسیل انولی در ترکیب CNAA نیز بیشتر از AA است. با مقایسه بین بارهای طبیعی در جدول (۴) مشخص شد که بار روی اکسیژن انولی مربوط به ترکیب CNAA نسبت به ترکیب AA کاهش یافته است که باعث اسیدی تر شدن هیدروژن گروه هیدروکسیل و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی شده است.



شکل ۱. ساختار ترکیب CNAA.

جدول ۱. ساختار هندسی و پارامترهای توپولوژیکی مربوط به ترکیبات CNAA و AA در سطح B3LYP/6-311++G**.

	AA	CNAA
O...O ^a	2.544	2.496
O...H ^a	1.633	1.570
O-H ^a	1.003	1.012
C=O ^a	1.246	1.241
C-O ^a	1.326	1.312
C=C ^a	1.37	1.391
C-C ^a	1.444	1.465
∠OHO ^a	148.6	149.7
<i>AIM results^b</i>		
E _{HB}	18.12	22.42
ρ _{BCP}	0.057347	0.067115
∇ ² ρ _{BCP}	0.14598	0.153903

^a طول پیوند بر حسب (Å); ∠: زاویه ی پیوند بر حسب درجه سانتیگراد. E_{HB}^b انرژی پیوند هیدروژنی بر حسب Kcal/mol

واحد نتایج AIM: ρ_{BCP} (e au⁻³), ∇²ρ_{BCP} (e au⁻⁵)

جدول ۲. مرتبه‌های پیوند مربوط به ترکیبات CNAA و AA در سطح B3LYP/6-311++G**.

	AA	CNAA
O-H	0.627	0.600
C=O	1.585	1.608
C-O	1.160	1.222
C=C	1.552	1.425
C-C	1.185	1.120

جدول ۳. برخی از انرژی‌های برهم کنش مرتبه‌ی دوم ($E^{(2)}$) بر حسب kcal/mol مربوط به ترکیبات CNAА و AA در سطح B3LYP/6-311++G**.

Type	Donor	Type	Acceptor	AA	CNAА
BD (2)	C=C	BD*(2)	C=C	5.23	9.17
BD (2)	C=C	BD*(2)	C=O	31.88	31.79
BD (2)	C=C	BD*(3)	CN	-	23.84
BD (1)	C- H _a	BD*(1)	C- O	6.75	-
BD (1)	C3- C7	BD*(1)	C- O	-	3.89
BD (1)	C- H _a	BD*(1)	C=O	4.34	-
BD (1)	C3- C7	BD*(1)	CN	-	7.66
BD (1)	CN	BD*(1)	C3- C7	-	7.13
BD (3)	CN	BD*(2)	C-C	-	6.63
CR (1)	O1	RY*(1)	C2	6.07	6.08
LP (1)	O5	RY*(1)	C4	5.88	6.05
LP (1)	O5	BD*(1)	C=C	6.74	6.66
LP (2)	O5	BD*(2)	C=C	48.5	54.25
LP (1)	O1	RY*(1)	C2	12.71	12.06
LP (2)	O1	BD*(1)	C- C	10.2	10.58
LP (2)	O1	BD*(1)	O- H	27.46	34.97
LP (1)	N	RY*(1)	C7	-	18.29
LP (1)	N	BD*(1)	C3- C7	-	10.91

جدول (۴) برخی بارهای طبیعی مربوط به ترکیبات CNAА و AA در سطح B3LYP/6-311++G**.

	AA	CNAА
C2	0.486	0.529
C3	-0.475	-0.406
C4	0.552	0.572
O1	-0.661	-0.639
O5	-0.641	-0.623
H6	0.495	0.506

۴. نتیجه گیری

تأثیر استخلاف سیانو در موقعیت α بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب α -سیانو استیل استون با استفاده از محاسبات AIM و NBO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج AIM نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی برای ترکیب CNAА در حد متوسط است. با مقایسه داده های AIM و ساختاری مشخص شد که قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب CNAА بیشتر از AA است که با نتایج تجربی نیز تایید شده است. خاصیت الکترون کشندگی گروه سیانو که با محاسبات NBO نیز تایید شده است، می‌تواند دلیلی بر افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب مذکور نسبت به استیل استون باشد.

۵. مراجع

- [1] G. Gilli, F. Belluci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1023.
- [2] G. Gilli, V. Bertolasi, *Structural Chemistry in the chemistry of enols*, Ed. Rappoport, Wiley, (1989).
- [3] J. Emsley, *struct. Bond.*, 57 (1984) 147.
- [4] H. Ogoshi, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3113.
- [5] M. Bassetti, G. Cerichelli, B. Floris, *Tetrahedron*, 44 (1988) 2997.
- [6] M. Tanaka, T. Shono, K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 3190.
- [7] P. Battesti, O. Battesti, M. Stlim, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 25 (1974) 2214.
- [8] D.J. Sardella, D.H. Heinert, B.L. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2817.
- [9] R.L. Lintvedt, H.F. Holtzclaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- [10] A. Reiser, D. Hadzi, H.W. Thompson, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, (1959).
- [11] C.D. Rao, H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 95.
- [12] F.D. Lewis, A.M. Miller, D.G. Salvi, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 3173.
- [13] P. Aho, R. Backstrom, E. Honkanen, I. Linden, E. Nissien, P. Pohto, nr 163044B1, PL Patent, (1994).
- [14] O. Odunola, J. Woods, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (2001) 1297.
- [15] C. Haltiwanger, T.J. Wenzel, E.J. Williams, R.E. Seivers, *Polyhedron*, 4 (1985) 369.
- [16] J.E. Sadlowski, R.E. Seivers, *Science*, 201 (1978) 4352.
- [17] 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, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [18] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [19] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.
- [20] NBO 5.0. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001. <<http://www.chem.wisc.edu/nbo5>>.
- [21] F.W. Biegler-Konig, J. Schonbohm, D. Bayles, *J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 545.
- [22] S.F. Tayyari, H. Reissi, F. Milani-Nejad, I.S. Butler, *Vibrational Spectroscopy*, 26 (2001) 187.
- [23] J. Emsley, N.J. Freeman, R.J. Parker, H.M. Dawes, M. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1986) 471.
- [24] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11154.