

مکانیک مولکولی

توضیحات کاربردی آن

فیلیپ کاکس

زاویه عاری از فشار مناسب است. برای زوایای پیچشی، ω ، عبارت انرژی پتانسیل به صورت

$$E_{\omega} = \sum_{\omega} \frac{1}{2} F_{\omega} (1 + s \cos n\omega)$$

است، که در آن F_{ω} ثابت نیرو (در این حالت سد سر راه چرخش آزاد)، n معرف تناوبی بودن F_{ω} و $s = +1$ (انرژی حداقل در حالت صورتبندی نامتقابل)، $s = -1$ (انرژی حداکثر در صورتبندی متقابل) است.

وبالآخره، عبارت انرژی پتانسیلی که به فواصل غیر پیوندی بین اتمی، r ، مربوط است، به شکل زیر در نظر گرفته شود

$$E_{nb} = \sum_r F_r \left\{ -\frac{2}{\alpha} + \exp[12(1-\alpha)] \right\}$$

که در آن، $\alpha = r/(r_0^* + r_0^*)$ و r_0^* ثابتهای برهم کنش و اندروالسی است. در موارد مقتضی، توابع انرژی پتانسیل دیگر مانند توزیع خمش خارج از صفحه، و برهم کنشهای کولنی و مولکول با حلال را نیز می توان به کار برد.

چند پارامتر، مانند ثابتهای نیرو و مقادیر هندسی مولکولی عاری از فشار، لازم است تا مکانیک مولکولی را راه انداخت. این پارامترها از بررسی مشاهدات مختلف، از جمله نتایج آزمایشهای پراش و نتایج ترمودینامیکی، برای تعداد زیادی از مولکولهای مناسب به دست می آیند. مقادیر اولیه پارامترهای به دست آمده، غالباً فقط تخمینهای تقریبی هستند. به طوری که آنها یا با روش آزمون و خطا (۱) یا با محاسبات کوچکترین توانهای دوم (۲) قابل تنظیم اند. بنابراین کیفیت میدان نیرو، براساس توانایی آن در بازآفرینی داده ها، با صحتی محک می خورد که با اطلاعات به دست آمده از روشهای تجربی برای برابری می کند.

بسیاری از میدانهای نیرو به طور مستقل تهیه شده اند. میدانهای نیروی لیفسون و وارشل (۲) و بوید (۳) به عنوان میدانهای نیروی «قائم به خود» (self-consistent) معرفی می شوند، زیرا

محاسبات مکانیک مولکولی، که به محاسبات میدان نیرو (force field) نیز معروف اند، امروزه در شیمی آلی اهمیت فراوان دارند. این محاسبات به منظور پژوهش درباره صورتبندیهای مولکولی، خواص ترمودینامیکی و طیفهای ارتعاشی به کار برده می شوند.

این روش، با یک مولکول، مانند مجموعه ای از ذرات که با نیروهای هماهنگ ساده ای به یکدیگر متصل اند، رفتار می کند. این نیروها ممکن است بر حسب توابع انرژی پتانسیلی توصیف شوند که از حاصل جمع آنها کل انرژی پتانسیل مولکولی یا کل انرژی فشار (strain energy) مولکول، E ، به دست می آید. معادله وستهایمر، در ساده ترین شکل خود عبارت است از

$$E = E_s + E_b + E_w + E_{nb}$$

که در آن E_s انرژی تغییر شکل (کشش یا انقباض) پیوندی، E_b انرژی خمشی، E_w انرژی پیچشی، و E_{nb} انرژی برهم کنشهای غیر پیوندی است. هر یک از این توابع انرژی پتانسیل، تغییر شکلی از یک ساختار هندسی مرجع اختیاری را نشان می دهد.

اگر طول پیوند عاری از فشار یک پیوند $C-C$ برابر 152 nm در نظر گرفته شود، هر انحرافی از این مقدار، به یک افزایش در انرژی پتانسیل منجر خواهد شد. عبارت انرژی پتانسیلی که تغییر شکل پیوند را توصیف کند، به صورت زیر است

$$E_s = \sum_i \frac{1}{2} K_i (l - l_0)^2$$

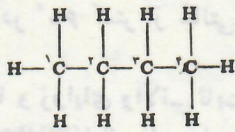
که در آن K_i ثابت نیرو، l طول پیوند، l_0 طول پیوند عاری از فشار و مجموع یابی مربوط به تمام پیوندهای مولکول است. عبارت انرژی پتانسیل مربوط به زوایای والانس، θ ، به صورت زیر در نظر گرفته می شود

$$E_b = \sum_{\theta} \frac{1}{2} F_{\theta} (\Delta\theta)^2 - F_{\theta} (\Delta\theta)^3$$

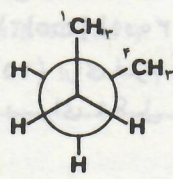
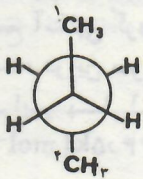
که در آن، F_{θ} و F_{θ}^2 ثابتهای نیرو و $\Delta\theta = \theta - \theta_0$ است. θ_0 مقدار

دارد که انرژی فشار را، با اضافه کردن جمع نمو آنتالپی های گروهها، به گرمای تشکیل (درمثلاً 25°C) تبدیل کرد. دومولکول کاملاً میرشده، بوتان و سیکلوهگزان، برای روشن شدن کاربرد مکانیک مولکولی انتخاب شده اند.

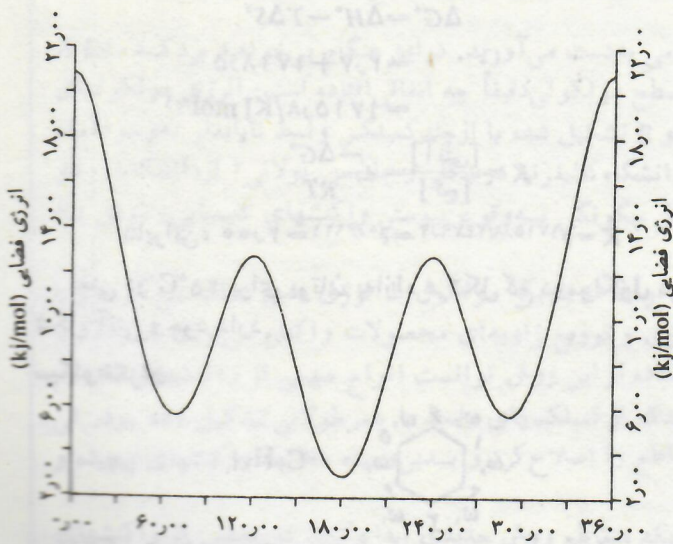
» - بوتان



غالباً » - بوتان برای نشان دادن وجود ایزومرهای صورتبندی به کار برده می شود، این ایزومرها در شکل ۱ نشان داده شده اند. فرم آنتی به گونه ای است که زاویه پیچشی (ω)، $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$ ، 180° است، درحالی که شکل کج معمولاً با زاویه $\omega = 60^{\circ}$ رسم می شود و ω برای شکل متقابل ناپایدار 0° است. اگر این زاویه پیچشی 360° تغییر داده شود، و در هر مرحله انرژی فشار محاسبه شود، شکل ۲ به دست می آید.



شکل ۱. تصاویر نیومن n-بوتان



شکل ۲. تغییر انرژی فشار با زاویه پیچش $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$

(عملاً بزرگی زاویه پیچشی هیچگاه از 180° تجاوز نمی کند، یعنی وقتی در راستای پیوند C_2-C_3 به مولکول نگاه کنیم، مثبت است هرگاه چرخش C_1 برای تقابل با C_4 در جهت حرکت عقربه ساعت باشد و منفی است هرگاه در جهت عکس حرکت عقربه ساعت باشد. از این رو در شکل ۲ مقدار ω با -90° تا 90° مطابقت دارد.)

آنها به منظور باز آفرینی فرکانسهای ارتعاشی، همچنین داده های هندسی و ترمودینامیکی پارامترسازی شده اند. میدانهای نیروی الینجر (۴) و شلایر (۵) به گونه ای هستند که بدون توجه به فرکانسهای ارتعاشی، نتایج هندسی بسیار خوبی به دست می دهند. یک میدان نیروی عالی برای محاسبه خواص هندسی و ترمودینامیکی آلکانها و آلکنهای غیر مزدوج توسط وایت و بوویل (۶) ارائه شده است، مقادیر بعضی از پارامترهای به کار برده شده، در جدول ۱ نشان داده شده اند.

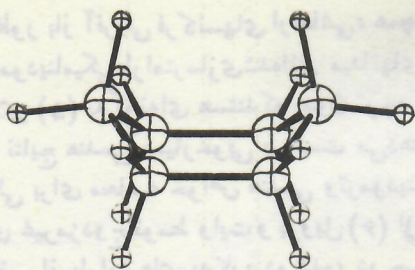
برای استفاده موفقیت آمیز از مکانیک مولکولی، مجموعه ای از مختصات اولیه تمام اتمهای مولکول مورد بررسی لازم است. این مجموعه آزمونی، در جریان محاسباتی که برای سه حداقل رساندن انرژی فشار انجام می گیرد، به نحو مؤثری اصلاح می شود. از میان ایزومرهای صورتبندی مختلف محتمل برای یک مولکول مشخص، فرض بر این است که هم صورت با کمترین انرژی فشار، بهترین صورتبندی مولکول - یک - را نشان می دهد. حائز اهمیت است که بدانیم، اساساً مکانیک مولکولی یک روش تجربی است و مدل مولکولی به دست آمده نهایی مربوط به یک حالت فرضی بدون حرکت در صفر مطلق است. البته این امکان وجود

جدول ۱. پارامترهای میدان نیرو برای آلکانها

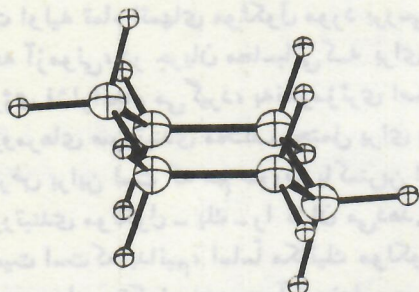
ثابت های دارای واحدهای $\text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$ یا $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ و زاویه ها بر حسب درجه هستند.

تغییر شکل پیوند		$\frac{1}{4} K_1$	l_0
Csp^3-H	۱۳۷۸۶	۱۱۰۰۰	
$\text{Csp}^3-\text{Csp}^3$	۱۳۷۲۶	۱۵۰۲۰	
زاویه خمشی			
$\text{H}-\text{Csp}^3-\text{H}$	$\frac{1}{4} F_{\theta}$	F_{θ}	θ_0
$\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{H}$	۰۰۰۳۶۸	۰۰۰۴۰۲	۱۰۸۲
$\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3$	۰۰۰۵۰۲	۰۰۰۴۰۲	۱۱۰۴
فشار پیچشی			
$\text{H}-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{H}$	$\frac{1}{4} F_{\omega}$	F_{ω}	ω_0
$\text{H}-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3$	۰۰۰۴۶۰۲	۰۰۰۴۶۰۲	۱۰۰
$\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3-\text{Csp}^3$	۰۰۰۲۶۳۲	۰۰۰۲۶۳۲	۱۰۰
برهم کنشهای متقابل و اندروالی			
$\text{H} \dots \text{H}$	۰۰۰۶۶۹	۳۱۰۰	r_1^*
$\text{Csp}^3 \dots \text{H}$	۰۰۱۲۵۱	۳۳۰۵	r_2^*
$\text{Csp}^3 \dots \text{Csp}^3$	۰۰۵۰۲۱	۳۸۰۵	r_3^*

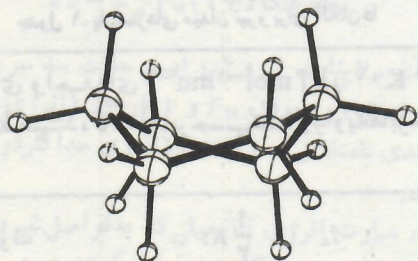
عدد بالاوند θ_0 به تعداد اتمهای کربنی اشاره دارد که به اتم مرکزی متصل اند.



شکل ۳. هم صورت قایقی



شکل ۴. هم صورت صندلی وار



شکل ۵. هم صورت قایقی تابدار

دارای انرژی حداقل هستند، و تمام فرکانسهای اصلی IR که می توانند محاسبه شوند ($3N - 6 = 48$)، حقیقی هستند (برای صورتبندی قایقی یکی از فرکانسهای اصلی IR موهومی است). زوایای پیچشی نهایی که برای هر یک از این هم صورتها به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است، برای محاسبات روی هم صورتبندی قایقی، ω_6 و ω_7 محدود به 0° بوده اند.

جدول ۲. زاویه های پیچش (بر حسب درجه)

صندلی وار	قایقی	قایقی تابدار	
۵۵٫۲	۵۳٫۷	۶۰٫۵	ω_1
-۵۵٫۲	-۵۳٫۷	-۲۹٫۳	ω_2
۵۵٫۲	۰	-۲۹٫۳	ω_3
-۵۵٫۲	۵۳٫۷	۶۰٫۵	ω_4
۵۵٫۲	-۵۳٫۷	-۲۹٫۳	ω_5
-۵۵٫۲	۰	-۲۹٫۳	ω_6

چند نکته مهم را در رابطه با این محاسبات می توان مطرح کرد: (۱) برای هر چرخش کامل 360° ، یک شکل آنتی و دو شکل کج وجود دارد، انرژی فضایی شکل آنتی 2774 kJ/mol^{-1} کمتر از شکل کج است.

(۲) زاویه پیچشی $C1-C2-C3-C4$ شکل کج 60° (یا -60°) نیست و 69.4° محاسبه شده است. از چهار عبارت انرژی پتانسیل فقط $E(\omega)$ در 60° کمتر از حالتی است که این زاویه 69.4° می باشد.

(۳) طول پیوندها و زوایای والانس ثابت نیستند، اما اختلاف آنها در صورتبندیهای مختلف ناچیز است. برای مثال وقتی $\omega = 180^\circ$ است $C2-C3$ برابر با 152.7 nm ، و وقتی $\omega = 0^\circ$ است، این طول 153.6 nm می باشد. به همین ترتیب زوایای والانس $C1-C2-C3$ و $C2-C3-C4$ هنگامی که $\omega = 80^\circ$ است، هر دو 111.7° و وقتی $\omega = 0^\circ$ است هر دو 116.6° می باشند. این نتایج با مقادیر عاری از فشار 152.0 nm و 110.4° مقایسه می شوند؛ تغییر شکل در ناپایدارترین صورت بیشترین مقدار و در پایدارترین صورت کمترین مقدار است.

(۴) نسبت هم صورتهای آنتی به کج را می توان محاسبه کرد. جمع آنتالپی گروهها برای بوتان برابر با $-130.1 \text{ kJ/mol}^{-1}$ است، در این صورت گرمای تشکیل (در 25°C) برای فرم آنتی برابر با $-127.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ، و برای شکل کج $-124.5 \text{ kJ/mol}^{-1}$ است.

$$\Delta S^\circ(\text{آنتی-کج}) = R \ln \frac{1}{4} = -5.736$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$= 2.7 + 1718.5$$

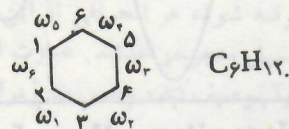
$$= 1721.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{آنتی}]}{[\text{کج}]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$K = e^{1721.2/2479.2} = e^{6.921} = 200$$

یعنی در 25°C برای بوتان به ازاء هر شکل کج دو مولکول در شکل آنتی وجود دارد.

سیکلو هگزان



غالباً برای این مولکول مدلی مورد استفاده قرار می گیرد که هم صورتهای قایقی و صندلی آن را نشان دهد. هم صورتهای دیگر سیکلو هگزان شکل قایقی تابدار آن است. هر سه هم صورت این مولکول، در شکلهای ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده اند. البته صورتبندیهای دیگری نیز برای این مولکول وجود دارد.

محاسبات نشان می دهند که شکل قایقی ($E = 40.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$) هم صورتی با انرژی حداقل نیست. هم صورتهای صندلی وار ($E = 14.4 \text{ kJ/mol}^{-1}$) و قایقی تابدار

$$(E = 36.8 \text{ kJ/mol}^{-1})$$

است از کامپیوتر استفاده شود. برنامه اصلی به کار برده شده در اینجا PECALC بوده است که توسط دکتر د. ن. ج. وایت از دانشگاه گلاسکو نوشته شده است، و برای استفاده بر روی یک کامپیوتر ۲۰-DECSYSTEM اصلاح گردید.

ترجمه مهرا ن غیائی

● molecular mechanics
Philip J. Cox
Chemical Education. April 1982

مراجع

1. N. L. Allinger, *Adv. Phys. org. Chem.* **13**, 1 (1976)
2. S. Lifson and A. Warshell, *J. Chem. Phys.* **49**, 5116 (1968)
3. S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, M. J. Hickey and R. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3109 (1970)
4. N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller and D. H. Wertz, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971)
5. E. M. Engler, J. D. Andose and P von R Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973)
6. D. N. J. White and M. J. Bovill, *J. C. S. Perkin II*, 1610 (1977)

طول پیوندها و زاویه‌ها، بسته به صورتبندی تغییر می‌کنند. در هم صورت پایدار صندلی وار تمام پیوندهای کربن-کربن، 153.0 nm است، در صورتی که در شکل قایقی، به منظور کاهش برهم کنشهای واندروالسی بین دو هیدروژنی که موقعیتهای میل پرچی (flagpole) و دکل خوابیده (bowsprit) را اشغال کرده‌اند، طول پیوندهای $C1-C2$ و $C4-C5$ به 153.6 nm افزایش یافته‌اند. گرچه در مقایسه با هم صورت صندلی وار، در هم صورت قایقی افزایشی در انرژی برهم کنشهای واندروالسی وجود دارد، ولی این افزایش کلی در فشار پیچشی است که سهم عمده‌ای در هم صورتهای قایقی نامناسب دارد.

حاصل جمع نمودارهایی‌های گروهها برای سیکلو هگزان 1327 kJ mol^{-1} - است، به طوری که گرمای تشکیل محاسبه شده برای هم صورت صندلی وار 1183 kJ mol^{-1} - می باشد. گرمای تشکیل تجربی سیکلو هگزان 1234 kJ mol^{-1} - است. طول پیوندی، زاویه‌های والانس و زاویه‌های پیچشی، فقط آنهایی که اتمهای کربن را شامل می شوند، محاسبه شده برای هم صورت صندلی، با مقادیر تجربی این کمیتها برابر هستند. بالاخره، از آنجایی که روشهای حداقل سازی تکراری به کار برده شده در محاسبات مکانیک مولکولی بسیار گسترده هستند، لازم

برندگان جایزه نوبل ۱۹۸۶ در شیمی

اگر دو ماده شیمیایی را در یک بالون ارلن مایر گرما دهید، ماده سومی به دست می آورید. در این هنگام پی خواهید برد که ماده A با ماده B واکنش داده تا ماده C تشکیل شود، اما نمی دانید که در سطح مولکولی دقیقاً چه اتفاقی افتاده است: انرژی مولکولهای A و B در هنگام برخورد چقدر بوده و آیا C مستقیماً از برخورد A و B تشکیل شده یا از چند کمپلکس واسط ناپایدار به وجود آمده است. دادلی. ر. هرش باخ^۱ از دانشگاه هاروارد و یوان ت. لی^۲ از دانشگاه کالیفرنیا در برکلی و جان سی. پولانی^۳ از دانشگاه تورنتو به دلیل زحماتشان در فراهم آوردن زمینه‌ای برای «درک بسیار دقیق چگونگی به وقوع پیوستن واکنشهای شیمیایی» موفق به دریافت جایزه نوبل شدند.

هرش باخ در طرح روش شعاعها یا باریکه‌های مولکولی متقاطع که در آن دو باریکه مولکول با انرژی معین شتاب می گیرند و با زاویه معین به یکدیگر برخورد می کنند پیشگام بود. با اندازه گیری انرژی و توزیع زاویه‌ای محصولات واکنش می توان استنباط کرد که برهم کنش دو مولکول از دو باریکه چگونه است. هرش باخ با استفاده از این روش توانست انواع مهمی از واکنشهای مستقیم را تجزیه و تحلیل کند. او همچنین واکنشهای غیرمستقیم را کشف کرد که از کمپلکسهای واسط با عمر طولانی تشکیل شده بود. لی که ابتدا در آزمایشگاه هرش باخ کار می کرد، دستگاه باریکه‌های متقاطع را اصلاح کرد و بدین وسیله مطالعه واکنشهای پیچیده و مهم در شیمی احتراق و شیمی اتمسفری را امکانپذیر ساخت.

پولانی مستقلاً برای تجزیه محصولات واکنش در آزمایشهای باریکه متقاطع روش جدیدی ابداع کرد. در بعضی از واکنشهای شیمیایی، انرژی اضافی در درون مولکولهای محصول ذخیره می شود که این انرژی اضافی سرانجام به صورت تابش زیر قرمز منتشر می شود. پولانی با اندازه گیری و تجزیه نشرهای بسیار ضعیف زیر قرمز توانست استنباط کند که چه مقدار از انرژی کل در یک واکنش به صورت انرژی ارتعاشی ذخیره و چه مقدار از آن به صورت انرژی جنبشی به مولکولهای محصول داده می شود. تقسیم انرژی به نوبه خود در مورد نیروهای بین اتمی که واکنش را پیش می برد، اطلاعاتی به دست می دهد. کشف پولانی در زمینه «نورتابی شیمیایی» زیر قرمز به وسیله مولکولهایی که بر اثر ارتعاش برانگیخته می شوند باعث گسترش لیزرهای شیمیایی شد.

ترجمه فروغ فرجود

Scientific American. December 1986

1. Dudley R. Herschbach

2. Yuan T. Lee

3. John C. Polanyi