



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

# پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی بین 1،4- بنزوکوینون ها و مولکول

## های HF: اثرات هم افزایی، پتانسیل های کاهش (احیاء) و الکترون

### خواهی

#### چکیده

برخی از فعالیت های بیولوژیکی (زیستی) کوینون ها را می توان به قابلیت پیوند هیدروژنی اتم های اکسیژن پذیرنده نسبت داد. با توجه به نتایج محاسبات مکانیکی کوانتوم در خصوص طیف وسیعی از کمپلکس های بین مشتقات 1،4- بنزوکوینون (BQ) و مولکول های HF، اثر متقابل بین پیوندهای هیدروژنی و انرژی های بر هم کنش بین پیوندهای هیدروژنی (EHB) می تواند تحت تأثیر گروه های استخلافی قرار گرفته بر روی حلقه شش عضوی BQ قرار گیرد. انرژی پایداری کل کمپلکس ها با گروه های استخلافی الکترون دهنده (EDS) منفی تر می شود، در حالی که تغییرات با گروه های استخلافی الکترون کشنده (EWS) معکوس می شوند. برهمکنش متقابل بین پیوندهای  $X-BQ \cdots (HF)_n$  ( $n=1-3$ ) با استفاده از پارامترهای هندسی، انرژی های هم افزایی (SE) و مقادیر EHB بررسی و مطالعه شده است. پیوند هیدروژنی موجب کاهش پتانسیل های کاهش (احیاء) ( $E^0_{red}$ ) شده و الکترون خواهی (EA) مشتقات X-BQ را افزایش می دهد. روابط خطی بین  $E^0_{red}$  (و EA) و ثابت های هامت گروه های استخلافی مشاهده شده است.

کلمات کلیدی: پیوند هیدروژنی بین مولکولی، انرژی سینرژیک (هم افزا)، تحلیل AIM، تحلیل NPA، 1،4، بنزوکوینون ها، پتانسیل کاهش (احیاء) و الکترون خواهی

#### 1-مقدمه

ترکیبات کوینون از اهمیت زیادی در طیف وسیعی از فرایندهای زیستی نظیر تنفس سلولی، فتوسنتز، انعقاد خون و رشد تومور برخوردار هستند (1-4). خانواده کوینون، از جمله آنتروکوینون ها، نفتوکوینون ها و بنزوکوینون ها، به آسانی به آنیون هیدروکوینون از طریق واکنش با یک آنیون هیبریدی در یک فرایند برگشت پذیر تبدیل می شوند. هم چنین آن ها قادر به پذیرفتن یک یا دو الکترون برای تشکیل آنیون رادیکال یا دی

آنیون هیدروکونیون ( $Q^{2-}$  می‌باشند. از این روی آنها مانع از رشد تومورها با توجه به الکترون خواهی بالا و پتانسیل اکسایش کاهش پایین (5-7) می‌شوند. علاوه بر فعالیت زیستی (8-10)، قابلیت الکترون پذیری کونیون ها نقش بسیار مهمی در فرایندهای سنتز آلی و معدنی ایفا می‌کند (11-16). مشتقات بنزوکونیون ها به عنوان حامل‌های الکترون و پروتون در زنجیره‌های انتقال الکترون تنفسی و فتوسنتزی و نیز به عنوان یک مؤلفه اکسایش- کاهش در تنظیم انتقال الکترون میتوکندریایی مطرح بوده‌اند (17-22). این مشتقات به عنوان پذیرنده‌های الکترونی اولیه و ثانویه در مراکز فتوسنتزی عمل می‌کنند (23).

نشان داده شده است که تشکیل پیوند هیدروژنی اثر مهمی بر روی ساختار و فعالیت ترکیبات کونیون در سیستم‌های زیستی دارد (24-27). مطالعات انجام شده در خصوص پتانسیل کاهش سیستم‌های اکونیون، اثر ساختار و محیط مولکولی بر روی تعادل انتقال الکترون با پیوند هیدروژنی را اثبات کرده است (28). نقش هر پیوند هیدروژنی را می‌توان با سایر پیوندهای هیدروژنی در بسیاری از سیستم‌های شیمیایی و زیستی (29-31) تغییر داد.

اخیراً، برهمکنش بین دو یا چند پیوند غیر کوالان مهم در سیستم‌های مختلف به طور آزمایشی و نظری مطالعه شده است (19، 9-33). بررسی این اثر می‌تواند در درک بسیاری از فرایندهای زیستی نظیر پیوند و اتصال دارو به مکان فعال پروتین مؤثر باشد. مشتقات 1،4-بنزوکونیون (BQ) به طور مکرر در بسیاری از ساختارهای دارویی استفاده می‌شوند. این ترکیبات با چهار جفت الکترون غیر پیوندی بر روی دو اتم اکسیژن می‌توانند به طور بالقوه در چهار پیوند هیدروژنی به عنوان پذیرنده الکترون عمل کنند. مطالعه اثرات هم افزایی (سینرژتیک) می‌تواند اطلاعات ارزشمندی را به طراحان دارو، در زمانی که پندین پیوند هیدروژنی به طور هم زمان در کمپلکس‌های BQ وجود دارند ارائه کند.

در این مطالعه، مکان‌های فعال BQ و مشتقات آن (X-BQ) با محاسبات مکانیکی کوانتوم بر روی کونیون ها و کمپلکس‌های با پیوند هیدروژنی نشان داده شده در شکل 1 بررسی شدند.

مولکول HF یک مولکول کوچک با یک دهنده پیوند هیدروژنی می‌باشد به طوری که ما می‌توانیم برهم کنش‌های O...HF را بدون برهمکنش‌های نامناسب اضافی مطالعه کنیم. از سوی دیگر، الکترون‌گاتیویته بالای اتم F موجب می‌شود تا برهم کنش پیوند H قوی باشد. همان طور که می‌توان دید، D1-D3 کمپلکس‌های دو تایی،

T4-T6 کمپلکس‌های سه تایی و Q7 یک کمپلکس چهارتایی است. مقایسه بین نتایج محاسبات بدست آمده برای سه دسته از کمپلکس‌ها را می‌توان برای بررسی اثرات هم افزا و سینرژیک برهم کنش‌ها، اثر هر برهمکنش بر روی خواص الکترونیک مکان‌های فعال باقی مانده و اثرات گروه‌های استخلافی بر روی مکان‌های فعال اسکلت BQ استفاده کرد.

## 2- روش‌های محاسباتی

بهینه سازی شکل هندسی در فاز گازی در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) با استفاده از بسته برنامه گاوسی (34)09 انجام شده است. محاسبات تک نقطه‌ای با استفاده از روش‌های [35], MP2 [36], CCSD [37] و M06-2X همراه با مجموعه پایه 6-311++G(d,p) انجام شده‌اند. انرژی‌های برهم کنش برای خطای ناشی از برهم نهی مجموعه‌های پایه (BSSE) با استفاده از روش تعادل بویز و برناردی (38) تصحیح شدند. تحلیل توپولوژیکی تراکم بار الکترون با استفاده از اتم هادر روش‌های مولکولی [39] AIM با برنامه [40] AIM2000 بر روی تابع موج بدست آمده در سطح تئوری HF/6-311++G(d,p) انجام شد (41). انرژی‌های پیوند  $E_i$  با استفاده از معادله زیر (42) برآورد شدند

$$E_i = 100c_i (1 - e^{\rho_i}) \text{ معادله 1}$$

که  $\rho_i$  تراکم بار الکترونی محاسبه شده در  $i$  مین نقطه بحرانی پیوند  $H(BCP)$  و  $C_i$  پارامتر برازش بدست آمده از معادله مشابه برای یک کمپلکس دوتایی است. رابطه بین انرژی کل پیوند  $H(EHB)$  و انرژی تک تک پیوندهای  $H(Eis)$  برابر با  $E_{HB} = a_1 E_1 + a_2 E_2$  برای کمپلکس‌های سه تایی و  $E_{HB} = a_1 E_1 + a_2 E_2 + a_3 E_3$  برای کمپلکس‌های چهارتایی است. به این ترتیب  $a_i$  نیز پارامترهای برازش  $E_{HB}$  با مقادیر  $E_i$  است. تجزیه تحلیل جمعیت نیز بر روی توابع موجی بدست آمده در سطح HF/6-311++G(d,p) برای ساختارهای بهینه سازی شده با روش اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) با استفاده از NBO3.1 تحت بسته گاوسی 09 انجام شده است. اگرچه ماهیت هر نقطه ایستا از طریق محاسبات فراوانی در سطح تئوری B3LYP/6-311++G(d,p) تثبیت شد، نتایج برای محاسبه انرژی آزاد گیبس ترکیبات و کمپلکس استفاده شد. پتانسیل اکسایش کاهش نیز در این سطح از تئوری محاسبه شد. به این ترتیب مطالعه پدیده‌های فاز محلول با استفاده از تنها محاسبات فاز محلول (یعنی برای محاسبه انرژی‌های آزاد در محلول بر اساس ابعاد هندسی، فرکانس و انرژی فاز محلول) به جای در

نظر گرفتن نتایج فاز گازی مطلوب تر است (44). از این روی، انرژی حلال پوشی محاسبه شده بر اساس شکل هندسی فاز محلول با استفاده از چگالی مدل حلال پوشی (SMD) (9, 45-47) با انرژی استراحت ساختاری نیز استفاده شده است. مدل SMD از پروتوکل IEFPCM استفاده کرده و معادله پواسون ناهمگن را با استفاده از یک مجموعه‌ای از پارامترهای بهینه سازی شده برای الگوریتم IEF-PCM حل می‌کند. در مدل SMD، میزان انتشار و دافعه با استفاده از سطح مقطع محلول و کشش سطحی اتمی بدست آمده از چگالی الکترون (48) محاسبه می‌شود.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1 پارامترهای هندسی و انرژی‌های برهمکنش

مهم‌ترین پارامترهای هندسی از جمله طول پیوند O...H و زاویه پیوند O...H-F، که در سطح تئوری B3LYP/6-311++G(d,p) بهینه سازی شده‌اند در جدول S1 بخش اطلاعات تکمیلی (SI) ارائه شده‌اند. انرژی کل پیوندی  $|\Delta E|$  کمپلکس‌های محاسبه شده در سطح فوق الذکر در جدول S2 خلاصه شده‌اند. مقادیر تصحیح شده BSSE محاسبه شده در سطح فوق الذکر و روش‌های MP2, M06-2X CCSD همراه با مجموعه پایه 6-311++G(d,p) از طریق محاسبات تک نقطه‌ای در جداول S3 و S4 در SI خلاصه شده‌اند. نمودار مربوط به مقادیر  $|\Delta E|$  و طول پیوند H در اشکال 1 و 2 نشان داده شده‌اند. طول پیوند O...H، حدوداً  $1.6241.782 \text{ \AA}$  است. این طول در حضور گروه‌های استخلافی الکترون کشنده (EWS) در کمپلکس‌های D1 و D2 افزایش می‌یابد. تغییرات در حضور گروه‌های استخلافی الکترون دهنده (EDS) در این کمپلکس‌ها معکوس می‌شوند. اگرچه تغییرات طول پیوند فوق الذکر در D3 مشابه با تغییرات D1 و D2 در حضور EWS می‌باشد با این حال با افزایش EDS افزایش می‌یابد. زاویه پیوند H-F...O در دامنه  $161.34-179.4^\circ$  قرار گرفته است. و با افزایش EDS افزایش و با کاهش EWS کاهش می‌یابد. برای مثال، در حضور قوی‌ترین EDS یعنی NHCH3، این مقدار به ترتیب برابر با 171.20, 170.58 و 170.73 درجه در کمپلکس‌های D1-D3 می‌باشد. از سوی دیگر، قوی‌ترین برهمکنش پیوند H با D2 در حضور گروه استخلافی NHCH3 متناظر است. کم‌ترین زاویه پیوند H.F...O (ضعیف‌ترین پیوند O...H) در حضور CN مشاهده می‌شود که قوی‌ترین EWS در کمپلکس‌های

D1-D2 است. رابطه بین پارامترهای هندسی فوق و ویژگی‌های الکترونیک گروه‌های استخلافی را می‌توان به کمپلکس‌های T4-T6 و Q7 تعمیم داد.

همان طور که می‌توان در جداول S2-S4 و شکل 1 دید، مقادیر  $|\Delta E|$  بدست آمده در سطوح M06-2X/6-311++G(d,p) و MP2/6-311++G(d,p) به ترتیب تا بیش از 8 و 16 درصد بالاتر از مقادیر بدست آمده در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) می‌باشند در حالی که مقادیر بدست آمده در سطح CCSD/6-311++G(d,p) کم‌تر از 10 درصد هستند. اگرچه مقادیر  $|\Delta E|$  بستگی به روش انتخاب شده برای محاسبه دارد، با این حال مقادیر تقریباً مشابه برای گروه‌های استخلافی و نیز برای موقعیت‌های مختلف در سطوح تئوری مختلف مشاهده شده‌اند.

روند تغییرات در مقادیر میانگین  $|\Delta E|$  محاسبه شده در سطوح تئوری  $D1 > D2 > D3$  می‌باشد و این ترتیب در خصوص گروه‌های استخلافی بزرگ‌تر، به صورت ضعیف‌تری حفظ می‌شود. اگرچه  $D1 > D3$  تقریباً با همه گروه‌های استخلافی حفظ می‌شود، با این حال  $D1 > D2$  در حضور گروه‌های استخلافی  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$  و  $D2 > D3$  با گروه‌های استخلافی  $\text{COH}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CONH}_2$  حفظ نمی‌شود.

این استثناها احتمالاً مربوط به اثرات استری و تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی می‌باشند. پیوندهای هیدروژن با یک EDS (افزایش انرژی برهمکنش، کاهش فاصله پیو. ند هیدروژنی) قوی‌تر شده و با EWS (کاهش انرژی بر همکنش، افزایش فاصله پیوند هیدروژنی) در کمپلکس‌های D1 و D2 تضعیف می‌شود. ویژگی استری گروه‌های استخلافی موجب تشدید و تقویت این اثر در مکان Y2 می‌شوند. از سوی دیگر، یک گروه استخلافی از هر طرف موجب تضعیف بر همکنش پیوند هیدروژنی در D3 می‌شود. این نتایج با تغییرات در پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی (MEP) اطراف اتم‌های اکسیژن هم خوانی دارد (شکل 3). رنگ‌های آبی و قرمز به ترتیب نشان دهنده مناطق مثبت و منفی هستند. لذا بدیهی است که خاصیت بازی‌اتم اکسیژن (O1) در d1 و d2 بزرگ‌تر از O2 می‌باشد. EWS (سمت چپ) موجب کاهش منطقه منفی قرمز در اطراف اتم‌های اکسیژن می‌گردد، در حالی که EDS (سمت راست) موجب افزایش این منطقه در اطراف اتم اکسیژن دورتر و کاهش آن در اطراف اتم اکسیژن نزدیک‌تر می‌شود. حداقل مقدار (MEP)  $(V_{\min})$  محاسبه شده اطراف O10 تقریباً دارای همبستگی خطی با مقادیر  $\Delta E$  کمپلکس‌های D1-D2 می‌باشد، در حالی که هیچ رابطه‌ای بین مقادیر  $\Delta E$  و

$V_{min}$  محاسبه شده در اطراف اتم O11 س مشاهده نمی‌شود (شکل S2 را ببینید). دهنده‌گی الکترون از طریق اثر رزونانس گروه استخلافی از اهمیت کمتری در کمپلکس‌های D3 برخوردار است، در حالی که برهمکنش مستقیم گروه استخلافی با اتم اکسیژن موجب کاهش تمایل آن اتم برای برهمکنش با مولکول HF می‌شود. رابطه بین مقادیر  $\Delta E$  و ویژگی‌های الکترونیک گروه‌های استخلافی با استفاده از ثابت‌های هامت  $\sigma_p$  و  $\sigma_m$  مطالعه شده است (49) که می‌تواند به ترتیب توصیف کننده اثرات الکترواستاتیک و رزونانس باشد. برای جفت‌های  $\Delta E$ - $\sigma_p$  و  $\sigma_m$  هیچ گونه همبستگی‌های خطی مشاهده نشد.

از این روی، اثرات الکترواستاتیک و رزونانس برای پیش بینی روند تغییرات مقادیر  $\Delta E$  کافی نیستند. رابطه خطی  $\Delta E$  با ثابت‌های هامت گروه‌های استخلافی [50,51] ( $\sigma_{tot} = \sigma_p + \sigma_m$ ) برای کمپلکس‌های D1-D3 بررسی شده است. اگرچه یک همبستگی خطی خوب برای D3 مشاهده نشد که در آن برهمکنش مستقیم گروه استخلافی و اتم اکسیژن برای برخی گروه‌های استخلافی مشاهده می‌شود، همبستگی خوبی بین مقدار  $\Delta E$  و  $\sigma_{tot}$  برای D1 ( $R^2 = 0.94$ ) و D2 ( $R^2 = 0.93$ ) که در شکل 4 دیده می‌شود مشاهده می‌شود. هم چنین، همبستگی‌های خطی بین  $\Delta E$  و  $\sigma_{tot}$  در کمپلکس‌های T4-T6 و Q7 (شکل 5 را ببینید) مشاهده شده است. این نشان می‌دهد که هر دو اثرات الکترواستاتیک و رزونانس گروه‌های استخلافی از اهمیت زیادی در برهمکنش‌های بین مولکولی برخوردار است. به علاوه، رابطه بین مقادیر  $\Delta E$  و خواص الکترونیک گروه‌های استخلافی با استفاده از ثابت‌های Taft\* ( $\sigma^*$  52-53) برای کمپلکس‌های D1-D3 (شکل S1) مطالعه شده است. زمانی که همه گروه‌های استخلافی در رابطه در نظر گرفته می‌شوند، همبستگی خطی خوب مشاهده نشده است.

### 3-2 برآورد جدگانه انرژی‌های پیوند هیدروژنی در کمپلکس‌های T4, T5, T6 و Q7 شامل پیوندهای

#### هیدروژنی چندگانه با استفاده از تراکم بار الکترون

به منظور اندازه گیری و کمی سازی برهمکنش بین دو یا سه پیوند هیدروژنی، مقادیر  $\Delta E$  کمپلکس‌های سه تایی و چهار تایی با استفاده از انرژی‌های برهمکنش کمپلکس‌های دو تایی و نیز تک تک انرژی‌های پیوند هیدروژنی E<sub>H</sub>B برآورد شده برای انرژی‌های برهمکنش کمپلکس‌های دو تایی وزن دهی شد. انرژی‌های پیوند هیدروژنی کمپلکس‌های سه تایی و چهار تایی از مقادیر P محاسبه شده در H-BCP کمپلکس‌ها برآورد شد. مقادیر  $\rho_{H-BCP}$  بدست آمده از تحلیل AIM و انرژی‌های پیوند هیدروژنی برآورد شده در جداول S5 و S6 در SI

نشان داده شده است. مقادیر  $|E_{HB1} + E_{HB3}|$  در کمپلکس‌های Q7 کم‌تر از مقادیر  $|\Delta E|$  در کمپلکس‌های T4 (جدول S6) می‌باشد. مقادیر EHB پیوندهای 1 و 3 برآورد شده در کمپلکس‌های D1, T4, D3 و Q7 مطابق با طول پیوند O..H و نیز زاویه پیوند O..H-F می‌باشد.

زاویه پیوند O..H-F در کمپلکس‌های D1 و D3 به طور معنی داری بزرگ‌تر از کمپلکس‌های T4 و Q7 می‌باشد. طول پیوند O..H در کمپلکس‌های D1 و D3 با یک پیوند هیدروژنی کوتاه‌تر از کمپلکس‌های T4 با دو پیوند هیدروژنی و Q7 با سه پیوند هیدروژنی است. به علاوه، مقادیر  $\rho$  محاسبه شده با استفاده از تحلیل AIM در H-BCP کمپلکس‌های Q7 کم‌تر از مقادیر کمپلکس‌های T4، D1 و D3 می‌باشد (به جدول S5 در Si مراجعه کنید). مقادیر مطلق  $E_{HB1}$  و  $E_{HB3}$  به طور میانگین و به ترتیب تا 9.4 و 2.9 درصد در q7 در مقایسه با T4 کاهش می‌یابد. از این روی، بر همکنش HB7 موجب تضعیف دو پیوند هیدروژنی دیگر در کمپلکس Q7 می‌شود به طوری‌که تغییر در HB1 بسیار بیش از HB3 می‌باشد. مشارکت جفت الکترون غیر پیوندی O11 در تشکیل HB2 موجب کاهش تمایل اولین جفت الکترون غیر پیوندی در تشکیل HB1 کاهش می‌یابد. مقایسه بین Q7 و T5 نشان می‌دهد که مقدار  $|E_{HB2} + E_{HB3}|$  به طور کلی در حضور HB1 کاهش می‌یابد (جدول S6). ترتیب مقادیر P محاسبه شده در هر H-BCP (HB1, HB2, or HB3) به صورت  $D3 \text{ و } Q7 < T5 < D2$  است.

مقادیر  $|E_{HB2}|$  و  $|E_{HB3}|$  در Q7 در مقایسه با T5 تل 7.7 و 4.3 درصد به طور میانگین پایین‌تر است. مشارکت اولین جفت الکترون غیر پیوندی O11 در تشکیل HB1 موجب کاهش تمایل دومین جفت الکترون غیر پیوندی در تشکیل HB2 می‌شود. مقادیر برآورد شده  $|E_{HB1} + E_{HB2}|$  در کمپلکس‌های Q7 پایین‌تر از کمپلکس‌های T6 است. مقادیر  $E_{HB1}$  و  $E_{HB2}$  برآورد شده در کمپلکس‌های Q7 و T6 مطابق با زوایای پیوند O..H-F و طول پیوند O..H می‌باشد. مقایسه مقادیر  $|E_{HB1}|$  و  $|E_{HB2}|$  در Q7 با مقادیر T6 نشان می‌دهد که به طور میانگین، آن‌ها در حضور HB3 تا 4.5 درصد کاهش می‌یابند. این را می‌توان به سایر کمپلکس‌های تعمیم داد: مقدار مطلق هر EHB در T4-T6 کم‌تر از D1-D3 تا 5-10 درصد می‌باشد.

**3-3 انرژی سینرژیک (هم افزا)**



برهمکنش متقابل پیوندهای هیدروژنی را می‌توان از حیث یک پارامتر کاربردی در نظر گرفت که موسوم به انرژی سینرژیک (SE) (54-57) می‌باشد. برخی مقادیر SE با معادله زیر محاسبه شده‌اند (به جدول S7).

$$SE_i = \Delta E - \sum_{i=1}^4 E_{bin} \quad \text{معادله 2}$$

که  $\Delta E$ ، انرژی همتافت سازی بوده و  $\Delta E_{bin}$  انرژی‌های همتافت سازی در کمپلکس‌های دوتایی می‌باشد. مقادیر SE5 تا SE7 با معادله زیر محاسبه شده است

معادله 3

$$SE_i = \Delta E_Q - (E_{Tj} + E_{Dk}) \quad i=5-7$$

که جفت  $T_j/D_k$ ، به ترتیب  $T_5/D_1$ ،  $T_4/D_2$ ،  $T_6/D_3$  برای  $SE_5$ ،  $SE_6$  و  $SE_7$  می‌باشد.

همان طور که می‌توان در جدول S7 و شکل 6 می‌توان دید، همه مقادیر  $SE_1-SE_7$  مثبت هستند که وقتی که دو یا سه پیوند هیدروژنی به طور هم زمان در کمپلکس‌ها وجود دارند موید اثرات هم افزایی منفی است. انرژی‌های هم افزایی مثبت با پارامترهای هندسی همخوانی دارند. یک SE مثبت می‌تواند با تضعیف همه یا برخی از پیوندهای هیدروژنی همراه باشد. آن چه رخ می‌دهد را می‌توان از انرژی‌های پیوند هیدروژنی برآورد شده تعیین کرد. مقادیر SE با پارامترهای هندسی کمپلکس‌ها و نتایج تحلیل AIM همخوانی دارند.

### 3-4 تحلیل NBO

اثرات برهمکنش‌ها بر روی ماهیت الکترونیک پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی از طریق تحلیل جمعیت طبیعی (NPA) (58) بر روی توابع موجی بدست آمده در سطح تئوری HF/6311++G(d,p) مطالعه شده است. تغییرات در اعداد اشغال ( $\Delta N$ ) اوربیتال‌های دهنده‌اتم‌های اکسیژن که در برهمکنش‌های  $HF \rightarrow \sigma^* O$  نقش دارد در جدول 1 نشان داده شده است. این می‌تواند به صورت شاخص انتقال بار (CT) در کمپلکس‌ها در نظر گرفته شود.

مقادیر CT برآورد شده بر اساس بارهای اتمی ( $\sum q$ ) قطعات X-BQ در جدول 1 گزارش شده است. همان طور که می‌توان دید، CT از BQ به مولکول HF رخ می‌دهد. این خود در حضور EDS بالاتر است. بالاترین و کم‌ترین CT با گروه استخلافی NHCH3/CN در کمپلکس‌های D1-Q7 متناظر است. همبستگی‌های خطی بین مقادیر CT و  $\sum P_{bc}$  محاسبه شده در O...H BCPS مشاهده شده است. مقدار CT در Q7 در مقایسه با کمپلکس‌های

D1-D3 و T4-T6 بالاتر است. بارهای طبیعی محاسبه شده بر روی اتم های هیدروژنی qH و انرژی های بر همکنش دهنده- پذیرنده، E2، محاسبه شده در سطح تئوری HF/6-311++G(d, p) به ترتیب در جداول S8 و 1 نشان داده شده است. مقدار E2 بر همکنش  $IpO \rightarrow \sigma^*HF$  را می توان به عنوان شاخص قدرت پیوند O..H استفاده کرد. طول پیوند O..H در حضور EDSS/EWSs کاهش یا افزایش می یابد. بالاترین/کمترین مقدار E2 با F/NHCH3 در کمپلکس های D1 و D2 و COOH/SH در کمپلکس D3 متناظر است. به علاوه، بالاترین مقدار E2 با NHCH<sub>3</sub> در کمپلکس های T4-T6 و Q7 و پایین ترین مقدار با F در کمپلکس T4، COCH<sub>3</sub> در کمپلکس های T5 و Q7 و CN در کمپلکس T6 متناظر است. یک همبستگی خطی بین CT و  $\Sigma E^2$  در کمپلکس های سه تایی و چهار تایی مشاهده شده است (شکل 7 را ببینید).

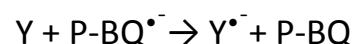
مقادیر QH و اعداد اشغال اوربیتال های  $\sigma^*HF$  را می توان در بررسی تک تک HB ها استفاده کرد. بار طبیعی بالاتر بر روی اتم هیدروژن با یک انرژی الکترواستاتیک بالاتر در HB همراه است. همانطور که در جداول S2-S4 و S8 می توان دید، مقادیر  $|\Delta E|$  با افزایش تغییرات در مقادیر qh افزایش می یابد. به علاوه، افزایش در انرژی بر همکنش  $IpO \rightarrow \sigma^*HF$  موجب بهبود عدد اشغال  $\sigma^*HF$  و تقویت پیوند H می شود. بالاترین و پایین ترین اشغال  $\sigma^*HF$  متناظر با گروه استخلافی NHCH<sub>3</sub>/CN می باشد. تغییرات اعداد اشغال اوربیتال های  $IpO$  و  $\sigma^*HF$  با انرژی های پیوندی کمپلکس ها همخوانی دارد.

پتانسیل های کاهش (احیای) تک الکترونی

پتانسیل کاهش استاندارد ( $E^0_{red}$ ) که تمایل مولکول ها را در فرایندهای پذیرش و اهدای الکترون اندازه گیری می کند، در واکنش های انتقال الکترون شیمیایی و زیستی استفاده می شود (6). مقادیر  $E^0_{red}$  معمولاً نسبت به یک الکتروود مرجع اندازه گیری می شود: IUPAC مقدار 4.44 اکی والان را به عنوان پتانسیل کاهش الکتروود هیدروژن استاندارد SHE در 1986 توصیه کرد (9-59).

اگرچه نوع حلال دارای اثر معنی داری بر روی واکنش های کوینون می باشد، با این حال اغلب آن ها در آب در نظر گرفته می شوند. داده های الکتروشیمیایی حلال های غیر محلول محدودتر از داده های مربوط به حلال های آبی هستند (60-63). تغییر انرژی آزاد فرایند اکسایش-کاهش ( $\Delta G^*_{sol}$ ) در محاسبه مستقیم  $E^0_{red}$  استفاده

می‌شود (10، 64-67). به منظور برآورد پتانسیل‌های کاهش تک الکترونی در آب، پارا بنزوکوینون به عنوان مرجع در واکنش زیر



انتخاب می‌شوند که  $Y$ ،  $X-BQ$  و یا کمپلکس (D1-D3) است. پتانسیل کاهش  $Y$  را می‌توان با معادله زیر محاسبه کرد

$$E0_{red} (Y/Y^{\bullet-}) = E0_{red} (P-BQ/P-BQ^{\bullet-}) + \Delta G^*_{sol}/F \quad 5$$

که  $E0_{red} (P-BQ/P-BQ^{\bullet-})$  برابر با 4.52 اکی والان در آب (68) است. اختلاف انرژی آزاد فاز گازی بین حالت پایه و حالت تک الکترونی حذف شده از مولکولونیز انرژی آزاد حلال پوشی هر ترکیب برای محاسبه تغییر انرژی آزاد فرایند اکسایش کاهش در محلول استفاده می‌شود

$$G^*_{sol} = \Delta G^*_g + \Delta G_{solv} \quad 6$$

که

$$\Delta G^*_g = G_g(Y^{\bullet-}) + G_g(p-BQ) - G_g(Y) - G_g(p-BQ^{\bullet-}) \quad 7$$

$G_g(X)$  انرژی آزاد گیبس استاندارد ترکیب  $X$  در فاز گازی است و

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{solv}(Y^{\bullet-}) + \Delta G_{solv}(p-BQ) - \Delta G_{solv}(Y) - \Delta G_{solv}(p-BQ^{\bullet-})$$

$\Delta G_{solv}(X)$  انرژی آزاد حلال پوشی ترکیب  $X$  است.

علاوه بر پتانسیل‌های اکسایش کاهش محلول آبی، الکترون خواهی فاز گازی (EA) نیز برای کمپلکس‌های  $X-BQ$  و  $BQ$  برآورد شده است. مقادیر EA با استفاده از تغییرات انرژی آزاد گیبس فرایند زیر محاسبه شد

$$(EA = G_{neutral} - G_{anion}) \quad (10)$$



مقادیر EA و  $E^0_{red}$  برخی از  $X-BQ$  و نیز کمپلکس‌های D1-D2-D3 محاسبه شده در آب در سطح تئوری

B3LYP/6-311++G(d,p) در جدول S9 نشان داده شده و در نمودار 8 به تصویر کشیده شده است.

پتانسیل کاهش  $X-BQ$  متفاوت از پتانسیل کمپلکس‌های D1-D3 می‌باشد. همان طور که در جدول S9

می‌توان دید، پتانسیل‌های کاهش در آب، به ترتیب در بازه 2.44 تا 2.64، 2.64 تا 2.70، 2.70 تا 2.80 و

3.45 تا 5.84 اکی والان D1، D2، D3 و X-BQ، می‌باشد. EDS، به طور معنیداری موجب افزایش  $E^0_{red}$  می‌شود در حالی که EWS آن را کاهش می‌دهد. مقادیر EA در بازه 47.17 تا 79.09، 47.30 تا 80.07، 47.24 تا 79.84، و 36.55 تا 67.95 کیلوکالری بر مول برای D1، D2، D3 و X-BQ می‌باشد. آن‌ها در حضور EDS کاهش می‌یابند، در حالی که آن‌ها با EWS افزایش می‌یابند. مقدار  $E^0_{red}/EA$  در مولکول X-BQ در مقایسه با کمپلکس‌های d1-d3 بالاتر و پایینتر است.

توانایی x-bq برای جذب الکترون در مقایسه با کمپلکس‌های D1-D3 پایینتر است و از این روی تغییرات پایین انرژی آزاد را می‌توان بر روی تشکیل آنیون رادیکال برای X-BQ در مقایسه با کمپلکس‌ها مشاهده کرد (به جدول 2 مراجعه کنید). آن‌ها در حضور EWS/EDS افزایش و کاهش می‌یابند. ترکیبات با مقادیر منفی‌تر  $\Delta G^*_{sol}$  در صورت کاهش، فعال‌تر هستند. از سوی دیگر، پیوندهای هیدروژنی موجب کاهش مقادیر  $E^0_{red}$  در کمپلکس‌های D1-D3 در مقایسه با مولکول‌های X-BQ می‌شوند.

مقادیر  $E^0_{red}$  و  $\sigma_{tot}$  در همبستگی‌های خطی در کمپلکس‌های  $E^0_{red} = a\sigma_{tot} + b$  (D1-D3) یعنی a، b و R2 به ترتیب برابر با 0.93، 3.83 و 0.94 برای D1، -1.09، 3.85 و 0.93 برای D2 و -1.055، 3.83 و 0.92 برای D3 می‌شود (شکل 9 را ببینید). همبستگی‌های خطی نیز بین مقادیر EA و  $E^0_{red}$  ( $E^0_{red} = cEA + d$ ) مشاهده می‌شود که به ترتیب برابر با -0.08، 8.95 و 0.99 برای D1، -0.08، 8.97 و 0.98 برای D2 و -0.078، 8.8 و 0.99 برای D3 است.

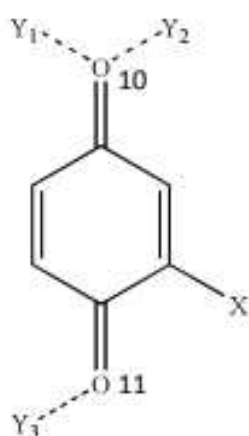
### نتیجه گیری

1،4-بنزوکوینون‌ها با چهار جفت الکترون غیر پیوندی بر روی دو اتم اکسیژن می‌تواند به طور بالقوه به ایجاد چهار پیوند هیدروژنی به عنوان پذیرنده الکترون کمک کند. در این مطالعه، فعالیت‌های نقاط مختلف بر روی بنزوکوینون، مشتقات آن X-BQ و کمپلکس‌های آن با مولکول HF با محاسبه مکانیکی کوانتوم بررسی شد. نتایج محاسبات بر روی کمپلکس‌های دو تایی (D1-D3)، سه تایی (T4-T6) و چهار تایی (Q7) برای بررسی اثرات هم افزایی پیوندها و برهمکنش‌ها، اثر هر برهمکنش بر روی ویژگی‌های الکترونیک مکان‌های فعال باقی مانده و اثرات گروه‌های استخلافی بر روی مکان‌های فعال اسکلت BQ استفاده شده است.

انرژی‌های پایدار سازی کل کمپلکس‌ها با EDS ها منفی‌تر شده و در حضور EWS، مقدار منفی آن کم‌تر می‌شود. شاخص‌های توصیفی قابل اطمینان از همبستگی‌های خوب مشاهده شده برای پارامترهای هندسی و برخی ویژگی‌های بدست آمده از تحلیل‌های AIM و NBO با مقادیر  $\sigma_{tot}$  بدست آمده است.

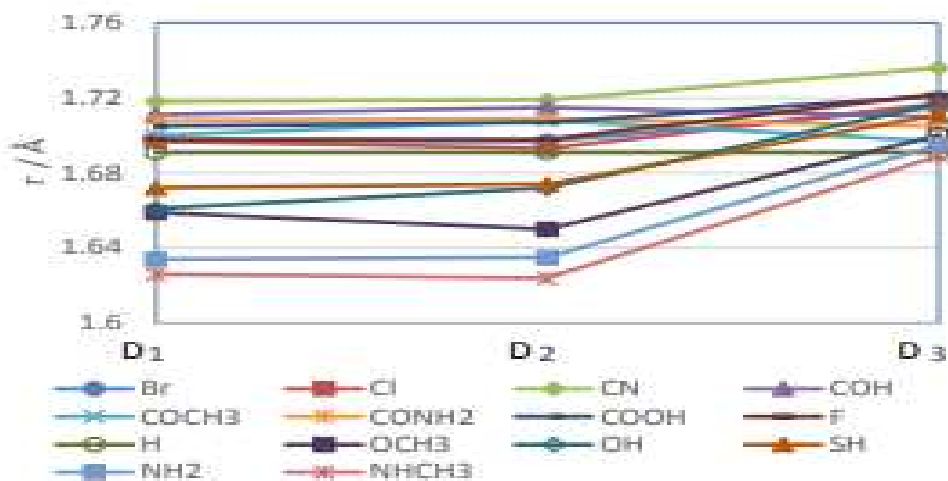
مجموع مقادیر |EHB| برای جفت پیوندهای (1, 2) و (1, 3), (2, 3) در کمپلکس‌های چهارتایی کوچک‌تر از مقادیر  $|\Delta E|$  کمپلکس‌های به ترتیب T5, T4 و T6 و مقادیر  $|\Delta E|$  برای کمپلکس‌های سه تایی کوچک‌تر از مجموع مقادیر  $|\Delta E|$  کمپلکس‌های دوتایی است. از سوی دیگر، مقادیر SE در کمپلکس‌های T4-T6 مثبت می‌باشد. SE مثبت با تضعیف همه پیوندهای هیدروژنی همراه است. آن‌ها همخوانی خوبی با پارامترهای هندسی کمپلکس‌ها و نتایج تحلیل AIM و NBO دارند.

لازم به ذکر است که هرگونه تغییر گروه‌های استخلافی حلقه بنزوکوینون موجب تضعیف پیوند هیدروژن به اتم اکسیژن مجاور می‌شود. این با استفاده از EDS به حداقل می‌رسد که دارای مزایای تقویت پیوندهای هیدروژنی در مکان‌های Y1 و Y2 می‌باشد. استفاده از یک گروه استخلافی نسبتاً بزرگ موجب پایدار سازی ویژه بر روی پیوند D2 H می‌شود. مقدار  $E^0_{red}/EA$  مولکول X-BQ بالاتر یا پایین‌تر از کمپلکس‌های D1-D3 است. X-BQ دارای توانایی پایین برای جذب الکترون در مقایسه با کمپلکس‌های D1-D3 با توجه به تغییرات انرژی آزاد محاسبه شده برای فرایندهای تشکیل آنیون است.

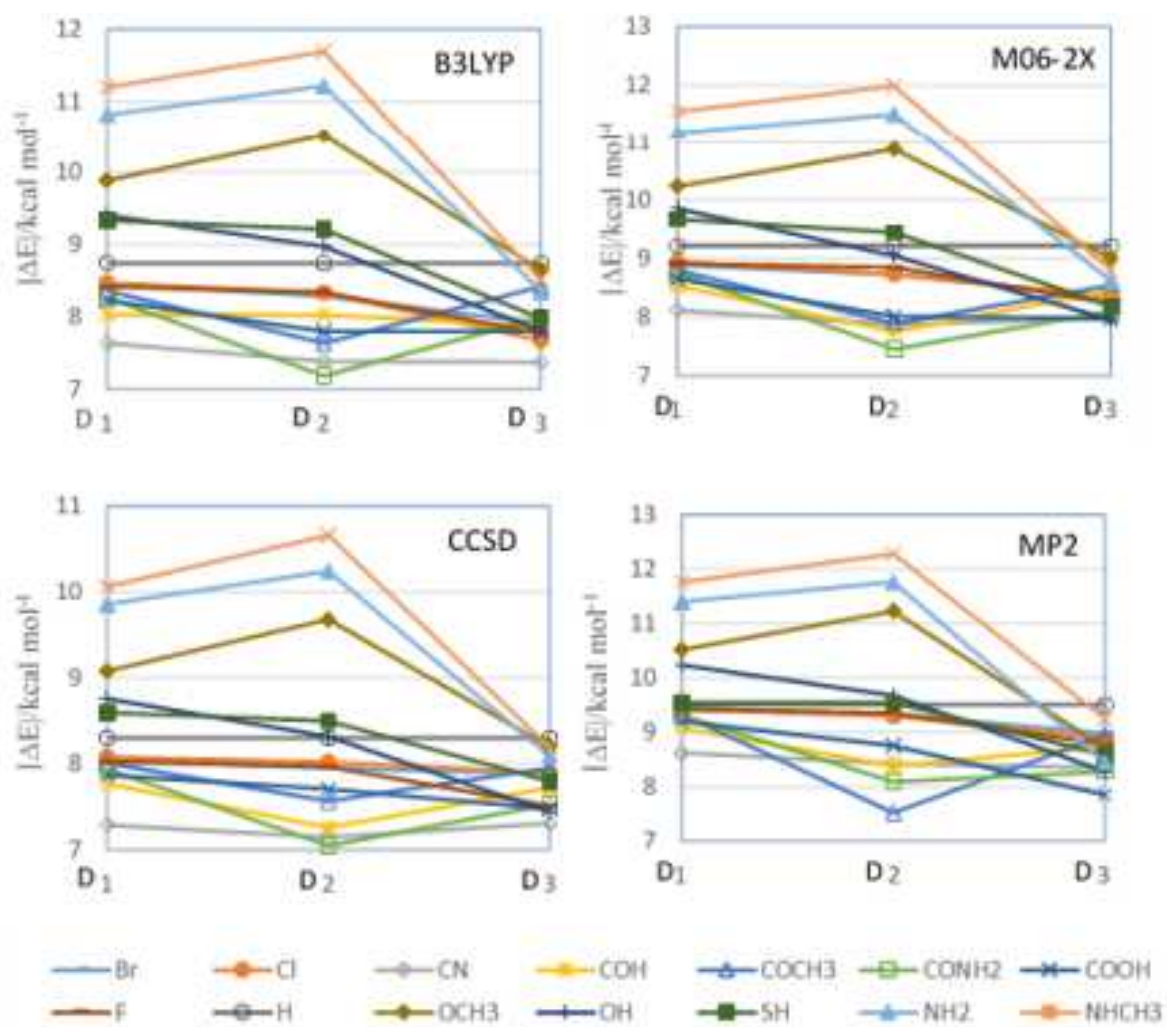


- D1: Y1 = HF, Y2 = Y3 = —
- D2: Y2 = HF, Y1 = Y3 = —
- D3: Y3 = HF, Y1 = Y2 = —
- T4: Y1 = Y3 = HF, Y2 = —
- T5: Y2 = Y3 = HF, Y1 = —
- T6: Y1 = Y2 = HF, Y3 = —
- Q7: Y1 = Y2 = Y3 = HF

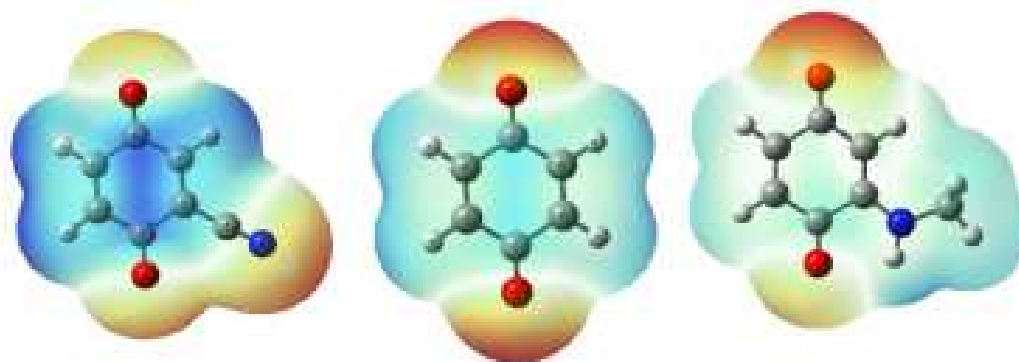
X=F, Cl, Br, OCH<sub>3</sub>, CN, CONH<sub>2</sub>, COCH<sub>3</sub>, H, NH<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, COOH, OH, SH, COH



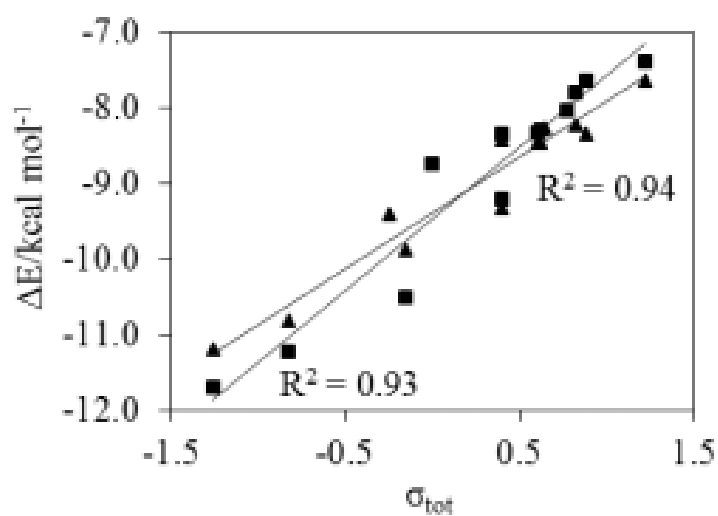
شکل 1



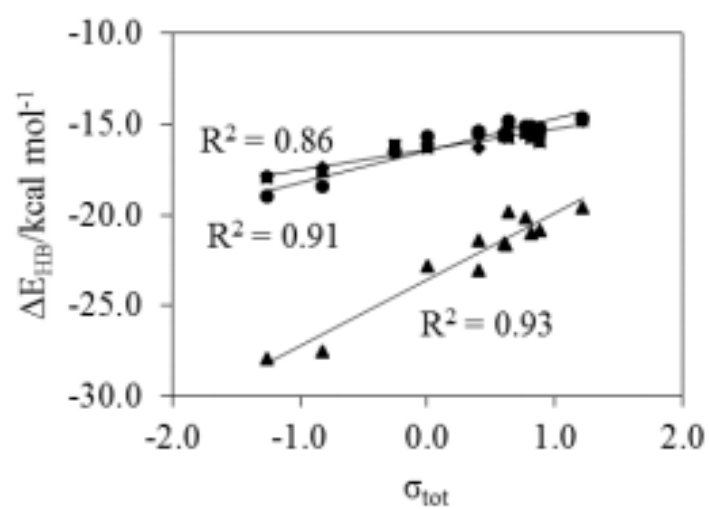
شکل 2



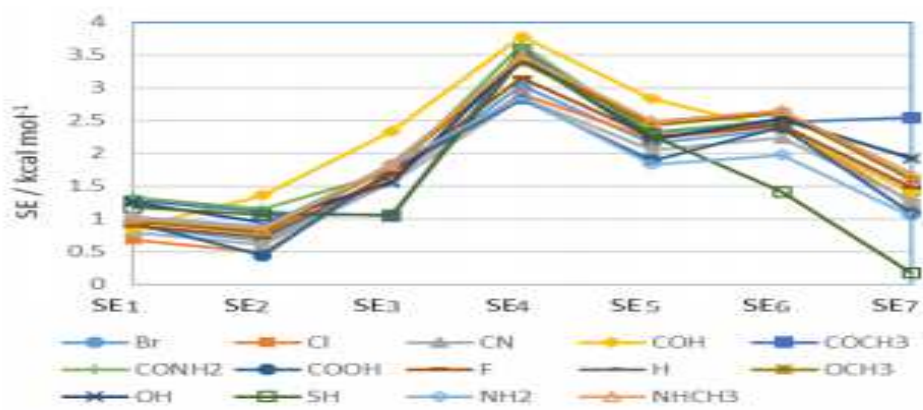
شکل 3



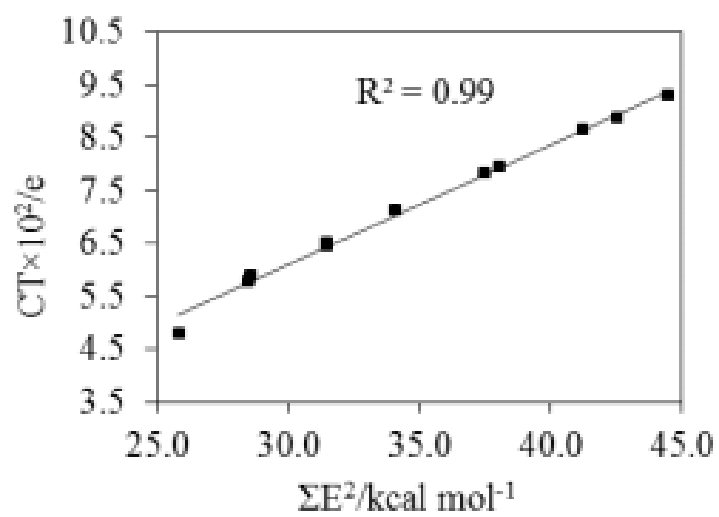
شکل 4



شکل 5

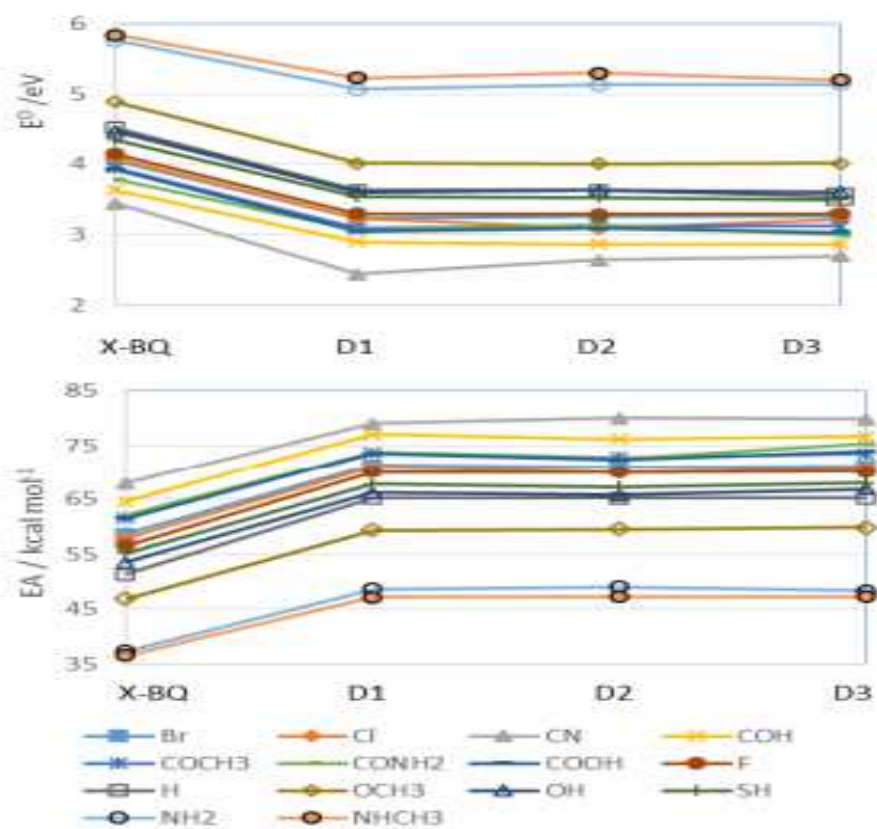


شکل 6

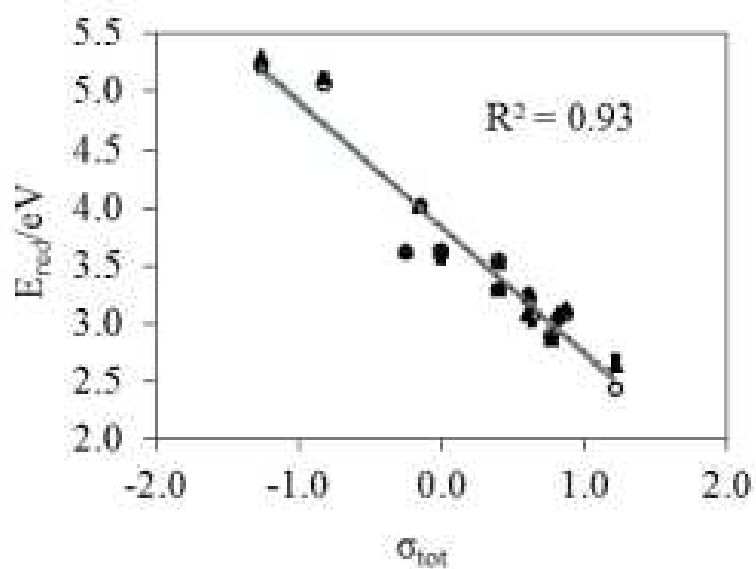


شکل 7





شکل 8



شکل 9

Table 1. The results of QTED analysis obtained at the B3LYP/6-311++(3,2,1)/TZVP level of theory.

X	D1/T4		D2/T5		D3/T6		Q7	
	$\Sigma E^2$	CT $\times 10^2$	$\Sigma E^2$	CT $\times 10^2$	$\Sigma E^2$	CT $\times 10^2$	$\Sigma E^2$	CT $\times 10^2$
Br	27.23, <b>28.25</b>	4.20, 5.74	27.35, <b>28.48</b>	4.17, <b>5.80</b>	27.54, <b>30.08</b>	3.80, <b>6.47</b>	36.32	7.54
Cl	27.39, <b>34.16</b>	4.20, 7.13	27.36, <b>28.43</b>	4.21, <b>5.78</b>	27.64, <b>30.21</b>	3.79, <b>6.48</b>	36.84	7.68
CN	27.45, <b>30.58</b>	3.78, <b>6.36</b>	27.44, <b>31.46</b>	3.71, <b>6.47</b>	27.61, <b>26.98</b>	3.44, <b>5.71</b>	37.49	7.78
COH	26.97, <b>33.54</b>	3.95, 7.01	27.1, <b>31.17</b>	3.76, <b>4.97</b>	26.97, <b>27.82</b>	3.91, <b>5.96</b>	40.41	8.50
COCH <sub>3</sub>	26.91, <b>35.25</b>	4.16, 7.35	27.05, <b>25.82</b>	3.89, <b>4.79</b>	26.89, <b>28.81</b>	4.09, <b>6.20</b>	33.01	6.72
CONH <sub>2</sub>	26.14, <b>33.93</b>	4.05, 7.06	26.47, <b>31.47</b>	3.60, <b>6.53</b>	26.75, <b>30.65</b>	3.83, <b>6.64</b>	40.62	8.53
COOH	27.09, <b>38.89</b>	4.08, 7.12	27.13, <b>28.53</b>	3.97, <b>5.91</b>	28.02, <b>29.17</b>	2.52, <b>6.28</b>	41.62	8.78
F	27.51, <b>23.87</b>	4.15, 4.77	27.48, <b>34.04</b>	4.16, 7.13	27.74, <b>29.78</b>	3.76, <b>6.36</b>	41.09	8.67
H	27.13, <b>37.41</b>	4.33, 7.82	27.13, <b>37.48</b>	4.33, 7.83	27.13, <b>30.49</b>	4.33, <b>6.62</b>	44.40	9.42
SH	26.29, <b>35.43</b>	4.95, 6.96	26.06, <b>41.25</b>	5.23, <b>8.65</b>	26.50, <b>36.72</b>	4.25, <b>6.96</b>	45.00	9.66
OCH <sub>3</sub>	26.35, <b>35.96</b>	4.95, 7.44	26.54, <b>35.61</b>	4.63, 7.45	27.67, <b>33.50</b>	3.65, 7.21	44.28	9.40
OH	26.69, <b>36.61</b>	4.69, 7.61	26.79, <b>38.02</b>	4.64, 7.95	27.70, <b>34.48</b>	3.77, 7.41	45.92	9.74
NH <sub>2</sub>	26.35, <b>42.20</b>	5.51, 8.67	26.39, <b>42.52</b>	5.62, 8.89	27.42, <b>40.28</b>	4.13, 8.71	38.27	8.33
NHCH <sub>3</sub>	25.87, <b>43.62</b>	5.70, 8.96	25.88, <b>44.47</b>	5.90, 9.30	27.00, <b>42.38</b>	4.93, 9.16	55.83	9.40

The bold data correspond to ternary complexes T4, T5, and T6. The  $\Sigma E^2$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) and CT (in e) values are the sum of  $E^2$  value of the  $lp_O \rightarrow \sigma_{HF}^*$  interaction and the sum of atomic charges on the X-BQ fragments, respectively.

## جدول 1

Table 2. The results of QTED analysis obtained at the B3LYP/6-311++(3,2,1)/TZVP level of theory.

X	$\Delta G^{\ddagger}_g$				$\Delta G^{\ddagger}_s$			
	X-BQ	D1	D2	D3	X-BQ	D1	D2	D3
Br	-7.33	-20.04	-19.73	-19.85	-10.53	-29.63	-29.13	-28.76
Cl	-6.66	-19.63	-19.36	-19.56	-10.04	-29.72	-29.36	-30.03
CN	-16.61	-24.54	-28.74	-28.51	-24.68	-42.83	-43.29	-42.04
COH	-13.25	-25.77	-24.90	-25.40	-20.18	-37.29	-38.14	-37.98
COCH <sub>3</sub>	-10.35	-22.42	-21.54	-22.17	-13.04	-32.99	-31.96	-32.23
CONH <sub>2</sub>	-10.72	-22.51	-21.29	-23.98	-16.87	-33.54	-31.92	-35.12
COOH	-10.21	-22.20	-21.07	-22.62	-13.72	-33.86	-32.93	-34.21
F	-5.27	-18.69	-18.73	-18.80	-8.57	-28.18	-28.26	-28.18
H	0.00	-13.87	-13.87	-13.88	0.00	-20.61	-20.60	-22.55
OCH <sub>3</sub>	4.46	-8.03	-8.22	-8.56	8.65	-11.64	-11.67	-11.45
OH	-2.16	-14.87	-14.51	-15.53	-1.14	-20.99	-20.43	-20.93
SH	-3.89	-16.40	-15.95	-16.65	-3.85	-22.57	-22.89	-23.53
NH <sub>2</sub>	14.02	2.70	2.33	2.95	28.52	12.69	14.18	14.31
NHCH <sub>3</sub>	14.78	4.17	4.04	4.10	30.44	16.30	17.95	15.67

## جدول 2

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی