



## بررسی تاثیر حلال بر خود مجموعه سازی پیریدین -۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید بر مبنای نظریه تابعی چگالی

سید حسن کاظمی\*، حسین اشتیاق حسینی، مسعود میرزائی

گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی ۱۴۳۶-۹۱۷۷۹ مشهد، ایران

\*E-mail: [kazemi7@gmail.com](mailto:kazemi7@gmail.com)

### چکیده

هدف اصلی این پژوهش، بررسی نظری فرایند خودمجموعه سازی پیریدین -۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید با کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) است. بر هم کنش ساختارهای پروتونه شده جزئی (Z) و پروتونه نشده (N) این ترکیب از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیرون مولکولی با مولکول های مشابه، سبب تشکیل سیستم خودمجموعه ساز NN و ZZ می شود. در ابتدا با اعمال سطح محاسباتی B3LYP و تابع پایه ای 6-31G(d) ساختارها در فاز گازی به لحاظ هندسه مولکولی بهینه سازی شده و سپس انرژی برهم کنش های مذکور محاسبه گردید. هم چنین بررسی اثر تغییر حلال بر فرایند خودمجموعه سازی با تکرار محاسبات برای حلال های متفاوت (کلروفرم، THF، متانول و آب) با استفاده از روش پیوسته (CPCM) انجام شد. نتایج نشان می دهد که انرژی ناشی از خودمجموعه سازی خودبخودی فرم های N و Z با حرکت از فاز گازی به محیط آبی (افزایش ثابت دی الکتریک حلال) کاهش می یابد. به عبارت دیگر این فرایند در فاز گازی آسان تر اتفاق می افتد. هرچند در همه حالت های بررسی شده، میزان پایداری ناشی از خودمجموعه سازی N بیشتر از Z است. توجه این وضعیت با استفاده از تمرکز روی تغییرات پیوندهای هیدروژنی درون و بیرون مولکولی آنها بیان شده است.

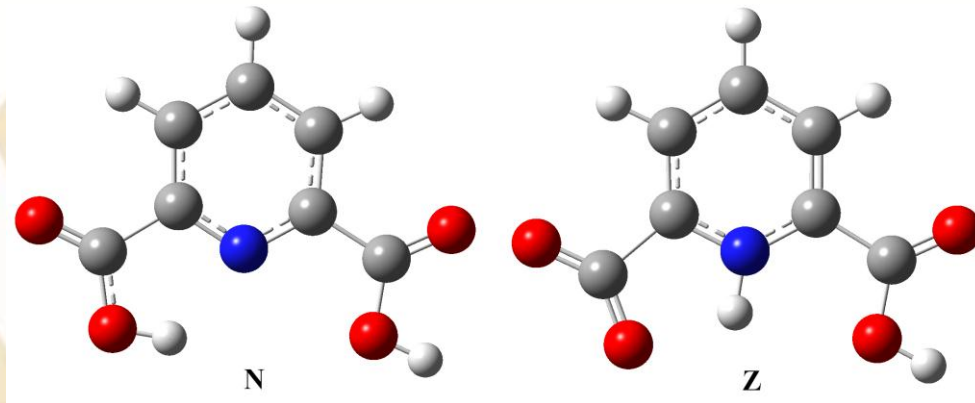
**واژگان کلیدی:** پیریدین -۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید، خودمجموعه سازی، پیوند هیدروژنی، تغییر حلال، نظریه تابعی چگالی.

### ۱. مقدمه

بیش تر از نیم قرن از معرفی پیریدین -۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید به عنوان ماده ای موثر در فرایند هاگزایی باکتری ها می گذرد [1]. امروز افزون بر این قابلیت، دامنه ی وسیعی از ویژگی های متنوع شیمیایی و بیوشیمیایی از این لیگاند نیز گزارش شده است. برای مثال، فرایند خودمجموعه سازی که از اوایل قرن اخیر به دلیل بروز پدیده ی انتقال پروتون- توجه فزاینده ای را به خود اختصاص داده است. این ترکیب به دلیل داشتن سه ویژگی ساختاری مناسب، سهم بسزایی در این مطالعات دارد. مورد نخست، هتروآروماتیک بودن آن است که شبیه اسید- بازهای نوکلئیک، انباشتگی عمودی حلقه ها را به دنبال دارد. همچنین اتم نیتروژن حلقه پیریدین، مکان مناسبی برای تشکیل پیوند هیدروژنی فراهم می کند. افزون بر این ها، وجود دو گروه کربوکسیلاتی در موقعیت اورتو (شکل ۱) تمایل بالایی برای خودمجموعه سازی از طریق پیوند هیدروژنی بیرون مولکولی برای این ترکیب آلی ایجاد می کنند. همچنین قابلیت پیوند با یون های فلزی در سه شکل پروتونه شده ی کامل، پروتونه شده جزئی (Z) و پروتونه نشده (N)



برای تهیه خانواده گوناگونی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی را دارا می باشد [2-4]. مجموعه ی این خصوصیات انگیزه ی ما را برای بررسی نظری و تجربی عوامل موثر بر فرایند خودمجموعه سازی این ترکیب افزایش داده است. به این منظور برای نخستین بار اثر تغییر حلال بر این فرایند را مورد بررسی نظری قرار می دهیم تا شناخت کامل تری از رفتار پیریدین-۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید و مشتقات آن فراهم شود.



شکل (۱) ساختارهای بهینه سازی شده Z و N (نشانه های رنگی: کربن: خاکستری، اکسیژن: قرمز، نیتروژن: آبی و هیدروژن: سفید رنگ).

## ۲. روش محاسبات

تمامی محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین G09 انجام شد [5]. بهینه سازی ساختارها برای دستیابی به صورتبندی های پایدار در فاز گازی، در سطح محاسباتی B3LYP و با به کارگیری تابع پایه ای 6-31G(d) انجام شد. همچنین محاسبات در محیط های با ثابت دی الکتریک متفاوت شامل: کلروفرم ( $\epsilon = 4.9$ )، THF ( $\epsilon = 7.42$ )، متانول ( $\epsilon = 32.63$ ) و آب ( $\epsilon = 78.39$ ) به روش CPCM تکرار شد. در ادامه با تمرکز بر تغییرات: ساختمانی (فواصل و زوایا)، سطح انرژی و انرژی آزاد در ده ساختار، اثر تغییر حلال بر فرایند خودمجموعه سازی بررسی گردید [6].

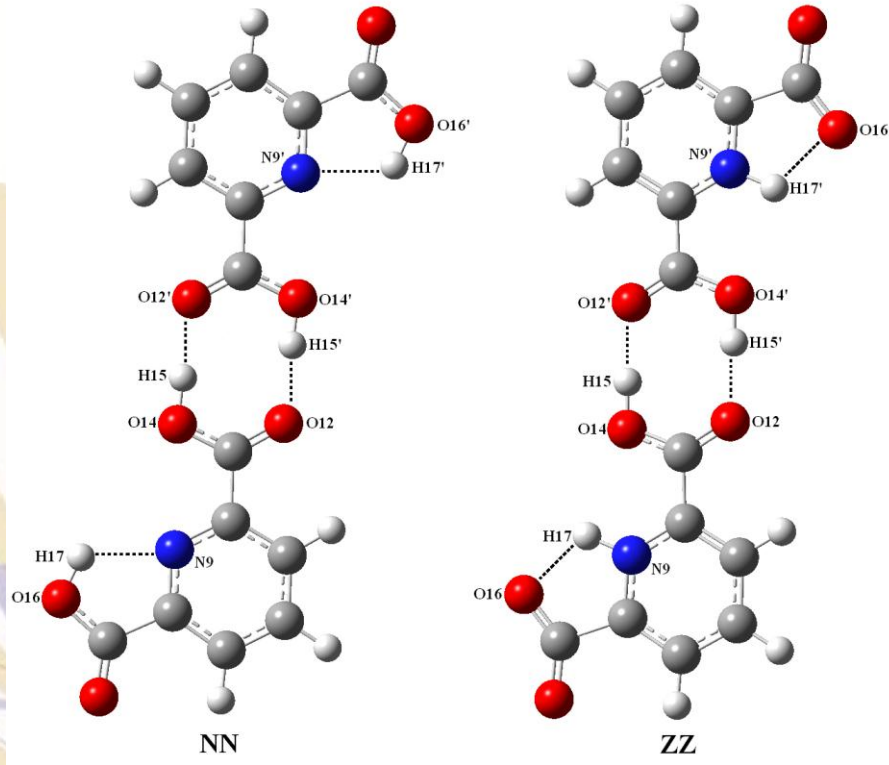
## ۳. بحث و نتیجه گیری

دو مولکول N از طریق پیوند هیدروژنی بیرون مولکولی بین گروههای کربوکسیلاتی که درگیر پیوند هیدروژنی درون مولکولی نیستند به هم دیگر متصل شده و سیستم خود مجموعه ساز NN ایجاد می شود (شکل ۲). به همین ترتیب ساختار ZZ از دو مولکول Z ناشی می شود. بهینه سازی هندسی، ساختارهای مسطحی برای NN و ZZ نشان می دهد که با مقایسه ی آنها، کیفیت تاثیر حلال بر پیوندهای هیدروژنی بیرون و درون مولکولی در NN و ZZ مشخص می شود.

به عنوان مثال در NN طول پیوند هیدروژنی درون مولکولی  $O_{16}-H_{17}\cdots N_9$  با حرکت از فاز گازی به سمت آب کوتاه تر شده و زاویه ی آن بازتر می شود در حالی که طول پیوند هیدروژنی بیرون مولکولی  $O_{14}-H_{15}\cdots O_{12}$  ثابت بوده و زاویه ی آن بسته تر می شود. از این تغییرات می توان نتیجه گرفت که متناسب با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در NN تقویت شده و پیوندهای هیدروژنی بیرون مولکولی آن تضعیف می شوند. همچنین در ساختار ZZ طول پیوند هیدروژنی درون مولکولی  $N_9-H_{17}\cdots O_{16}$  با حرکت از فاز گازی به سمت آب بلندتر شده و زاویه ی آن بسته تر می شود. این



در حالی است که طول پیوند هیدروژنی بیرون مولکولی  $O_{14}-H_{15}\cdots O_{12}'$  کوتاه تر شده و زاویه ی آن بازتر می شود. از این تغییرات می توان نتیجه گرفت متناسب با افزایش ثابت دی الکتریک، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در  $ZZ$  تضعیف شده و پیوندهای هیدروژنی بیرون مولکولی آن تقویت می شوند.



شکل (۲) ساختارهای بهینه سازی شده  $NN$  و  $ZZ$ .

با توجه به مقادیر به دست آمده برای انرژی برهم کنش ( $\Delta E$ ) و انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) فرایندهای خودمجموعه سازی خودبخودی فرم های  $N$  و  $Z$  (جدول ۱) می توان نتیجه گرفت که پایداری فرم های  $NN$  و  $ZZ$  با حرکت از فاز گازی به محلول کمتر می شود. هرچند میزان پایداری ناشی از خودمجموعه سازی  $NN$  مربوط به فازهای: گاز، کلروفرم، THF، متانول و آب، به ترتیب ۰/۹۵، ۱۰/۱۶، ۱/۱۷، ۱/۱۷ و ۱/۱۷ kcal/mol بیشتر فرم  $ZZ$  است.

جدول (۱) مقادیر محاسبه شده انرژی برهم کنش و انرژی آزاد فرایند خودمجموعه سازی در فازهای گازی و محلول برحسب kcal/mol

	فاز گازی		کلروفرم		THF		متانول		آب	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>N</b>	-۱۸/۸۶	-۶/۵۲	-۱۵/۵۴	-۳/۸۰	-۱۵/۲۰	-۲/۵۳	-۱۴/۷۳	-۳/۱۶	-۱۴/۶۵	-۳/۱۰
<b>Z</b>	-۱۷/۸۳	-۵/۵۷	-۱۴/۷۹	-۲/۶۴	-۱۴/۵۰	-۲/۳۶	-۱۴/۱۴	-۱/۹۹	-۱۴/۰۸	-۱/۹۳



۱۹ الی ۲۱ مهر ماه ۱۳۹۱

دوہمین ہمایش ملی شیمی پیام نور



۴. منابع و مآخذ

- [1] J. Powell, R. Strange, *Biochem. J.* **1953**, 54, 205-209.
- [2] F. Peral, E. Gallego, *Spectrochim. Acta A.* **2000**, 56, 2149-2155.
- [3] M. Mirzaei, H. Aghabozorg, H. Eshtiagh-Hosseini, *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, 8, 580-607.
- [4] B. M. Kukovec, G. A. Venter, C. L. Oliver, *Cryst. Growth. Des.* **2012**, 12, 456-465.
- [5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [6] D.Ö. Isin, N. Karakus, *J. Mol. Model.* **2010**, 16, 1877-1882.

دانشگاه پیام نور مرکز کرمان