

אפיון קומפלקסים של קשרי מימן בתווך דיאלקטרי

שרון קינן*

במחקר לאפיון קומפלקסים של קשרי מימן בתווך דיאלקטרי בוצעו מדידות של בליעה בתחום האינפורה-אדום (Infra Red) כדי לבחון את השפעתו של הממס על קורדינטת הראקציה¹ $A-H \cdots B$ של הקשר המימני. הורכבו קומפלקסים של קשרי מימן ביחס של 1:1 בין המגיבים בתמיסות על ידי שימוש במולקולות כגון 1-נפתול (1-naphthol) ו-1-הידרוקסיפירן (1-HP) ובנגזרות ארבע פנוליות שונות (מולקולת פנול עם מתמירים שונים בעמדת פחמן 4 של הטבעת הארומטית) וכהלים אליפטיים (כהלים המורכבים משרשרות פחמימניות) תורמי קשר מימן (hydrogen bond donors) ובסיסים חלשים מקבלי קשר מימן (hydrogen bond acceptors). באמצעות ספקטרוסקופיה IR מתקבלת תדירות ויברציית המתיחה O-H של תורם הפרוטון (אטום A).

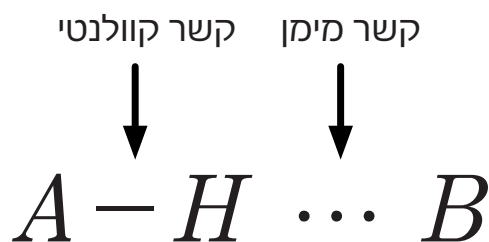
השינויים של תדירות ויברציית המתיחה O-H בקשר מימן נמדדו כנגד שלושה משתנים:

1. המקדם הדיאלקטרי הסטטי של הממס (מדד לקוטביות הממס)²

2. חומציות הפרוטון בקשר הקוולנטי A-H

3. חוזק בסיסיות הבסיס, אטום B מקבל קשר המימן B...H-A. במקביל למדידות הניסויית התבצעה עבודה תאורטית בשיתוף פעולה עם פרופסור James T. Hynes מאוניברסיטת Colorado Boulder ופרופסור Victor Batista מאוניברסיטת Yale שבארצות הברית ונבנה מודל המסביר את השפעת המקדם הדיאלקטרי הסטטי של הממס על אופי הקשר הקוולנטי O-H ללא נוכחות

לפי הגדרתו של לינוס פאולינג [1], קשרי מימן הם קשרים של משיכה בין מימן לשני אטומים אלקטרו שליליים A ו-B. אטום המימן קשור בקשר קוולנטי לאטום A ובקשר מימן לאטום B. האטום האלקטרו שלילי B חייב להיות עם זוג אלקטרונים שאינם קושרים או אלקטרוני p מקוטבים.

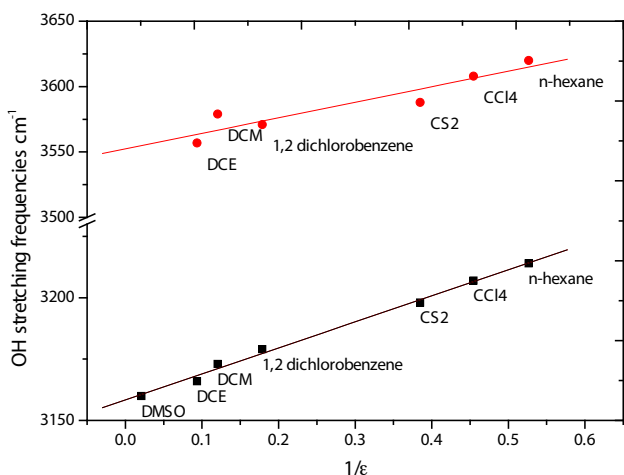


בהסתמך על הגדרתו של פאולינג אנו מלמדים בבתי הספר שקשרי מימן הם קשרים בין מימן "חשוף" מאלקטרוני שקשור ליסוד אלקטרו שלילי (אטום A) של היסודות N,O,F לבין זוג האלקטרונים הלא קושר של אחד מיסודות האלקטרו שליליים (אטום B) N,O,F

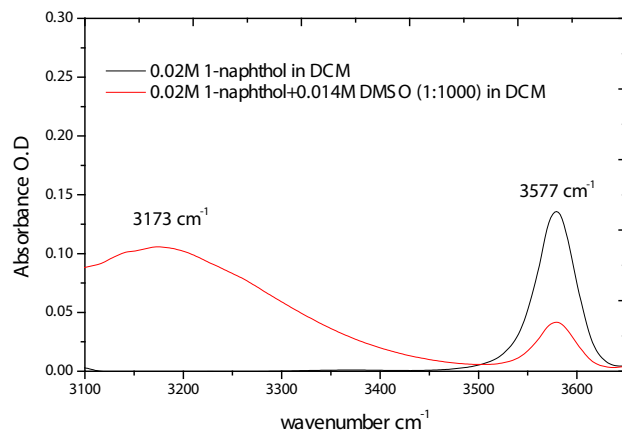
חשיבותם של קשרי מימן היא מרובה. קשרי מימן הם מהאינטראקציות השכיחות ביותר בכימיה, ולהם תפקיד מרכזי בהרבה תגובות ותהליכים כימיים. קשרי מימן משתתפים בתהליכים כימיים וביולוגיים רבים כדוגמת: תהליכי המסה בתגובות ממס מומס; תהליכי מעבר פרוטון בתגובות בין חומצה ובסיס; ייצוב של מבנים ביולוגיים גדולים כדוגמת ה-DNA וחלבונים; תגובות בין חלבונים ובקטליזות אנזימתיות.

* ד"ר שרון קינן, מורה לכימיה, תיכון "אלדד" בנתניה, המאמר הוא חלק מעבודת הדוקטורט בהנחיית פרופסור אהוד פינס.

1. קורדינטת ראקציית קשר המימן: השינוי במרחקים הבין אטומיים של קומפלקס קשר המימן במהלך התקדמות התגובה.
2. מקדם דיאלקטי - גודל פיזיקלי המתאר כיצד שדה חשמלי משפיע ומושפע מתווך. הוא נקבע על פי יכולתו של חומר להתקטב בתגובה לשדה חשמלי ובכך להפחית את השדה בתוך החומר. המקדם הדיאלקטרי נתון בד"כ באופן יחסי לזה של ריק.



תרשים 2: תדירות ויברציית המתיחה O-H של 1- נפתול כנגד המקדמים הדיאלקטרים של הממסים השונים (קו אדום). בקו שחור מוצגות תדירויות ויברציית המתיחה H-O של קומפלקסים בקשר מימן ביחס של 1:1 בין 1-נפתול ודימתיל סולפוקסיד (DMSO) כנגד המקדמים הדיאלקטרים של הממסים השונים.



תרשים 1: ספקטרום בליעת אנרגיה אינפרה-אדומה של מולקולת 1- נפתול בממס דיכלורומתאן DCM (קו שחור), מתקבלת תדירות ויברציית מתיחה O-H ב 3577 cm^{-1} . בקו האדום ספקטרום הבליעה של 1-נפתול בקשר מימן לדימתיל סולפוקסיד DMSO בממס דיכלורומתאן (DCM) - מתקבלת תדירות ויברציית מתיחה O-H ב 3173 cm^{-1} .

נפתול ללא קשר מימן ובקשר מימן עם דימתיל סולפוקסיד (DMSO) למקדמים הדיאלקטרים של הממסים השונים מוצגות בתרשים 2.

מהתוצאות ניתן לראות שקיימת התאמה לינארית בין תדירויות ויברציית המתיחה O-H ב-1-נפתול ללא קשרי מימן ועם קשר מימן ל DMSO לבין המקדמים הדיאלקטריים הסטטיים של הממסים השונים.

ויברציית המתיחה O-H נמדדה בקומפלקסים של קשרי מימן ביחס של 1:1 בין נגזרות ארבע פנוליות וכהלים אליפטיים לבין מולקולת הבסיס דימתיל סולפוקסיד (DMSO). התוצאות מאשרות את ההתאמה הלינארית של תדירויות ויברציית המתיחה O-H למקדמים הדיאלקטריים של הממסים השונים.

לסיכום, יצירת קשרי מימן גורמת לירידה בקבוע הכוח של הקשר הקוולנטי בקומפלקס קשר המימן A-H...B וכתוצאה מכך נוצר היסט לתדירויות קשר ויברציה נמוכות יותר (כיוון אורכי גל באורך האדום) ועלייה באנרגמוניות של הפונקציה המתארת את שינוי פוטנציאל הקשר הקוולנטי.

ובנוכחות מקמפלקס בקשר מימני.

תוצאות המחקר מאפשרות את השימוש בשיטת ספקטרוסקופיה אינפרה-אדומה (FT-IR) לקביעת המקדם הדיאלקטרי המקומי במערכות ביולוגיות וכימיות מורכבות (לדוגמה: חלבונים).

תלות הבליעה במקדם הדיאלקטרי הסטטי של הממס

במדידות בליעה IR של קומפלקסים המורכבים ממולקולות חומצה ובסיס בקשר מימן ביחס של 1:1 מתקבלים היסטטים ברורים של תדירות ויברציית המתיחה של הקשר A-H, לתדירויות ויברציית מתיחה נמוכות יותר ביחס ישיר למקדמים הדיאלקטרים של הממסים. בתרשים 1 מוצג ספקטרום בליעה אינפרה-אדום של 1-נפתול ללא ועם קשר מימן, מתקבל היסט בתדירות ויברציית המתיחה O-H לתדירות ויברציית מתיחה עם אנרגיה נמוכה יותר כתוצאה מיצירת קשר המימן עם מולקולת הבסיס, דימתיל סולפוקסיד (DMSO) דרך אטום החמצן.

הקורלציות בין ההיסטים בתדירות הוויברציה O-H של 1-

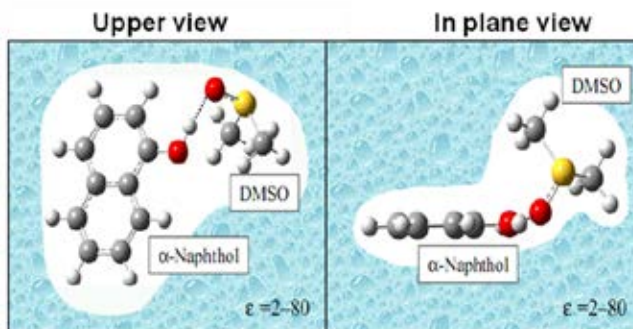
בתרשים 3 מוצג קומפלקס קשר המימן בין 1-נפתול לבסיס DMSO כפי שחושב במזעור אופטימלי לאנרגיה בפאזה הגזית (ללא ממש) מוכנס למודל חישובי עם תווך דיאלקטרי נרחב של ממסים, כולל מים ($\epsilon=80$).

בתרשים 4 מוצגות תוצאות המודלים התאורטיים אל מול תוצאות המערכות הניסיוניות. במערכות הניסיוניות ובמודלים התאורטיים קיים יחס ישר בין תדירות ויברציית המתחה לבין O-H של קומפלקס קשר המימן, 1-נפתול-DMSO לבין המקדמים הדיאלקטריים של הממסים.

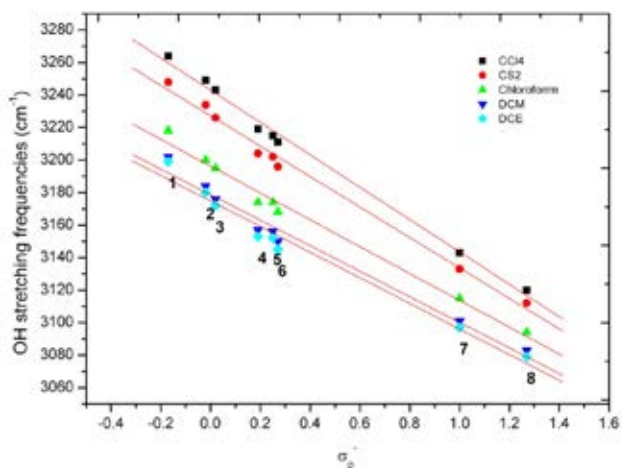
תלות הבליעה בחומציות החומצה (A-H) ובמתמרים על הטבעת הארומטית

תלות תדירות ויברציית המתחה O-H בחומציות הפרוטון נמדדה בממסים שונים. לנגזרות של פנול עם מתמרים בעמדה 4 של הטבעת הפנולית, טווח נרחב של ערכי חומציות פרוטון O-H ובהתאמה למקדמי המט³ [2] כתוצאה מאפקט הרזוננס ("אל-איתור") של הטבעת הארומטית. ממדידות של תדירויות ויברציית המתחה

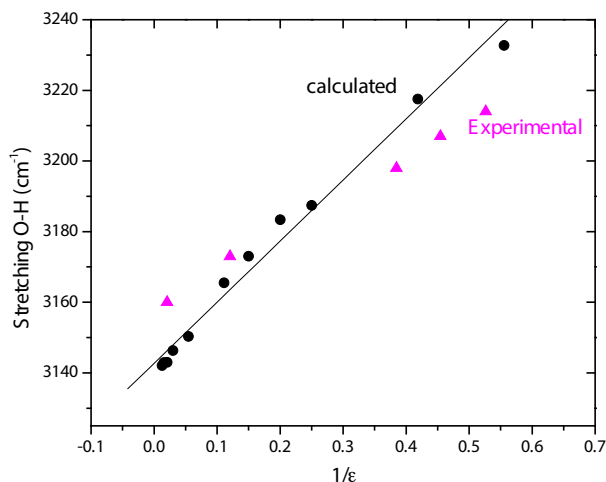
במקביל קבוצת המחקר של פרופסור Victor Batista באוניברסיטת Yale שבארצות הברית ביצעה חישובים קוונטים-מכאניים של השינויים בתדירות ויברציית המתחה O-H לתווך דיאלקטרי במגוון רחב של ממסים.



תרשים 3: מזעור אופטימלי של אנרגיית קומפלקס קשר המימן 1-נפתול-DMSO. א. משמאל נראה קשר המימן בניצב לטבעת הארומטית (קשר מימני עם כיוונית של 180°). ב. מימין נראה קשר המימן יחסית למישור הטבעת הארומטית.

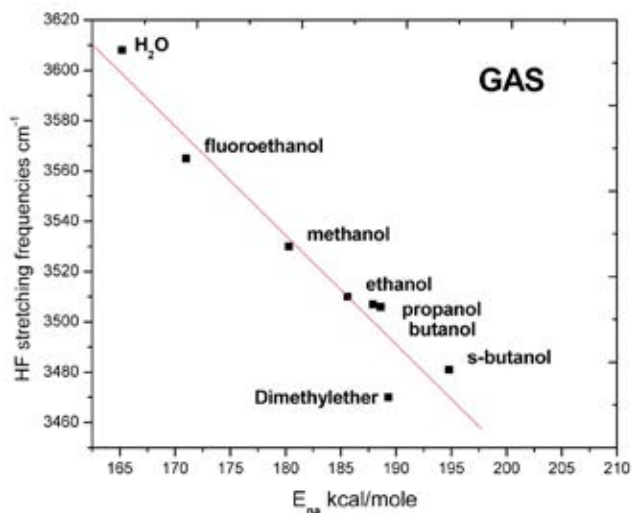


תרשים 5: תדירות ויברציית המתחה O-H בנגזרות 4- פנוליות בקשר מימן עם דימתיל סולפוקסיד (DMSO) כנגד קבועי המט (σ_p) התואמים בממסים השונים.

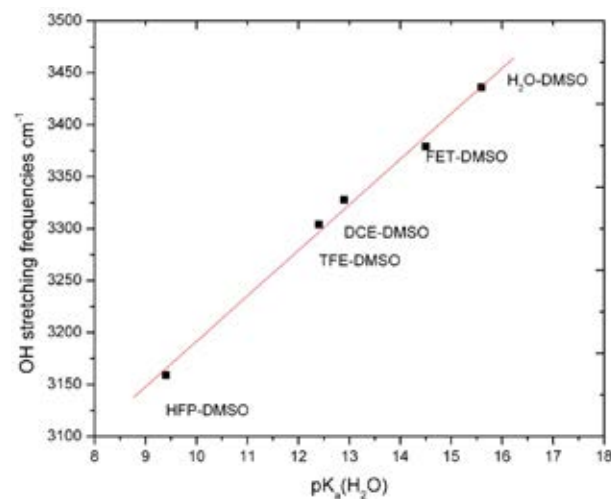


תרשים 4: השוואה בין הערכים התאורטיים לערכים הניסויים של תדירות ויברציית המתחה O-H בקומפלקס מימן של 1- נפתול-DMSO כנגד המקדמים הדיאלקטריים הסטטיים של הממסים השונים.

3. מקדמי המט מתארים את השפעתם של מתמרים שונים בנגזרות בנזן על השינוי בקבועי הקצב ושיווי המשקל של תגובות. קבועי המט הרגילים מתארים את השפעת מתמרים שונים בנגזרות בנזן לשינוי בשיווי המשקל של חומצות בנזואיות עם מתמרים שונים במים בטמפרטורה של 25°C . לפנולים עם מתמרים בעמדה 4 (עמדת פרא) ניתןו ערכים המתאימים יותר לערכי המט של חומצות בנזואיות, כתוצאה מאפקט הרזוננס שנוצר דרך הטבעת הארומטית במולקולה.



תרשים 7: תדירות קשר המתיחה H-F בקומפלקסים של קשרי מימן לבסיסים כנגד הערכים של אנרגיית הזיקה לפרוטון בפאזה הגזית [4].



תרשים 6: תדירות ויברציית המתיחה O-H בכהלים אליפטיים ובמולקולות המים בקשר מימן לדימתיל סולפוקסיד (DMSO) כנגד קבועי חומציות הפרוטון (pK_a) התואמים במים.

H-F בקשר מימן לבסיסים השונים כנגד הערכים של אנרגיית הזיקה לפרוטון (Proton Affinity) למולקולות בסיס בפאזה הגזית.

בתרשים 8 מוצגים הערכים של תדירות ויברציית המתיחה O-H של מולקולת פנול בקשר מימן למולקולות בסיס שונות (דרך אטום O) כנגד הערכים התואמים של קבועי קמלט-טפט לחוזק בסיסיות, מתוקנים למשפחות שונות של בסיסים [3].

ערכי קמלט טפט (Kamlet-Taft) הם ערכים המתאימים את ההיסטים האופטיים שמתרחשים באינטראקציות שבין ממש למוסס בקורלציות לינאריות עם מספר רב של משתנים. משתנים כגון: חוזק בסיסיות, חוזק חומציות והשפעת הממס.

מתוצאות המחקר ניתן ללמוד שהשפעת הממס על קורדינטת הראקציה O-H...O מתרחשת מצדו הקוולנטי O-H של קשר המימן וביחס ישר למקדמים הדיאלקטרים של הממס. חישובים קוונטים-מכאנים מאשרים תלות זו אף לתחום נרחב יותר של ממסים. עלייה בהשפעת הממס על קורדינטת הראקציה O-H...O של קשר המימן כתוצאה משינוי היחס בין חוזק חומציות הפרוטון

O-H של הנגזרות הפנוליות ללא קשר מימני ועם קשר מימן למולקולת הבסיס DMSO כנגד קבועי המט בממסים שונים - מתקבל יחס ישר. מתוצאות הניסוי ניתן לראות שתדירות ויברציית המתיחה O-H היא לינארית לחומציות הפרוטון. תלות זו נמדדה גם במערכות של קשרי מימן בין כהלים אליפטיים (ללא טבעת ארומטית) למולקולת הבסיס DMSO.

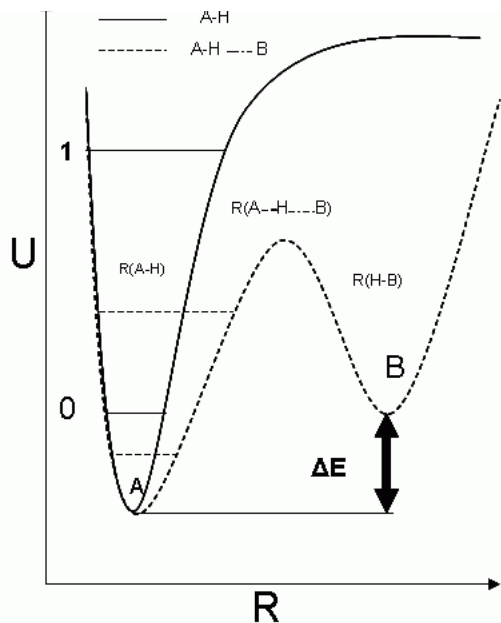
בתרשים 5 מוצגים ערכי תדירות ויברציית המתיחה O-H בנגזרות 4 פנוליות - DMSO כנגד מקדמי המט התואמים בממסים שונים.

בתרשים 6 מוצגים ערכי תדירות ויברציית המתיחה O-H בכהלים אליפטיים בקשר מימן למולקולת DMSO בהשוואה לערכי ה-pK_a התואמים במים.

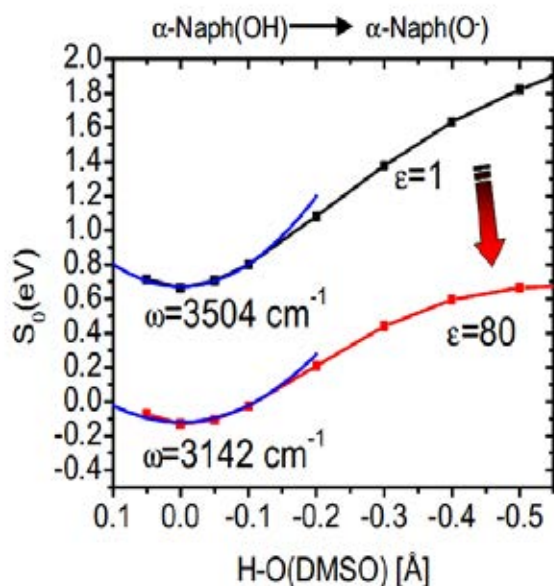
תלות הבליעה בבסיסיות הבסיס (אטום B)

תלות תדירות ויברציית המתיחה O-H F-HI בחוזק הבסיסיות נבחנה במערכות של קשרי מימן עם בסיסים מקבלי פרוטון שונים בממס פחמן ארבע-כלורי CCl₄ ובפאזה הגזית.

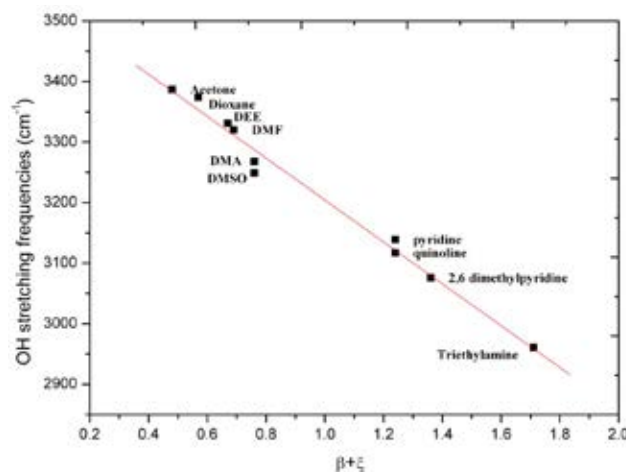
בתרשים 7 מוצגים הערכים של תדירות ויברציית המתיחה



תרשים 10: פונקציית אנרגיית הפוטנציאל המתארת את מיקום הפרוטון על קורדינטת קשר המימן O-H...H בין חומצה לבסיס.



תרשים 11: מודל חישובי המתאר את השפעת המקדם הדיאלקטרי של המסע על פונקציית אנרגיית הפוטנציאל של מעבר הפרוטון במצב היסוד ממולקולה של 1-נפתול למולקולה דימתיל סולפוקסיד (DMSO) בקומפלקסים של 1-נפתול-DMSO ביחס של 1:1 במים (אדום) ובואקום (שחור).



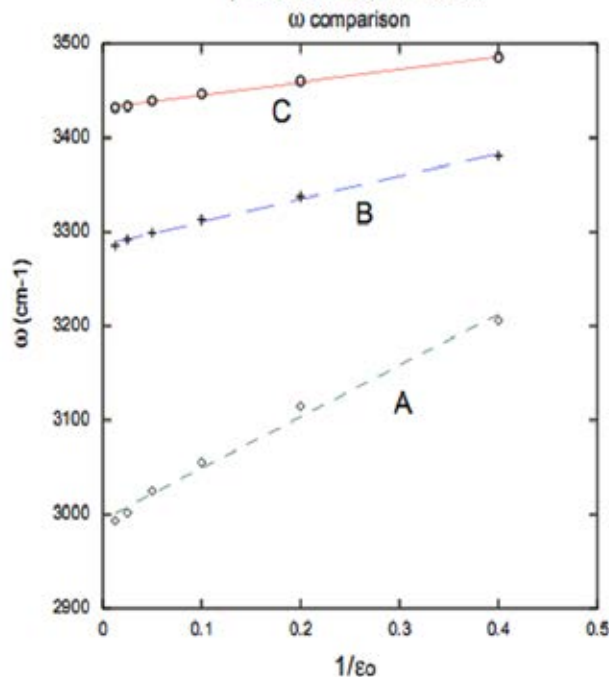
תרשים 8: תדירויות ויברציית המתיחה O-H במולקולת פנול בקשר מימן נגד ערכי קמלט טפט ($\beta+\xi$) של הבסיסים (קבועי הבסיסיות) במסע פחמן טטרה כלורי CCl_4 .

Figure 1.

— $y = 3431.7 + 137.3x$ $R = 0.99767$

— $y = 3286.3 + 242.22x$ $R = 0.99712$

- - $y = 2994.3 + 546.58x$ $R = 0.99507$

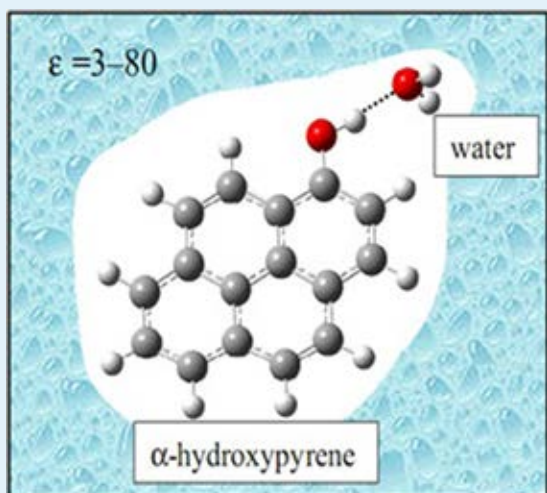


תרשים 9: חישובים תאורטיים של תדירות קשר המתיחה O-H בקומפלקסים של קשרי מימן עם ערכים שונים בהפרשי אנרגיה בין הצד הניטרלי A-H...B לצד הטעון של מעבר הפרוטון A-H...+HB.

$A-H \cdots B$, בין שני הרכיבים קיים הפרש אנרגיה (ΔE). קוטביות (פולאריות) של הממס מייצבת את הרכיב היוני ומקטינה את המחסום האנרגטי של מעבר הפרוטון ומתקבלים הייסטים בתדירויות הוויברציה של אופן קשר המתיחה $A-H$ הגדלים ליניארית עם העלייה בפולאריות של הממס ($\epsilon/1$)

מקורות

- (1) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca NY, 1960; Vol. 3.
- (2) Hansch, C., Leo, A., Taft, R.W. *Chem. Rev.* **1991**, 97, 165.
- (3) Kamlet, M.J., Solomonovici, A., Taft, R.W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1583.
- (4) Legon, A.C., Millen, D.J., Schrems, O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 592



מזעור אופטימלי בעזרת חישובים קוונטים - מכאניים בפאזה הגזית של קומפלקס קשר המימן בין מולקולת 1-הידרוקסיפירן לבין מולקולת מים מוכנס למודל חישובי בטווח נרחב של ממסים (כולל מים, $\epsilon=80$). מתקבל קשר מימני עם כיוויות קרובה ל- 180° .

לחוזק הבסיסיות לפרוטון נתמכת בתוצאות החישוביות של Kiefer and Hynes המתארות את השינוי בתדירות ויברציית קשר המתיחה $O-H$ כנגד ערכי המקדמים הדיאלקטרים השונים, בהפרשי אנרגיה שונים בין הצד הניטרלי $A-H \cdots B$ לצד הטעון של מעבר הפרוטון $A^- \cdots H^+B$ (תרשים 9).

פונקציית הפוטנציאל של מעבר הפרוטון מתוארת בתרשים 10 כסכום אנרגיות הפוטנציאל שחוזה הפרוטון מצדו החומצי $O-H$ ומצדו הבסיסי $H \cdots O$ כתוצאה מהשינויים במרחקים הבין אטומיים $O \cdots O$ ו- $H-O$. התחזקות קשר המימן כתוצאה מהשפעת הממס מקטינה את המחסום האנרגטי של מצב מעבר הפרוטון בין המגיב לתוצר (תרשים 11). כתוצאה מהתחזקות האינטראקציה בין הצד הניטרלי $A-H \cdots B$ לצד הטעון של מעבר הפרוטון $A^- \cdots H^+B$ נוצר היסט בתדירות ויברציית המתיחה $O-H$ לאנרגיה נמוכה יותר, ובאופן לינארי - למקדם הדיאלקטרי סטטי של הממס (קוטביות הממס).

לסיכום, בעבודת המחקר לאפיון קומפלקסים של קשרי מימן בטווח דיאלקטרי בוצעו מדידות ניסיויות בעזרת ספקטרוסקופיה אינפרה אדומה של תדירויות הוויברציה של הקשר הקוולנטי $A-H$ של תורם הפרוטון בקשר מימני. במחקר הצלחנו לבדוד את השפעתו של הממס על הקשר המימני והתקבלו התאמות ליניאריות בין השינויים בהיסטים של תדירויות הוויברציה של אופן המתיחה של הקשר הקוולנטי $A-H$ במערכות מקושרות מימן של תורם - מקבל לבין השינויים במקדם הדיאלקטרי סטטי של הממס (קוטביות הממס). במקביל לעבודה הניסויית נעשתה עבודה תיאורטית המאשרת ומסבירה את התוצאות הניסיויות ופותח מודל המתאר את פונקציית הפוטנציאל של הפרוטון בין המקבל (הבסיס) והתורם (החומצה). פונקציית הפוטנציאל (תרשים 10) מורכבת מרכיב טעון בעל אופי יוני $A^- \cdots H^+B$ ורכיב ניטרלי