

مطالعه اثر برهم کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{17}O و ^{14}N در ساختار کریستالی تیمین به‌روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی

میرزائی، محمود^۱؛ هادی‌پور، ناصر^۱؛ ابوالحسنی، محمدرضا^۲

^۱ بخش شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵، تهران، ایران

^۲ بخش فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵، تهران، ایران

چکیده

تأثیر برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{17}O و ^{14}N در ساختار کریستالی تیمین به‌روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور یک مجموعه پنج‌مولکولی با داده‌های کریستالوگرافی اشعه ایکس آماده‌شد تا تأثیرات برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر روی مولکول مرکزی لحاظ گردد. برای انجام محاسبات از روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G** استفاده شده است. نتایج محاسبه‌شده حکایت از آن دارند که مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی با دو نوع برهم‌کنش پیوندهیدروژنی ($N-H...O$ و $C-H...O$) درگیر می‌باشد. برهم‌کنش قوی $N-H...O$ بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های $O-2$ ، $N-1$ و $N-3$ تأثیر عمده‌ای دارد و برهم‌کنش $C-H...O$ نیز بر تانسور شیب میدان الکتریکی هسته $O-4$ تأثیر می‌گذارد.

A Density Functional Theory Study of Hydrogen-Bonding Interactions Effects on the ^{17}O and ^{14}N Electric Field Gradient Tensors in the Crystalline Structure of Thymine

Mirzaei, Mahmoud¹; Hadipour, Nasser^{*1}; Abolhasani, Mohammad Reza²

¹Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-175, Tehran, Iran

²Department of Physics, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-175, Tehran, Iran

*Emails: hadipour@modares.ac.ir & mirzaei2006@gmail.com

Abstract

A density functional theory (DFT) study was carried out on the crystalline structure of thymine to investigate the hydrogen-bonding interactions (HBs) effects on the ^{17}O and ^{14}N electric field gradient (EFG) tensors. To this aim, a pentameric cluster of thymine was created using x-ray crystallography coordinates to consider the HBs effects on the target molecule in the cluster. The DFT calculations were performed at the level of B3LYP/6-311++G**. The results reveal that two HBs types ($N-H...O$ and $C-H...O$) influence on the EFG tensors of the target molecule. The influence of $N-H...O$ on the $O2$, $N1$ and $N3$ EFG tensors is more significant rather than that of $C-H...O$ on the $O4$ EFG tensors.

PACS No.: 31, 70, 82

این تانسورها به برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی، انتخاب ساختاری که این برهم‌کنش‌ها را لحاظ کند در محاسبه تانسورهای شیب میدان الکتریکی اهمیتی شایان دارد [۲-۳]. از سویی دیگر، نقش انکار ناپذیر برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی را در سیستم‌های

مقدمه

تانسورهای شیب میدان الکتریکی از ابزار بسیار قدرتمند در تعیین خصوصیات و عملکرد ساختاری ترکیبات مختلف محسوب می‌شوند [۱]. مطالعات قبلی نشان می‌دهند که به‌دلیل حساسیت

کار با بهینه‌سازی موقعیت فقط اتم‌های هیدروژن مولکول تیمین آغاز شد. برای این منظور با ثابت نگه داشتن موقعیت کریستالی بقیه اتم‌ها، موقعیت فقط اتم‌های هیدروژن بهینه گردیدند. برای بهینه‌سازی روش B3LYP و سری پایه 6-311G** مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله بعدی، ساختار کریستالی پنج‌تایی تیمین براساس هیدروژن‌های بهینه‌شده و بقیه داده‌های کریستالوگرافی اشعه ایکس ساخته در محاسبات به‌کار گرفته شدند (شکل ۱).

تانسورهای شیب میدان الکتریکی برای هسته‌های ^{14}N و ^{17}O هم برای مولکول تیمین منفرد و هم ساختار پنج‌تایی به‌روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G** محاسبه شدند. طیف‌سنجی تشدید چهارقطبی هسته (NQR) تانسورهای شیب میدان الکتریکی را به‌صورت پارامترهای ثابت جفت شدگی هسته، C_Q و پارامتر نامتقارنی، η_Q اندازه‌گیری می‌کند. C_Q بیانگر برهم‌کنش میان ممان چهارقطبی هسته، Q ، با تانسور شیب میدان الکتریکی می‌باشد و η_Q نیز به‌میزان انحراف توزیع بار اطراف هسته از تقارن کرووی اشاره می‌کند. بر طبق فرمول‌های (۲) و (۳) می‌توان تانسورهای شیب میدان الکتریکی محاسبه شده را با پارامترهای تجربی مرتبط ساخت و این در حالی است که رابطه (۱) بین اجزای تانسورهای شیب میدان الکتریکی برقرار است:

$$|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}| \quad (1)$$

$$C_Q = e^2 q_{zz} Q h^{-1} \quad (2)$$

$$\eta_Q = |(q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}| \quad (3)$$

یکی از مزایای بسیار مهم محاسبات تانسورهای شیب میدان الکتریکی، به‌دست آوردن جهت‌گیری‌های تانسورها در مختصات مولکولی می‌باشد. α ، جهت‌گیری q_{xx} ؛ β ، جهت‌گیری q_{yy} و δ ، جهت‌گیری q_{zz} در مختصات مولکولی بر حسب درجه می‌باشند. در جدول ۱ نتایج محاسبات برای ساختار تیمین در حالت مولکول تنها و مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی درج شده‌اند.

بحث بر روی نتایج محاسبات

همان‌طوری‌که در بخش‌های قبل اشاره شد، تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{14}N و ^{17}O در ساختار کریستالی تیمین

شیمیایی و بیوشیمیایی به‌خصوص در ساختارهای نوکلئیک اسیدها نباید نادیده گرفت [۴]. بدین ترتیب برای محاسبه تانسورهای شیب میدان الکتریکی در باز تیمین ($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$) که به‌عنوان باز منحصر DNA می‌باشد، انتخاب ساختاری که حضور برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی را لحاظ کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

مقاله حاضر تاثیرات برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{17}O و ^{14}N در ساختار کریستالی تیمین ($P2_1/c$ ، $a=12.87 \text{ \AA}$ ، $b=6.83 \text{ \AA}$ ، $c=6.70 \text{ \AA}$ ، $\beta=105^\circ$) را به‌روش نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار می‌دهد. برای لحاظ کردن برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی در محاسبات، ساختاری پنج‌تایی از مولکول‌های تیمین با توجه به داده‌های کریستالوگرافی اشعه ایکس انتخاب گردید [۵]. در واقع ساختار پنج‌تایی تمام مولکول‌هایی را که با مولکول مرکزی امکان برهم‌کنش پیوندهیدروژنی دارند در بر می‌گیرد و بدین ترتیب ساختار مورد مطالعه تا حد امکان به ساختار کریستالی واقعی خود نزدیک می‌شود (شکل ۱).

برای نشان دادن میزان تاثیر برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های مختلف در ساختار کریستالی تیمین، محاسبات هم برای ساختار پنج‌تایی و هم برای ساختار منفرد انجام شده سپس نتایج مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی و مولکول منفرد با هم مقایسه گردیدند. جدول ۱ داده‌های محاسبه شده برای مولکول تیمین منفرد و مولکول تیمین مرکزی را در ساختار پنج‌تایی دربر دارد. هر چند روش‌های تجربی در مطالعات مختلف ساختارها اهمیت به‌سزایی دارند، اما نقش مطالعات محاسباتی در تفسیر یافته‌های تجربی را نیز نباید نادیده گرفت.

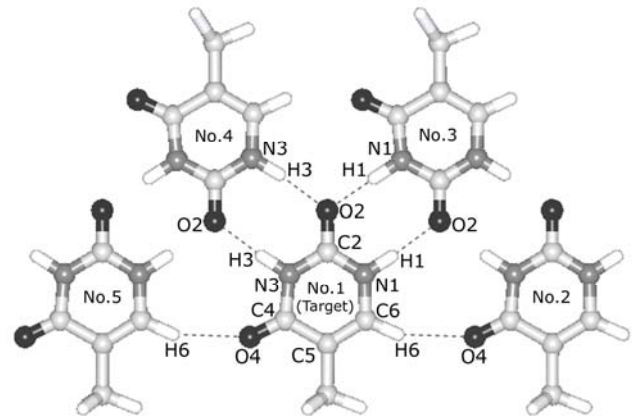
شرح محاسبات

محاسبات کوانتومی به‌روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از نرم افزار Gaussian 98W برای ساختار مورد مطالعه انجام شد. از آنجایی‌که اشعه ایکس قادر به شناسایی دقیق موقعیت اتم‌های هیدروژن در ساختار کریستالی نیست، بنابراین

تأثیرات این دو نوع برهم‌کنش بر تانسورهای دو هسته اکسیژن یکسان نیستند. این پدیده از آن‌جا ناشی می‌شود که تانسورهای شیب میدان الکتریکی بسیار به محیط الکترونی اطراف هسته حساس هستند بنابراین وقتی که هسته‌ای درگیر برهم‌کنش پیوندهیدروژنی باشد آن‌گاه محیط اطراف آن دست‌خوش تغییر شده و با توجه به میزان این تغییر که به قدرت برهم‌کنش پیوندهیدروژنی بستگی دارد مقادیر مختلفی برای ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی و پارامتر نامتقارنی آن مشاهده می‌شود.

O-۲ درگیر دو برهم‌کنش N-H...O با مولکول‌های شماره ۳ و ۴ به ترتیب با طول‌های ۲,۷۴ و ۲,۸۰ آنگستروم می‌باشد. از حالت مولکول تنها به حالت مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی، مقدار ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی آن ۱,۴۶ مگاهارتز کاهش می‌یابد که به اثر شدید برهم‌کنش‌های N-H...O بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی O-۲ اشاره دارد. پارامتر نامتقارنی نیز با ۰,۴۳ افزایش و رسیدن به ۰,۹۹، تقریباً برابر با بیشترین مقدار پارامتر نامتقارنی یعنی یک ($0 < \eta_Q < 1$)، اثر شدید N-H...O را بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی O-۲ تأیید می‌کند.

O-۴ مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی با هیدروژن مولکول شماره ۵ در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی C-H...O با طول ۲,۳۴ آنگستروم شرکت می‌کند. در نگاه اول شاید به دلیل کم الکترونگاتیو بودن کربن، برهم‌کنش C-H...O در ردیف انواع برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی قرار نگیرد اما اثری که این برهم‌کنش بر تانسور شیب میدان الکتریکی هسته O-۴ می‌گذارد آن را در ردیف برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی ولی از نوع ضعیف‌تر قرار می‌دهد. البته مطالعات قبلی در مراجع نیز به حضور



شکل ۱. ساختار پنج‌تایی مولکول تیمین با استفاده از مختصات اشعه ایکس [۵].

به‌روش نظریه تابعی چگالی در این مقاله مورد محاسبه قرار گرفتند. برای نشان‌دادن میزان تأثیر برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بر این تانسورها، محاسبات هم برای مولکول تنها و هم برای ساختار پنج‌تایی تیمین انجام شدند (شکل ۱ و جدول ۱). مولکول تیمین دو اکسیژن (O-۲ و O-۴) و دو نیتروژن (N-۱ و N-۳) دارد که نتایج حاصله اثرات مختلفی را بر تانسورهای این هسته‌ها نشان می‌دهند. از آن‌جایی که تانسورهای شیب میدان الکتریکی با ماهیت الکترواستاتیکی اطراف هسته در ارتباط هستند، بدین ترتیب ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی اکسیژن که دو زوج الکترون تنها دارد در مقایسه با ثابت جفت‌شدگی نیتروژن که یک زوج الکترون تنها دارد در محدوده بالاتری ظاهر می‌شود. در ادامه، ابتدا تانسورهای شیب میدان الکتریکی اکسیژن‌ها و پس از آن، تانسورهای شیب میدان الکتریکی نیتروژن‌ها در دو حالت مولکول منفرد و مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی تیمین مورد بررسی قرار می‌گیرند.

الف) تانسورهای شیب میدان الکتریکی اکسیژن.

همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، مولکول تیمین دارای دو اکسیژن O-۲ و O-۴ است که محیط‌های شیمیایی این دو اکسیژن در ساختار کریستالی از هم متفاوت می‌باشند. دو برهم‌کنش پیوندهیدروژنی از نوع N-H...O بر تانسور شیب میدان الکتریکی هسته O-۲ اثر می‌گذارند درحالی‌که بر تانسور شیب میدان الکتریکی هسته O-۴ یک برهم‌کنش از نوع C-H...O اثر می‌گذارد. در جدول (۱) مشاهده می‌شود که میزان

جدول ۱. تانسورهای شیب میدان الکتریکی محاسبه شده برای مولکول تیمین

هسته	مولکول تنها		مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی				
	η_Q	C_Q (MHz)	δ°	β°	α°	η_Q	C_Q (MHz)
O-۲	۰,۵۶	۸,۹۶	۲۳	۲۰	۱۰۰	۰,۹۹	۷,۵۰
O-۴	۰,۱۴	۹,۵۸	۶۱	۱۰۸	۳۶	۰,۲۳	۹,۴۱
N-۱	۰,۱۳	۳,۹۸	۹۵	۱۵۵	۱۱۴	۰,۵۳	۳,۰۸
N-۳	۰,۰۵	۳,۷۰	۹۷	۱۷۴	۹۰	۰,۶۰	۲,۸۶

البته ذکر این نکته خالی از لطف نمی‌باشد که یکسان نبودن مقادیر دقیق ثابت‌های جفت‌شدگی چهارقطبی هسته‌های $N-1$ و $N-3$ به دلیل متفاوت بودن محیط شیمیایی آن‌ها می‌باشد که تاحدی آشکارا در شکل (۱) قابل تشخیص است.

نتیجه گیری

مطالبی که تا حال از پیش‌رو گذشت، تاثیر برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی را بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{17}O و ^{14}N به روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار می‌داد. به‌عنوان نتایج کلی به‌موادی می‌توان اشاره نمود. یک، برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های مختلف اثرات متفاوتی می‌گذارند. دو، در مولکول تیمین $O-2$ نقش بسیار پررنگ‌تری نسبت به $O-4$ در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی دارد. سه، $N-1$ و $N-3$ تقریباً نقش مشابهی در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی دارند. چهار، برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $N-H...O$ نسبت به برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $C-H...O$ تاثیر متمایزتری بر تانسور شیب میدان الکتریکی هسته‌ها می‌گذارد با این حال نقش $C-H...O$ نیز قابل ملاحظه است.

مرجع‌ها

- [1] T. P. Das and E. L. Han; "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy"; Academic Press: New York (1994)
- [2] M. Mirzaei and N. L. Hadipour; *The Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006) 4833.
- [3] F. Elmi and N. L. Hadipour; *The Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005) 1729.
- [4] J. Watson and H. C. Crick; *Nature* **171** (1953) 737.
- [5] K. Ozaki, N. Sakabe and J. Tanaka; *Acta Crystallographica* **B25** (1969) 1038.
- [6] R. Ida, M. D. Clerk and G. Wu; *The Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006) 1065.

برهم‌کنش پیوند هیدروژنی $C-H...O$ در ساختارهای شیمیایی و بیوشیمیایی اشاره دارند [۶]. ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی $O-4$ تحت تاثیر این برهم‌کنش، $0,17$ مگاهرتز از حالت مولکول تنها به حالت مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی کاهش می‌یابد که در مقایسه با $O-2$ کمتر می‌باشد ولی قابل چشم‌پوشی نیست. افزایش حدود $0,1$ پارامتر نامتقارنی نیز گواه بر درگیر بودن هسته $O-4$ در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $C-H...O$ می‌باشد.

ب) تانسورهای شیب میدان الکتریکی نیتروژن. در بخش قبل اثرات برهم‌کنش‌های پیوندهیدروژنی بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفتند. در این بخش این اثرات بر تانسورهای شیب میدان الکتریکی هسته‌های نیتروژن بررسی می‌شوند. همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌گردد، مولکول تیمین دارای دو اتم نیتروژن $N-1$ و $N-3$ است که با طول‌های پیوندی $1,80$ و $1,78$ آنگستروم به‌ترتیب با اکسیژن‌های مولکول‌های شماره 3 و 4 در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $N-H...O$ شرکت می‌کنند.

ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی $N-1$ از حالت مولکول منفرد به حالت مولکول مرکزی در ساختار پنج‌تایی $0,90$ مگاهرتز کاهش می‌یابد. پارامتر نامتقارنی نیز در حضور برهم‌کنش $N-H...O$ $0,4$ افزایش می‌یابد. کاهش ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی و افزایش پارامتر نامتقارنی، هر دو به شرکت موثر $N-1$ در برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $N-H...O$ اشاره می‌کنند. ثابت جفت‌شدگی چهارقطبی $N-3$ نیز در حضور برهم‌کنش پیوندهیدروژنی $0,84$ مگاهرتز کاهش و پارامتر نامتقارنی $0,55$ افزایش می‌یابد. همان‌طوری که از این مشاهدات بر می‌آید، برخلاف آن‌چیزی که در مورد اکسیژن‌ها مشاهده شده‌بود، هر دو نیتروژن تقریباً به‌طور یکسان تحت تاثیر برهم‌کنش پیوندهیدروژنی قوی $N-H...O$ قرار می‌گیرند و تانسورهای آن‌ها تقریباً به‌طور مشابه تغییر می‌کنند.