



مطالعه ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ترکیب ۴ و ۴-دی متیل-۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT)

محمد و کیلی*، راهله افضلی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه شیمی، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۸/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۸/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۹/۱۱

چکیده

ساختار، پایداری، و قدرت پیوند هیدروژنی ترکیب ۴ و ۴-دی متیل-۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده با ترکیب مشابه آن ۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون مقایسه شد. طبق محاسبات انجام شده، مشخص شد که دو گونه‌ی پایدار برای این ترکیب وجود دارد که گونه‌ی E2 به میزان ۰/۲۷ kcal/mol پایدارتر از گونه E1 است. همچنین نتایج AIM نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در گونه‌ی E1 بیشتر از گونه‌ی E2 است. مقایسه‌ی بین ترکیبات مورد مطالعه نشان داد که جایگزینی گروه متیل با ترشری بوتیل موجب افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود که با نتایج NBO مورد تأیید است.

واژه‌های کلیدی: β -کتوآمین‌ها، نظریه تابعی چگالی، پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی یک برهم کنش غیر کووالانی و جاذبه‌ای است که بین یک گروه دهنده و یک گروه گیرنده در یک یا چند مولکول به وجود می‌آید. در پیوند هیدروژنی درون مولکولی، گروه‌های دهنده و پذیرنده بر روی یک مولکول قرار دارند. در این نوع پیوند، فاصله بین دو اتم درگیر در پیوند هیدروژنی وسیله مناسبی برای تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی است. اغلب پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی خطی نیستند و حالت خمیده دارند. به طور کلی، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی می‌توانند تشکیل حلقه‌های پنج، شش و هفت عضوی دهند. از انواع پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی می‌توان به فرم سیس انولی β -دی‌کتون‌ها و β -کتوآمین‌ها اشاره نمود. در برخی از سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی، رزونانس مشاهده می‌گردد که این رزونانس تأثیر مستقیم بر روی قدرت پیوند هیدروژنی می‌گذارد. با افزایش رزونانس قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد. مطالعات فراوانی روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در β -دی‌کتون‌ها و β -کتوآمین‌ها، توتومری، و انتقال پروتون در آن‌ها با استفاده از روش‌های مختلف طیف سنجی و محاسبات کوانتومی انجام گرفته است [۶-۱]. پیوند هیدروژنی موجود در β -کتوآمین‌ها (N-H...O)، نامتقارن و ضعیف‌تر از پیوند هیدروژنی در β -دی‌کتون‌ها است. β -کتوآمین‌ها دارای نام دیگری تحت

*عهده دار مکاتبات: محمد و کیلی

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

پست الکترونیک: vakili-m@um.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۵۳۲۱۵۴۱۰

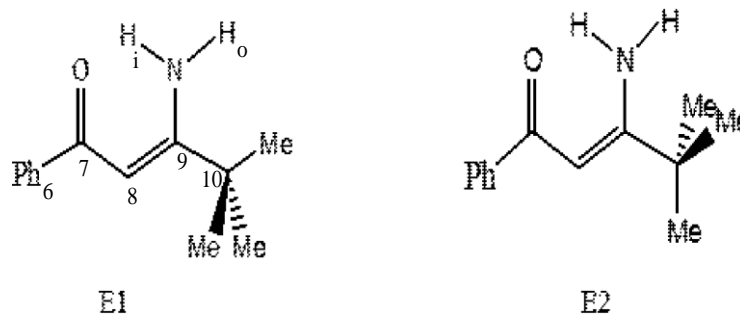
عنوان β -کتوانامین ها نیز هستند. کتوانامین به ترکیباتی اطلاق می شود که دارای سیستم مزدوج $N=C=C=O$ باشد که ممکن است β -کتوانامین یا β -انامینواستر باشد. در سال ۱۸۹۲، این ترکیبات برای اولین بار شناسایی شدند و به دلیل خواص مهمی که داشتند مورد بررسی قرار گرفتند [۷]. این پیوندها دارای کاربردهای فراوانی هستند. ساختار دوم پروتئین ها در صفحات β و ماریچ های α توسط این گروه ها نگه داشته می شود [۱۱-۸]. β -کتوانامین ها دارای کاربردهای مهمی در صنایع غذایی، شیمی و پزشکی هستند. کتوانامین ها در صنایع غذایی، به عنوان طعم دهنده و چاشنی استفاده می شوند [۱۲]. در شیمی، به عنوان مهارکننده ی خوردگی فلزات و لحیم کاری به کار می روند [۱۳]. در پزشکی، به عنوان داروهای ضد تومور، ضد افسردگی و ضد تشنج دارای اهمیت هستند [۱۶-۱۴]. و همچنین به عنوان ضد باکتری و ضد مالاریا نیز مورد استفاده هستند [۱۹-۱۷]. ترکیب ۴ و ۴-دی متیل-۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون (DMAPD)، یک β -دی کتون نامتقارن بوده، که دارای استخلافات ترشری بوتیل *t*-But و فنیل است. حضور همزمان این دو استخلاف که دارای خواص متفاوت است، بر روی ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی حائز اهمیت است. بنابراین در مطالعه ی حاضر، ساختار، انرژی، و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بررسی بیشتر اثر استخلافات، این ترکیب با ترکیب مشابه آن ۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون (APBO) مقایسه شده است [۲۰].

۲. روش محاسبات

محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۲۱] انجام شده است. تخمین ها تحت نظریه DFT در سطح B3LYP [۲۲،۲۳] با توابع پایه 6-31G** و 6-311G**، و 6-311++G** صورت پذیرفته است.

۳. نتایج و بحث

با بررسی گونه های مختلف این ترکیب، مشخص شد که دو گونه ی پایدار برای این ترکیب وجود دارد. شکل (۱)، ساختار، انرژی های نسبی و نام گذاری اتم ها را نشان می دهد. انرژی این دو گونه نشان داد که گونه ی E2 به اندازه ۰/۲۷ kcal/mol پایدارتر از گونه E1 است. جدول (۱) انرژی های این دو کنفورمر به همراه انرژی نسبی و فاصله پیوند O...N در سطح B3LYP با توابع پایه مختلف را نشان می دهد.



شکل ۱. ساختار گونه های پایدار DMAPD.

در جدول (۲)، ساختار هندسی، پارامترهای توپولوژیک، و انرژی پیوند هیدروژنی دو گونه پایدار DMAPD و APBO گردآوری شده است. نتایج AIM نشان می دهد که قدرت پیوند هیدروژنی در گونه ی E1 بیشتر از گونه ی E2 است. همچنین بر طبق این جدول مشخص شد که قدرت پیوند هیدروژنی در دو گونه ی ترکیب DMAPD بیشتر از ترکیب APBO است. که با طول پیوندهای $N...O$ ، $N...H_i$ و $O...H_i$ نیز مطابقت دارد. داده های چگالی در نقاط بحرانی و گرادیان چگالی نیز گویای این مطلب است. با مقایسه مقادیر چگالی و گرادیان چگالی در نقاط بحرانی

ترکیب DMAPD با ترکیب APBO مشخص شد که این مقادیر در ترکیب DMAPD بیشتر از ترکیب APBO است. بنابراین می بایست قدرت پیوند هیدروژنی در ترکیب DMAPD بیشتر باشد. بررسی نتایج ساختاری نیز این نتیجه گیری را تایید می نماید.

جدول (۱). انرژی دو گونه پایدار DMAPD، انرژی پایداری و طول پیوند N...O، بررسی شده در سطح B3LYP با توابع پایه مختلف.

	E1		E2		ΔE
	E	R	E	R	
B3lyp/6-31G**	-۶۳۵/۶۳۵۲۲	۲/۶۱۸	-۶۳۵/۶۳۵۷۹	۲/۶۲۰	۰/۳۶
B3lyp/6-311G**	-۶۳۵/۷۷۶۴۸	۲/۶۳۰	-۶۳۵/۷۷۷۲۰	۲/۶۳۲	۰/۴۵
B3lyp/6-311++G**	-۶۳۵/۷۸۵۶۵	۲/۶۳۱	-۶۳۵/۷۸۶۰۸	۲/۶۳۵	۰/۲۷

E: انرژی بر حسب هارتری؛ R: طول پیوند N...O؛ ΔE : انرژی نسبی نسبت به پایدارترین گونه بر حسب kcal/mol

جدول (۲) نشان می دهد که تغییرات محسوسی بین میانگین سایر طول پیوندها در ترکیب DMAPD با ترکیب APBO وجود ندارد، به استثناء طول پیوند C-tBut در ترکیب DMAPD، که بیشتر از طول پیوند C-CH₃ در ترکیب APBO است. زاویه ی NC8C9 در ترکیب DMAPD کوچکتر از مشابه آن در APBO است. همچنین، زاویه ی C7C8C9، ONH_i بیشتر از زوایای مشابه در APBO است. این تغییرات با نتایج مرتبه پیوند (جدول ۳) نیز مطابقت دارد.

جدول ۲. ساختار هندسی و پارامترهای توپولوژیکی دو گونه ی پایدار DMAPD و APBO در سطح B3LYP/6-311++G**

	DMAPD			APBO
	E1	E2	Avg.	
Bond length(Å)				
N-H _i	۱/۰۲۳	۱/۰۲۰	۱/۰۲۱	۱/۰۲۳
N-H _o	۱/۰۰۴	۱/۰۰۴	۱/۰۰۴	۱/۰۰۵
C=O	۱/۲۴۹	۱/۲۴۷	۱/۲۴۸	۱/۲۴۵
Ph-C7	۱/۵۰۷	۱/۵۰۷	۱/۵۰۷	۱/۵۰۷
C-C	۱/۴۳۷	۱/۴۴۲	۱/۴۳۹	۱/۴۴۲
C=C	۱/۳۸۴	۱/۳۸۱	۱/۳۸۲	۱/۳۷۸
C9-tBut/CH ₃	۱/۵۴۱	۱/۵۳۸	۱/۵۳۹	۱/۵۰۵
C-N	۱/۳۴۴	۱/۳۴۸	۱/۳۴۶	۱/۳۴۶
O-H _i	۱/۸۱۷	۱/۸۳۱	۱/۸۲۴	۱/۸۷۳
O-H _o	۳/۵۴۸	۳/۵۵۴	۳/۵۵۱	۳/۵۸۴
O...N	۲/۶۳۱	۲/۶۳۵	۲/۶۳۳	۲/۶۴۸
C-H _α	۱/۰۷۸	۱/۰۷۶	۱/۰۷۷	۱/۰۷۹
Angle(°)				
H _i -N...O	۱۳۳/۹	۱۳۳/۰	۱۳۳/۴	۱۳۳/۰
C7-C8-C9	۱۲۳/۲	۱۲۳/۱	۱۲۳/۲	۱۲۲/۶
C9-N-H _i	۱۱۶/۱	۱۱۶/۷	۱۱۶/۴	۱۱۶/۷
C9-N-H _o	۱۲۱/۸	۱۲۱/۷	۱۲۱/۸	۱۲۱/۱
C8-C9-N	۱۲۰/۶	۱۲۰/۶	۱۲۰/۶	۱۲۲/۵
C7-C8-O	۱۲۲/۹	۱۲۲/۰	۱۲۲/۹	۱۲۲/۵
$\rho_{(BCP)}^b$	۰/۰۳۷۷۰۷۴	۰/۰۳۶۴۴۶۵	۰/۰۳۷۰۷۶۹	۰/۰۳۳۳۵۴۵
$V^2\rho_{(BCP)}^b$	-۰/۰۳۲۶۸۳۰	-۰/۰۳۲۱۸۹۱	-۰/۰۳۲۴۳۶۱	-۰/۰۳۰۰۳۹۷
E _{HB}	۱/۰۲۳	۹/۷۹	۱/۰۰۱	۸/۶۳

^a Avg: میانگین

^b واحد نتایج AIM: ρ_{BCP} (e au⁻³)، $V^2\rho_{BCP}$ (e au⁻⁵)، E_{HB} بر حسب kcal/mol

جدول (۳). برخی مرتبه پیوندهای مربوط به ترکیبات DMAPD و APBO در سطح B3LYP/6-311++G**

	DMAPD			APBO
	E1	E2	Avg.	
N-H _i	۰/۷۴۰	۰/۷۴۰	۰/۷۴۰	۰/۷۴۰
N-H _o	۰/۸۲۴	۰/۸۳۰	۰/۸۲۷	۰/۸۳۲
C=O	۱/۵۵۰	۱/۵۶۵	۱/۵۵۸	۱/۵۵۵
Ph-C4	۱/۰۱۶	۱/۰۱۷	۱/۰۱۶	۱/۰۱۷
C-C	۱/۲۱۴	۱/۱۹۸	۱/۲۰۶	۱/۲۰۹
C=C	۱/۴۷۸	۱/۵۰۱	۱/۴۸۹	۱/۴۹۳
C9- <i>t</i> But/CH ₃	۰/۹۷۶	۰/۹۷۸	۰/۹۷۷	۱/۰۲۵
C-N	۱/۳۲۳	۱/۲۹۸	۱/۳۱۰	۱/۳۱۲
O-H _i	۰/۰۴۷	۰/۰۴۳	۰/۰۴۵	۰/۰۴۷
O-H _o	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴
O...N	۰/۰۵۸	۰/۰۵۶	۰/۰۵۷	۰/۰۵۷
C-H _a	۰/۹۲۱	۰/۹۱۸	۰/۹۱۹	۰/۹۲۳

از آنجایی که تنها تفاوت بین ترکیب DMAPD با APBO در گروه آلکیل است. بنابراین اثر ممانعت فضایی می‌بایست اهمیت خاصی در قدرت پیوند هیدروژنی داشته باشد. با بررسی انرژی‌های ممانعت فضایی، مشخص شد که انرژی کل ممانعت فضایی در ترکیب DMAPD بیشتر از ترکیب APBO است که مربوط به وجود گروه *t*-But در ترکیب DMAPD است. جدول (۴) انرژی ممانعت فضایی بین گروه‌های آلکیل با حلقه‌ی کی‌لیتی را نشان می‌دهد.

جدول ۴. برخی انرژی‌های ممانعت فضایی مربوط به ترکیبات DMAPD و APBO در سطح B3LYP/6-311++G**

					DMAPD		APBO
					E1	E2	
σ	C 7- C 8	↔	σ	C 9- C10	۵/۶۴	۵/۳۹	۴/۹۱
σ	C 8- C 9	↔	σ	C10- C11	۳/۰۱	۰/۷۳	
σ	C 8- C 9	↔	σ	C10- C13	۱/۲۷	۳/۰۰	
π	C 8- C 9	↔	σ	C10- C12	۳/۸۶	۳/۳۴	
π	C 8- C 9	↔	σ	C10- C13	۳/۸۲		
σ	C 8- H _a	↔	σ	C 9- C10	۲/۷۲	۲/۴۰	۲/۷۸
σ	C 8- H _a	↔	σ	C13- H	۱/۴۱	۲/۱۴	
σ	C 9- C10	↔	σ	C11- H	۴/۳۶	۴/۴	
σ	C 9- C10	↔	σ	C12- H	۴/۲۲	۴/۴۳	
σ	C 9- C10	↔	σ	C13- H	۴/۲۱	۴/۴۴	
σ	C 9- C10	↔	σ	H _i - N	۶/۵۷	۵/۹۷	
σ	C 9- C10	↔	σ	N- H _o	۲/۵۸	۲/۷۲	
σ	C 9- N	↔	σ	C10- C11	۳/۵۵	۱/۲۳	
σ	C 9- N	↔	σ	C10- C13	۰/۸۵	۳/۵۵	
π	C 8- C 9	↔	σ	C10- C11	۳/۰۱	۳/۲۷	
σ	C 8- H _a	↔	σ	C13- H		۲/۰۵	
σ	C 8- C 9	↔	σ	C10- H10			۲/۳۹
π	C 8- C 9	↔	σ	C10- H10			۴/۳۳
σ	C 9- N	↔	σ	C10- H10			۲/۲۹
Total					۵۱/۰۸	۴۹/۰۶	۱۶/۷۰

۴. نتیجه گیری

ترکیب ۴ و ۴-دی متیل-۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون از نقطه نظر قدرت پیوند هیدرژنی و ساختار با استفاده از نظریه های تابعی چگالی، اتمها در مولکول و ارییتالهای پیوندی طبیعی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. خصوصیات مورد مطالعه در این ترکیب با مولکول مشابه آن یعنی ۳-آمینو-۱-فنیل پنتان دی اون مقایسه گردید. این مطالعات نشان می دهند که جانشین سازی گروه متیل با ترشری بوتیل قدرت پیوند هیدرژنی را به میزان زیادی افزایش می دهد.

۵. مراجع

- [1] G.O. Dudeck, E.P. Dudeck, *J. Chem. Soc. B*, 3 (1971) 1356.
- [2] S.F. Tan, K.P. Ang, H.L. Jayachandran, A.J. Jones, W.R. Begg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1982) 513.
- [3] P.E. Hansen, S. Bolvig, T. Kappe, *J. Chem. Soc Perkin Trans.*, 2 (1995) 1901.
- [4] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, A. Lyc`ka, G Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 13554.
- [5] M. Malecka, *J. Mol. Struct.*, 831 (2007) 135.
- [6] R. Sabah Elias, *American Journal of Applied Sciences*, 9 (1) (2012) 103.
- [7] A. Combes, C. Combes, *Bull. Soc. chim. France.*, 7 (1892) 779.
- [8] R.K. Vohra, J. L. Renaud, C. Bruneau, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 70 (2005) 1943.
- [9] C.V. Stevens, B. Kesteleyn, E.R. Alonso, N. De Kimpe, *Tetrahedron*, 57 (2001) 7685.
- [10] A. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron*, 59 (2003) 8463.
- [11] C. Kascheres, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 945.
- [12] T.H. Parliament, 'Flavouring with α,β -Ketoamines'. Patent Assignee, General Foods Corp, USA, 4PP,US (1985).
- [13] N.K. Mehtal, V.S. Agarwala 'A fluorinated schiff base compound as inhibitor for corrosion and wear'. Int. Corros. Congr. Proc. 13th, (1996).
- [14] K.P. Sharma, V.S. Jolly, P. Phatak, *Ultra Sci. Phys. Sci.*, 10(2) (1998) 263.
- [15] M. Tofazzal, H. Tarafder, A.M. Ali, M.S. Elias, K.A. Crouse, S. Silong, *Transition Met. Chem.*, 25(6) (2000) 706.
- [16] T.R. Sweeney, R.E. Strube, *In Burger's Medicinal Chemistry*; M. E. Wolff, Ed.; Wiley: New York; 4th ed.; Part II, 333 (1979).
- [17] S.M. Guseinova, M.T. Aslanova, P.T. Alieva, L.Y. Kosobokova, *Azerb. Med. Zh.*, 64(2) (1987) 43.
- [18] F.A. Barkley, G.W. Mast, G.F. Grail, L.E. Tenenbaun, F.E. Anderson, *Antibiotics and Chemotherapy*, 6 (1956) 554.
- [19] A.N. Kudrin, A.N. Kost, I.A. Yakoulova, V.V. Ershov, *Farmakol. Tosikol.*, 25 (1962) 372.
- [20] S.F. Tayyari, M. Ghafari, M. Jamialahmadi, B. Chahkandi, B.O. Patrick, Y.A. Wang, *J. Mol. Struct.*, 1045 (2013) 20.
- [21] 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).
- [22] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.