برخی شکل های این مقاله به صورت رنگی در صفحه ۳ جلد، آمده است.

نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیکی و رسم آن با نرم افزار اسپارتان

مطهره‌سادات اشرفی
وحید امانی
گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان

اشاره

نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیکی که با نام‌های نقشه‌های انرژی پتانسیل الکترواستاتیک یا سطوح پتانسیل الکتریکی مولکولی نیز شناخته شده‌اند، ابزار بسیار سودمندی برای نمایش همزمان شکل، اندازه و توزیع چگالی بار در فضای سه‌بعدی مولکول به‌شمار می‌روند. به دست آوردن اطلاعات در مورد توزیع بار مولکول می‌تواند در پیش‌بینی خواص و چگونگی برهم‌کنش مولکول با دیگر مولکول‌ها سازنده باشد.

کلیدواژه‌ها: نرم‌افزارهای شیمی، نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیک

مقدمه

این نقشه‌ها با استفاده از روش‌های کوانتومی یا روش‌های تجربی (روش تفرق) محاسبه می‌شوند. در این نقشه‌ها توزیع بار با استفاده از نوارهایی به رنگ‌های سرخ، آبی، سبز و ... نمایش داده می‌شود. ناحیه سرخ‌رنگ، ناحیه‌ای است که تراکم بارالکتریکی منفی یا پتانسیل الکترواستاتیک منفی دارد و قطب منفی مولکول را تشکیل می‌دهد. ناحیه آبی، ناحیه‌ای است که تراکم بار الکتریکی مثبت یا پتانسیل الکترواستاتیک مثبت دارد و قطب مثبت مولکول را تشکیل می‌دهد. ناحیه سبز نیز ناحیه بدون پتانسیل را نشان می‌دهد، شکل ۱. [۱ و ۲]

شکل ۱ نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی هیدروژن فلوئورید و نمایش مقیاس رنگ

محاسبه پتانسیل الکترواستاتیک

برای تعیین پتانسیل الکترواستاتیک، یک واحد بار مثبت (Q) را از فاصله بی‌نهایت، با سرعت ثابت به سطح مولکول نزدیک می‌کنند و از روی آن عبور می‌دهند، شکل ۲. این واحد بار مثبت هنگام گذر از سطح مولکول، با الکترون‌ها و هسته‌های آن برهم کنش دارد. درواقع، پتانسیل الکترواستاتیک همان انرژی برهم‌کنش میان یک واحد بار مثبت (Q) و الکترون‌ها و هسته‌های یک مولکول است و مقدارش بستگی به موقعیت این بار نقطه‌ای دارد. اگر واحد بار مثبت در نواحی غنی از الکترون قرار گیرد، به سمت آن جذب می‌شود

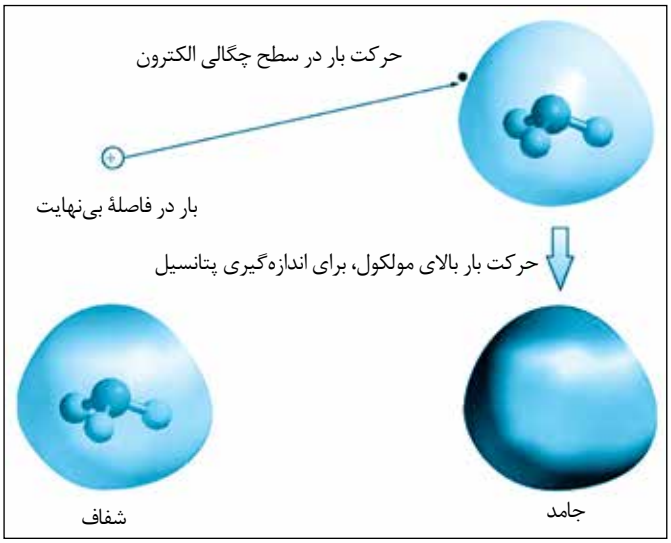
و بنابراین پتانسیل منفی می‌شود و برعکس، زمانی که واحد بار مثبت در نواحی تهی از الکترون قرار گیرد، دفع می‌شود و پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت می‌شود. معادلهٔ ریاضی توصیف‌گر این موضوع، به این قرار است [۳ و ۴]:

$$\upsilon(r) = \sum_{A} \frac{Z_A}{\left|\vec{R}_A - \vec{r}\right|} - \int \frac{\rho(\vec{r})d\vec{r}}{\left|\vec{r}' - \vec{r}\right|}$$

که در آن $\upsilon(r)$، پتانسیل برهم‌کنش الکترواستاتیکی میان بار نقطه‌ای و مولکول مورد نظر در فاصله r از یکدیگر؛ Z_A بار روی هسته A است که در فاصله $\vec{R}_A$ واقع شده، $\vec{r}$ موقعیت بار نقطه‌ای Q و $\rho(\vec{r})$ تابع چگالی الکترونی در فاصله r است. این تابع با استفاده از روش‌های کوانتومی همچون روش‌های نیمه‌تجربی و ab initio، و با استفاده از ساختار بهینه‌شده مولکول محاسبه می‌شود.

انرژی پتانسیل الکترواستاتیکی از رابطه $Q\upsilon(r)$ محاسبه می‌شود که برای یک بار مثبت نقطه‌ای، مقدار انرژی با مقدار پتانسیل برابر خواهد بود.

چنان‌که معادله نشـــان می‌دهد، جمله نخســـت، اثر مشارکت هسته را نشـــان می‌دهد که مثبت است. دومین جمله اثر مشارکت الکترون‌ها را نشان می‌دهد که منفی است. بنابراین اگر جمله اول غالب باشد، پتانسیل $\upsilon(r)$ مثبت است که در شکل گرافیکی به‌صورت نقاط آبی رنگ نمایش داده می‌شود. اگر جمله دوم غالب باشد، $\upsilon(r)$ منفی می‌شود و در شکل گرافیکی به صورت نواحی سرخ‌رنگ نشان داده می‌شود [۴].

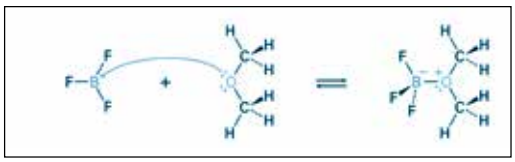


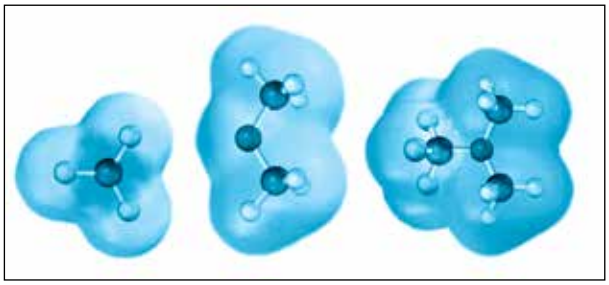
شکل ۲ تعیین نقشه پتانسیل الکترواستاتیک آمونیاک

کاربردهای نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیکی

تعیین مرکز هسته‌دوست و الکترون‌دوست

مرکز هسته‌دوســـت[۱]، غنی از الکترون است و پتانسیل الکترواستاتیکی منفی دارد و می‌تواند با مرکز الکترون‌دوست[۲]ـ که تهی از الکترون و دارای پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت است ـ برهم‌کنش داشته باشد و پیوند جدید ایجاد کند.

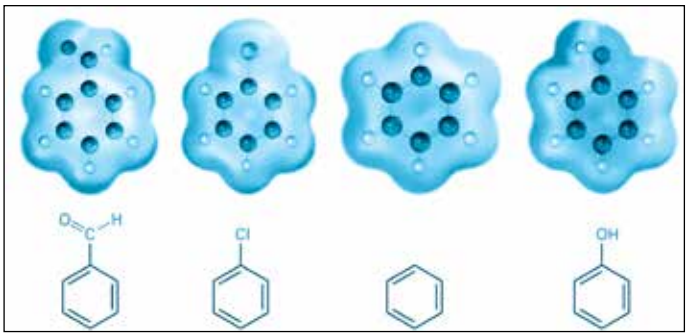




شکل ۳ نمایش مراکز الکترون‌دوست، هسته‌دوست و برهم‌کنش آن‌ها با استفاده از نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی

بر این اساس، در نقشه پتانسیل شکل ۳، اتم بور (B) به‌عنوان یک مرکز الکترون‌دوست و اتم اکسیژن به‌عنوان مرکز هسته‌دوست شناخته می‌شود و در نتیجهٔ حمله هسته‌دوستی اکسیژن، پیوند B-O تشکیل شده است. به این ترتیب با استفاده از نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی می‌توان مراکز واکنش‌پذیر در مولکول را شناسایی و الگو و مسیر واکنش را پیش‌بینی کرد [۱].

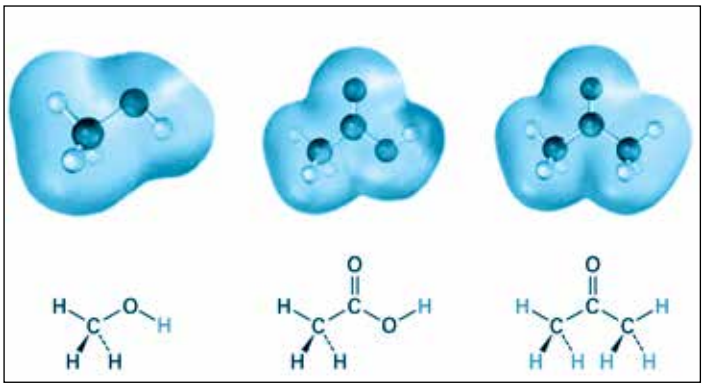
همچنین با استفاده از این نقشه‌ها می‌توان میزان قدرت هسته‌دوستی ترکیب‌های مختلف را مقایسه کرد. برای نمونه، اگر بخواهیم میزان قدرت هسته‌دوستی حلقه بنزن را در ترکیب‌های نشان‌داده‌شده در شکل ۴ پیش‌بینی کنیم، بنا به نقشه‌های به‌دست‌آمده، فنول دارای بیشترین قدرت هسته‌دوستی است.



شکل ۴ نمایش نقشه پتانسیل الکترواستاتیک برای بنزن و بنزن استخلاف‌دار شده

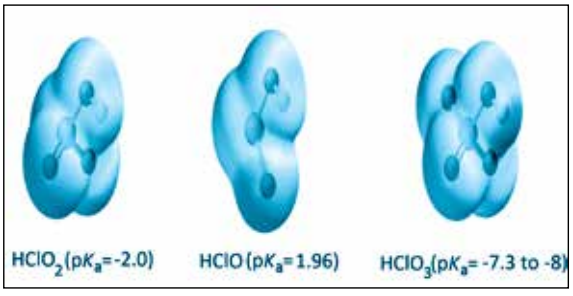
تعیین قدرت اسیدی اسیدهای آلی

اسیدهای آلی ترکیب‌هایی هستد که اتم هیدروژن قطبی‌شده مثبت (نقاط آبی‌رنگ در نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیک) دارند. این اسیدها یا به صورت متانول و اسید استیک هستند که یک اتم هیدروژن متصل به اتم اکسیژن الکترونگاتیو (O-H) دارند، یا مانند استون، اتم هیدروژن در آن‌ها به گروه کربونیل نزدیک است [۵]. نقشه‌های این ترکیب‌ها در شکل ۵ آمده است. کاهش چگالی الکترونی (شدت رنگ آبی) روی اتم هیدروژن به‌خوبی با قدرت اسیدی ترکیب‌ها، pK_a، سازگاری دارد.



شکل ۵ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک برای اسیدهای آلی

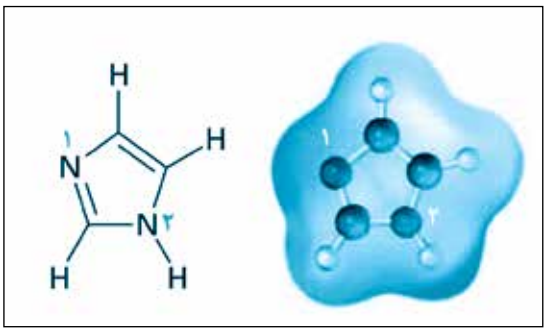
گفتنی است که نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیکی برای پیش‌بینی قدرت اوکسی اسیدها نیز با صحت بالا کاربرد دارند. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اکسیژن، به دلیل اثر القایی آن، چگالی الکترونی روی پیوند O-H کاهش، و شدت رنگ آبی افزایش می‌یابد و در نتیجه، خاصیت اسیدی بیشتر می‌شود



شکل ۶ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک برای اسیدهای معدنی

تعیین قدرت بازی ترکیب‌های آلی

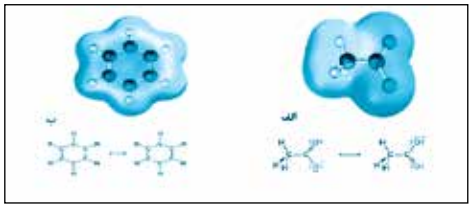
باز آلی به ترکیبی گفته می‌شود که دارای زوج الکترون تنهاست و می‌تواند با گونه‌های دارای کمبود الکترون همچون H^+، پیوند ایجاد کند [۵]. از معروف‌ترین بازها می‌توان به ترکیب‌های حاوی نیتروژن اشاره کرد. با استفاده از نقشه پتانسیل الکترواستاتیک می‌توان میزان قدرت بازی این ترکیب‌ها را (به‌ویژه، زمانی که ترکیب دارای چند نیتروژن باشد) مقایسه کرد. ایمیدازول یکی از این ترکیب‌های بازی است که نقشه پتانسیل آن در شکل ۷ نشان داده شده است. در این نقشه همانطور که مشاهده می‌شود، اگرچه ترکیب، حاوی دو اتم نیتروژن با زوج الکترون ناپیوندی است ولی فقط هیدروژن شماره ۱ دارای تراکم الکترونی است و می‌تواند نقش باز را ایفا کند.



شکل ۷ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک ایمیدازول

تأیید وجود رزونانس در ترکیب‌های حاوی الکترون‌های نامستقر

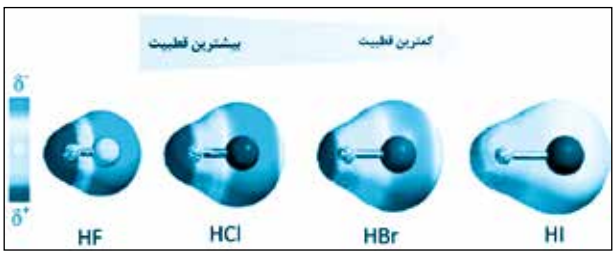
یکی از شـــواهدی که برای تأیید وجود پدیده رزونانس در ترکیب‌های حاوی الکترون‌های نامســـتقر می‌تواند به‌کار گرفته شـــود، نقشـــه پتانســـیل الکترواستاتیکی است. این نقشه‌ها برای دو ترکیب استات و بنزن در شکل ۸ نشان داده شده است. نقشه پتانسیل الکترواستاتیک مربوط به استات، نشان می‌دهد که هر دو اتم اکسیژن، بار منفی به اشتراک می‌گذارند و چگالی الکترونی (شدت رنگ) یکسانی دارند. بنابراین وجود رزونانس در مولکول استات تأیید می‌شود. در مورد مولکول بنزن نیز توزیع یکنواخت الکترون در حلقه شش‌ضلعی، گواه وجود پدیده رزونانس در حلقه است [۵].



شکل ۸ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک: آ. استات و ب. بنزن

مقایسه قطبیت پیوندها در مولکول‌ها

در پیوندهای کووالانســـی اگر الکترون‌های اشتراکی به‌طور یکسان میان دو اتم، به اشتراک گذاشته نشوند پیوند حاصل به سمت قطبی شدن پیش می‌رود و هر چه الکترون‌های اشتراکی به سمت یک اتم کشیده شوند، میزان قطبیت پیوند افزایش می‌یابد. یکی از روش‌هایی که به کمک آن می‌توان مقدار قطبیت پیوند را پیش‌بینی کرد، استفاده از نقشه پتانسیل الکترواستاتیک است که برای چند هیدرو هالوژن در شکل ۹ نشان داده شده است. بنا به این شکل، میزان تراکم بار مثبت H در مولکول HF نسبت به سه ترکیب دیگر بیشتر است. میزان تراکم بار منفی (قرمز تیره‌تر) نیز در همین ترکیب بیشتر از سه مولکول دیگر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جدایی بار در این ترکیب بیشـــتر روی داده و در نتیجهٔ آن، قطبیت پیوند HF نســـبت به ترکیب‌های دیگر بیشتر است.



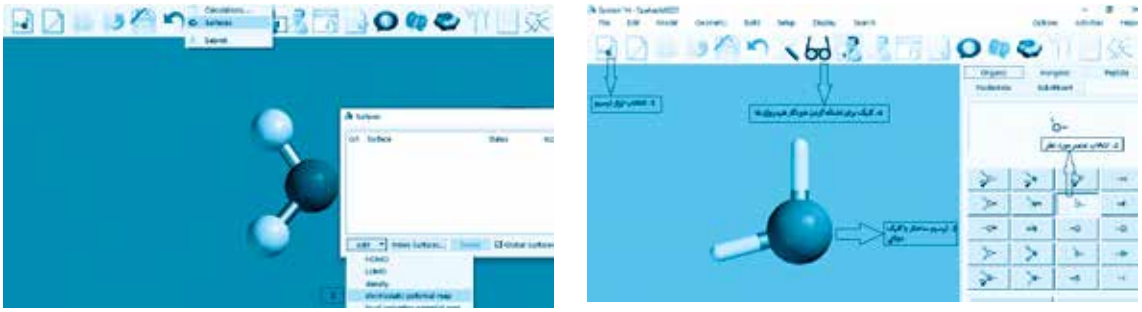
شکل ۹ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک در هیدروهالوژن‌ها

رسم نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی با استفاده از نرم‌افزارهای اسپارتان[۳] و آووگادرو[۴]

از متداول‌ترین نرم‌افزارهایی که برای رسم نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی به کار می‌روند و به‌صورت رایگان در دسترس‌اند می‌توان نرم‌افزارهای اسپارتان و آووگادرو را نام برد که در ادامه، روش کار با این نرم‌افزارها ارائه شده است.

آ. روش کار با نرم‌افزار اسپارتان

۱. با اســـتفاده از ابزارهای مشخص‌شده در شکل ۱۰، عنصر مورد نظر را رسم کنید. (در اینجا عنصر مورد نظر، اکسیژن با هیبرید sp^3 است که در صفحه، نمایش داده شده است).



▲ شکل ۱۰ مراحل رسم مولکول آب با استفاده از نرم‌افزار اسپارتان

۲. بنا به شکل ۱۱، گزینه submit از منوی setup را انتخاب کنید تا فرایند submit شدن، انجام و سپس، فایل ذخیره و برنامه بسته شود.

◀ شکل ۱۱ فرایند submit مولکول در نرم‌افزار اسپارتان

۳. فایل حاوی مولکول مورد نظر را با استفاده از نرم‌افزار اسپارتان باز کنید. سپس با استفاده از گزینه Minimize از منوی Build، باید انرژی مولکول را حداقل و ساختار آن را بهینه کنید، شکل ۱۲.

◀ شکل ۱۲ فرایند مینیمم‌سازی انرژی مولکول در نرم‌افزار اسپارتان

در این نقشه‌ها توزیع بار با استفاده از نوارهایی به رنگ‌های سرخ، آبی، سبز و ... نمایش داده می‌شود با استفاده از نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی می‌توان مراکز واکنش‌پذیر در مولکول را شناسایی و الگو و مسیر واکنش را پیش‌بینی کرد

۴. بنا به شکل ۱۳ از منوی setup، گزینه surfaces- electrostatic map را انتخاب کنید.

▲ شکل ۱۳ فرایند انتخاب نقشه پتانسیل الکترواستاتیک در نرم‌افزار اسپارتان

۵. گزینه electrostatic potential map را تیک بزنید تا نقشه پتانسیل الکترواستاتیک ظاهر شود، شکل ۱۴.

▲ شکل ۱۴ نقشه پتانسیل الکترواستاتیک برای مولکول آب در نرم‌افزار اسپارتان

*** پی‌نوشت‌ها**

1. nucleophile center
2. electrophile center
3. Spartan
4. Avogadro

*** منابع**

1. Oxtoby, D.W.,Gillis, H. P., Campion, A., Principles: Modern chemistry, 6th Ed, 2008.
2. Vollhardt, K. P. C., Schore, N.E., *Organic Chemistry, 5th edition,* 2014.
3. Sjoberg, P., Politzer, P., Use of the electrostatic potential at the molecular surface to interpret and predict nucleophilic processes. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(10), 3959-3961.
4. Politzer, P., Laurence, P. R., Jayasuriya, K., Molecular electrostatic Potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environmental health perspectives,* 1985, 61, 191- 202.
5. McMurry, J. E., Organic Chemistry, *8th edition,* 2010.