

Investigation of Copper Ion Adsorption by Alpha, Beta and Gamma Cyclodextrin by Density Function Method

H. Nourmohamadi¹, L. Heidarpoor Saremi², V. Aghazadeh³

1. PhD Student, Mining Group, Faculty of Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) ghnpm@gmail.com
2. PhD Student, Physical Chemistry Group, Faculty of Basic Sciences, Sistan and Baluchestan University, Zahedan, Iran
3. Assoc. Prof., Mining Group, Faculty of Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

(Received June 30, 2018 Accepted Jan. 29, 2019)

To cite this article:

Nourmohamadi, H., Saremi, L., Aghazadeh, V. 2020. "Investigation of copper ion adsorption by alpha, beta and gamma cyclodextrin by density function method" Journal of Water and Wastewater, 31(1), 53-60. Doi: 10.22093/wwj.2019.115799.2614. (In Persian)

Abstract

Cyclodextrins are categorized into three groups of alpha, beta, and gamma, according to the number of their own glucose units of 6, 7 and 8 units. These ring compounds have two surfaces of hydrophilic and hydrophobic to trap compounds with different polarities. two-fold behavior of cyclodextrins has attracted the attention of the various industries, including pharmaceuticals, medicine and cosmetics. Metal cations are one of the sources of pollution of industrial and mining wastewater. In this work, the theory of the interaction of Cu^{1+} metal cation with alpha, beta, and gamma cyclodextrin has been studied. The structure and stability energy of these compounds are investigated using the Density functional theory and the B3LYP method with a base set of 6-31g (d, p) in the gas phase and solution. Using the NBO calculations, the active site of these compounds was determined for interaction with metal cation. The calculations showed that the distribution of charge on the glucopyranose oxygen atoms as the constructors of each constructor is approximately the same. Also, the corresponding complexes were optimized using the computational level and the Chelating ability of each of these rings oligosaccharides comparison has been made. Using the NBO calculations, the active site of these compounds was determined for interaction with metal cation. The calculations showed that the distribution of charge on the glucopyranose oxygen atoms as the constructors of each constructor is approximately the same. Also, the corresponding complexes were optimized using the computational level and the Chelating ability of each of these rings oligosaccharides comparison has been made.

Keywords: Cyclodextrin, Electron Density Theory, Wastewater.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۱، صفحه: ۶۰-۵۳

بررسی جذب یون مس با آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترن با استفاده از روش تابع چگالی

حسین نورمحمدی^۱، لیلی حیدرپور صارمی^۲، والاح آقازاده^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه معدن (فراوری مواد معدنی)، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه صنعتی تبریز سهند، تبریز، ایران
(نویسنده مسئول) ghnpm@gmail.com

۲- دانشجوی دکترا، گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه،

دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- دانشیار، گروه معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه

صنعتی تبریز سهند، تبریز، ایران

(دریافت ۹۷/۴/۹ پذیرش ۹۷/۱۱/۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

نورمحمدی، ح.، حیدرپور صارمی، ل.، آقازاده، و.، ۱۳۹۹، "بررسی جذب یون مس با آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترن با استفاده از روش تابع چگالی"

مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۱)، ۶۰-۵۳. Doi: 10.22093/wwj.2019.115799.2614

چکیده

سیکلودکسترن‌ها با توجه به تعداد واحدهای گلوکزی تشکیل دهنده خود، ۶، ۷ و ۸ واحد، به ترتیب به سه دسته آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترن طبقه‌بندی می‌شوند. این ترکیبات حلقوی دارای دو سطح آبدوست و آبگریز برای به دام انداختن ترکیبات با قطبیت‌های مختلف هستند. رفتار دوگانه سیکلودکسترن‌ها سبب کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف از جمله داروسازی، پزشکی، زیست‌محیطی و آرایشی شده است. کاتیون‌های فلزی یکی از منابع آلودگی پساب‌های معدنی و صنعتی هستند، که فرایند حذف آن‌ها با سیکلودکسترن موضوع پژوهش حاضر است. در این پژوهش، آنالیز تئوری برهمکنش کاتیون فلزی Cu^{1+} با آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترن مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار و انرژی‌های پایدار این ترکیبات با استفاده از نظریه دانسیته الکترونی و روش B3LYP در فاز گازی و محلول بررسی شد. با استفاده از محاسبات NBO، جایگاه‌های فعال این ترکیبات برای برهم‌کنش با کاتیون فلزی مشخص شدند. محاسبات نشان داد توزیع بار الکترونی بر روی اتم‌های اکسیژن گلوکوپیرانوز به‌عنوان واحدهای سازنده هر ترکیب تقریباً یکسان است. همچنین کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از سطح محاسباتی مذکور بهینه‌سازی شد و قدرت کیلیت شدن هر کدام از این الیگوساکاریدهای حلقه‌ای مورد مقایسه قرار گرفت. داده‌ها نشان دادند که آلفا و بتا سیکلودکسترن به ترتیب تمایل بیشتری برای برهم‌کنش با کاتیون Cu^{1+} در فاز گازی و آبی دارند و بنابراین نامزدهای احتمالی برای زدودن این یون از پساب‌های صنعتی و یا معدنی به‌شمار می‌روند.

واژه‌های کلیدی: سیکلودکسترن، نظریه دانسیته الکترونی، پساب

۱- مقدمه

لوازم آرایشی و بهداشتی، شیمی کشاورزی، شیمی مولکول‌های بزرگ، آنزیمولوژی، کروماتوگرافی و کاتالیزورها پیدا کرده است (Crini, 2014). دلایل مختلفی برای کاربرد سیکلودکسترن‌ها در تمام این موارد وجود دارد: این ترکیبات سمی نیستند و به‌صورت

از اواخر دهه ۱۹۸۰ میلادی، سیکلودکسترن‌ها به‌عنوان مواد تولید شده از فساد نشاسته و یکی از پلی‌ساکاریدهای کلیدی به‌دست آمده از گیاهان، کاربردهای صنعتی فراوانی در زمینه‌های مختلف مانند صنایع غذایی (Kfoury et al., 2019)، داروسازی، پزشکی،



روی هر دو دهانه این مولکول باعث تشکیل حلقه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی می‌شود. وجود کمربند هیدروژنی در هر دو طرف مخروط، مسئول استحکام مولکول بتاسیکلودکسترین بوده و احتمالاً مسئول حلالیت ناچیز تمامی سیکلودکسترین‌ها در آب است (Shi et al., 2019, Huang et al., 2018). نحوه جهت‌گیری گروه‌های هیدروکسیل نسبت به یکدیگر در هر دو حلقه، ساختارهای متنوعی از این ترکیبات ایجاد می‌کند که می‌توانند ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی متفاوتی داشته باشند (Stachowicz et al., 2011).

مولکول با ایجاد یک حفره آگریز قادر است که مولکول‌های آلی زیادی را درون خود جای دهد. وارد شدن این ترکیبات به حفره می‌تواند باعث تغییر ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مولکول "مهمان" مانند حلالیت، انتشار، تصعید، نوسان، تحرک کروماتوگرافی، خاصیت آگریزی، واکنش پذیری و غیره شود (Huang et al., 2018). با توجه به سازگاری زیستی بتا سیکلودکسترین، این ترکیب کاربرد گسترده‌ای به عنوان مواد کپسوله شده برای داروها و مواد غذایی دارد. از دیگر کاربردهای ممکن این ترکیب استفاده در صنایع آرایشی، شیمیایی و بیوتکنولوژی است. اخیراً جنبه‌های مختلف شیمیایی سیکلودکسترین مورد توجه قرار گرفته است (Loftsson and Duchene, 2007).

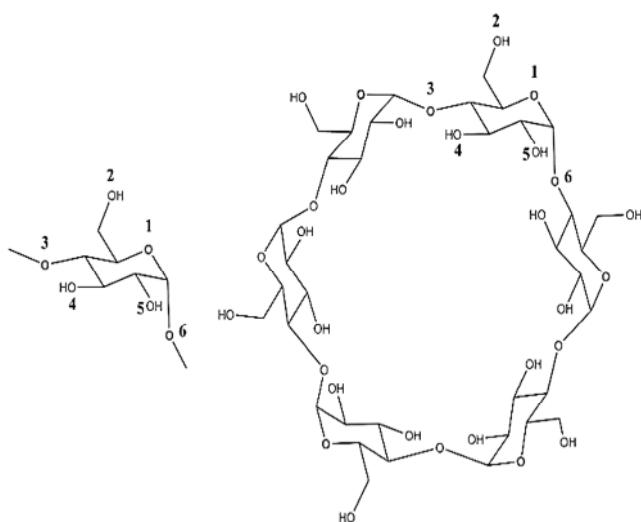


Fig. 1. The molecular structure of beta cyclodextrin with a molecule unit of *glucopyranose* builder

شکل ۱- ساختار مولکولی بتا سیکلودکسترین و یک واحد

رزیدوی گلوکوپیرانوز سازنده

زیستی تجزیه می‌شوند. همچنین در مقیاس صنعتی قابل تولید هستند و می‌توانند در شکل‌های جامد و غیرقابل انحلال، به صورت دست نخورده یا با تغییراتی بر روی ساختارشان مورد استفاده قرار گیرند. سیکلودکسترین با توجه به آستر یا پوشش آگریز (هیدروفوبیک) حلقه مرکزی و سطح بیرونی آبدوست (هیدروفیلیک)، معرف یک ساختار درشت حلقه با ویژگی‌های کاملاً مشخص است. حفره هیدروفوبیک قادر به محصور کردن (کپسوله) یک سری از ترکیباتی است که می‌توانند رابطه مهمان-میزبان با این پلی‌ساکاریدها داشته باشند. در واقع این ویژگی کپسوله کردن فواید بسیاری در صنعت دارد زیرا بسته به اهداف مورد نظر، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی یک مولکول هدف (مهمان) می‌تواند اصلاح شود و یا بهبود یابد. علاوه بر این، سیکلودکسترین‌ها می‌توانند به آسانی از مواد ابتکاری سنتز شده و با توجه به واکنش‌پذیری شیمیایی عالی این ترکیبات، کاربردهای مختلفی در زمینه حذف آلودگی از بخش‌های مختلف محیط مانند آب، هوا، خاک و رسوبات داشته باشند (French, 1957, Szejtli, 1998).

سیکلودکسترین‌ها، الیگوساکاریدهای حلقه‌ای شامل واحدهای گلوکزی هستند که با پیوندهای آلفا-۱ و ۴ به یکدیگر متصل شده‌اند. این دسته از ترکیبات اغلب به عنوان یک مخروط کوتاه کم عمق دارای حفره هیدروفوبیک معرفی می‌شوند که امکان تشکیل کمپلکس با مولکول‌های غیرقطبی متنوع با اندازه‌های اختصاصی را فراهم می‌کنند. با توجه به این توانایی، سیکلودکسترین‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین گیرنده‌های مربوطه در شیمی مولکول‌های بزرگ محسوب شده و به طور موفقیت‌آمیزی در کپسوله کردن مولکول‌های زیستی متنوع، با هدف توسعه سیستم‌های تحویل دارو کاربرد دارند (Campo et al., 2018, De Sousa et al., 2016).

بتاسیکلودکسترین، الیگومر حلقه‌ای شامل واحدهای D-گلوکز است که از ۷ رزیدوی گلوکوپیرانوز ساخته شده است (شکل ۱). مولکول بتاسیکلودکسترین یک مخروط کم عمق و کوتاه حاوی گروه‌های هیدروکسیل اولیه و ثانویه است که لبه‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر در معرض حلال ساختار را شکل می‌دهند. حلقه کوچک‌تر با استفاده از اتم‌های اکسیژن هیدروکسیل (اکسیژن شماره ۶) تعریف شده است. گروه‌های هیدروکسیل ثانویه (اکسیژن شماره ۲ و ۳) لبه بزرگ‌تر را می‌سازند. گروه‌های هیدروکسیل موجود بر



محاسبات NBO قرار می‌گیرد. با استفاده از داده‌های مربوط به آنالیز جمعیت طبیعی (NPA) شاخص‌های فوکوئی برای معرفی سایت‌های فعال مولکول در حمله هسته دوستی به کاتیون‌های فلزی محاسبه شد.

در انتها کمپلکس‌های مربوط به کاتیون‌های فلزی Cu^{+1} با قرار دادن یون فلزی مربوطه در جایگاه فعال آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین طراحی و با استفاده از روش ذکر شده در بالا بهینه‌سازی شد و محاسبات آنالیز فرکانس هارمونیک برای ارزیابی کمپلکس‌ها صورت گرفت. برای مقایسه کیفیت برهمکنش بین کاتیون Cu^{+1} و هر کدام از سه ساختار سیکلودکسترین، انرژی کمپلکس شدن (ΔE) با استفاده از معادله زیر ارزیابی شد

$$\Delta E = E_{comp} - (E_{cyclo} + E_{cation}) \quad (1)$$

که در این معادله

E_{comp} ، ΔE ، E_{cyclo} و E_{cation} به ترتیب انرژی کمپلکس، سیکلودکسترین و کاتیون شرکت کننده در تشکیل کمپلکس مربوطه است.

برای به دست آوردن نتایجی نزدیک به شرایط بیولوژیکی، با به کار گرفتن مدل حلال ضمنی، محاسبات اثر حلال را با استفاده از مدل PCM برای آب به عنوان حلال صورت گرفت. در نهایت، محاسبات اوربیتال طبیعی (Huang et al., 2018) برای اندازه‌گیری برهمکنش‌های درون و بین مولکولی، پیوندهای بین مولکول‌های مورد مطالعه و کاتیون Cu^{+1} به وسیله تعیین انرژی پایدارسازی $E^{(2)}$ انجام شد. تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 09 (Frisch et al., 2009) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز ساختاری

قبل از پرداختن به نتایج تئوری آنالیز ساختارهای هندسی آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین، لازم به ذکر است که نیروهای بین مولکولی متمایزی مانند برهمکنش‌های هیدروژنی و واندروالسی و همچنین اثرات هیدروفوبیکی مسئول فرایندهای مربوط به این ترکیبات هستند. از این رو اندازه‌گیری کمی مقدار مطلق انرژی‌های پایدار

علی‌رغم جذابیت این ترکیب برای بسیاری از پژوهشگران، به دلیل اندازه بزرگ آن، تعداد مطالعات نظری محدودی روی آن صورت گرفته است. در این میان کارهای محاسباتی بیشتری بر روی مولکول آلفا سیکلودکسترین متشکل از شش گلوکوپیرانوز انجام شده است (Anconi et al., 2007).

پژوهش‌ها نشان می‌دهد که کاتیون‌های فلزی می‌توانند در برهمکنش‌های میزبان-مهمان شرکت داشته باشند. به نظر می‌رسد کمپلکس‌های کاتیون-سیکلودکسترین به عنوان کاتالیزور نیز عمل می‌کنند. ژانگ و همکارش نشان دادند که کمپلکس کاتیون دو ظرفیتی بتا-سیکلودکسترین (M^{2+}/β -CD) در صورتی که فلز شامل $M=Fe, Co, Cu, Ni, Zn$ باشد، به طور نامتقارن تراکم آلدولی را کاتالیز می‌کند (Zhang and Xu, 1989).

کمپلکس یون‌های فلزی با سیکلودکسترین می‌تواند به عنوان مدلی برای متالو-آنزیم در نظر گرفته شود. زیرا حضور اتم‌های اکسیژن به عنوان گروه‌های دهنده الکترون در حلقه‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر ترکیب می‌تواند محرکی برای تشکیل این کمپلکس‌ها باشد.

در این پژوهش، کمپلکس‌های فلزی آلفا، بتا و گاما-سیکلودکسترین همراه با کاتیون Cu^{+1} مطالعه شد. جایگاه‌های فعال این ترکیبات و انرژی اتصال کاتیون‌ها بررسی شدند. شناسایی سایت‌های فعال احتمالی مولکول برای اتصال فلزات با استفاده از اوربیتال پیوندی طبیعی (Huang et al., 2018) صورت گرفت.

۲- مواد و روش

ساختار پایه سیکلودکسترین‌ها ابتدا با استفاده از نرم‌افزار GaussView 05 طراحی شد. سپس ساختارهای هندسی توسط روش نیمه تجربی PM3 به طور کامل بهینه‌سازی شد. ساختارهای بهینه حاصل، مجدداً با استفاده از روش تابعی چگالی (DFT) با به کار بردن تابع هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه 6-31g(d,p) بهینه شد تا بهترین ساختارهای هندسی و انرژی‌های مربوطه حاصل شود. برای شناسایی موقعیت قرار گرفتن کاتیون فلزی، محاسبات NBO برای تخمین شاخص‌های فوکوئی انجام شد. در این محاسبات سه حالت برای ساختارهای مورد مطالعه فرض می‌شود. حالت خنثی، آنیونی و کاتیونی ترکیبات که به ترتیب با اضافه و کم کردن یک تک الکترون به ساختار خنثی طراحی شده و تحت

¹ Stabilization Energy

شناسایی و معرفی جایگاه‌های فعال یک مولکول برای شرکت در واکنش‌های هسته دوستی، الکترون دوستی و حتی رادیکالی باشد. تابع فوکوئی برای حمله الکتروفیلی (f_k^-) و نوکلئوفیلی (f_k^+) اتم k به ترتیب با حذف و اضافه کردن یک الکترون به ساختار خنثی مولکول مطابق روابط زیر محاسبه می‌شود. $q(N+1)$ ، $q(N)$ و $q(N-1)$ ترتیب بار اتم مربوطه در گونه‌های آنیونی، خنثی و کاتیونی است (Fuentelba et al., 2016)

$$f_k^- = q_k(N-1) - q_k(N) \quad (2)$$

$$f_k^+ = q_k(N) - q_k(N+1) \quad (3)$$

محاسبات NBO نشان داد که توزیع بارالکتریکی بر روی اتم‌های اکسیژن گلوکوپیرانوز به‌عنوان واحدهای سازنده هر ترکیب تقریباً یکسان است. در این کار مهم‌ترین تابع فوکوئی برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی f_k^- است که بیشترین مقدار این شاخص یعنی -0.012، -0.005 و -0.003 به ترتیب مربوط به اتم اکسیژن شماره ۱ یعنی جزء سازنده دهانه کوچک تر مخروط سیکلودکستین و اکسیژن شماره ۴ به‌عنوان جزء سازنده دهانه بزرگ تر مخروط و اتم اکسیژن شماره ۶ است. با استفاده از این نتایج می‌توان نشان داد که اکسیژن‌های حلقه کوچک تر خصلت هسته دوستی بیشتری نسبت به اکسیژن‌های موجود بر روی دهانه بزرگ تر ترکیبات دارند. از اینرو کاتیون‌های فلزی تمایل بیشتری نسبت به این اتم‌ها دارند. با توجه به نتایج ذکر شده، کاتیون‌های فلزی در این ناحیه با سیکلودکستین جای‌گیری شد و شبیه‌سازی‌های مربوطه انجام شد. از آنجایی که فاصله بین اتم‌های اکسیژن مقابل هم در دهانه کوچک تر مخروط بسیار کمتر از اتم‌های موجود در دهانه بزرگ تر است، به نظر می‌رسد دهانه کوچک تر مکان مناسب‌تری برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی باشد.

۳-۳- کمپلکس‌های فلزی و اجزاء سازنده آن‌ها

صورت‌بندی‌های پایدار سیکلودکستین‌های آلفا، بتا و گاما در شکل ۲ نشان داده شده است. این تصاویر با استفاده از نرم‌افزار GaussView 05 تهیه شده است. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی مربوط به اتم‌های موجود بر روی گروه‌های هیدروکسیل و

این ترکیبات حلقوی با استفاده از محاسبات اصول اولیه یک مسئله چالش برانگیز است. نیروهای مسئول تشکیل کمپلکس‌های مربوطه، مجموع نیروهای ثانویه ضعیفی هستند که پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به آن‌ها به راحتی تفسیر نمی‌شود. از این رو آنالیز انرژی‌های نسبی می‌تواند ابزار مفیدی برای درک مناسبی از پایداری‌های کمپلکس مهمان-میزبان باشد (Zhang and Xu, 1989)

با توجه به نکته ذکر شده در بالا، استفاده از روش‌های نظری سنگین تر همراه با مجموعه پایه‌های بزرگ تر می‌تواند میزان خطای حاصل از اندازه‌گیری این مقادیر انرژی را کاهش دهد. اما با توجه به تعداد زیاد اتم‌های موجود در این ساختارها و محدودیت سیستم‌های محاسباتی در دسترس، محاسبات بهینه‌سازی ساختاری با استفاده از DFT و سطح نظری B3LYP همراه با مجموعه پایه متوسط 6-31g(d,p) انجام شد. سپس محاسبات مربوط به بهینه‌سازی کمپلکس‌های فلزی نیز در سطح نظری مذکور صورت گرفت. در انتها برای تأیید ساختار هندسی کمپلکس‌های فلزی، محاسبات فرکانس بر روی آن‌ها انجام شد.

در ابتدا بهینه‌سازی ساختار هندسی آلفا، بتا و گاما سیکلودکستین به‌طور کامل با استفاده از روش نیمه تجربی و در سطح PM3 انجام شد. سپس ساختارهای به‌دست آمده از این روش با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح نظری B3LYP/6-31g(d,p) به‌طور کامل بهینه شد. به دنبال آن، محاسبات فرکانس هارمونیک در همین سطح نظری بر روی ساختارهای تعادلی انجام شد. عدم مشاهده فرکانس موهومی نشان دهنده آن است که تمامی ساختارها، مینیمم‌های واقعی موجود بر روی سطح انرژی پتانسیل (Anconi et al., 2007) هستند. سپس ساختار کمپلکس‌های مربوط به کاتیون Cu^{1+} طراحی و با استفاده از روش مذکور به‌طور کامل بهینه‌سازی شد. همچنین آنالیز فرکانس بر روی این ساختارها انجام شد. حقیقی بودن تمامی فرکانس‌های مربوطه حاکی از آن است که این ساختارها در حالت پایه هستند.

۳-۲- شناسایی جایگاه فعال ترکیبات

تابع فوکوئی با تغییر شمار الکترون‌های سیستم، مشتقی از دانسیته الکترونی است و برای پیش‌بینی مکان‌های حمله الکتروفیل و نوکلئوفیلی مفید است. این تابع می‌تواند توصیف مفیدی برای



می‌شود، در سیکلودکسترین نوع آلفا و گاما فقط یک گروه هیدروکسیل اولیه با کاتیون مس یک ظرفیتی برهمکنش داده است؛ در صورتی که در بتا سیکلودکسترین به‌طور همزمان دو گروه هیدروکسیل همسایه با این کاتیون پیوندهای کوئوردیناسیونی دارند.

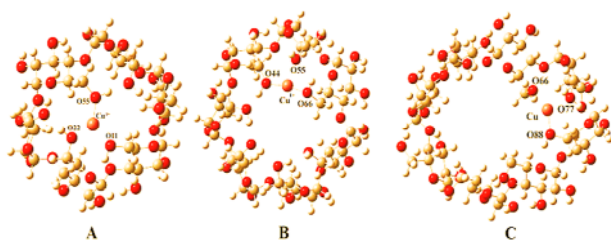


Fig. 3. Stable formations of metal complexes, Alpha (A), Beta (B) and Gamma (C) Cu^{1+} Cyclodextrins.

شکل ۳- ساختارهای پایدار کمپلکس های فلزی Cu^{1+} سیکلودکسترین های آلفا (A)، بتا (B) و گاما (C) سیکلودکسترین

انرژی تشکیل (E) و برهمکنش های بین کاتیون و سیکلودکسترین یا انرژی کمپلکس شدن (ΔE) ترکیبات مورد مطالعه در این کار مطابق معادله ۱ در جدول ۲ گزارش شده است. ساختار با کمترین انرژی در فاز گازی متعلق به کمپلکس آلفا و در محلول آبی مربوط به بتا است. با توجه به نتایج درج شده در جدول ۲ به راحتی می‌توان نشان داد که کمپلکس بتا احتمال تشکیل بیشتری در فاز آبی داشته و بنابراین می‌تواند کاندیدای احتمالی بازیافت یا حذف کاتیون فلزی مس ($1+$) از پساب های صنعتی و معدنی باشد.

۳-۴- آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی

آنالیز اوربیتال های پیوندی طبیعی (Huang et al., 2018) روش مؤثری برای ارزیابی اثرات عدم استقرار و همچنین پیش بینی بار، مرتبه پیوند، نوع پیوند، برهمکنش های دهنده-گیرنده و غیره است. در این کار محاسبات NBO با استفاده از نظریه اختلال مرتبه دوم روش ماتریس فاک با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 در سطح نظری $\text{DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)}$ به منظور ارزیابی برهمکنش های بین دهنده - گیرنده ترکیب های مورد مطالعه و کاتیون Cu^{1+} با تعیین انرژی پایدار سازی $E^{(2)}$ انجام شد که نتایج در جدول ۳ گزارش شده است.

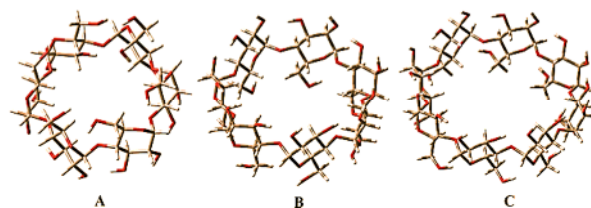


Fig. 2. Stable formations of alpha (A), beta (B) and gamma (C) cyclodextrin

شکل ۲- صورتبندی های پایدار سیکلودکسترین های آلفا (A)، بتا (B) و گاما (C) سیکلودکسترین

اتم های اکسیژن مجاور می‌تواند عامل اصلی انحلال پذیری پایین این ترکیبات در حلال آب باشد. انرژی الکترونی کل (E) مربوط به ساختارهای بهینه شده آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین مربوطه بر حسب واحد اتمی (a.u) در سطح نظری ذکر شده در فاز گازی و آبی در جدول ۱ گزارش شده است. مقدار ممان دو قطبی این ترکیبات نیز از محاسبات بهینه سازی ساختاری استخراج شد که برای هر سه ساختار آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین به ترتیب برابر $7/40$ ، $7/62$ و $7/27$ است که نشان می‌دهد تقارن مربوط به واحدهای سازنده این مولکول ها در طی بهینه سازی حفظ شده است.

جدول ۱- انرژی الکترونی کل مربوط به ساختارهای بهینه شده

آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین (بر حسب هارتری)

Table 1. The total electron energy related to optimized structures of alpha, beta and gamma cyclodextrin (at Hartree)

Structure	Gas phase	Water phase
α -Cyclodextrin	-3664.610314	-3664.656288
β -Cyclodextrin	-4275.381663	-4275.381504
γ -Cyclodextrin	-4886.147298	-4886.202593

ساختارهای بهینه شده کمپلکس های فلزی آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین همراه با Cu^{1+} در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در این ساختارها، رزیدوهای گلوکوپیرانوزی دهانه کوچک تر مخروط به سمت یکدیگر جهت گیری کرده اند. این تغییر جهت گیری ها لازمه تشکیل کمپلکس های پایدارتر است. هرچه میزان این تغییرات در برابر کاتیون های مختلف بیشتر باشد، قدرت به دام افتادن آن ها توسط سیکلودکسترین ها بیشتر است. همان گونه که در این شکل مشاهده

جدول ۲- انرژی الکترونی کل (E) و انرژی تشکیل کمپلکس‌های فلزی بهینه شده (ΔE) آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین در فاز گازی و حلال آبی

Table 2. The total electron energy (E) and the energy of optimized metal complexes (ΔE) alpha, beta, and gamma cyclodextrin

Structure	E(Hartree)		ΔE (kcal/mol)	
	Gas	Water	Gas	Water
α -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	-5304.752809	-5304.828124	-176.70	-109.83
β -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	-5915.511158	-5915.603785	-168.54	-141.49
γ -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	-6526.252307	-6526.361003	-153.18	-101.41

جدول ۳- آنالیز نظریه اختلال (روش ماتریس فاک) کمپلکس‌های فلزی آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین

Table 3. Analysis of the distribution theory (Fock matrix method) cyclodextrin metal complexes of alpha, beta and gamma

Structure	Donor	Bond type	Acceptor	Stabilization energy (E ²)	$\sum E^2$
α -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	Cu	loan pair	BD* (O11)	1.05	2.29
			BD* (O22)	0.41	
			BD* (O55)	0.83	
β -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	Cu	loan pair	BD* (O44)	0.77	2.27
			BD* (O55)	0.29	
			BD* (O66)	1.21	
γ -Cyclodextrin- Cu ¹⁺	Cu	loan pair	BD* (O66)	0.44	1.31
			BD* (O77)	0.25	
			BD* (O88)	0.62	

جدول که انرژی عدم استقرار لازم برای انتقالات ممکن مختلف بین دهنده-گیرنده را در مولکول نشان می‌دهد، به ترتیب بیشترین مقدار را برای کمپلکس‌های آلفا، بتا و گاما دارد. با مقایسه نتایج موجود در جدول‌های ۲ و ۳ می‌توان مشاهده کرد که یک همبستگی خوب بین مقدار انرژی تشکیل کمپلکس‌های فلزی و انرژی پایدارسازی این ترکیبات وجود دارد (شکل ۴).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کمپلکس‌های مربوط به آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین همراه با کاتیون مس یک ظرفیتی با استفاده از نرم‌افزار GaussView 05 طراحی و با نرم‌افزار Gaussian 09 از نظر ساختاری بهینه‌سازی شد. همچنین جایگاه‌های فعال این ترکیبات برای جای‌گیری کاتیون مربوطه با استفاده از NBO³ و شاخص‌های فوکویی شناسایی شدند. نتایج حاصل از محاسبات بهینه‌سازی کمپلکس‌ها نشان داد که آلفا و بتا سیکلودکسترین

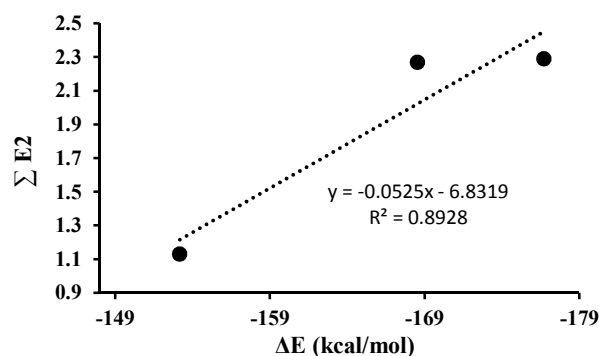


Fig. 4. Correlation diagram between energy values of metal complexes (ΔE) and stabilization energy (E²)

شکل ۴- نمودار همبستگی بین مقادیر انرژی تشکیل کمپلکس‌های فلزی (ΔE) و انرژی پایدارسازی (E²)

جدول ۳ نشان می‌دهد که زوج تنها^۱ کاتیون مس در سطح دهنده و اوربیتال‌های ضد پیوندی (BD*) اتم‌های اکسیژن درگیر با این کاتیون در سطح گیرنده عمل می‌کنند. مقدار E⁽²⁾ موجود در

¹ Loan Pair



۵- قدردانی

از آقای دکتر ابراهیمی و مسئولان محترم آزمایشگاه شیشه‌سازی دانشگاه زاهدان که همکاری لازم را در انجام این پژوهش داشته‌اند، قدردانی می‌شود.

به ترتیب در فاز گازی و حلال آبی به‌طور مؤثرتری قادر به کیلیت شدن با کاتیون مس (+) هستند و توانایی بیشتری برای زدودن این کاتیون از پساب‌های صنعتی دارند. همچنین مقدار انرژی پایدارسازی (E^2) نتایج حاصل از انرژی تشکیل کمپلکس‌های فلزی را تأیید می‌کند.

References

- Anconi, C. P., Nascimento, C. S., Fedoce-Lopes, J., Dos Santos, H. F. & De Almeida, W. B. 2007. Ab initio calculations on low-energy conformers of α -cyclodextrin. *Journal of Physical Chemistry*, 111, 12127-12135.
- Campo, A. F., Sancho, M. I., Melo, G., Dávila, Y. A., Gasull, E. 2018. In vitro and in vivo inhibition of Hass avocado polyphenol oxidase enzymatic browning by paeonol, β -cyclodextrin, and paeonol: β -cyclodextrin inclusion complex. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127 (6), doi: 10.1016/i.jbio.2018.11.009.
- Crini, G. 2014. A history of cyclodextrins. *Chemical Reviews*, 114, 10940-10975.
- De Sousa, S. M. R., Guimarães, L., Ferrari, J. L., De Almeida, W. B. & Nascimento Jr, C. S. 2016. A DFT investigation on the host/guest inclusion process of prilocaine into β -cyclodextrin. *Chemical Physical Letters*, 652, 123-129.
- French, D. 1957. The schardinger dextrans. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 12, 189-260.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., et al., 2009. *Gaussian 09 Revision D. 01*, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Fuentealba, P., Cardenas, C., Pino-Rios, R. & Tiznado, W. 2016. Topological analysis of the Fukui function. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(5), 1470-1478.
- Huang, W., Hu, Y., Li, Y., Zhou, Y., Niu, D., Lei, Z. et al., 2018. Citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for simultaneous removal of bisphenol A, methylene blue and copper: the roles of cavity and surface functional groups. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 82, 189-197.
- Kfoury, M., Geagea, C., Ruellan, S., Greige-Gerges, H. & Fourmentin, S. 2019. Effect of cyclodextrin and cosolvent on the solubility and antioxidant activity of caffeic acid. *Food Chemistry*, 278, 163-169.
- Loftsson, T. & Duchene, D. 2007. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 329 (1-2), 1-110
- Shi, Y., Zhang, J., He, J., Liu, D., Meng, X., Huang, T. & He, H. 2019. A method of detecting two tumor markers (p-hydroxybenzoic acid and p-cresol) in human urine using a porous magnetic β -cyclodextrine polymer as solid phase extractant, an alternative for early gastric cancer diagnosis. *Talanta*, 191, 133-140.
- Stachowicz, A., Styrcz, A., Korchowicz, J., Modaressi, A. & Rogalski, M. 2011. DFT studies of cation binding by β -cyclodextrin. *Theoretical Chemistry Accounts*, 130, 939-953.
- Szejtli, J. 1998. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical Reviews*, 98, 1743-1754.
- Zhang, Y. & Xu, W. 1989. The aldol condensation catalyzed by metal (II)- β -cyclodextrin complexes. *Journal of Synthetic Communications*, 19, 1291-1296.

