



بررسی نظری توتومریسم در مولکول متیل استو استات

مرضیه رستاقی چالکی*، صفا علی عسگری

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۷/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۷/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۸/۸

چکیده

در این مقاله نتایج نظری و محاسباتی درباره پیوند هیدروژنی و توتومریسم در مولکول متیل استو استات بررسی می گردند. محاسبات انجام شده در سطح محاسباتی B³LYP با توابع پایه ۶-۳۱۱++G** و ۶-۳۱G** انجام گرفته اند. در این بررسی، پیوند هیدروژنی، توتومریسم و نتایج طیف سنجی مورد توجه قرار گرفته اند. برای درک بهتر از پایداری نسبی توتومرها مولکولهای توتومر نه تنها انرژی الکترونی بلکه انرژی نقطه صفر، انرژی گرمایی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس مولکولهای هر توتومر محاسبه و با یکدیگر مقایسه می شوند. برای محاسبه انرژی نقطه صفر، اثر دما، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس محاسبه فرکانس در سطح B³LYP/۶-۳۱۱G** انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: متیل استو استات، توتومریسم، پیوند هیدروژنی.

*عهده دار مکاتبات: مرضیه رستاقی چالکی

نشانی: شاهرود- دانشگاه آزاد اسلامی - گروه شیمی

تلفن: ۰۹۱۱۳۷۱۵۶۶۴ پست الکترونیکی: marziehrastaghi@yahoo.com

۱. مقدمه

EU و دو تای دیگر از نوع ES است. تشکیل این پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی باعث پایدارتر شدن کنفورمرها می گردد. ساختار این صورتبندیها به همراه انرژی های نسبی و انرژی مطلق در سطح $B3LYP/6-31G^{**}$ به ترتیب بر حسب کیلوکالری بر مول و هارتری در جدول ۱ نشان داده شده اند.

جدول ۱- انرژی مطلق بر حسب هارتری و انرژی نسبی بر حسب کیلو کالری بر مول برای انول-کتو و دی کتومتیل استو استات.

کنفورمر	انرژی مطلق	انرژی نسبی kcal/mol
1-EU	-۴۲۱۰۴۴۰۹۲۶	۰/۰
2-EU	-۴۲۱۰۲۰۱۶۱۸	۱۵/۰۱
1-EU	-۴۲۱۰۳۳۹۵۸۶	۶/۳۶
2-EU	-۴۲۱۰۰۶۴۰۶۱	۲۳/۶۵
1-EU	-۴۲۰۹۹۳۹۴۶۳	۳۱/۴۷
2-EU	-۴۲۱۰۲۸۲۹۴۸	۹/۹۱
2-EU	-۴۲۱۰۰۲۳۰۸۳	۲۶/۲۲
1-EW	-۴۲۱۰۲۴۴۶۸۳	۱۲/۳۱
2-EW	-۴۲۱۰۲۱۲۲۲۳	۱۴/۳۵
1-EA(1)	-۴۲۱۰۳۳۸۷۹۸	۵/۱۵
2-EA(1)	-۴۲۱۰۱۹۲۹۳۵	۱۵/۵۶
1-EA(2)	-۴۲۱۰۲۸۴۹۴۹	۹/۷۹
2-EA(2)	-۴۲۱۰۲۶۰۹۲۴	۱۱/۳۰
2-EA	-۴۲۱۰۱۳۴۷۱۴	۱۹/۲۲
1-EA	-۴۲۰۹۹۵۷۲۴۵	۳۰/۳۵
2-EA	-۴۲۱۰۰۴۵۷۱۶	۲۴/۸۰
DK ¹	-۴۲۱۰۳۵۴۶۵	۵/۴۱
DK ²	-۴۲۱۰۳۰۹۶۴۵	۸/۲۴
DK ³	-۴۲۱۰۲۳۶۹۰۸	۱۲/۸۰

صورتبندیهای مختلف از چرخاندن گروههای مختلف در مولکول MAA حول پیوندهای C=O و C=C، C-C، C-O، C=O به دست آمده اند. با توجه به جدول ۱ مشاهده می شود که صورتبندی 1-EU پایدارترین صورتبندی است. این امر مدیون تشکیل پیوند هیدروژنی در حالتی است که گروه هیدروکسیل در سمت متیل (موقعیت ۲) و موقعیت گروه متیل در سمت متوکسی (زوج الکترونیهای آزاد اتمهای اکسیژن مجاور در جهت مخالف) است. با توجه به جدول ۱ مشخص می شود که پایدارترین مولکول مینا قرار گرفته و با انرژی نسبی صفر در نظر گرفته شده استوانرژی

پیشرفت قابل توجه شیمی کوانتومی در سالهای اخیر، محاسبات مکانیک کوانتومی را به صورت ابزار با ارزشی برای پاسخگویی به مسایل زیادی، با اهمیت واقعی شیمیایی در آورده است. شیمی کوانتومی در زمینه های مختلفی مانند محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها، تعبیر طیف های مولکولی، تخمین پایداری نسبی مولکولها، ساختار و انرژی واسطه های واکنش، کاتالیز سطحی و غیره به کار می رود. اگر چه در بسیاری از موارد ممکن است محاسبات نظری نتواند به جواب های قاطعی برسد، با این وجود اغلب آنقدر خوب و رساست که بتواند نتایج پر باری از تاثیر متقابل نظری و تجربی را ارائه کند. محاسبات مکانیک کوانتومی دقیق روی سیستمهای پیوند هیدروژنی مشکل است اما با روش های تقریبی می توان محاسبات مفیدی روی سیستمهای مدل انجام داد.

مطالعه پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتا دی کتونها به علت اهمیت زیاد آن به طور گسترده ای انجام گرفته است [۴-۱]. در این پروژه هدف بررسی ساختار پیوند هیدروژنی در یک کتواستر است و همچنین اثر یک استخلاف متوکسی به جای گروه متیل است علاوه بر آن یک مطالعه جامع نیز بر روی توتومریسم و صورتبندی های محتمل در متیل استو استات نیز انجام می گیرد.

۲. روش های محاسباتی

در این تحقیق تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از بسته ی نرم افزاری GAUSSIN ۹۸W [۵] انجام گرفته است. بهینه سازی ساختارها در سطح [B3LYP/6-31G**] و توابع پایه ی مختلف 6-31G**+311++G** و محاسبات فرکانس های در سطوح و توابع پایه مختلف انجام شده است. زیرا این سطح محاسباتی هم خوانی خوبی با نتایج تجربی برای MAA به همراه دارد [۸] و سپس با استفاده از نتایج به دست آمده مقادیر انرژی نسبی با و بدون در نظر گرفتن انرژی نقطه صفر محاسبه شده اند.

۳. نتایج و بحث

از لحاظ نظری برای مولکول متیل استو استات ۱۶ صورتبندی انول-کتو و ۳ صورتبندی دی کتو وجود دارد. از این میان پنج صورت بندی در گیر پیوند هیدروژنی هستند که سه تا از آنها از نوع

با توجه به شکل ۱ مشاهده می شود $2EU1-I$ در حدود $6/36$ کیلو کالری بر مول پایدارتر از $2EU2-I$ است. این اختلاف انرژی را می توان عمدتاً به دافعه بین زوج الکترون اتم اکسیژن گروه متوکسی با زوج الکترون گروه کربونیل در کنفورمر $2EU2-I$ نسبت داد. در صورتی که در کنفورمر $2EU1-I$ زوج الکترونهاى اتم اکسیژن گروه متوکسی در جهت مخالف زوج الکترون اتم اکسیژن گروه کربونیل است. بنابراین با آن اثر استریک ندارد. $2EU1-I$ نیز در حدود $9/91$ کیلو کالری بر مول پایدارتر از $4EU2-I$ است. این اختلاف انرژی را می توان عمدتاً به دافعه بین دو زوج الکترون اتم اکسیژن گروه متوکسی با زوج الکترون گروه کربونیل در کنفورمر $4EU2-I$ نسبت داد. مساله دوم اثر گروه متوکسی بر روی قدرت پیوند هیدروژنی است. چون گروه متوکسی یک گروه دهنده الکترونی است بنابراین اتم اکسیژن مجاور خود را بیشتر منفی می کند. بنابراین اگر اکسیژن مجاور یک کربونیل باشد به صورت منفی تر یک گیرنده پروتون بهتری است در نتیجه پیوند هیدروژنی قوی تری تشکیل می دهد. در صورتی که اگر در مجاور گروه متوکسی یک هیدروکسیل باشد اتم منفی تر اسید ضعیفتر است. بنابراین دهنده پروتون ضعیفتر است و پیوند هیدروژنی ضعیفتری را تشکیل می دهد. در ضمن $2EU2-I$ در حدود $3/55$ کیلو کالری بر مول پایدارتر از $4EU2-I$ است این اختلاف انرژی را می توان عمدتاً به دافعه بین دو زوج الکترون هر یک از دو اتم اکسیژن در کنفورمر $4EU2-I$ نسبت داد. در صورتی که در کنفورمر $2EU2-I$ فقط یک زوج الکترون به سمت این دو زوج اشاره دارد. مساله دوم اثر گروه متوکسی بر روی قدرت پیوند هیدروژنی است. با توجه به جدول مشاهده می شود $2EW1-I$ در حدود $2/04$ کیلو کالری بر مول پایدارتر از $2EW1-II$ است. این اختلاف انرژی را می توان عمدتاً به دافعه بین گروه متیل با هیدروژن متصل به اکسیژن نسبت داد. تفاوت انرژی بین دو صورتبندی $2ES1-I-1$ و $2ES1-II-1$ به قدرت پیوند هیدروژنی در $2ES1-I-1$ مربوط می شود که در $2ES1-II-1$ این پیوند وجود ندارد. این اختلاف انرژی برابر با $10/41$ کیلوکالری بر مول بوده که نشان دهنده یک پیوند هیدروژنی با قدرت متوسط است.

صورتبندی های دیگر بر حسب کیلوکالری بر مول نسبت به آن محاسبه شده است.

برای بررسی پایداری نسبی ساختارهای مختلف به چند نکته بایستی توجه داشت.

الف) اثر ازدحام فضایی

ب) اثر دافعه زوج الکترونها

ج) اثر رزونانس

د) تشکیل پیوند های هیدروژنی

از میان صورتبندی های موجود برای ملکول انول-کتو تنها صورتبندی $2EU1-I$ پایدارترین صورتبندی است.

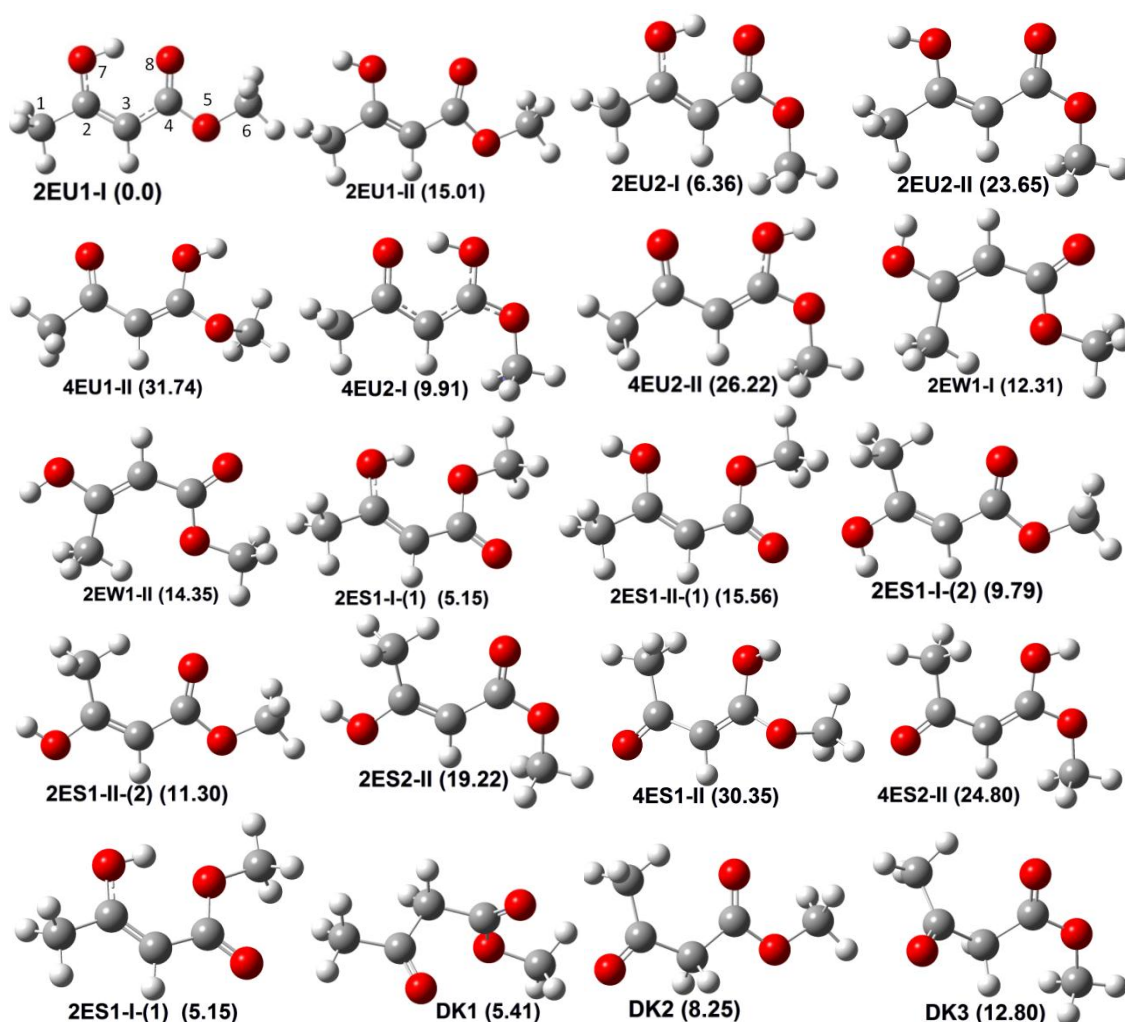
۳-۱. انول کتو دی کتو

در برخی از این صورتبندی ها امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. با مقایسه انرژی آنها بایکدیگر متوجه می شویم که وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی سیستم را بسیار پایدارتر می سازد. به طور تقریب می توان با توجه به شکل های ترانس مربوطه قدرت پیوند هیدروژنی را تخمین زد. با در نظر گرفتن این مطلب در جدول ۲ انرژی پیوند هیدروژنی برای گونه های درگیر در پیوند هیدروژنی فهرست شده است. در این جدول،

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی نسبی توتومرهای انول (kcal/mol).

$B^3LYP/6-31G^{**}$	ΔE_e	$\Delta \dot{E}_0$	E_{HB}^*	\dot{E}_{HB}^{**}
$2EU1-I$	۰	۰	۱۵/۰۱	۱۴/۵۱
$2EU2-I$	۶/۳۶	۶/۱۸	۱۷/۲۹	۱۶/۹۳
$4EU1-I$	ناپایدار	ناپایدار	ناپایدار	ناپایدار
$4EU2-I$	۹/۹۱	۸/۷۳	۱۶/۳۱	۱۶/۶۹
$2EW1-I$	۱۲/۳۱	۱۱/۹۶	۲/۰۴	۱/۸۵
$2ES1-I-1$	۵/۱۵	۵/۰۸	۱۰/۴۱	۱۰/۰۳
$2ES1-I-2$	۹/۷۹	۹/۵۰	۱/۵۱	۱/۴
$2ES2-I$	ناپایدار	ناپایدار	ناپایدار	ناپایدار

انرژی پیوند هیدروژنی بدون در نظر گرفتن انرژی نقطه صفر E_{HB}^* و با در نظر گرفتن انرژی نقطه صفر، \dot{E}_{HB}^{**} ، داده شده است.



شکل ۱- صورتبندی‌های محتمل مولکول MAA و انرژی نسبی آنها بر حسب kcal/mol.

۲ES۱-I-۱ در حدود ۵/۱۵ کیلو کالری بر مول پایدارتر از ۲EU۱-I است. اختلاف این دو صورتبندی به قدرت پیوند هیدروژنی مربوط می شود که در ۲ES۱-I-۱ این پیوند بین هیدروژن انولی و اکسیژن گروه متوکسی بوده، در صورتی که در ۲EU۱-I این پیوند بین هیدروژن انولی و اکسیژن گروه کربونیل است، در نتیجه پیوند هیدروژنی به مراتب قویتری ایجاد می کند.

انول-کتو ۲EU۱-I پایدارتر از همه دی کتونهای محتمل است. زیرا پیوند هیدروژنی درون مولکولی در انولها قویتر است. DK۱ نیز در حدود ۲/۸۴ کیلو کالری بر مول پایدارتر از DK۲ است. این اختلاف انرژی را می توان به دافعه بین کربونیل و گروه متیل نسبت داد. در ضمن DK۱ در حدود ۷/۳۹ کیلو کالری بر مول پایدارتر از

۲ES۱-I-۲ در حدود ۱/۵۱ کیلو کالری بر مول پایدارتر از ۲ES۱-II-۲ است. این اختلاف انرژی را می توان عمدتاً به دافعه بین گروه متیل با هیدروژن متصل به اکسیژن نسبت داد و همچنین ۲ES۱-I-۲ در حدود ۹/۴۶ کیلو کالری بر مول پایدارتر از ۲ES۲-II است. این اختلاف انرژی را می توان به دافعه بین دو زوج الکترون اکسیژن گروه متوکسی با زوج الکترون گروه کربونیل نسبت داد. ۴ES۲-II در حدود ۵/۵۵ کیلو کالری بر مول پایدارتر از ۴ES۱-II است. این اختلاف انرژی را نیز می توان به وجود پیوند هیدروژنی بین هیدروژن انولی با اکسیژن گروه متوکسی در ۴ES۲-II نسبت داد.

کششی O-H در AA برابر 3066 cm^{-1} به دست آمده است که نسبت به کمیت مشابه برای MAA، 3391 ، جابه جایی زیادی در حدود 325 cm^{-1} به سمت فرکانسهای کمتر نشان می دهد. در صورتی که در فرکانس حرکت های خمشی داخل صفحه و خارج صفحه جابه جایی فراوانی به سمت فرکانس بالاتر نشان می دهند. حرکت خمشی داخل صفحه به علت جفت شدن با دیگر حرکت های حلقه کلیتی پارامتر خوبی برای مقایسه نیست. ولی حرکت خمشی خارج از صفحه به علت جفت نشدنش با دیگر شیوه های ارتعاشی می تواند برای مقایسه قابل اعتماد باشد. این ارتعاش در مورد AA در 968 cm^{-1} محاسبه شده است حال آنکه برای MAA مقدار آن 873 cm^{-1} است. که نشان دهنده ضعیفتر بودن قدرت پیوند هیدروژنی در MAA در مقایسه با AA است. حرکت کششی O...O نیز پارامتر مفید دیگری برای مقایسه است. برای این شیوه ارتعاشی در AA و MAA به ترتیب مقادیر 370 و 360 cm^{-1} به دست آمده است.

جدول ۴- پارامترهای ارتعاشی (cm^{-1}) مهم در تعیین قدرت پیوند هیدروژنی ۲EU1-I با AA.

	۲EU1-I	AA
vOH	۳۳۱۹	۳۰۶۶
δOH , naC=C-C=O	۱۶۹۰	۱۶۷۷
nsC=C-C=O, dOH	۱۶۶۰	۱۶۳۷
naC-C=C-O, dOH	۱۴۳۹	۱۴۵۶
naC-C=C-O, dOH	۱۳۹۴	۱۳۷۸
nsC-C=C	۱۲۶۷	۱۲۶۹
γOH	۸۷۳	۹۶۸
nO...O	۳۶۰	۳۷۰

۵. نتیجه گیری

نتایج محاسبات بهینه سازی صورتبندیهای انول کتومتیل استو استات نشان می دهد که با توجه به انرژی های به دست آمده در محاسبات نظری، از بین کنفورمرهای محتمل انول-کتو کنفورمر (۲EU1-I) دارای کمترین و پایین ترین انرژی نسبت به سایر کنفورمرها است. که به دلیل پایداری وجود پیوند هیدروژنی درون ملکولی نسبت داده شده است. از بررسی ساختار هندسی این مولکول و مقایسه شدت و فرکانسهای نوار های نظری ارتعاشی این

DK^۳ است. این اختلاف انرژی را نیز می توان به دافعه بین دو زوج الکترون گروه متوکسی با زوج الکترون گروه کربونیل نسبت داد. البته نایستی از نظر دور داشت که در این محاسبات از اثرات محیطی و اثر انتروپی صرف نظر شده است که مطمئناً بسیار اهمیت دارد [۹].

۳-۲. پارامترهای ساختاری

برای صورتبندیهای انولی پایدار در سطح B³LYP با تابع پایه ۶-۳۱۱++G*^{*} محاسبات بهینه سازی هندسه ملکولها به طور کامل انجام شده است. با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که طول پیوندهای ساده در مولکول MAA بیشتر از مقادیر مشابه در مولکول AA [۵] است حال آنکه پیوندهای دو گانه در مولکول MAA کوتاهتر از مقادیر مشابه در مولکول AA است. این امر نشان می دهد که رزونانس در حلقه کلیتی MAA به مراتب کمتر از AA است. از طرف دیگر طول پیوند O...O در MAA به مقدار قابل توجهی بیشتر از کمیت مشابه در AA است این نشان می دهد که پیوند هیدروژنی در شکل انولی MAA بسیار ضعیفتر از AA است.

جدول ۳- مقایسه پارامترهای ساختاری فرم انول-کتو با استیل استون (AA) در سطح B³LYP با تابع پایه ۶-۳۱۱++G*^(a).

	۲EU1-I	AA
RC ^۲ -O ^۷	۱/۳۳۴	۱/۳۲۸
RC ^۲ =C ^۳	۱/۳۶۳	۱/۳۷۲
RC ^۱ -C ^۲	۱/۴۹۳	۱/۴۹۸
RC ^۳ -C ^۴	۱/۴۴۶	۱/۴۴۵
RC ^۸ -O ^{۱۲}	۱/۳۴۶	—
RC ^۸ =O ^{۱۱}	۱/۲۳۳	۱/۲۵۰
RO...O	۲/۶۰۹	۲/۵۵۶
RO ^۷ -H	۰/۹۹۰	۱/۰۰۹
RH...O ^۸	۱/۷۲۹	۱/۶۳۷
$\theta\text{O}^۹\text{-H}^{۱۰}\text{...O}^{۱۱}$	۱۴۶/۱	۱۴۹/۰

(a) طول پیوند بر حسب (Å) و θ زاویه بر حسب (°)

در جدول ۴ برخی از فرکانسهای ارتعاشی نظری مولکولهای MAA و AA با یکدیگر مقایسه شده اند. با توجه به این جدول مشاهده می شود که پیوند هیدروژنی در AA به مراتب قویتر از پیوند هیدروژنی در شکل انولی MAA است. در این جدول حرکت ارتعاشی

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, and J.A. Pople, Gaussian 98, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).

[6] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.

[7] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200.

[8] S.F. Tayyari, T. Bakhshi, S.J. Mahdizadeh, S. Mehraniand, R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 938 (2009) 76.

[9] S.F. Tayyari, F. Naghavi, S. Pojhan, R.W. McClurg and R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*, 987 (2011) 241.

ترکیب با مقادیر تجربی آن وجود کنفورمر پایدار انول در نمونه این مولکول تأیید می گردد.

۶. مراجع

- [1] J. Emsley, *Struct. Bond. (Berlin)*, 57 (1984) 147.
- [2] R. Boese, M.Y. Antipin, D. Blaser, K.A. Lyssenko and J. B. Ser, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 8654.
- [3] S.F. Tayyari, A.R. Nekoei and H. Rahemi, *J. Mol. Struct.* 882 (2008) 153.
- [4] R.E. Sammelson, A. Najafi, MinoAzizikhani, F. Lorestani and S.F. Tayyari, *J. Mol. Struct.*, 889 (2008) 165.
- [5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, 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, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C.