



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

## تحقیق محاسباتی نوع پیوند در مولکول $\text{CH}_3\text{XC}=\text{S}\dots\text{S}$

( $\text{X}=\text{H},\text{HO},\text{HS},\text{PH}_2,\text{CH}_3$ )

### چکیده

انواع پیوندهای  $\text{CH}_3\text{XC}=\text{S}\dots\text{S}$  ( $\text{X}=\text{H},\text{HO},\text{HS},\text{PH}_2,\text{CH}_3$ ) با استفاده از روش تقریبی اختلال مرتبه دوم مولر-پلست و مجموعه پایه cc-Pvdz مورد بررسی قرار گرفته اند. نقشه های پتانسیل دانسیته الکتروستاتیک از مولکول  $\text{CH}_3\text{XC}=\text{S}\dots\text{S}$  ( $\text{X}=\text{H},\text{HO},\text{HS},\text{PH}_2,\text{CH}_3$ ) بصورت نظری برای سطح MP2/cc-Pvdz تهیه شده و انرژی برهمکنش و خاصیت توپولوژیکی بطور نظری برای 5 کمپلکس ارائه شده اند. نقشه های پتانسیل دانسیته الکتروستاتیک برای 5 منومر جهت تعیین موقعیت برهمکنش جاذبه طراحی شده و ابرهای الکترونی بدشکل و ناقصی دیده شده اند. برای برهمکنش مولکول  $\text{CH}_3\text{XC}=\text{S}\dots\text{S}$  ( $\text{X}=\text{H},\text{HO},\text{HS},\text{PH}_2,\text{CH}_3$ ) شیفیت به سمت ناحیه قرمز بدست آمده است. برای همه کمپلکس های با پیوند  $\text{S}\dots\text{S}$  برهمکنشها از نوع لایه بسته هستند و خواص توپولوژیکی پیوند  $\text{S}\dots\text{S}$  فاقد سه معیار مهم موجود در پیوندهای هیدروژنی است. مقادیر اندازه گیری شده نظری در توافق خوبی با مقادیر تجربی هستند.

کلمات کلیدی: MP2، انرژی متقابل، تجزیه و تحلیل ویژگی های توپولوژیک.

### مقدمه

پیوند هالوژنی نقش مهمی در سیستمهای مولکولی بازی میکند و به مقدار بسیار زیادی موضوع پژوهشها بوده است. شبیه به ماهیت پیوند هالوژنی انواع پیوندهای  $\text{X}-\text{Chal}\dots\text{Y}$  نیز همچنین در سالهای اخیر بررسی شده اند. وانگ و همکارانش ثابت کردند که پیوند  $\text{X}=\text{S}\dots\text{Cl}$  و پیوندهای هالوژنی ماهیت مشابه دارند. بعنوان نمونه وجود این نوع پیوند در ساختارهای کریستالی به اثبات رسیده است. بعلاوه اینکه هیچ گزارشی تاکنون در مورد این پیوندها در  $\text{CH}_3\text{X}=\text{S}\dots\text{S}$  به ثبت نرسیده است. در پیوند  $\text{X}-\text{S}\dots\text{Cl}$  سوال جالب این است که آیا بجای یون هالوژن اتم دیگری میتوان جایگزین کرد. هنوز معلوم نشده که آیا این نوع پیوند  $\text{CH}_3\text{X}=\text{S}\dots\text{S}$  در سیستم های زیستی وجود دارد یا نه. اختلاف بین مطالعات تجربی و نظری نیاز به بررسی بیشتر را روی این نوع پیوند نشان میدهد.

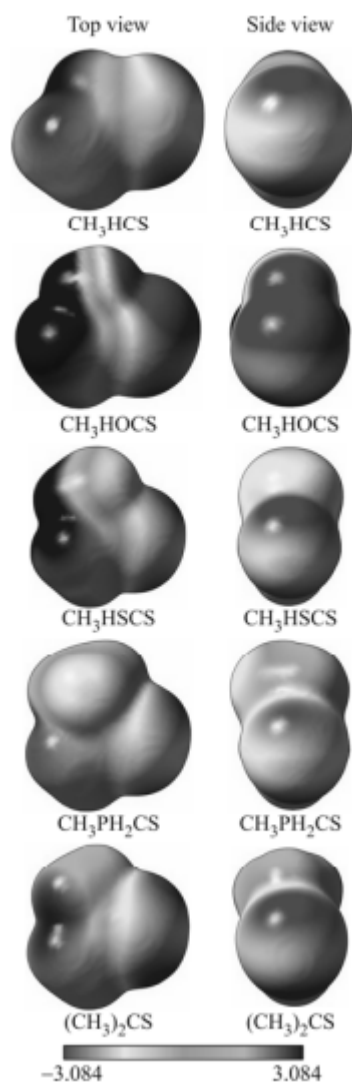
نظریه اتمها در مولکول یا AIM نه تنها حقیقتی است که میتواند از طریق محاسبات دانسیته الکترونی نقطه شروعی باشد بلکه میتواند ثابت کند چگونه یک محقق باید اطلاعات شیمیایی را از خاصیت توپولوژیکی دانسیته بارالکترونی و لاپلاسیان آن استخراج کند. نظریه AIM تقریبا بطور موفقیت آمیزی برای فهم پیوندهای هیدروژنی قراردادی بکار میرود. مقالاتی که اخیرا منتشر شده اند نشان میدهند که نظریه AIM ابزار قدرتمندی برای آنالیز ماهیت پیوندی است. این مقاله قصد دارد که این پیوند ( $CH_3XC=S...S$  ( $X=H,HO,HS,PH_2,CH_3$ ) را بطور نظری مطابق این تئوری آزمایش کند. این کار عملیاتی جزئی روی انرژیهای برهمکنش و خاصیت توپولوژیکی پیوند لازم دارد. ما امیدواریم دیدگاههای مطرح شده در این مقاله هم همکاران نظری و هم همکاران تجربی ما را جهت تحقیقاتشان در مطالعه نوع پیوند ( $CH_3XC=S...S$  ( $X=H,HO,HS,PH_2,CH_3$ ) در سیستم های دو مولکولی ومهندسی کریستال یاری رساند.

### نتایج محاسبات

ساختار هندسه تعادلی منومرها و کمپلکسها بطور کامل با مجموعه پایه دوزتایی لایه قطبیده همبستگی - سازگار و روش اختلالی مرتبه دوم مولر - پلست بانرم افزار گوسین نسخه 03 بهینه شده اند. فرکانسهای ساختارهای هندسی بهینه شده باهمان روش محاسبه میشوند تا تاکید کنند ساختارهای تعادلی مولکولها با مینیمم سطح انرژی مطابقت دارند. براساس این ساختارهای تعادلی پتانسیل دانسیته الکتروستاتیک در روش MP2/cc-Pvdz محاسبه و انرژیهای برهمکنش نیز با MP2/cc-Pvtz محاسبه میشوند. خطای برهمنهی مجموعه پایه (BSSE) باروش متقابل (CP) ارائه شده توسط " بویز و برناردی " محاسبه میگردد. مشخصه های پیوندی  $C=S, S...S$  در این پژوهش براساس تئوری AIM آنالیز میشوند. آنالیزهای AIM در این مقاله باروش MP2/cc-pvdz برای رسیدن به ساختار بهینه مولکولها انجام شده است.

Complexes	Interaction	$R_{C-S}$	$R_{S...X}$	$\angle CSX$	Freq(C=S)	$N_{img}$
CH <sub>3</sub> HCS...S	S...S	1.6307	4.0459	179.83	1195.3	0
CH <sub>3</sub> HCS		1.6302			1196.4	0
CH <sub>3</sub> HOCS...S	S...S	1.6340	4.0720	176.99	1493.2	0
CH <sub>3</sub> HOCS		1.6336			1493.8	0
CH <sub>3</sub> HSCS...S	S...S	1.6399	3.9859	177.80	1287.3	0
CH <sub>3</sub> HSCS		1.6395			1288.1	0
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> CS...S	S...S	1.6404	3.9957	179.41	1268.8	0
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> CS		1.6401			1269.5	0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS...S	S...S	1.6380	4.0472	180.00	1333.4	0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS		1.6380			1333.2	0
	S...S	1.642 [13]	3.432 [13]	162.8 [13]		

جدول 1



شکل 1

ساختارهای هندسی، فرکانسهای ارتعاشی، انرژیهای برهمکنش. جدول 1 خلاصه ای از ساختار منومرها و کمپلکسها را در تئوری MP2/cc-pvdz ارائه میدهد. این جدول نشان میدهد که پیوندهای C=C, C=S در کمپلکسهای CH3XC=S...S کشیده تر میشوند. بهر حال این پیوندها در کمپلکسهای (CH3)2C=S...S متمایز نبوده و این نشان میدهد اتم گوگرد هیچ اثری روی مولکول (CH3)2C=S...S ندارد و مقادیر پیوندی C=S در توافق بسیار زیادی با مقادیر تجربی است. در مقایسه با داده های تجربی طول پیوند S...S بلندتر میشود اما اختلاف بین مقادیر تجربی و تئوری بسیار اندک است. فرکانسهای ارتعاشی هارمونیک نیز در جدول ارائه شده اند. آنالیز فرکانسها، شیفت قرمز پیوند CH3XC=S...S (X=H,HO,HS,PH2,CH3) را آشکار میسازد در حالیکه برای کمپلکسهای (CH3)2C=S...S شیفت آبی قابل اغمازی بدست آمده است. آنالیز فرکانس، عمیقاً شرح میدهد که شیفت فرکانسی کمپلکس مولکولی با تغییر طول پیوند متناسب است.

Complexes	$\Delta E_1$	BSSE	$\Delta E_1^{CP}$	$\Delta E_2$
CH <sub>3</sub> HCS...S	-0.22	0.30	0.08	-0.34
CH <sub>3</sub> HOCS...S	-0.14	0.31	0.17	-0.28
CH <sub>3</sub> HSCS...S	-0.27	0.33	0.06	-0.41
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> CS...S	-0.28	0.33	0.05	-0.42
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS...S	-0.19	0.32	0.13	-0.34

## جدول 2

علاوه بر آن برای 5 کمپلکس، مینیمم های حقیقی (همه فرکانسهای حقیقی) در سطوح انرژی پتانسیل مخصوص آنها وجود دارد. نقشه های پتانسیل الکتروستاتیک 5 منومر موردنظر CH3XC=S...S در شکل 1 نشان داده شده اند. این ثابت میکند که ابرهای الکترونی ناقص در 3 تا از 5 منومر به اختلاف ویژگیهای آنها برمیگردد. بخاطر الکترونگاتیویته نسبتاً قوی اتم گوگرد در C=S یک دانسیته الکترونی بزرگ، اتم گوگرد را در پیوند C=S دربر میگیرد. بطور مستدل این موضوع با نقشه پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی MEP در شکل 1 به اثبات رسیده است. این نقشه نشان میدهد که پتانسیل الکتروستاتیک مثبت (رنگ سیاه در شکل) وجود دارد. حول اتم گوگرد نواحی با پتانسیل الکتروستاتیک منفی (رنگ خاکستری) با بیشترین پتانسیل منفی در مجاورت اتم گوگرد در پیوند C=S قابل توجه است. از یکطرف پتانسیل های الکتروستاتیک مثبت و منفی در CH3HOC=S از دیگر منومرها قویتر است که نشان میدهد اتم با بار مثبت باید به سمت پتانسیل

منفی قوی در اتم گوگرد پیوند  $C=S$  کشیده شود و از طرف دیگر حول اتم اکسیژن در پیوند  $H-O$  در منومر  $CH_3HOC=S$  یک پتانسیل منفی وجود دارد. انرژیهای برهمکنش  $\Delta E_1$  و  $BSSE$  و انرژیهای برهمکنش تصحیح متقابل  $\Delta E_1^{CP}$  با روش  $MP2/cc-pvdz$  برای 5 کمپلکس محاسبه میشوند (جدول 2). همزمان پتانسیل های برهمکنش  $\Delta E_2$  با روش  $MP2/cc-pvtz$  در جدول 2 نشان داده شده اند. روشن است که  $BSSE$  با روش متقابل تخمین زده میشود. بهر حال روش  $MP2/cc-pvtz$  از  $BSSE$  مبرا است و برای کمپلکس های مطالعه شده در این مبحث قابل محاسبه است. همه پتانسیل های برهمکنش نشان میدهند که قویترین پیوند تشکیل میشود بین  $CH_3PH_2C=S$  و اتم گوگرد که مقدارش هست  $-0.42$  کیلوکالری بر مول. جانشینی متیل و دیگر رادیکالها  $(H, HO, HS, PH_2, CH_3)$  اثر ناچیزی روی پیوند  $CH_3XC=S \dots S$  ( $X=H, HO, HS, PH_2, CH_3$ ) در مقایسه با مقادیر گزارش شده در تحقیقات بعمل آمده میگذارد.

آنالیز AIM. تئوری AIM ابزار قدرتمندی برای تحلیل ماهیت پیوندهاست. این تئوری پایه ریزی شده بر اساس تحلیل توپولوژیکی دانسیته بار الکترونی است به همراه لاپلاسیان آن در نقاط بحرانی (BCPs) وابسته به قدرت پیوند هیدروژنی که غالباً برای مطالعه پیوندهای غیر کووالانسی بکار میرود. بر اساس تئوری AIM "پاپلیر" مجموعه ای از معیارها را برای ارزیابی برهمکنشهای پیوندی هیدروژنی اتخاذ کرد. وجود پیوند هیدروژنی از طریق یک مسیر پیوندی، یک سطح بین اتمی، و BCP های موجود بین یک هسته هیدروژنی دهنده و یک هسته پذیرنده الکترون به اثبات میرسد. بعلاوه دانسیته الکترونی در این نقاط بحرانی پیوندی باید بین  $0.002$  تا  $0.035$  واحد اتمی باشند و لاپلاسیان دانسیته الکترونی بین  $0.024$  تا  $0.139$  واحد اتمی باشد. در این پژوهش خواص توپولوژیکی این پیوندها در 5 کمپلکس آزمایش شده است. دانسیته الکترونی BCP ها تعدادی از پیوندها برای همه کمپلکس ها در جدول 3 آمده است.

واضح است که مقادیر دانسیته الکترونی برای  $C=S$  در 5 کمپلکس خیلی بیشتر است از مقدار پیشنهاد شده برای پیوند هیدروژنی است که نشان میدهد پیوندهای مورد نظر از پیوندهای هیدروژنی قویترند. مقادیر دانسیته الکترونی برای  $S \dots S$  در همان رنج پیشنهادی  $0.002$  تا  $0.035$  واحد اتمی برای پیوندهای هیدروژنی هستند. این ثابت میکند که دانسیته با قدرت پیوند نسبت مسقیم دارد. مقدار دانسیته برای پیوندهای  $C=S$  خیلی بیشتر است از پیوندهای  $S \dots S$  و مشابهت دارد با پیوندهای  $S \dots S$  در این 5 کمپلکس. بعلاوه مقادیر  $1\lambda$  و  $2\lambda$  و  $3\lambda$  به ترتیب

بصورت  $3\lambda < 2\lambda < 1\lambda$  مقادیر ویژه ماتریس قطری هسین لاپلاسیان دانسیته الکترونی در نقاط بحرانی پیوندی است. دو مقدار ویژه منفی ماتریس هسین دانسیته الکترونی  $1\lambda$  و  $2\lambda$  مقدار انقباض دانسیته را در جهت عمود بر مسیر پیوندی به سمت نقطه بحرانی نشان میدهند و مقدار ویژه مثبت  $3\lambda$  مقدار انقباض دانسیته را موازی با مسیر پیوندی و از نقطه بحرانی پیوند به سمت هسته های مجاور اندازه میگیرد. لاپلاسیان  $\Delta^2 P$  عبارتست از مجموع مقادیر ویژه  $1\lambda$  و  $2\lambda$  و  $3\lambda$ . "بیدر" عنوان کرده است که برای برهمکنشهای لایه بسته (پیوندهای یونی، پیوندهای هیدروژنی، و برهمکنش های واندروالسی) مقدار لاپلاسیان مثبت است. برای برهمکنش های باز یا کووالانسی لاپلاسیان منفی است. مطابق جدول 3 در همه کمپلکس ها پیوندهای S...S نوعاً برهمکنش های لایه بسته هستند. مقادیر مثبت لاپلاسیان برای پیوند هیدروژنی همچنین در رنج 0.024 تا 0.139 واحد اتمی قرار می گیرند. خواص توپولوژیکی پیوند S...S فاقد سه مقدار موجود برای پیوند هیدروژنی است. علاوه بر این الیپتیسیتهی  $\varepsilon$  نیز بصورت  $1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  تعریف میشود که مقدار پراکندگی بار را که معمولاً متراکم است اندازه میگیرد. عبارت دیگر الیپتیسیتهی نه تنها اندازه کاراکتر  $\pi$  بودن پیوند بلکه پایداری پیوند را نیز اندازه میگیرد.

Complexes	Interaction	$\rho^a$	$\nabla^2 \rho^b$	$\varepsilon^c$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
CH <sub>3</sub> HCS...S	C=S	0.22220	0.3545	0.1126	-0.2210	-0.1987	0.7742
	S...S	0.00342	0.0091	0.0703	-0.0017	-0.0016	0.0124
CH <sub>3</sub> HOCS...S	C=S	0.21581	0.4909	0.1411	-0.2072	-0.1816	0.8797
	S...S	0.00317	0.0087	0.0208	-0.0015	-0.0015	0.0117
CH <sub>3</sub> HSCS...S	C=S	0.21487	0.3973	0.1082	-0.2015	-0.1818	0.7806
	S...S	0.00370	0.0101	0.0454	-0.0018	-0.0017	0.0136
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> CS...S	C=S	0.21780	0.3228	0.1092	-0.2090	-0.1884	0.7202
	S...S	0.00369	0.0100	0.0688	-0.0018	-0.0017	0.0135
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS...S	C=S	0.21996	0.3486	0.1401	-0.2179	-0.1911	0.7576
	S...S	0.00340	0.0091	0.0623	-0.0017	-0.0016	0.0124

جدول 3

### نتایج

این مقاله ساختار هندسی مولکولها، انرژی برهمکنش و خاصیت توپولوژیکی پیوند CH<sub>3</sub>XC=S...S (X=H,HO,HS,PH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>) را بررسی کرده است. طبق این مقاله پیوند X=S...S از پیوند X=S...Cl در انتقال بار متفاوت است. برای برهمکنش CH<sub>3</sub>XC=S...S (X=H,HO,HS,PH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>) شیفت قرمز بدست آمده است. در همه کمپلکس ها برهمکنش های S...S لایه بسته هستند خواص توپولوژیکی پیوند S...S فاقد

سه معیار اثبات وجود پیوند هیدروژنی است. نتایج تجربی و نظری با یکدیگر در توافق هستند. امیدواریم که دیدگاه‌های عنوان شده در این مقاله به همکاران ما که پیوند S...S را در سیستم‌های زیستی مطالعه می‌کنند یاری رساند.



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