بررسی نظری خواص فتوفیزیکی و انتقال پروتون در حالت برانگیخته در 1و4-دی هیدروکسی آنتراکوئینون

اسماء ریگی[1،*]، علی ابراهیمی[2]، آسیه شهرکی[3]

*1 *- دانشجو ، شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان،*
رایانامه: rigiasma375@gmail.com

2- نویسنده مسئول: استاد، شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان،
رایانامه: ebrahimi@chem.usb.ac.ir

3- دکتری ، شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان،
رایانامه: asiiye.shshraki@gmail.com

واژگان کلیدی: انتقال پروتون، حالت برانگیخته، محاسبات DFT وابسته به زمان

مقدمه

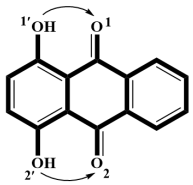
انتقال پروتون در حالت برانگیخته (ESIPT) یک فرآیند فتوشیمیایی فوق سریع القا شده توسط پیوند هیدروژنی است که نقش مهمی در فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ایفا می‌کند. فلوروفورهای ESIPT دارای خواص فوتوفیزیکی ویژه‌ای مانند جابجایی استوکس بزرگ و خواص فلورسانس دوگانه هستند که منجر به کاربردهای حیاتی به عنوان LED، سوئیچ های مولکولی و تصویربرداری فلورسانس می‌شود. آنتراکوئینون‌ها ساختارهای آروماتیک سه‌حلقه‌ای مشتق شده از دی‌اکسوآنتراسن هستند. مشتقات آنتراکوئینون به دلیل داشتن ساختار آروماتیک سه‌حلقه‌ای، جایگاه ویژه و کاربردهای بیولوژیکی متفاوتی از جمله ضدقارچ، ضدتومور، ضدمیکروبی و کنترل قند خون دارند. در این کار، ویژگی‌های فتوفیزیکی این ترکیب و عوامل موثر بر آن از طریق فرایند ESIPT مورد بررسی قرار گرفته است.

روش‌های محاسباتی

تمامی ساختارها در هر دو حالت پایه (S_0) و اولین حالت برانگیخته یکتایی (S_1) با استفاده از تئوری تابعی چگالی، DFT و تئوری تابعی چگالی وابسته به زمان، TD-DFT، در سطح نظری M06-2X/6-311++G(d,P) با استفاده از بسته‌ی نرم-افزاری گاوسی 16 بدون هیچگونه محدودیت ساختاری بهینه‌سازی شده‌اند. انجام محاسبات فرکانس برای تایید ترکیبات به عنوان مینیمم‌های موضعی و همچنین، به دست آوردن فرکانس شیوه‌های ارتعاشی در دستور کار قرار گرفته است. منحنی انرژی پتانسیل ترکیبات در حالت‌های پایه و برانگیخته با استفاده از محاسبات جاروب آزاد تک بعدی و دو بعدی فاصله‌های O-H به دست آمده است. آنالیز مکان‌شناختی توزیع الکترون‌ها روی توابع موج به‌دست آمده ساختارهای بهینه شده، با استفاده از نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (QTAIM) و نرم‌افزار AIMALL انجام شده است.

بحث و بررسی نتایج

ساختار مورد نظر به همراه شماره‌گذاری آن در شکل 1 نشان داده شده است. تشکیل پیوند هیدروژنی، عاملی برای انجام فرآیند ESIPT در مولکول است. همانطور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی شامل O1…H1' و O2…H2' برقرار است. طول پیوندهای هیدروژنی مذکور و مقدار چگالی الکترونی (ρ) هر یک، در حالتهای پایه و برانگیخته در جدول 1 گزارش شده است. طبق داده های جدول 1، هر دو پیوند هیدروژنی در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه، دارای مقدار ρ بیشتر و طول کمتر هستند که نشان‌دهنده‌ی تقویت پیوند هیدروژنی در اولین حالت برانگیخته یکتایی است. بنابراین، انتظار می‌رود فرایند انتقال پروتون در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه با سهولت بیشتری انجام شود.



شکل 1. ساختار 1و4-دی هیدروکسی آنتراکوئینون به همراه شمارگذاری اتم‌ها.

جدول 1. مقادیر طول پیوندهای هیدروژنی و چگالی الکترونی در نقاط بحرانی		
پیوند هیدروژنی	فاصله اتم‌ها (Å)	چگالی الکترونی در نقطه بحرانی (ρ)
O1…H1'	1.73 (1.55)	0.019 (0.021*)
O2…H2'	1.73 (1.55)	0.019 (0.021)

*اعداد داخل پرانتز مربوط به حالت برانگیخته است.

محاسبات جاروب آزاد به دو شیوه انجام شده است. در شیوه اول، ابتدا انتقال پروتون در موقعیت 1 و سپس در موقعیت 2 و در شیوه دوم، انتقال پروتون در هر دو موقعیت به طور همزمان انجام شده است. منحنی‌های انرژی پتانسیل حاصل از روبش سطح انرژی پتانسیل در سطح نظری M06-2X/6-311++G(d,p) در حالت‌های پایه و برانگیخته در شکل 2 نشان داده شده است.

شکل 2. منحنی‌های انرژی پتانسیل حاصل از روبش سطح انرژی پتانسیل در سطح نظری M06-2X/6-311++G(d,p) در حالت‌های پایه و برانگیخته

با توجه به نمودارهای به دست آمده، سد انرژی انتقال پروتون در موقعیت 1، در حالت پایه 8.47 کیلوکالری بر مول و در حالت برانگیخته 2.17 کیلوکالری بر مول و نشان دهنده‌ی سهولت انتقال پروتون در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه است. انتقال پروتون در موقعیت 1، سبب تسهیل فرایند انتقال پروتون در موقعیت 2 در هر دو حالت پایه و برانگیخته می‌شود؛ به‌طوری‌که سد انرژی انتقال به ترتیب در حالت‌های پایه و برانگیخته معادل 3.16 و 1.97 کیلوکالری بر مول است (شکل 2). شیوه دوم مربوط به جاروب آزاد دو بعدی انتقال همزمان هر دو پروتون است که سد انرژی به دست آمده از آن معادل 14.09 کیلوکالری بر مول و بسیار بیشتر از مقادیر بدست آمده از شیوه اول است. بنابراین، مطلوب‌ترین شیوه، انتقال تکی پروتون‌ها، یکی پس از دیگری است.

نتیجه‌گیری

فرآیند انتقال پروتون در حالت برانگیخته (ESIPT) برای ترکیب 1و4-دی هیدروکسی آنتراکوئینون به طور نظری بررسی شده است. با توجه به دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ساختار، نتایج نشان می‌دهد که انتقال تکی پروتون یکی پس از دیگری، مطلوب‌ترین شیوه برای انجام فرآیند است.

منابع و مراجع

[1] Driscoll, E., Sorenson, S., & Dawlaty, J.M. (**2015**) Ultrafast intramolecular electron and proton transfer in bis (imino) isoindole derivatives. Journal of Physical Chemistry A, 119(22), 5618-5625, 2015.
[2] Stricker, L., Fritz, E.C., Peterlechner, M., Doltsinis, N.L., & Ravoo, B.J. (**2016**) Arylazopyrazoles as light-responsive molecular switches in cyclodextrin-based supramolecular systems. Journal of the American Chemical Society, 138(13), 4547-4554.