

مطالعه نظری سازوکار انتقال پروتون و گونه‌های توتومری ترکیب تری‌تیوسیانوریک اسید در حضور ترکیب‌های خوشه‌ای آب و متانول از این ترکیب

بتول مکی آبادی¹ و محمد زکریانژاد^{2*}

¹ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

² گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: 1398/8/24 تاریخ پذیرش: 1399/12/26)

در این پژوهش، فرایند توتومری شدن تیون-تیول در ترکیب تری‌تیوسیانوریک اسید (TCA) به طور مستقیم و با کمک مولکول‌های آب و متانول با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(2d,2p) در فاز گازی بررسی شد. سنجه‌های ساختاری، انرژی‌های برهمکنش، پیوندهای هیدروژنی، نتایج محاسبه‌های بسامدی و تحلیل بار در ساختارهای گوناگون بررسی شد. جهت بررسی اثر ساختار و تعداد مولکول‌های آب و متانول بر سطوح انرژی پتانسیل کمپلکس‌ها، مرحله‌های انتقال پروتون در حضور یک و دو مولکول آب و متانول ارزیابی شد. یافته‌ها نشان داد که شکل‌های تیونی از پایداری نسبی بیشتری نسبت به شکل‌های تیولی برخوردارند. همچنین، انرژی پایداری کمپلکس‌ها و سد انرژی در حضور مولکول‌های آب و متانول به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. پایداری مرحله‌های انتقال پروتون از لحاظ سنتیکی و ترمودینامیکی بررسی شد. مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون از لحاظ سینتیکی، مربوط به مرحله سوم انتقال پروتون در حضور یک مولکول متانول می‌باشد. از لحاظ ترمودینامیکی، مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون مستقیم نیز مرحله سوم می‌باشد. فرایند کلی انتقال پروتون یک فرایند گرماگیر و غیر خودبخودی است.

کلید واژه: تری‌تیوسیانوریک اسید، توتومری شدن، مطالعه نظری، انتقال پروتون

مقدمه

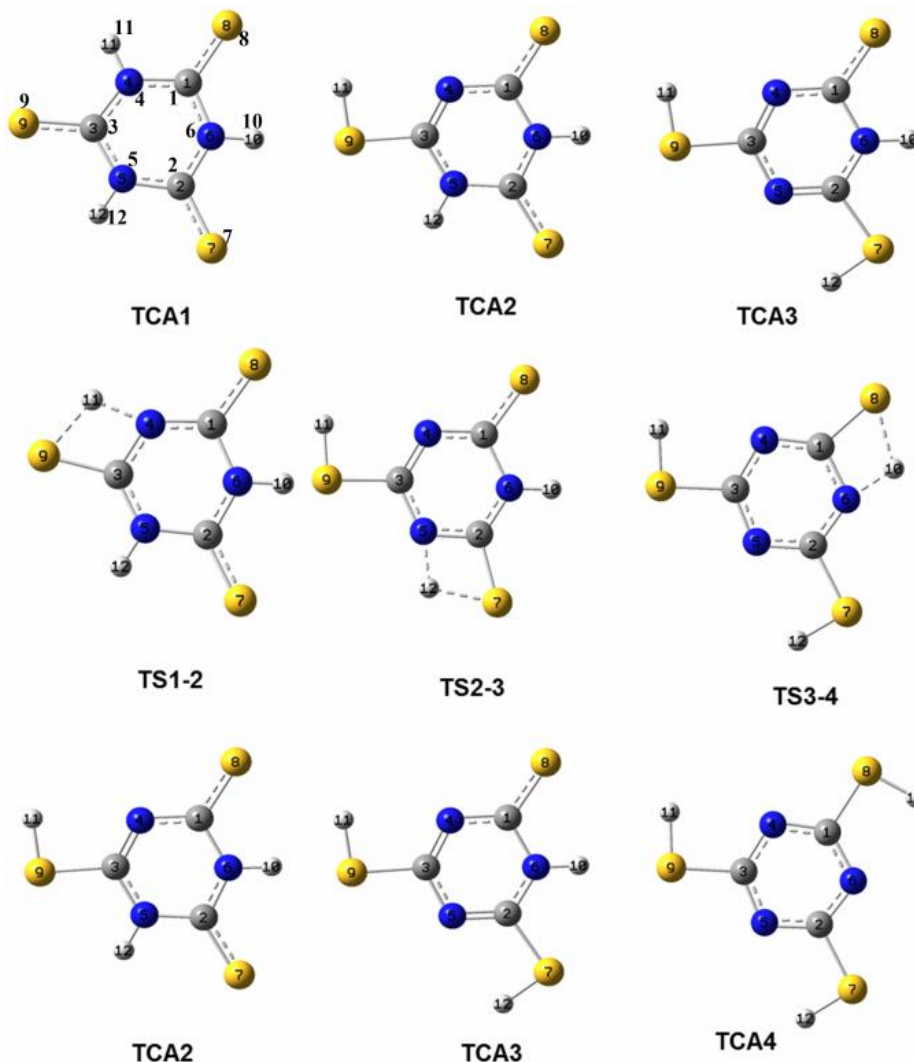
سل و بیماری‌های پوستی و عفونت‌های ناشی از باسیل، اورئوس و اشرشیاکلی را از بین می‌برد. تری‌تیوسیانوریک اسید و مشتق‌های آن به طور انحصاری در کاربرد های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به‌عنوان نمونه در حمام آبکاری الکتریکی، به‌عنوان عامل اتصال عرضی برای لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی، همچنین در رزین‌ها برای چسبندگی به فلزها یا آلیاژها و نیز در برخی از فرایندهای عکاسی و گرافیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [16]. هدف اصلی این پژوهش، بررسی سازوکار توتومری شدن تیون-تیول در ترکیب تری‌تیوسیانوریک اسید (TCA) به‌طور مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول است. همچنین، تعداد و نقش مولکول‌های آب و متانول در مرحله‌های مختلف انتقال پروتون مورد بررسی قرار گرفته است.

روش‌های محاسباتی

تمام ساختارهای بررسی‌شده در این پژوهش، با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(2d,2p) بهینه شد. محاسبه‌های بسامدی برای تشخیص حالت‌های پایه و گذار انجام و روش نیروی مقاوم به منظور تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) در محاسبه‌های انرژی استفاده گردید [17]. تمام محاسبه‌ها با استفاده از برنامه گوسین 09 انجام شد [18]. فرایند انتقال پروتون مستقیم در فاز محلول با استفاده از روش PCM انجام گردید [19]. تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) با استفاده از مدل 3/1 موجود در برنامه گوسین در سطح فوق برای به‌دست آوردن اطلاعاتی درباره ساختار الکترونی کمپلکس‌ها صورت گرفت [19].

سنجه‌های ساختاری

توتومرها ایزومرهای ساختاری هستند که از لحاظ مفهومی با تغییر هیدروژن و یک یا چند پیوند π مرتبط هستند. بیشتر مولکول‌های زیستی ممکن است به صورت یکی از شکل‌های توتومری باشند. از آنجا که تفاوت انرژی بین برخی از توتومرها خیلی کم است، به آسانی می‌توانند در دمای اتاق از یک توتومر به توتومر دیگر تبدیل شوند [1-3]. همچنین، برای توتومرها با تفاوت انرژی‌های به‌نسبت بالا، مولکول‌های حلال به عنوان یک کاتالیزگر، برای تسهیل فرایند توتومری شدن و تشکیل خوشه‌های حلال-مولکول‌های زیستی به‌کار می‌روند [4-8]. به خاطر غلظت کم آنها، اکثر توتومرها در مطالعه‌های تجربی مشاهده نمی‌شوند. واکنش‌های انتقال پروتون در بیشتر سامانه‌های شیمیایی و زیستی مهم هستند [9-11]. امروزه تعداد زیادی از مطالعه‌های نظری و تجربی در مورد سازوکار احتمالی انتقال پروتون و تعادل توتومری و ویژگی‌های مرتبط با فرایندهای انتقال پروتون انجام شده است که باعث افزایش دانش ما در این زمینه می‌شود [12-15]. نوع خاصی از انتقال پروتون وجود دارد که در آنها مولکول‌های کاتالیزگر می‌توانند این روند را به‌عنوان پل اتصال‌دهنده و جایگاه‌های پذیرنده به کار گیرند. رفتار زیسا مولکولها در محیط آبی جالب است. بسیاری از ویژگی‌های ساختاری و عملکرد زیستی این مولکول‌ها در واکنش، به محیط آبی بستگی دارد. در فرایندهای انتقال پروتون، مولکول‌های آب علاوه بر ایجاد یک پل هیدروژنی که پروتون می‌دهد یا می‌پذیرد، دامنه انتقال پروتون را نیز بهبود می‌بخشند. سیانوریک اسید و مشتق‌های آن به‌عنوان ماده اولیه در تولید آفت‌کش‌ها، سفیدکننده‌های نوری و ضدعفونی‌کننده‌ها، داروها و انواع چسب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان نمونه نمک سدیم دی‌کلروسیانوریک اسید برای ضدعفونی کردن سطوح و پارچه‌ها و پوشش ظروف استفاده می‌شوند. محلول آن یک ضدعفونی‌کننده قوی است و پاتوژن‌های بیماری‌های



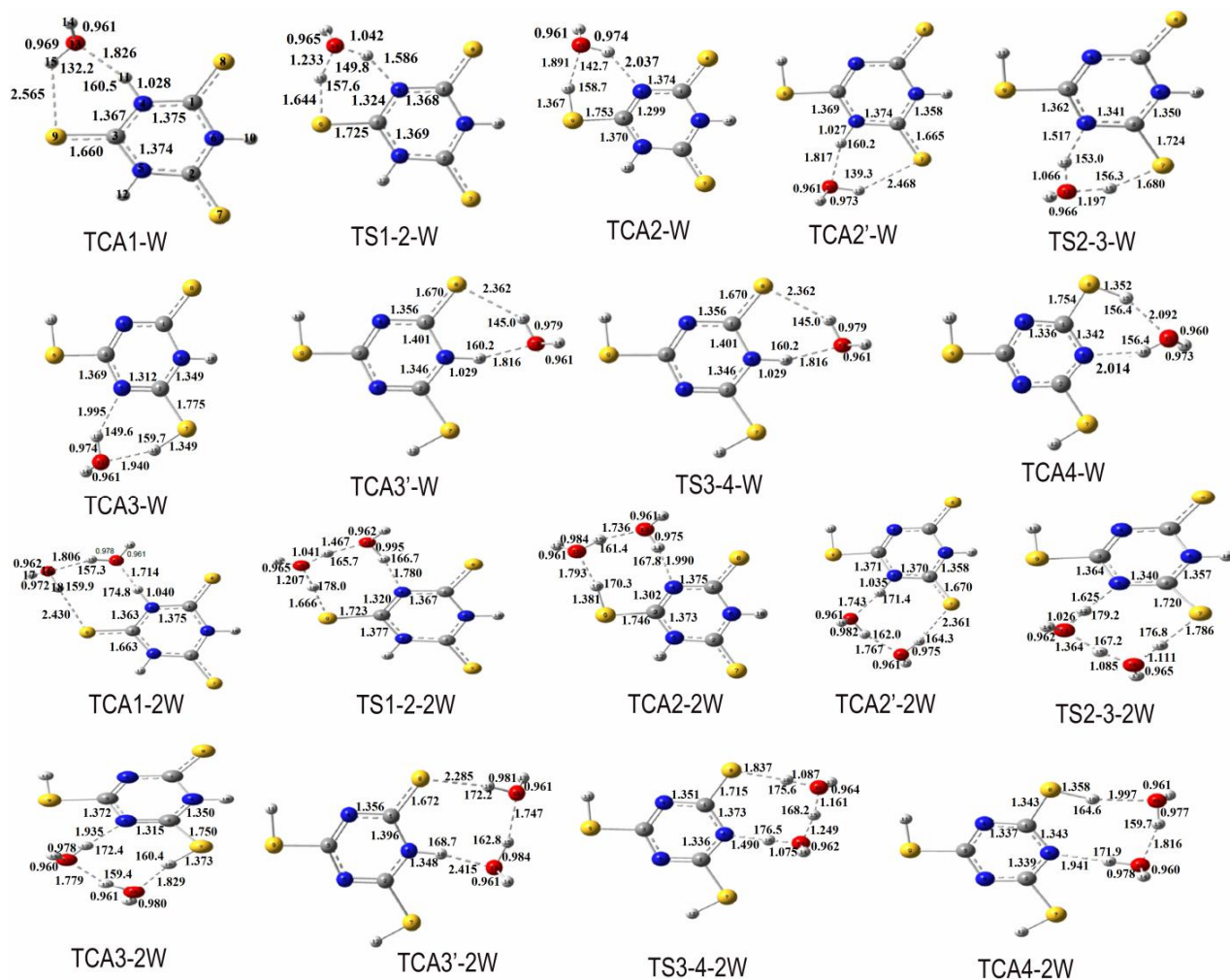
شکل 1. شکل‌های توتومری مختلف تیون-تیول در ترکیب تری‌تئوسیانوریک اسید.

حاصل آن تشکیل ترکیب TCA3 با دو پیوند تیولی است. در مرحله سوم نیز اتم H10 به اتم S8 منتقل و محصول نهایی (TCA4) با سه پیوند تیولی تشکیل می‌شود. طول پیوند C3-N4 در TCA1 برابر با 1/376 آنگستروم است که در ترکیب TCA2 به 1/289 آنگستروم کاهش می‌یابد. طول پیوند C2-N5 در ترکیب TCA2 برابر با 1/383 آنگستروم است که در ترکیب TCA3 به 1/303 آنگستروم کاهش می‌یابد. طول پیوند C1-N6 نیز در ترکیب TCA3 از 1/411 به 1/333 آنگستروم در ترکیب TCA4 کاهش می‌یابد. کاهش طول پیوند C-N مربوط به انتقال پروتون از اتم N به اتم S می‌باشد که در اثر آن پیوند یگانه C-N به پیوند دوگانه C=N تبدیل می‌شود. بیشترین میزان کاهش طول پیوند، مربوط به مرحله اول (TCA1→TCA2) و کمترین میزان کاهش طول پیوند، مربوط به مرحله سوم (TCA3→TCA4) می‌باشد. طول پیوند C3-S9 در ترکیب TCA1 برابر با 1/646 آنگستروم است که در ترکیب TCA2 به 1/764 آنگستروم افزایش می‌یابد. طول پیوند C2-S7 در ترکیب TCA2 در مرحله دوم انتقال پروتون برابر با 1/650 آنگستروم است که در ترکیب TCA3 به 1/763 آنگستروم افزایش پیدا می‌کند. در مرحله

اسید (TCA) شامل چهار ساختار پایدار TCA1، TCA2، TCA3 و TCA4 می‌باشد که حاصل سه مرحله انتقال پروتون در این ترکیب می‌باشد. ساختار TCA1 ماده اولیه و ساختار TCA4 محصول نهایی و ساختارهای TCA2 و TCA3 نیز ساختارهای حدواسط در این فرایند می‌باشند. تمام ساختارهای بهینه‌شده به همراه طول و زاویه‌هایی پیوندی پیوند های درگیر در فرایند انتقال پروتون مستقیم در شکل 1 نشان داده شده است.

در مرحله اول، اتم H11 در ترکیب TCA1 به اتم S9 منتقل می‌شود و سبب تشکیل ترکیب TCA2 می‌شود که دارای یک پیوند تیولی است. اتم H12 در مرحله دوم، از ترکیب TCA2 به اتم S7 منتقل می‌شود که حاصل آن تشکیل ترکیب TCA3 با دو پیوند تیولی می‌باشد. در مرحله سوم نیز اتم H10 به اتم S8 منتقل می‌شود و محصول پایانی (TCA4) با سه پیوند تیولی تشکیل می‌شود.

در مرحله اول، اتم H11 در ترکیب TCA1 به اتم S9 منتقل می‌شود و سبب تشکیل ترکیب TCA2 می‌شود که دارای یک پیوند تیولی است. اتم H12 در مرحله دوم، از ترکیب TCA2 به اتم S7 منتقل می‌گردد که

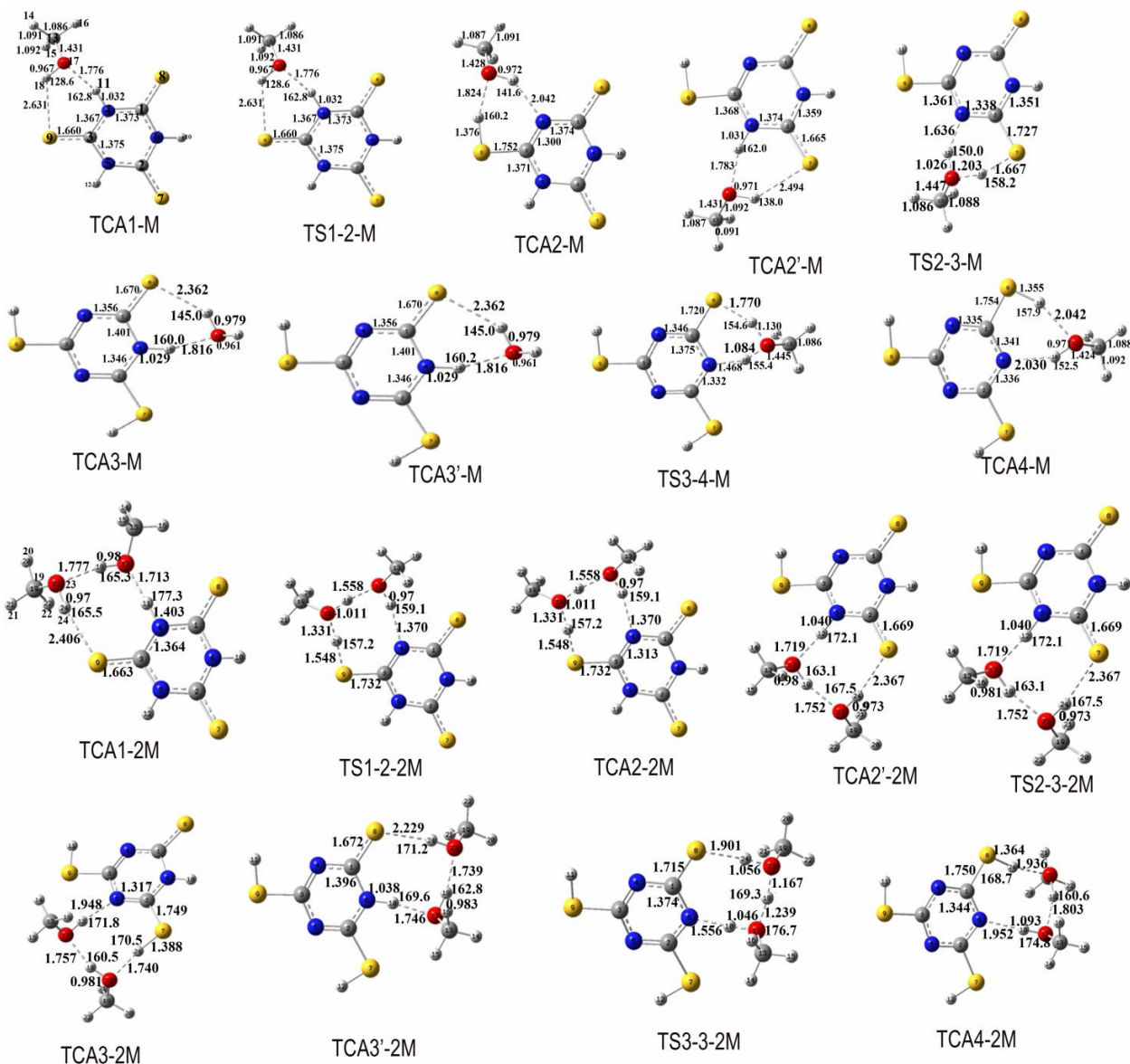


شکل 2. ساختارهای بهینه شده در فرایند توتومری شدن ترکیب تری‌تیوسیانوریک اسید در حضور مولکول‌های آب.

موقعیت‌های دیگر، حاصل یک فرایند انتقال پروتون مشابه می‌باشد. طول پیوندهای C-N و C-S در تمام مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون، در ساختار محصول نسبت به مواد اولیه، به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. بیشترین میزان افزایش طول پیوند C-S در مرحله اول به میزان 0/09 آنگستروم و کمترین میزان افزایش طول پیوند در مرحله سوم به میزان 0/08 آنگستروم می‌باشد. بیشترین میزان کاهش طول پیوند C-N در مرحله اول انتقال پروتون به میزان 0/07 آنگستروم و کمترین میزان کاهش نیز در مرحله سوم به میزان 0/05 آنگستروم است. سه مرحله انتقال پروتون در ترکیب TCA از سه ساختار حالت گذار، TS2-3-W، TS3-4-W و TS3-4-W عبور می‌کند. در این ساختارها، پیوند N-H گسسته و به‌طور هم‌زمان پیوند S-H تشکیل می‌شود. تمام ساختارها در فرایند انتقال پروتون، شامل حلقه‌های شش عضوی غیرمسطح می‌باشند. در همه مرحله‌های انتقال پروتون، زاویه پیوندهای N-H-O و S-H-O در شکل‌های تیونی نسبت به شکل‌های تیولی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که ساختار حدواسط TCA3-W (محصول فرایند انتقال پروتون در مرحله دوم)، ناپایدارترین ساختار و کمپلکس TCA1-W با وجود سه گروه تیون در ساختار آن، پایدارترین ساختار

سوم انتقال پروتون نیز، طول پیوند C1-S8 از 1/625 به 1/761 آنگستروم در ترکیب TCA4 افزایش می‌یابد. افزایش طول پیوند C-S مربوط به تبدیل پیوند دوگانه C=S به پیوند یگانه C-S است. بیشترین افزایش طول پیوند C-S مربوط به مرحله اول انتقال پروتون (TCA1→TCA2) به میزان 0/118 آنگستروم و کمترین میزان افزایش طول پیوند نیز مربوط به مرحله سوم (TCA3→TCA4) به میزان 0/109 آنگستروم می‌باشد. مسیر فرایند انتقال پروتون در ترکیب TCA از سه ساختار حالت گذار TS1-2، TS2-3 و TS3-4 می‌گذرد. تمام ساختارهای حالت گذار در فرایند انتقال پروتون مستقیم شامل یک حلقه چهار عضوی H-C-N می‌باشند و انتقال پروتون در صفحه انجام می‌گیرد.

در فرایند توتومری شدن در حضور یک مولکول آب (شکل 2)، شش ساختار پایدار TCA1-W، TCA2-W، TCA2'-W، TCA3-W، TCA3'-W و TCA4-W روی سطح انرژی پتانسیل به دست می‌آید. در مرحله اول انتقال پروتون، هم‌زمان با انتقال اتم H11 به اتم O13 مولکول آب، اتم H15 مولکول آب به اتم S9 منتقل می‌شود و یک شکل تیولی در ترکیب TCA ایجاد می‌کند. تشکیل شکل‌های تیولی دیگر در



شکل 3. ساختارهای بهینه شده در فرایند توتومری شدن ترکیب تری تیو سیانوریک اسید در حضور مولکولهای متان.

مربوط به مرحله اول و سوم می‌باشد. بیشترین و کمترین کاهش طول پیوند C-N نیز به ترتیب مربوط به مرحله اول و سوم است. فرایند توتومری شدن در حضور یک و دو مولکول متانول مشابه با آب می‌باشد (شکل 3). بررسی سنجه‌های ساختاری در فرایند توتومری شدن در حضور مولکول‌های متانول نشان می‌دهد که بیشترین افزایش طول پیوند C-S و بیشترین کاهش طول پیوند C-N مربوط به مرحله اول انتقال پروتون می‌باشد. کمترین تغییر طول پیوندهای C-S و C-N نیز مربوط به مرحله سوم است.

انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده و تحلیل بار اتمی

انرژی‌های الکترونی تصحیح شده (ΔE)، آنتالپی نسبی (ΔH) و

می‌باشد. فرایند توتومری شدن در حضور دو مولکول آب، شامل تشکیل ساختارهای حلقوی هشت‌عضوی غیر خطی می‌باشد. دو مولکول آب هم-زمان با دریافت یک اتم هیدروژن از اتم نیتروژن، اتم هیدروژن خود را در اختیار اتم گوگرد قرار می‌دهند و به این ترتیب، در فرایند انتقال پروتون نقش کاتالیزگر را ایفا می‌کنند.

این فرایند شامل شش ساختار پایدار TCA1-2W، TCA2-2W، TCA3-2W، TCA2'-2W، TCA3'-2W و TCA4-W می‌باشند. این فرایند نیز شامل سه مرحله انتقال پروتون می‌باشد که هر کدام از یک ساختار حالت گذار عبور می‌کند. در ساختارهای حالت گذار، پیوند N-H گسسته و هم‌زمان پیوند S-H تشکیل می‌شود. طول پیوندهای C-N و C-S در مرحله‌های سگانه انتقال پروتون به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. بیشترین و کمترین افزایش طول پیوند C-S به ترتیب

جدول 1. انرژی‌های الکترونی تصحیح‌شده، آنتالپی نسبی و انرژی آزاد گیبس نسبی مربوط به ساختارهای مختلف در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول (واحد انرژی‌ها: کیلوژول بر مول است)

| Structure | ΔE | ΔH | ΔG | Structure | ΔE | ΔH | ΔG |
|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| TCA1 | 0.0 | 0 | 0.0 | TCA1-M | -33.9 | -33 | 3.7 |
| TS1-2 | 155.8 | 155 | 156.3 | TS1-2-M | 29.3 | 28 | 75.2 |
| TCA2 | 61.5 | 63 | 60.6 | TCA2-M | 24.1 | 25 | 64.5 |
| TS2-3 | 193.6 | 194 | 193.9 | TCA2'-M | 22.3 | 24 | 62.5 |
| TCA3 | 90.4 | 92 | 89.8 | TS2-3-M | 72.8 | 71 | 119.0 |
| TS3-4 | 192.2 | 193 | 192.6 | TCA3-M | 60.7 | 62 | 100.8 |
| TCA4 | 70.0 | 72 | 70.2 | TCA3'-M | 51.7 | 53 | 92.3 |
| TCA1-W | -28.7 | -30 | 6.2 | TS3-4-M | 83.3 | 82 | 130.4 |
| TS1-2-W | 44.5 | 39 | 85.6 | TCA4-M | 47.2 | 49 | 87.1 |
| TCA2-W | 28.9 | 27 | 64.6 | TCA1-2M | -66.3 | -65 | 13.8 |
| TCA2'-W | 26.9 | 26 | 62.3 | TS1-2-2M | -11.6 | -9 | 79.4 |
| TS2-3-W | 88.1 | 83 | 129.0 | TCA2-2M | -14.5 | -13 | 78.3 |
| TCA3-W | 65.3 | 64 | 101.0 | TCA2'-2M | -15.5 | -14 | 65.7 |
| TCA3'W | 53.2 | 52 | 89.8 | TS2-3-2M | 29.0 | 28 | 115.3 |
| TS3-4-W | 96.0 | 91 | 137.4 | TCA3-2M | 18.4 | 20 | 109.0 |
| TCA4-W | 50.0 | 50 | 85.4 | TCA3'-2M | 10.5 | 12 | 92.3 |
| TCA1-2W | -60.1 | -64 | 10.9 | TS3-4-2M | 46.2 | 45 | 135.5 |
| TS1-2-2W | 2.3 | -6 | 79.1 | TCA4-2M | 18.4 | 21 | 98.8 |
| TCA2-2W | -4.9 | -9 | 66.5 | | | | |
| TCA2'-2W | -6.6 | -10 | 64.3 | | | | |
| TS2-3-2W | 53.7 | 45 | 131.2 | | | | |
| TCA3-2W | 36.5 | 33 | 107.8 | | | | |
| TCA3'-2W | 18.2 | 14 | 90.0 | | | | |
| TS3-4-2W | 67.2 | 59 | 145.4 | | | | |
| TCA4-2W | 26.7 | 24 | 96.9 | | | | |

TCA3 که دو گروه تیونی در ساختار آن وجود دارد، ناپایدارترین ساختار می‌باشد. همچنین، محصول نهایی (TCA4) به میزان 61 کیلوژول بر مول ناپایدارتر از ماده اولیه (TCA1) می‌باشد. آنتالپی واکنش، انرژی فعال-سازی، انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی و سرعت واکنش در فرایند انتقال پروتون مستقیم و غیرمستقیم (در حضور مولکول‌های آب و متانول) در

انرژی آزاد گیبس نسبی (ΔG) مربوط به ساختارهای مختلف در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول در جدول 1 گزارش شده است.

یافته‌ها نشان می‌دهد که در فرایند انتقال پروتون مستقیم، ساختار TCA1 با داشتن سه گروه تیونی (C=S)، پایدارترین ساختار و ترکیب

جدول 2. آنتالپی واکنش، انرژی فعال‌سازی، انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی و ثابت سرعت واکنش در حضور مولکول‌های آب و متانول

| | ΔH (kJ mol ⁻¹) | $\Delta E^\#$ (kJ mol ⁻¹) | $\Delta G^\#$ (kJ mol ⁻¹) | k (s) |
|---------------------------|---------------------------------------|--|--|------------------------|
| TCA1→TS1-2→TCA2 | 153.8 | 154.1 | 154.5 | 16.22×10^{-7} |
| TCA2→TS2-3→TCA3 | 129.5 | 130.3 | 131.4 | 98.37×10^{-6} |
| TCA3→TS3-4→TCA4 | 99.8 | 100.6 | 101.5 | 10.23×10^{-6} |
| TCA1-W→TS1-2-W→TCA2-W | 67.9 | 71.7 | 76.9 | 20.90×10^{-2} |
| TCA2'-W→TS2-3-W→TCA3-W | 56.2 | 60.1 | 65.1 | 24.412 |
| TCA3'-W→TS3-4-W→TCA4-W | 39.1 | 42.6 | 47.3 | 32077 |
| TCA1-2W→TS1-2-2W→TCA2-2W | 55.7 | 55.8 | 67.4 | 96.524 |
| TCA2'-2W→TS2-3-2W→TCA3-2W | 54.5 | 54.4 | 65.9 | 17.678 |
| TCA3'-2W→TS3-4-2W→TCA4-2W | 43.8 | 43.9 | 54.8 | 1556.6 |
| TCA1-M→TS1-2-M→TCA2-M | 59.6 | 59.6 | 67.6 | 89.042 |
| TCA2'-M→TS2-3-M→TCA3-M | 47.5 | 47.4 | 55.8 | 1039.9 |
| TCA3'-M→TS3-4-M→TCA4-M | 72 | 32.1 | 40.3 | 801.83 |
| TCA1-2M→TS1-2-2M→TCA2-2M | 64.6 | 52.1 | 64.6 | 29.868 |
| TCA2'-2M→TS2-3-2M→TCA-2M | 4.4 | 41 | 49.4 | 13749 |
| TCA3'-2M→TS3-4-2M→TCA4-2M | 43.2 | 32.7 | 43.2 | 248.89 |

جدول 2 آمده است.

پروتون، گرماگیر و غیر خودبخودی است. یافته‌ها نشان می‌دهد که سد انرژی انتقال پروتون در تمام مرحله‌ها، نسبت به انتقال پروتون در حضور یک مولکول آب، کاهش می‌یابد. بیشترین کاهش در سد انرژی، در مرحله اول انتقال پروتون به میزان 11/6 کیلوژول برمول می‌باشد. این بار نیز مرحله اول دارای بیشترین سد انرژی (60/1 کیلوژول برمول) و بیشترین تغییرهای مثبت انرژی (52/6 کیلوژول برمول) می‌باشد. مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون، فرایندهایی گرماگیر و غیر خودبخودی می‌باشند. پایدارترین ساختار، TCA1-2W و ناپایدارترین ساختار TCA2-2W می‌باشد. بررسی فرایند توتومری شدن در حضور یک یا دو مولکول متانول نشان می‌دهد که این بار نیز مرحله اول فرایند انتقال پروتون به دلیل داشتن بیشترین سد انرژی و بیشترین تغییرهای انرژی، مشکل‌ترین مرحله از لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی است. در حضور دو مولکول متانول، انرژی پایداری کمپلکس‌ها و سد انرژی به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. کمپلکس‌های TCA1-M و TCA1-2M، پایدارترین و کمپلکس‌های TCA3-M و TCA3-2M، ناپایدارترین ساختارها می‌باشند. در حضور یک مولکول متانول، مرحله سوم، گرمازا و خودبه-خودی است، در حالی‌که در حضور دو مولکول متانول تمام مرحله‌ها انتقال پروتون گرماگیر و غیر خودبه‌خودی می‌باشند. یافته‌های کلی نشان می‌دهد که پایدارترین کمپلکس، TCA1-2M است. در فرایند انتقال

مقایسه نتایج بین سه مرحله انتقال پروتون نشان می‌دهد که مرحله اول و دوم فرایند، گرماگیر و مرحله سوم فرایند گرماده است. ΔH واکنش کلی نیز برابر با 60/5 کیلوژول برمول است. مرحله اول انتقال پروتون با بیشترین انرژی فعال‌سازی 154/1 کیلوژول برمول و مقدار ΔE برابر با 153/8 کیلوژول برمول از لحاظ دینامیکی و ترمودینامیکی مناسب نمی‌باشد. مرحله سوم انتقال پروتون با کمترین انرژی فعال‌سازی 100/6 کیلوژول برمول و مقدار $\Delta E = -22/8$ کیلوژول برمول مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون است. مرحله سوم با مقدار $\Delta G = -22/4$ کیلوژول برمول یک مرحله خودبخودی می‌باشد (جدول 2).

مرحله اول و سوم انتقال پروتون به ترتیب دارای بیشترین (71/7 کیلوژول برمول) و کمترین (42/6 کیلوژول برمول) مقدار انرژی فعال‌سازی هستند. میزان تغییر انرژی محصول‌ها نسبت به مواد اولیه در مرحله اول و سوم به ترتیب برابر با 55/6 و 4/1- کیلوژول برمول است. در حضور یک مولکول آب نیز همانند انتقال پروتون مستقیم، مرحله اول و سوم به ترتیب نامناسب‌ترین و مناسب‌ترین مرحله از لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی می‌باشند. مرحله اول و دوم، فرایندهایی گرماگیر هستند، اما مرحله سوم فرایندی گرماده است. مرحله سوم به دلیل داشتن تغییرهای انرژی آزاد منفی، فرایندی خودبخودی است، اما فرایند کلی انتقال

مثبت اتم H در ساختارهای حالت گذار نسبت به ماده اولیه کاهش پیدا می‌کند. گفتنی است که روند تغییر بار اتم‌ها در ساختارهای درگیر در هر سه مرحله از فرایند انتقال پروتون کاملاً مشابه است.

تخلیل بار در حضور یک مولکول آب نشان می‌دهد که بار منفی اتم S در همه مرحله‌های انتقال پروتون در محصول‌ها نسبت به مواد اولیه کاهش و بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش، اما در مراحل دوم و سوم افزایش می‌یابد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N در همه مرحله‌ها افزایش، اما بار مثبت اتم H15 اندکی کاهش پیدا می‌کند. در حضور دو مولکول آب بار منفی اتم S در همه مرحله‌های انتقال پروتون نسبت به مواد اولیه کاهش می‌یابد، در حالی‌که بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش و در مرحله دوم و سوم افزایش پیدا کرد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N در مرحله‌های سه گانه انتقال پروتون افزایش می‌یابد و بار مثبت اتم H15 تقریباً بدون تغییر اما بار مثبت اتم H18 به‌طور قابل ملاحظه‌ای در همه مرحله‌ها کاهش می‌یابد. بر اساس جدول 3، بار منفی اتم S در حضور یک و دو مولکول متانول، در محصول‌ها نسبت به مواد اولیه کاهش، اما بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش و در مرحله‌های دوم و سوم افزایش می‌یابد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N، در مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون افزایش پیدا می‌کند. بار مثبت اتم H18 نیز در همه مرحله‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. گفتنی است که در همه مرحله‌های بررسی‌شده، میزان کاهش بار در اتم S بسیار بیشتر از کاهش بار در اتم N می‌باشد.

تخلیل بار در حضور یک مولکول آب نشان می‌دهد که در همه کمپلکس‌های ایجادشده در مرحله اول و دوم انتقال پروتون (شامل مواد اولیه، حالت گذار و محصول‌ها)، انتقال بار از مولکول آب به ترکیب TCA صورت می‌گیرد. میزان انتقال بار در محصول‌ها بیشتر از مواد اولیه است. در حضور دو مولکول آب، میزان انتقال بار از مولکول‌های آب به TCA افزایش می‌یابد، اما روند تغییرها در مرحله اول و دوم انتقال پروتون، مشابه کمپلکس‌های یک آبه می‌باشد. در مرحله سوم انتقال پروتون، در ساختارهای حالت گذار و محصول، انتقال بار از مولکول آب به ترکیب TCA می‌باشد.

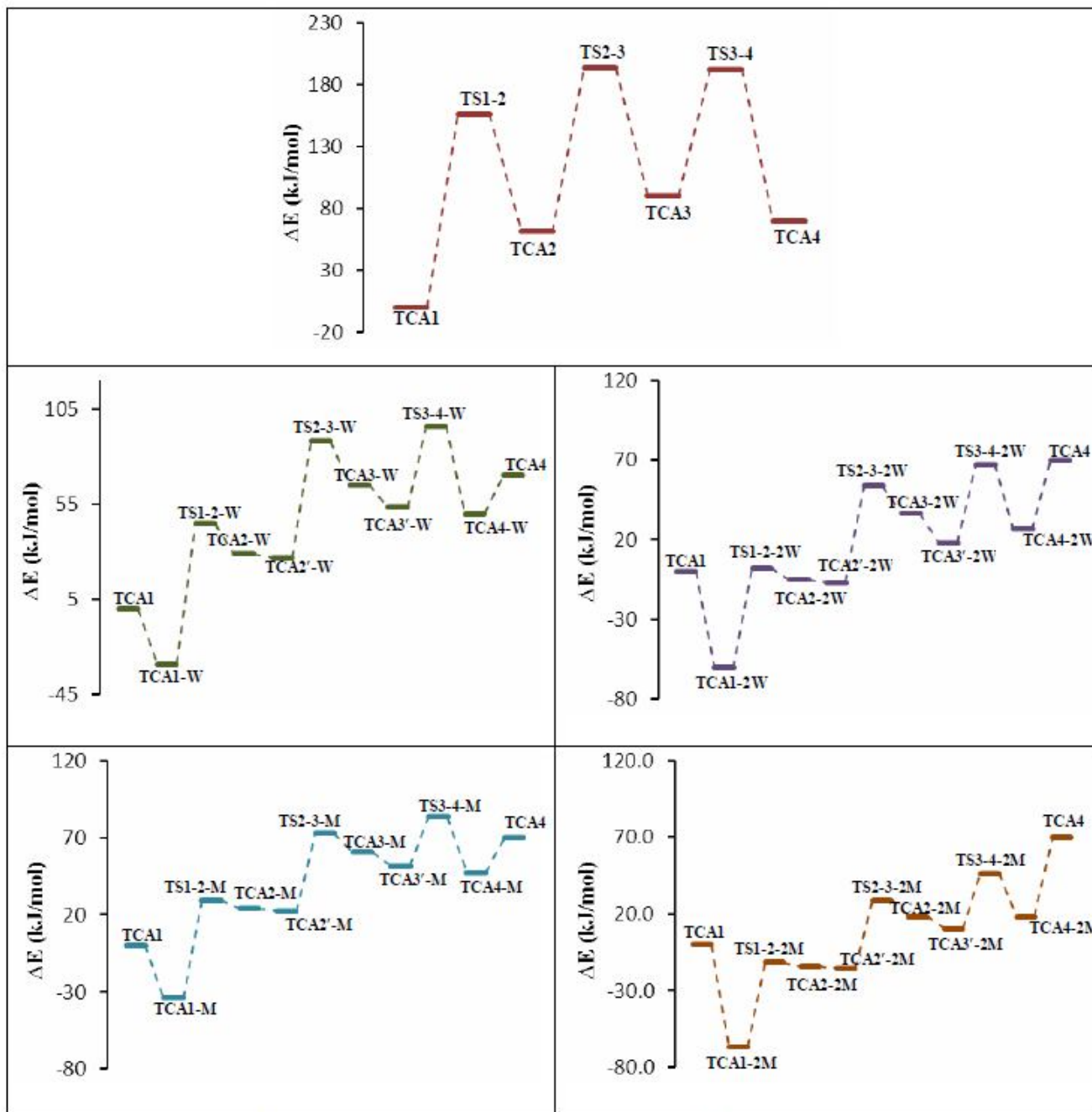
محصول‌ها نسبت به مواد اولیه کاهش و بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش، اما در مراحل دوم و سوم افزایش می‌یابد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N در همه مرحله‌ها افزایش، اما بار مثبت اتم H15 اندکی کاهش پیدا می‌کند. در حضور دو مولکول آب بار منفی اتم S در همه مرحله‌های انتقال پروتون نسبت به مواد اولیه کاهش می‌یابد، در حالی‌که بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش و در مرحله دوم و سوم افزایش پیدا کرد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N در مرحله‌های سه گانه انتقال پروتون افزایش می‌یابد و بار مثبت اتم H15 تقریباً بدون تغییر اما بار مثبت اتم H18 به‌طور قابل ملاحظه‌ای در همه مرحله‌ها کاهش می‌یابد. بر اساس جدول 3، بار منفی اتم S در حضور یک و دو مولکول متانول، در محصول‌ها نسبت به مواد اولیه کاهش، اما بار منفی اتم N در مرحله اول کاهش و در مرحله‌های دوم و سوم افزایش می‌یابد. بار مثبت اتم H متصل به اتم N، در مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون افزایش پیدا می‌کند. بار مثبت اتم H18 نیز در همه مرحله‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. گفتنی است که در همه مرحله‌های بررسی‌شده، میزان کاهش بار در اتم S بسیار بیشتر از کاهش بار در اتم N می‌باشد.

تخلیل بار در حضور یک مولکول آب نشان می‌دهد که در همه کمپلکس‌های ایجادشده در مرحله اول و دوم انتقال پروتون (شامل مواد

پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول، ماده اولیه پایدارترین ساختار می‌باشد. ترتیب پایداری مواد اولیه به صورت زیر است:

$TCA1 < TCA1-W < TCA1-M < TCA1-2W < TCA1-2M$
 ناپایدارترین ساختار نیز TCA3 می‌باشد. در همه موارد (در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول)، مرحله سوم از لحاظ دینامیکی و ترمودینامیکی ارجحیت دارد. فرایند کلی واکنش یک فرایند گرماگیر و غیرخودبه‌خودی است و یک محصول ناپایدار تشکیل می‌شود. مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون از لحاظ سینتیکی مربوط به مرحله سوم انتقال پروتون در حضور یک مولکول متانول با انرژی فعال‌سازی 34/9 کیلوژول برمول و ثابت سرعت $801/83 \text{ s}^{-1}$ است. مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون مستقیم از لحاظ ترمودینامیکی نیز مرحله سوم، با $\Delta E = -22/8$ ، $\Delta H = -22/5$ و $\Delta G = -22/4$ کیلوژول برمول می‌باشد. نامناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون مستقیم از لحاظ سینتیکی مربوط به مرحله اول با انرژی فعال‌سازی 1541 کیلوژول برمول و ثابت سرعت $1/622 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ است. نامناسب‌ترین مرحله از لحاظ ترمودینامیکی نیز مربوط به مرحله اول در حضور یک مولکول متانول با $\Delta E = 55/8$ ، $\Delta H = 53/7$ و $\Delta G = 61/6$ کیلوژول برمول می‌باشد. نمودار سطوح انرژی پتانسیل در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول مربوط به ترکیب تری‌تئوسیانوریک اسید در شکل 4 آمده است.

یافته‌های مربوط به تحلیل بار (جدول 3) نشان می‌دهد که در فرایند انتقال پروتون مستقیم، بار خالص اتمی مثبت در اتم H منتقل‌شده در مرحله اول انتقال پروتون، از 0/441 a.u. در TCA1، به 0/335 a.u. در TS1-2 و 0/171 a.u. در TCA2 کاهش می‌یابد. در مرحله دوم بار خالص اتم H از 0/431 a.u. در TCA2، به 0/166 a.u. در TCA3، کاهش پیدا می‌کند. در مرحله سوم نیز بار اتم H از 0/429 a.u. در TCA3 به 0/141 a.u. در TCA4، کاهش می‌یابد. مقدار بار خالص منفی اتم N4 دریافت‌کننده پروتون، در مرحله اول انتقال پروتون، در ساختارهای TCA1، TS1-2 و TCA2 به‌ترتیب برابر با 0/608، -0/651 و -0/570 a.u. می‌باشد. در مرحله دوم انتقال پروتون، بار خالص اتم N5 در ساختار TCA2، برابر با -0/615 a.u. است که پس از افزایش در ساختار TS2-3 (-0/676 a.u.) به -0/601 a.u. در ساختار TCA3 کاهش می‌یابد. این روند در مرحله سوم انتقال پروتون نیز مشاهده شد. بار خالص مثبت اتم C3 در مرحله اول انتقال پروتون در ساختار TCA1، TS1-2 و TCA2 افزایش می‌یابد و به ترتیب برابر با 0/245، 0/316 و 0/345 a.u. می‌باشد. بار خالص مثبت اتم C2 در مرحله دوم و اتم C1 در مرحله سوم انتقال پروتون نیز افزایش می‌یابد. بار منفی اتم S9 در مرحله اول، اتم S7 در مرحله دوم و اتم S8 در مرحله سوم انتقال پروتون کاهش پیدا می‌کند، به طوری‌که در ساختار محصول در هر مرحله (TCA2، TCA3 و TCA4) بار اتم S مثبت می‌شود. یافته‌ها در بررسی بار اتم‌های درگیر در فرایند انتقال پروتون حاکی از این است که بار منفی اتم‌های S و N و بار مثبت اتم H در محصول‌ها نسبت به مواد اولیه کاهش می‌یابد. این نتیجه نشانگر پخش بار در محصول (فرم تیولی) است. در ساختارهای حالت گذار، بار منفی اتم‌های S و N نسبت به ماده اولیه به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. بار



شکل 4. نمودار سطح انرژی پتانسیل در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول.

ماده اولیه $TCA3^-W$ ، انتقال بار معکوس است (از ترکیب TCA به مولکول آب). در حضور دو مولکول آب، میزان این انتقال بار کاهش می‌یابد. در حضور یک مولکول متانول، در تمام کمپلکس‌های شرکت‌کننده در مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون، انتقال بار از متانول به TCA صورت می‌گیرد. میزان این انتقال در محصول‌ها بیشتر از مواد اولیه است. در حضور دو مولکول متانول، نتایج مشابه است، با این تفاوت که میزان انتقال بار نسبت به حضور یک مولکول متانول، افزایش می‌یابد.

اولیه، حالت گذار و محصول‌ها)، انتقال بار از مولکول آب به ترکیب TCA صورت می‌گیرد. میزان انتقال بار در محصول‌ها بیشتر از مواد اولیه است. در حضور دو مولکول آب، میزان انتقال بار از مولکول‌های آب به TCA افزایش می‌یابد، اما روند تغییرها در مرحله اول و دوم انتقال پروتون، مشابه کمپلکس‌های یک آبه می‌باشد. در مرحله سوم انتقال پروتون، در ساختارهای حالت گذار و محصول، انتقال بار از مولکول آب به ترکیب TCA می‌باشد. در حضور دو مولکول آب، انتقال بار افزایش می‌یابد، اما در ساختار

جدول 3. نتایج تحلیل NBO شامل بار طبیعی اتمها (a.u.) در ساختارهای گوناگون

| | $q_{N4(6)}$ | $q_{C1(3)}$ | $q_{S8(9)}$ | $q_{H11(10)}$ | q_{N5} | q_{C2} | $q_{S7(8)}$ | q_{H12} |
|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| TCA1 | -0.608 | 0.245 | -0.077 | 0.441 | | | | |
| TS1-2 | -0.651 | 0.316 | -0.013 | 0.335 | | | | |
| TCA2 | -0.570 | 0.345 | 0.097 | 0.171 | -0.615 | 0.255 | -0.112 | 0.431 |
| TS2-3 | -0.676 | 0.329 | -0.034 | 0.335 | | | | |
| TCA3 | -0.600 | 0.225 | -0.107 | 0.429 | -0.601 | 0.359 | 0.098 | 0.166 |
| TS3-4 | -0.654 | 0.303 | -0.061 | 0.341 | | | | |
| TCA4 | -0.580 | 0.325 | 0.114 | 0.141 | | | | |
| | $q_{N4(5)6}$ | $q_{C2(3)1}$ | $q_{S7(8)9}$ | $q_{H11(12)10}$ | $q_{O(13)17}$ | $q_{H(15)24}$ | $q_{O16(23)}$ | $q_{H(18)}$ |
| TCA1-W | -0.630 | 0.271 | -0.138 | 0.474 | -0.945 | 0.489 | | |
| TS1-2-W | -0.679 | 0.338 | -0.088 | 0.522 | -0.882 | 0.334 | | |
| TCA2-W | -0.624 | 0.348 | 0.076 | 0.504 | -0.949 | 0.209 | | |
| TCA2'-W | -0.636 | 0.284 | -0.172 | 0.463 | -0.956 | 0.491 | | |
| TS2-3-W | -0.701 | 0.347 | -0.114 | 0.509 | -0.886 | 0.352 | | |
| TCA3-W | -0.654 | 0.362 | 0.079 | 0.496 | -0.948 | 0.201 | | |
| TCA3'-W | -0.614 | 0.255 | -0.159 | 0.460 | -0.968 | 0.487 | | |
| TS3-4-W | -0.662 | 0.310 | -0.103 | 0.490 | -0.906 | 0.355 | | |
| TCA4-W | -0.624 | 0.328 | 0.107 | 0.491 | -0.955 | 0.173 | | |
| TCA1-2W | -0.632 | 0.283 | -0.160 | 0.478 | -0.963 | 0.506 | -0.953 | 0.487 |
| TS1-2-2W | -0.670 | 0.341 | -0.118 | 0.517 | -0.958 | 0.520 | -0.878 | 0.345 |
| TCA2-2W | -0.620 | 0.346 | 0.069 | 0.503 | -0.972 | 0.510 | -0.956 | 0.221 |
| TCA2'-2W | -0.639 | 0.294 | -0.194 | 0.465 | -0.966 | 0.512 | -0.968 | 0.490 |
| TS2-3-2W | -0.701 | 0.346 | -0.193 | 0.507 | -0.941 | 0.512 | -0.878 | 0.401 |
| TCA3-2W | -0.661 | 0.362 | 0.068 | 0.498 | -0.969 | 0.507 | -0.956 | 0.210 |
| TCA3'-2W | -0.613 | 0.264 | -0.178 | 0.464 | -0.975 | 0.510 | -0.976 | 0.486 |
| TS3-4-2W | -0.665 | 0.306 | -0.180 | 0.494 | -0.923 | 0.502 | -0.906 | 0.409 |
| TCA4-2W | -0.631 | 0.328 | 0.104 | 0.497 | -0.969 | 0.501 | -0.962 | 0.180 |
| TCA1-M | -0.629 | 0.271 | -0.138 | 0.472 | -0.764 | | | 0.486 |
| TS1-2-M | -0.673 | 0.338 | -0.075 | 0.533 | -0.738 | | | 0.320 |
| TCA2-M | -0.614 | 0.343 | 0.069 | 0.504 | -0.767 | | | 0.209 |
| TCA2'-M | -0.634 | 0.284 | -0.172 | 0.460 | -0.777 | | | 0.490 |
| TS2-3-M | -0.701 | 0.346 | -0.115 | 0.526 | -0.740 | | | 0.350 |
| TCA3-M | -0.650 | 0.361 | 0.072 | 0.497 | -0.766 | | | 0.200 |
| TCA3'-M | -0.613 | 0.255 | -0.159 | 0.457 | -0.790 | | | 0.488 |
| TS3-4-M | -0.671 | 0.303 | -0.132 | 0.505 | -0.755 | | | 0.389 |
| TCA4-M | -0.621 | 0.327 | 0.103 | 0.491 | -0.770 | | | 0.170 |
| TCA1-2M | -0.630 | 0.285 | -0.159 | 0.478 | -0.790 | 0.486 | -0.778 | 0.503 |
| TS1-2-2M | -0.641 | 0.342 | -0.057 | 0.516 | -0.789 | 0.292 | -0.744 | 0.518 |
| TCA2-2M | -0.616 | 0.344 | 0.048 | 0.505 | -0.785 | 0.224 | -0.774 | 0.508 |
| TCA2'-2M | -0.636 | 0.295 | -0.193 | 0.463 | -0.793 | 0.488 | -0.788 | 0.508 |
| TS2-3-2M | -0.687 | 0.351 | -0.113 | 0.511 | -0.795 | 0.326 | -0.736 | 0.521 |
| TCA3-2M | -0.658 | 0.360 | 0.054 | 0.499 | -0.790 | 0.211 | -0.774 | 0.506 |
| TCA3'-2M | -0.612 | 0.264 | -0.176 | 0.460 | -0.796 | 0.487 | -0.800 | 0.508 |
| TS3-4-2M | -0.667 | 0.301 | -0.206 | 0.508 | -0.761 | 0.439 | -0.762 | 0.503 |
| TCA4-2M | -0.629 | 0.327 | 0.098 | 0.497 | -0.789 | 0.179 | -0.778 | 0.498 |

نتیجه گیری

- 8) E.G. Robertson, J.P. Simons, *Phys. Chem. Phys.* 3 (2001) 1.
- 9) A. Gutberlet, G. Schwaab, Ö. Birer, M. Masia, A. Kaczmarek, H. Forbert, M. Havenith, *Science* 324 (2009) 1545.
- 10) P.A. Giguere, S. Turrell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5473.
- 11) A.M. Elena, S. Meloni, G. Ciccotti, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 13039.
- 12) N. Osaka, M. Ishitsuka, T. Hiaki, *J. Mol. Struct.* 921 (2009) 144.
- 13) P.R. Varadwaj, A. Varadwaj, H.M. Marques, *Scientific Reports* 9 (2019) 10650.
- 14) Y. Karpenko, L. Omelyanchik, T. Panasenko, *Chem. Chem. Technol.* 12 (2018) 419.
- 15) M. Ni, H. Fang, *Chemical Papers* 73 (2019) 1561.
- 16) M. Kucharski, E. Chmiel-Szukiewicz, *J. Appl. Poly. Sci.* 76 (2000) 439.
- 17) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 18) S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- 19) F. Biegler-Knig, J. Schnbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 545.

محاسبه‌های شیمی کوانتومی برای بررسی ساختارها، انرژی‌های برهمکنش، محاسبه سد انرژی، پیوندهای هیدروژنی و انتقال‌های بار بر روی فرایند انتقال پروتون درون مولکولی در ترکیب تری‌تئوسیانوریک اسید (TCA) در حضور و در غیاب مولکول‌های آب و متانول انجام شد. یافته‌ها نشان داد که در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول، فرایند انتقال پروتون در مرحله‌های سه‌گانه، فرایندی گرماگیر است، پس، شکل‌های تیونی (مواد اولیه) از پایداری نسبی بیشتری نسبت به شکل‌های تیولی (محصول ها) برخوردارند. نتایج نشان داد که در حضور یک مولکول آب، مرحله اول و سوم به ترتیب نامناسب‌ترین و مناسب‌ترین مرحله‌ها از لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی می‌باشند. در حضور دو مولکول آب، مرحله‌های سه‌گانه انتقال پروتون، فرایندهایی گرماگیر و غیرخودبخودی می‌باشند. در حضور دو مولکول متانول همه مرحله‌های انتقال پروتون گرماگیر و غیرخودبخودی هستند، در حالی‌که در حضور یک مولکول متانول، مرحله سوم گرمازا و خودبخودی است. مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون از لحاظ سینتیکی مربوط به مرحله سوم انتقال پروتون در حضور یک مولکول متانول می‌باشد. مناسب‌ترین مرحله انتقال پروتون مستقیم از لحاظ ترمودینامیکی نیز مرحله سوم است. یافته‌های کلی نشانگر این است که پایدارترین کمپلکس‌های به‌دست‌آمده در فرایند انتقال پروتون مستقیم و در حضور مولکول‌های آب و متانول، ماده اولیه TCA1 می‌باشد. فرایند کلی واکنش یک فرایند گرماگیر و غیرخودبخودی است، که یک محصول ناپایدار (TCA4) تشکیل می‌شود. تحلیل بار در حضور مولکول‌های آب و متانول نشان داد که در کمپلکس‌های ایجادشده، انتقال بار از مولکول‌های آب و متانول به TCA صورت می‌گیرد.

مراجع

- 1) O.F. Mohammed, D. Pines, E.T.J. Nibbering, E. Pines, *Angew Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1458.
- 2) K. Faxen, G. Gilderson, P. Adelroth, P. Brzezinski, *Nature* 437 (2005) 286.
- 3) S. Hay, C.R. Pudney, T.A. McGrory, J. Pang, M.J. Sutcliffe, N.S. Scrutton, *Angew Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 1452.
- 4) S. Xu, J.M. Niles, K.H. Bowen, Jr. Bowen, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 10696.
- 5) M. Hanus, F. Ryjacek, M. Kabelak, T. Kubar, T.V. Bogdam, S.A. Trygubenko, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7678.
- 6) K.T. Lee, J. Sung, K.J. Lee, S.K. Kim, Y.D. Park, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 8251.
- 7) S. Scheiner, T. Kar, J. Pattanayak, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13257.