



## مطالعات DFT و NBO روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی بعضی ترکیبات ایمیدی

عبدالرضا نکویی\*، نرگس ذاکر عباسعلی

دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۳/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۴/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۵/۱۸

### چکیده

پایداری نسبی تاتومرها و صورتبندی های مختلف ترکیبات ایمیدی از لحاظ نظری مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نظریه تابعی چگالی DFT در سطح نظری B3LYP و با توابع پایه ای 6-31G(d,p) و 6-311G(d,p) و همچنین محاسبات اوربیتال پیوندی طبیعی NBO استفاده شده است. با توجه به پارامترهای ساختاری و انرژی برهم کنش های بین اوربیتالی، به مطالعه ساختار مولکولی صورتبندی های مختلف تاتومرهای ایمیدی و پایداری نسبی آنها و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرم های انولی این ترکیبات پرداخته شده است. در نهایت نتایج به دست آمده از محاسبات با نتایج مربوط به بتا-دی کتون های متناظر مقایسه گردیده و اثر وجود نیتروژن بر قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیبات ایمیدی بررسی شده است.

واژه های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، ایمید، تاتومری، صورتبندی، نظریه تابعی دانسته، اوربیتال پیوندی طبیعی.

### ۱. مقدمه

جذب کرده و به طور گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته است [۲]. با مطالعه بر روی ساختار مولکولی تاتومرها و پایداری نسبی آنها مشخص شده است که اولویت فرم تاتومری کتویی یا انولی در بتا-دی کتون ها  $(R_1C(O)-CH_2-C(O)R_2)$  شدیداً به جانشین های  $R_1$  و  $R_2$  وابسته است [۳]. همچنین نسبت کتو به انول شدیداً به دما، حالت فیزیکی و نیز حلال در حالت محلول وابسته است. جایگزین کردن هترواتم نیتروژن بجای اتم کربن در موقعیت آلفای بتا-دی کتون ها روی پایداری تاتومرهای مختلف ترکیبات حاصل، که امید نامیده

بتا-دی کتون ها به دلیل اینکه معرف های بسیار مهم آلی هستند و همچنین ویژگی های بسیار جذابی دارند مورد مطالعات گسترده نظری و تجربی قرار گرفته اند. دی بنزوئیل متان و مشتقاتش به دلیل اثرات ضد تومور، ضد التهابی و قابلیت استفاده به عنوان عوامل پیشگیر شیمیایی بررسی شده اند [۱]. به علاوه فعالیت ضد آفتاب قوی مشتقات دی بنزوئیل متان این امکان را فراهم می کند تا از این ترکیبات در صنعت لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده گردد. تعادل تاتومری انول-کتو در بتا-دی-کتون ها نیز توجه زیادی را به خود

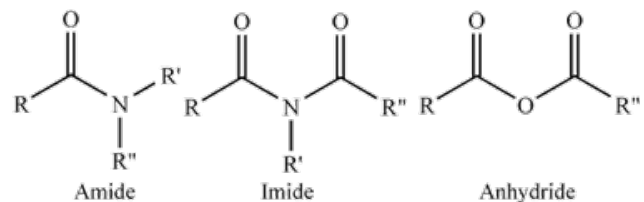
\* عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران.

تلفن: ۰۷۱۱۷۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیکی: nekoei@sutech.ac.ir

می شوند اثر می گذارد.

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است ترکیبات ایمید شبیه آمیدها (R-CO-NHR') هستند اما یک گروه آسیل اضافه متصل به نیتروژن دارند. این ترکیبات از نظر ساختاری به انیدرید مرتبط می شوند اگرچه ایمیدها فعالیت کمتری دارند [۴].



شکل ۱. ساختار مولکولی آمید، ایمید و انیدرید.

در کاربردهای تجاری، ایمیدها به عنوان ترکیبات پلیمری با قدرت بسیار بالا شناخته می شوند. به دلیل قطبیت بالا، ایمیدها حلالیت خوبی در زمینه های قطبی نشان می دهند. مرکز N-H برای ایمید مشتق شده از آمونیاک، اسیدی است و می تواند در پیوند هیدروژنی شرکت کند. بسیاری از پلیمرهای با استحکام بالا یا هادی جریان الکتریکی شامل زیر واحدهای ایمیدی هستند. توجه به فعالیت زیستی ترکیباتی شامل ایمید با کشف فعالیت زیستی سیکلوهگزایمید، به عنوان یک بازدارنده در سنتز زیستی پروتئین در بعضی موجودات شکل گرفت. تعدادی از قارچ کش ها و علف کش ها، حاوی گروه های عاملی ایمیدی هستند [۵]، به طور مثال پروسیمیدون که یک آفت کش است و کاپتان که خواص سرطان زایی دارد.

هدف این مقاله بررسی ساختار مولکولی تاتومرها و صورتبندی های مختلف یک سری از ترکیبات ایمیدی و مشخص کردن تاتومر و صورتبندی های پایدارتر و مطالعه علت این پایداری با توجه به انرژی های پیوندی، برهم کنش های اوربیتالی و پارامترهای هندسی مولکول و انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرم انولی این ترکیبات است. بدین منظور صورتبندی های مختلف تاتومرهای ایمیدی با استخلاف های مختلف فنیل، متیل و هیدروژن با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و محاسبات اوربیتال های پیوندی طبیعی یا ذاتی (NBO)، مورد مطالعه قرار گرفته است. طول های پیوندی، مراتب پیوندها، برهم کنش های اوربیتالی و بار اتمی ترکیبات و نیز پارامترها و انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی فرم های انولی

مورد بررسی قرار گرفته و نتایج با بتا-دی کتون ها مقایسه شده است.

## ۲. روش های محاسباتی

تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار که در مطالعات ساختاری ذکر خواهند شد، با به کار گیری نظریه تابعی چگالی DFT انجام پذیرفته است. بدین منظور با استفاده از نرم افزار گوس ویو [۶] ساختار تاتومرها و صورتبندی های ترکیبات مختلف طراحی شده و سپس به کمک نرم افزار گوسین [۷] در سطوح مختلف نظری بهینه و پایدارترین تاتومر مولکول مشخص شده است. در انجام این پروژه از سطح نظری B3LYP استفاده شده است. نماد B3 به مفهوم استفاده از تابع تبادل الکترونی سه پارامتری بک [۸] و LYP نشان دهنده بکار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار [۹] می باشد.

در تمام موارد ساختار الکترونی تمام صورتبندی های ممکن برای مولکولهای مورد مطالعه با استفاده از مجموعه های پایه ای 6-31G(d,p) و 6-311G(d,p) به طور کامل بهینه شده اند. 6-31G یک مجموعه پایه والانس شکافته شده زتای دوگانه است که توابع قطبیده برای همه اتم ها به آن اضافه شده است. پس از آن محاسبات تحلیل اوربیتال های پیوندی طبیعی با استفاده از نرم افزار NBO 5.0 [۱۰] برای پایدارترین فرم ترکیبات در سطح نظری و سری پایه ای 6-311G(d,p)/B3LYP صورت گرفته و نتایج این محاسبات که شامل بار الکتریکی اتم ها، مراتب پیوندی، اوربیتال های پیوندی ذاتی و انرژی برهم کنش بین آنها است، به کار گرفته شده اند. انرژی برهم کنش بین اوربیتال های پیوندی ذاتی عبارت است از میزان پایداری ناشی از عدم استقرار یک جفت الکترون از اوربیتال دهنده به اوربیتال گیرنده، که با استفاده از تئوری اختلال مرتبه دوم محاسبه می شود.

## ۳. نتایج و بحث

ایمیدها از نظر ساختاری شبیه بتا-دی کتون ها هستند به جز اینکه نیتروژن در موقعیت کربن آلفا قرار گرفته است. ایمیدها مانند بتا-دی کتون ها می توانند یک تاتومری داشته باشند و همچنین در فرم انولی آنها، مشابه فرم انولی بتا-دی کتون ها توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. در این قسمت همان طور

جدول ۱. انرژی های مطلق بر حسب هارتری و نسبی ( $\Delta E$  بر حسب کیلوکالری بر مول) برای صورتبندی های مختلف ایمیدها با گروه های جانشین فیل، متیل و هیدروژن محاسبه شده در سطوح مختلف نظری.

مولکول	B3LYP/6-31G**	$\Delta E$	B3LYP/6-311G**	$\Delta E$
CNC1-K1	-۷۴۵/۳۵۵۴۱۵۱	۳/۴۴	-۷۴۵/۵۲۷۳۵۲	۱/۹۴
CNC1-K2	-۷۴۵/۳۵۸۱۴۹۸	۱/۷۲	-۷۴۵/۵۲۹۹۹۲۳	۰/۲۹
CNC1-E	-۷۴۵/۳۶۰۸۹۵۹	۰/۰۰	-۷۴۵/۵۳۰۴۵۰۹	۰/۰۰
CNC2-K1	-۳۶۱/۸۷۱۸۹۷۴	۶/۲۳	-۳۶۱/۹۶۶۰۳۱	۶/۲۶
CNC2-K2	-۳۶۱/۸۸۱۸۳۱۱	۰/۰۰	-۳۶۱/۹۷۶۰۰۰	۰/۰۰
CNC2-E	-۳۶۱/۸۷۰۶۰۶۹	۷/۰۴	-۳۶۱/۹۶۲۹۱۶۷	۸/۲۱
CNC3-K1	-۲۸۳/۲۱۷۹۱۰۹	۵/۸۱	-۲۸۳/۲۹۷۰۱۶۶	۵/۹۲
CNC3-K2	-۲۸۳/۲۲۷۱۶۷۷	۰/۰۰	-۲۸۳/۳۰۶۴۴۷۷	۰/۰۰
CNC3-E	-۲۸۳/۲۱۰۴۷۰۵	۱۰/۴۸	-۲۸۳/۲۸۷۵۲۹۴	۱۱/۸۷

انرژی فرم انولی ۳۴۳ کیلوکالری بر مول بوده و در نتیجه فرم کتویی از این لحاظ حدود ۱۵ کیلوکالری بر مول از فرم انولی پایدارتر است.

### ۲-۳. ساختار هندسی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیبات

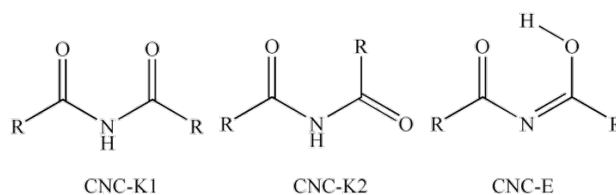
#### ایمیدی

از اختلاف انرژی بین ساختارهای سیس-انولی که پیوند های O-H و C=N به صورت سیس قرار دارند و ساختارهای متناظر ترانس-انولی آنها می توان انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ( $E_{\text{IHB}}$ ) را به دست آورد. انرژی های محاسبه شده پیوند هیدروژنی به همراه بعضی پارامترهای ساختاری دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی در جدول ۲ آورده شده است. پارامترهای متناظر برای فرم های انولی بتا-دی کتون های متناظر با گروه های جانشینی فیل، متیل و هیدروژن، که به ترتیب با نام های CCC1، CCC2، و CCC3 نامیده شده اند نیز برای مقایسه در این جدول داده شده اند.

حلقه های کی لیتی فرم های انولی ایمیدها، مثل فرم های انولی بتا-دی کتون ها کاملاً مسطح بوده (شکل ۳) و پیوند هیدروژنی درون مولکولی آنها از نوع پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس RAHB است. همچنین طبق این جدول پارامترهای هندسی تشکیل

جدول ۲. پارامترهای هندسی ایمیدها شامل طول پیوندها بر حسب آنگستروم و زوایا بر حسب درجه و انرژی پیوند هیدروژنی در مقایسه با پارامترهای متناظر برای بتا-دی کتون های با گروه های مشابه.

مولکول	CCC1-E	CNC1-E	CCC2-E	CNC2-E	CCC3-E	CNC3-E
dO...O	۲/۵۰۰	۲/۴۷۴	۲/۵۴۱	۲/۵۰۱	۲/۵۸۱	۲/۵۴۲
dO...H	۱/۵۷۰	۱/۵۵۷	۱/۶۲۷	۱/۶۰۴	۱/۶۹۰	۱/۶۷۰
dO-H	۱/۰۱۱	۱/۰۱۲	۱/۰۰۳	۱/۰۰۵	۰/۹۹۸	۰/۹۸۸
$\angle$ OHO	۱۵۰/۹	۱۴۷/۹	۱۴۹/۱	۱۴۶/۲	۱۴۶/۸	۱۴۳/۳
$\angle$ OCCO	۰/۶۸۶	۰/۰۱۵	۰/۰۳۵	۰/۰۱۲	۰/۰۰۷	۰/۰۱۴
$E_{\text{IHB}}$ (kcal/mol)	۱۷/۰۶	۱۵/۳۱	۱۶/۵۵	۱۶/۱۴	۱۳/۸۹	۱۳/۲۸



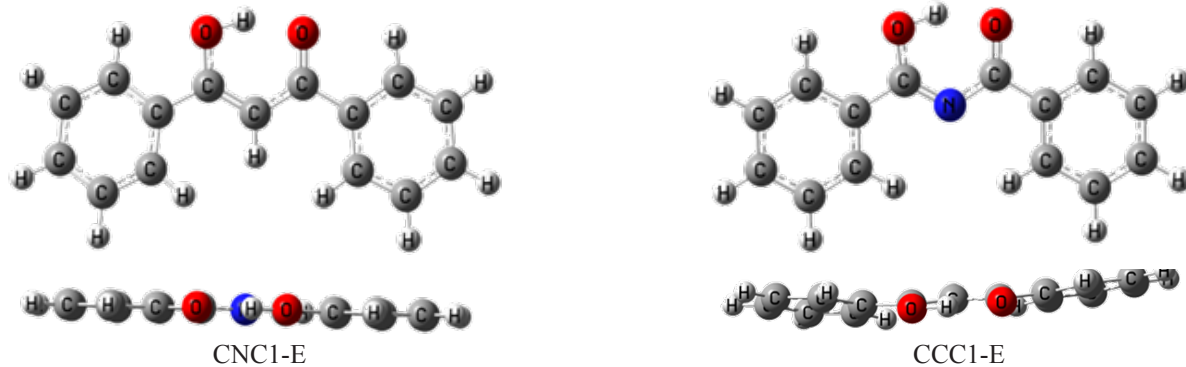
شکل ۲. صورتبندی های مورد مطالعه از تاتومرهای مختلف ترکیبات ایمیدی.

که در شکل ۲ مشاهده می شود، دو صورتبندی برای فرم کتویی و یک صورتبندی برای فرم انولی ایمیدها با جانشین های مختلف در نظر گرفته شده و پایداری نسبی آنها، بارهای اتمی، مراتب پیوندی، انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی و برهم کنش های انتقال بار به صورت نظری مورد مطالعه و مقایسه قرار می گیرد.

### ۱-۳. پایداری نسبی تاتومرهای ترکیبات ایمیدی

همه تاتومرهای ممکن برای سه مولکول متقارن دسته ی ایمیدها با گروه های جانشین R متفاوت فیل، متیل و هیدروژن که به ترتیب با نام های CNC<sub>1</sub>، CNC<sub>2</sub>، و CNC<sub>3</sub> نامیده شده اند، در سطوح مختلف نظری B3LYP/6-311G(d,p) و B3LYP/6-31G(d,p) مطالعه شده اند. در این مطالعه، صورتبندی های فرم کتویی ایمیدها بر اساس موقعیت دو پیوند دو گانه کربونیل نسبت به یکدیگر با دو صورتبندی CNC-K1 و CNC-K2 و فرم انولی با CNC-E نشان داده می شوند (شکل ۲). انرژی های محاسباتی برای صورتبندی های مختلف ایمیدها با گروه های جانشین فیل، متیل و هیدروژن در دو سطح B3LYP/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311G(d,p) بر حسب هارتری و انرژی های نسبی آنها بر حسب کیلوکالری بر مول در جدول ۱ آورده شده است. انرژی های نسبی نسبت به پایدارترین صورتبندی در سطح و سری پایه ای مربوطه داده شده اند. براساس نتایج محاسبات DFT که در جدول ۱ خلاصه شده اند، فرم های کتویی مطالعه شده پایدارتر از فرم های انولی شان بوده اند (به جز وقتی که در موقعیت R گروه فیل قرار داشته باشد).

اگر چه فرم های سیس-انولی در بتا-دی کتون ها عموماً پایدارتر از فرم های کتویی متناظرشان هستند، اما فرم انول ایمیدها با ساختار حلقوی کی لیتی مسطح پایدارتر از فرم های کتویی متناظر نیستند. به طور کلی فرم های کتویی از نظر انرژی پیوندی پایدارترند. با توجه به انرژی های پیوندی، انرژی فرم کتویی ۳۵۸ کیلوکالری بر مول و



شکل ۱. ساختار مولکولی فرم انولی بتا-دی کتون و ایمیدها با گروه R فنیل از زوایای مختلف.

گردد. در مورد ایمیدها که دارای هترواتم نیتروژن هستند فرم های کتویی پایدارتر هستند. قدرت نسبی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرم انولی ایمیدها نمی تواند موجب شود این فرم پایدارترین فرم گردد، زیرا عدم استقرار الکترون در حلقه ی کی لیتی آنها بسیار کمتر از مقادیر متناظر در بتا-دی-کتون ها است.

#### ۵. مراجع

- [1] M.T. Huang, Y.R. Lou, J.G. Xie, W. Ma, Y.P. Lu, P. Yen and B.T. Zhu, *Carcinogenesis*, 19 (1998) 1697.
- [2] W. Schwack, T. Rudolph, *J. Photochem and Photobiol. B*, 28(3) (1995) 229.
- [3] J. March, "Advanced Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Singapore, (2005).
- [4] A.D. McNaught and A. Wilkinson, "Compendium of Chemical Terminology", International Union of Pure and Applied Chemistry, (1997-2004).
- [5] P. Ackermann, P. Margot, F. Müller "Fungicides, Agricultural" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [6] GaussView 4.1.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2006).
- [7] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Heeseman, Jr.J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, and et al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Wallingford CT (2004).
- [8] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98(7) (1993) 5648.
- [9] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [10] NBO 5.0, E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales and F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, (2001).
- [11] W.M. Latimer and W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 42(7) (1920) 1419.

جدول ۳. انرژی های برهم کنش بین اوربیتال NBO برحسب کیلوکالری بر مول محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311G(d,p) برای انول بتا-دی کتون ها و انول ایمیدها با گروه های مشابه.

مولکول	$E^{(2)}\pi(C=O)\rightarrow\pi^*(C-C)$	مولکول	$E^{(2)}\pi(C=O)\rightarrow\pi^*(C=N)$
CCC1-E	۱۲۴/۷۶	CNC1-E	۲/۵۰
CCC2-E	۱۰۶/۶۷	CNC2-E	۲/۵۹
CCC3-E	۱۱۴/۴۱	CNC3-E	۳/۲۰

پیوند هیدروژنی درون مولکولی و همچنین انرژی پیوند هیدروژنی محاسبه شده در فرم های انولی ایمیدها با فرم انولی بتا-دی کتون ها تقریباً یکسان است. علیرغم این تشابه، این ساختار مولکولی و وجود RAHB که موجب پایداری فرم انولی بتا-دی کتون ها می شود باعث پایداری فرم انولی ایمیدها نمی گردد. برای بررسی بیشتر این موضوع، نتایج محاسبه شده برای انتقال بار در آنالیزهای NBO برای فرم های انولی بتا-دی کتون ها و فرم های انولی ایمیدهای مورد مطالعه در جدول ۳ آورده شده اند. براساس این نتایج عدم استقرار الکترون در حلقه ی کی لیتی فرم های سیس انولی بتا-دی کتون ها بسیار بیشتر از فرم انولی ایمیدهای مشابه شان است یعنی انرژی های برهم کنش بین اوربیتال فرم های سیس انولی بتا-دی کتون ها بسیار بیشتر است، بنابراین بتا-دی کتون ها نسبت به فرم های انولی ترکیبات ایمیدی توسط رزونانس، بیشتر تقویت می شوند. بنابراین RAHB قوی تر دلیل بهتر بودن فرم های انولی بتا-دی کتون در مقایسه با فرم های انولی ایمیدها است.

#### ۴. نتیجه گیری

حلقه ی کی لیتی در فرم های سیس-انولی در بتا-دی کتون ها کاملاً مسطح اند و بنابراین عدم استقرار الکترون در آنها بسیار زیاد است. این عامل و وجود RAHB قوی موجب پایداری فرم انولی می