

# مطالعه نظری ماهیت و قدرت برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده DNA با مایع‌های یونی

مه‌دی شکوریان فرد<sup>\*\*</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

حمید رضا قناعتیان

گروه فیزیک، دانشگاه جه‌رم، جه‌رم، ایران

مرتضی گل محمدی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده آدنین (*m-A*)، گوانین (*m-G*)، سیتوزین (*m-C*) و تیمین (*m-T*) با پنج مایع یونی (*IL*) (*[Bmim][BF<sub>4</sub>]*)، (*[BPy][BF<sub>4</sub>]*)، (*[Ch][BF<sub>4</sub>]*)، (*[Bmim][CH<sub>3</sub>COO]*) و (*[Bpy][CH<sub>3</sub>COO]*) با استفاده از نظریه تابعی چگالی (*DFT*) در سطح نظری *M06-2X* و مجموعه پایه *G(d,p)* ++۳۱۱-۶ مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، ماهیت و قدرت برهمکنش بین نوکلئوبازهای متیله شده و مایع‌های یونی با استفاده از چهار روش تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (*NBO*)، اتم‌ها در مولکول‌ها (*AIM*)، سطح‌های گرادیان دانسیته کاهش یافته (*RDG*) و آنالیز تجزیه انرژی (*EDA*) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتیجه این پژوهش نشان داد که برهمکنش بین نوکلئوبازهای متیله شده و مایع‌های یونی دارای ماهیت الکترواستاتیک بوده و عمدتاً از روش پیوندهای هیدروژنی است. همچنین به منظور پی بردن به قدرت برهمکنش مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده، مقدار انرژی پیوندی ( $\Delta E_b$ ) برای کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه محاسبه‌های *DFT* نشان داد که قدرت برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی دارای ترتیب  $m-T...IL > A...IL > m-C...IL > m-G...IL$  است.

**واژگان کلیدی:** تئوری اتم‌ها در مولکول‌ها، پیوند هیدروژنی، مایع یونی، نظریه تابعی چگالی، نوکلئوباز متیله شده.

**KEYWORDS:** *Atoms in molecules theory, Hydrogen bonding, Ionic liquid, Density functional theory, Methylated nucleobase.*

## مقدمه

همانندسازی ژنتیکی از یک نسل به نسل بعد منتقل شده و در درون سلول از روی آن ریبونوکلیک اسید (RNA)<sup>۲</sup> و پروتئین ساخته می‌شود.

دزاکسی ریبونوکلیک اسید (DNA)<sup>۱</sup>، یکی از درشت مولکول‌های سلولی است که حامل اطلاعات وراثتی بوده و طی

\* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: shakourian@birjandut.ac.ir

(۱) Deoxyribonucleic acid

(۲) Ribonucleic acid

و قدرت برهمکنش بین آن‌ها می‌باشد. از آنالیز نوکلئوتیدهای موجود در بافت‌ها و سلول‌های بدن به طور گسترده در مطالعه‌های بیوشیمی، پزشکی و دارویی استفاده می‌شود. همچنین، برای کنترل کیفیت در صنایع غذایی بایستی که غلظت نوکلئوتیدها مشخص شود [۲۸]. افزون بر این، در منابع علمی توجه خاصی به تأثیر مایع‌های یونی بر روی ساختار، حلالیت و پایداری رشته‌های DNA شده است. برای نمونه، مک فارلین<sup>۸</sup> و همکاران برای اولین بار به صورت تجربی اثر مایع‌های یونی بر روی حلالیت و پایداری طولانی مدت رشته‌های DNA را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که رشته‌های DNA دارای حلالیت خوبی در مایع‌های یونی آب‌پوش شده می‌باشند و از سویی پایداری چشمگیری را در این محیط‌ها از روش تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مایع‌های یونی کسب می‌نمایند [۲۹]. سناتاپی<sup>۹</sup> و همکاران نیز با استفاده از آزمایش‌های طیف سنجی و شبیه‌سازی مولکولی متوجه شدند که اساس پایداری طولانی مدت رشته‌های DNA در مایع‌های یونی به خاطر حضور پیوندهای هیدروژنی بین رشته‌های DNA و مایع‌های یونی می‌باشد [۳۰].

همچنین، چندین پژوهش بر روی نقش مایع‌های یونی در افزایش حلالیت نوکلئوبازها صورت گرفته است. آراجو<sup>۱۰</sup> و همکاران نشان دادند که حلالیت بازهای آلی U، T و A در مایع‌های یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات ([Emim][CH<sub>2</sub>COO]) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات ([Bmim][CH<sub>2</sub>COO]) نسبت به آب دارای افزایش چشمگیری می‌باشد [۳۱، ۳۲]. آن‌ها با استفاده از فناوری‌های رزونانس مغناطیس هسته‌ای<sup>۱۱</sup> (NMR) و محاسبه‌های مکانیک کوانتومی<sup>۱۲</sup> نشان دادند که حضور پیوندهای هیدروژن بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازها عامل اصلی افزایش حلالیت نوکلئوبازها در مایع‌های یونی نسبت به آب می‌باشد. نورمن<sup>۱۳</sup> و همکاران نیز حلال‌پوشی نوکلئوباز یوراسیل (U) در مایع یونی [Emim][CH<sub>2</sub>COO] را با استفاده از فناوری‌های پراش نوترون<sup>۱۴</sup> و شبیه‌سازی مولکولی مورد مطالعه قرار دادند [۳۳]. به‌تازگی، جمبری<sup>۱۵</sup> و همکاران نیز تأثیر طول زنجیره آلکیل در مایع یونی بر پایه بر مید را بر روی انرژی آزاد حلال‌پوشی A، G، C، T و U مورد بررسی

جزء تکرارشونده DNA، نوکلئوتید می‌باشد که از سه قسمت قند ۵-کربنی (داکسی ریبوز) اسید فسفریک (فسفات) و یکی از بازهای آلی حلقوی نیتروژن‌دار پورینی (آدنین<sup>۱</sup> (A)، گوانین<sup>۲</sup> (G)) یا پیریمیدینی (سیتوزین<sup>۳</sup> (C)، تیمین<sup>۴</sup> (T)) تشکیل شده است. توالی این بازهای آلی سرانجام توالی اسیدهای آمینه سازنده پروتئین‌ها را تعیین می‌کند [۱، ۲]. از کاربردهای چهار باز آلی ذکر شده می‌توان به استفاده از آن‌ها در صنایع کشاورزی [۳]، شیمیایی و درمان در سطح مولکولی [۴]، الکترونیک و فوتونیک [۵] و استفاده به عنوان پلیمرهای کئوردیناسیونی (هم آهنگ) [۶] اشاره کرد. ویژگی‌های شیمیایی بازهای آلی عملکرد آنزیمی و مسیرهای سنتزی گوناگون را تحت تأثیر قرار داده و ساختار و کارکرد سلول‌های زنده گوناگون را تعیین می‌کند. علاقه به مطالعه ویژگی‌های شیمیایی محلول بازهای آلی [۷، ۸] به دلیل اهمیت زیستی و تنوع کاربردهای آن در حال رشد است [۹-۱۳]. با وجود استفاده گسترده از بازهای آلی، یکی از بزرگ‌ترین مشکل‌های مرتبط با آن‌ها، حلالیت ضعیف آن‌ها در آب و الزام به استفاده از حلال‌های آلی است [۱۴، ۱۵].

مایع‌های یونی (ILs)<sup>۵</sup>، به عنوان نسل جدیدی از حلال‌های بدون آب، فرصتی برای حل این مشکل و افزایش حلالیت بازهای آلی فراهم می‌کنند. ILs نمک‌هایی با نقطه ذوبی در حدود دمای اتاق بوده که از یک کاتیون آلی به‌نسبت بزرگ و یک آنیون آلی یا معدنی کوچک‌تر تشکیل شده‌اند. ILs به دلیل خاصیت فیزیکی و شیمیایی یگانه مانند نقطه ذوب و فشار بخار کم، گستره دمایی وسیع، رسانایی یونی بالا، پایداری شیمیایی و گرمایی زیاد و عدم اشتعال‌پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۶، ۱۷]. در نتیجه با در نظر گرفتن این ویژگی‌ها، ILs می‌توانند جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی در فرایندهای شیمیایی، زیستی و آنزیمی باشند [۱۸-۲۱].

با توجه به ویژگی‌های ویژه مایع‌های یونی، از آن‌ها به عنوان مواد افزودنی به فاز متحرک در کروماتوگرافی مایع فاز وارون<sup>۶</sup> و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۷</sup> در جداسازی مخلوط نوکلئوتیدها و تعیین مقدار آن‌ها استفاده شده است [۲۲-۲۷]. سازوکار جداسازی نوکلئوتیدها به وسیله مایع‌های یونی، به شدت وابسته به ماهیت

(۱) Adenine

(۳) Cytosine

(۵) Ionic liquids

(۷) High-performance liquid chromatography

(۹) Senapati

(۱۱) Nuclear magnetic resonance

(۱۳) Norman

(۱۵) Jumbri

(۲) Guanine

(۹) Thymine

(۶) Reversed phase liquid chromatography

(۸) MacFarlane

(۱۰) Araujo

(۱۲) Quantum mechanics

(۱۴) Neutron diffraction techniques

مایع یونی و همچنین حضور گروه قطبی OH را بر روی چگونگی برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده مورد بررسی قرار داد. افزون بر این، آنیون‌های  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  و  $[\text{BF}_4]^-$  نیز به علت تفاوت قدرت آن‌ها در تشکیل پیوند هیدروژنی در این مطالعه انتخاب شدند. بنابراین، هدف ما در این پژوهش بررسی هر یک از موردهای ذکر شده در بالا با استفاده از محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی<sup>۲</sup> (DFT) می‌باشد. شایان ذکر است که در رشته‌های DNA اتم نیتروژن شماره ۱ (N1) در نوکلئوبازهای تیمین (T) و سیتوزین (C) و همچنین اتم نیتروژن شماره ۹ (N9) در نوکلئوبازهای آدنین (A) و گوانین (G) آزاد نیستند و در اتصال با قند داکسی ریبوز می‌باشند. در نتیجه در این پژوهش به منظور شبیه‌سازی چگونگی برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای موجود در رشته DNA، بایستی اتم‌های نیتروژن N1 و N9 در نوکلئوبازها به گروه‌هایی متصل شوند تا همانند نوکلئوبازهای موجود در رشته DNA به صورت آزاد نباشند. بدین منظور، در مطالعات تجربی و شبیه‌سازی‌های مولکولی به‌طور معمول این اتم‌های نیتروژن را به گروه‌های متیل متصل می‌نمایند [۳۸-۳۵، ۱۴]. حضور گروه متیل متصل به اتم‌های نیتروژن یک محیط الکترونی مناسب و درجه‌ای از ممانعت فضایی را در نوکلئوبازهای متیله شده به وجود می‌آورد که دارای شباهت زیادی به وضعیت آن‌ها در رشته‌های DNA است [۳۹]. شایان ذکر است که نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش منجر به درک بهتر ما از نقش مایع‌های یونی در فرایند استخراج و جداسازی انتخابی نوکلئوبازها و نوکلئوتیدها و همچنین پایداری رشته‌های DNA از روش برهمکنش‌های بین مولکولی می‌شود.

### روش محاسبه

در این پژوهش، ماهیت و قدرت برهمکنش چهار نوکلئوباز متیله شده DNA شامل آدنین (m-A)، گوانین (m-G)، سیتوزین (m-C) و تیمین (m-T) [۱۴] با پنج مایع یونی ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ ، ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات  $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ ، ۱- بوتیل پیریدینیوم تترافلوروبورات  $[\text{Bpy}][\text{BF}_4]$ ، ۱- بوتیل پیریدینیوم استات  $[\text{Bpy}][\text{CH}_3\text{COO}]$  و (۲- هیدروکسی اتیل)تری متیل آمونیوم (کولین) تترافلوروبورات  $[\text{Ch}][\text{BF}_4]$  مورد بررسی قرار می‌گیرد (شکل ۱) [۳۵، ۳۲، ۱۴، ۱۱، ۹]. محاسبه‌های کوانتومی بر روی مایع‌های یونی، نوکلئوبازهای متیله شده

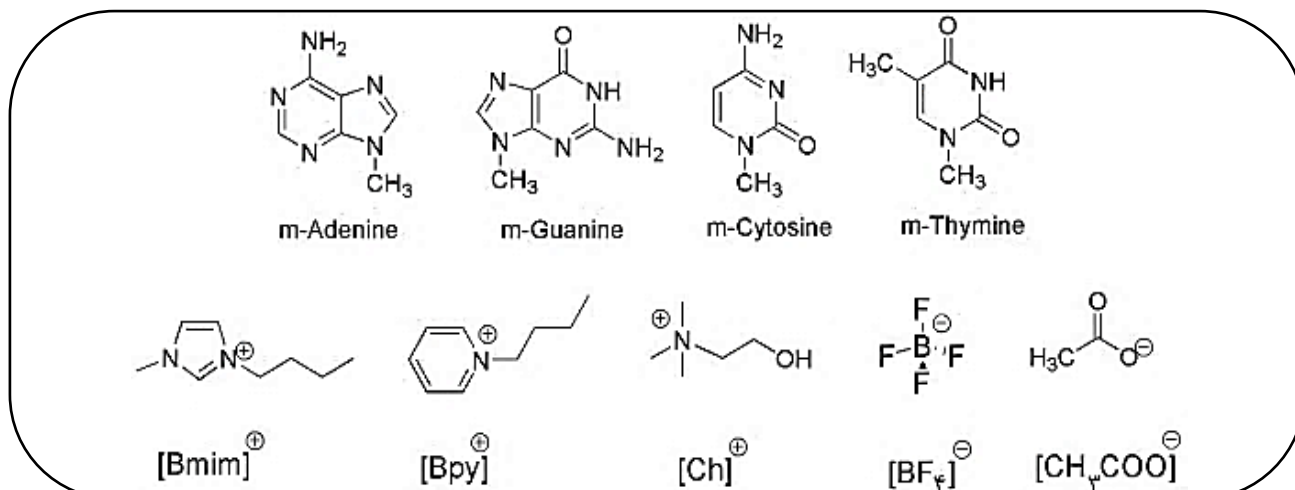
قرار داده‌اند [۳۴]. آن‌ها مشاهده کردند که نوکلئوبازهای کم‌تر قطبی دارای حلالیت بهتری در مایع‌های یونی با زنجیره‌های آلکیل طولانی می‌باشند در حالی که نوکلئوبازهای قطبی دارای حلالیت بیش‌تر در مایع‌های یونی با طول زنجیره آلکیل کوتاه‌تر می‌باشند. افزون بر این، آن‌ها دریافتند که نوکلئوبازها در مایع‌های یونی نسبت به آب خالص دارای انرژی آزاد حلال‌پوشی منفی‌تری می‌باشند.

مالیک<sup>۱</sup> و همکاران به کمک شبیه‌سازی مولکولی، حلال‌پوشی نوکلئوبازهای متیله شده را در مایع یونی آب‌پوش شده  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  و مایع یونی خالص  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که انرژی آزاد حلال‌پوشی این نوکلئوبازها در مایع یونی خالص  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  بیش‌تر از مایع یونی آب‌پوش شده  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  و آب خالص است [۱۴]. آن‌ها همچنین با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی، پایدارترین کانفورمر مربوط به جفت بازهای متیله شده آدنین-تیمین و گوانین-سیتوزین را در غلظت‌های متفاوت از مایع یونی خالص  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  و مایع یونی آب‌پوش شده  $[\text{Emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$  مورد بررسی قرار دادند [۳۵]. افزون بر این، از نوکلئوبازهای پورینی و پیریمیدینی متیل دار شده نیز برای محاسبه تئوری انرژی‌های آزاد حلال‌پوشی آن‌ها در آب [۳۸-۳۶] و کلروفرم [۳۸] استفاده شده است.

در مطالعه‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی گزارش شده در منابع علمی بیش‌تر به نقش مایع‌های یونی در پایداری رشته‌های DNA و تعیین میزان حلالیت نوکلئوبازها و نوکلئوبازهای متیله شده در تعداد محدودی از مایع‌های یونی از روش محاسبه انرژی آزاد حلال‌پوشی آن‌ها پرداخته شده است. از این رو، توجه کمی به نقش ساختار مولکولی کاتیون‌ها و آنیون‌های گوناگون در چگونگی برهمکنش و قدرت برهمکنش آن‌ها با نوکلئوبازهای متیله شده از روش محاسبه قدرت انرژی پیوندی آن‌ها و تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های آن‌ها صورت گرفته است. بنابراین، در این مطالعه برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده A، G، C و T با پنج نوع متفاوت از مایع‌های یونی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این مطالعه نوع کاتیون و آنیون تشکیل دهنده مایع‌های یونی به صورت هدفمند انتخاب شدند. دو نوع از کاتیون‌های تشکیل دهنده مایع‌های یونی به صورت آروماتیک  $[\text{Bmim}]^+$  و  $[\text{Bpy}]^+$  و یک نوع به صورت غیرآروماتیک  $[\text{Ch}]^+$  و دارای گروه قطبی هیدروکسیل (OH) انتخاب شدند تا بتوان اثر آروماتیک بودن کاتیون

(۱) Mallik

(۲) Density functional theory



شکل ۱- ساختار نوکلئوبازهای متیله شده، کاتیون‌ها و آنیون‌های مایع‌های یونی

سامانه‌های دارای برهمکنش‌های غیرکووالانسی به عنوان یک مجموعه پایه با دقت و هزینه محاسبه‌ای مناسب توصیه شده است [۵۰، ۵۱]. پس از بهینه‌سازی ساختارها، محاسبه‌های فرکانس با همان سطح محاسبه‌ای به منظور اطمینان از کسب کمینه‌های واقعی برای ساختارهای بهینه شده و تأیید عدم وجود ساختارهای گذار صورت گرفت. از سوی دیگر، از ضریب تصحیح انرژی نقطه صفر<sup>۱</sup> (ZPE) و تصحیح دمایی انرژی<sup>۲</sup> (TC) که از محاسبه‌های فرکانس به دست می‌آیند، برای تصحیح انرژی مطلق به دست آمده به ترتیب در دماهای صفر و ۲۹۸/۱۵ درجه کلون استفاده شده است. مقدارهای خطای مجموعه پایه<sup>۳</sup> (BSSE) با استفاده از روش بویز-برناردی<sup>۴</sup> [۵۲] مورد محاسبه قرار گرفتند و به مقدار انرژی پیوندی محاسبه شده برای کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده افزوده شدند. به منظور پی بردن به میزان تمایل برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی، میزان انرژی پیوندی (ΔE<sub>b</sub>) بین آن‌ها مورد محاسبه قرار گرفت. میزان انرژی پیوندی نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی با استفاده از معادله (۱) مشخص می‌شود.

$$\Delta E_b = E_{m-nucleobase...IL} - (E_{m-nucleobase} + E_{IL}) + BSSE \quad (1)$$

در این معادله، پارامترهای  $E_{m-nucleobase}$ ،  $E_{IL}$ ،  $E_{m-nucleobase...IL}$  و BSSE به ترتیب برابر با انرژی کمپلکس مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده، انرژی نوکلئوباز متیله شده، انرژی مایع یونی و خطای مجموعه پایه می‌باشند.

به منظور تشخیص چگونگی برهمکنش مایع‌های یونی و

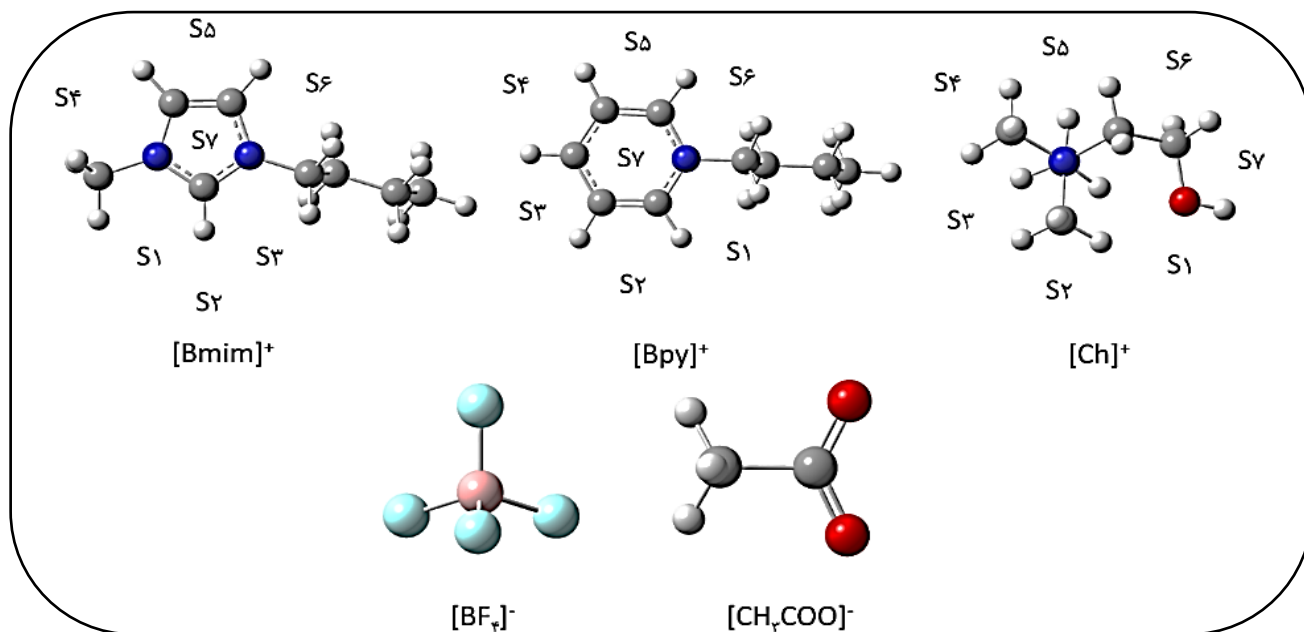
و کمپلکس‌های آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹ انجام شده است [۴۰]. فرایند بهینه‌سازی ساختار هندسی این ترکیب‌ها با استفاده از سطح نظری M۰۶-۲X انجام شده است. علت انتخاب سطح نظری M۰۶-۲X آن است که این سطح نظری توصیف بهتری از نیروهای ضعیف لاندن را نسبت به دیگر سطوح نظری در کمپلکس‌های مولکولی ارائه می‌دهد [۴۱]. پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که وجود سهم ۵۴٪ از انرژی‌های تبادلی هارتری-فوک در این سطح نظری باعث می‌شود که این سطح نظری بتواند سهم برهمکنش‌های پراکندگی لاندن در پیوندهای هیدروژنی را به خوبی شرح دهد [۴۲، ۴۱]. این امر باعث کارایی بیش‌تر این سطح نظری نسبت به سطح‌های نظری B۳LYP و PW۹۱ برای سامانه‌های دارای پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های پراکندگی لاندن می‌شود [۴۳]. این سطح نظری در توصیف برهمکنش‌های غیرکووالانسی در حد روش‌های MP۲ و CCSD(T) می‌باشد [۴۴]. از سطح نظری M۰۶-۲X به همراه مجموعه پایه  $G(d,p)$  ۶-۳۱۱++ برای مطالعه ساختار و انرژی مایع‌های یونی در پژوهش‌های علمی استفاده شده است [۴۵-۴۹]. از این رو، با توجه به کاربرد گسترده این سطح نظری و سطح اطمینانی که به آن در پیش‌بینی صحیح برهمکنش‌های غیرکووالانسی وجود دارد، در این پژوهش از سطح نظری M۰۶-۲X به همراه مجموعه پایه  $G(d,p)$  ۶-۳۱۱++ برای تعیین ساختار مایع‌های یونی و برهمکنش آن‌ها با نوکلئوبازهای متیله شده استفاده شده است. شایان ذکر است که پیش‌تر استفاده از مجموعه پایه  $G(d,p)$  ۶-۳۱۱++ برای

(۱) Zero-point correction

(۳) Basis set superposition error

(۲) Thermal correction to energy

(۴) Boys-Bernardi



شکل ۲ - تقسیم بندی ناحیه‌های اطراف کاتیون‌های  $[Bmim]^+$ ،  $[Bpy]^+$  و  $[Ch]^+$  به ناحیه‌های  $S_1$  تا  $S_7$  به منظور برهمکنش با آنیون‌های  $[BF_4]^-$  و  $[CH_3COO]^-$

### نتیجه‌ها و بحث

#### تعیین پایدارترین ساختار مایع‌های یونی

به منظور بررسی برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده، ابتدا پایدارترین ساختار مایع‌های یونی با استفاده از روش استفاده شده در پژوهش‌های پیشین تعیین می‌شود [۶۴-۶۲]. در این روش، مطابق شکل ۲ ابتدا ناحیه‌های اطراف کاتیون‌های  $[Bmim]^+$ ،  $[Bpy]^+$  و  $[Ch]^+$  به ۷ ناحیه از  $S_1$  تا  $S_7$  تقسیم می‌شود. سپس به آنیون‌های  $[CH_3COO]^-$  و  $[BF_4]^-$  اجازه داده می‌شود که در این ناحیه‌ها از روش اتم‌های اکسیژن (O) و فلورین (F) خود با کاتیون‌ها برهمکنش نمایند. بر این اساس، ۷ ساختار اولیه نشان دهنده چگونگی برهمکنش آنیون با کاتیون برای هر مایع یونی به دست می‌آید. سپس هر یک از این ۷ ساختار اولیه با استفاده از سطح نظری  $M06-2X$  و مجموعه پایه  $G(d,p)$   $6-311++$  بهینه می‌شوند. این ۷ ساختار بهینه شده از نظر نوع و تعداد اتم‌های تشکیل دهنده یکسان هستند و بنابراین از نظر انرژی و پایداری قابل مقایسه با یکدیگر می‌باشند. حال به منظور پیدا کردن پایدارترین ساختار هر مایع یونی، ۷ ساختار بهینه شده برای هر مایع یونی از کم‌ترین انرژی (منفی‌ترین انرژی) تا بیش‌ترین انرژی (مثبت‌ترین انرژی) مرتب می‌شوند. سپس ساختاری که دارای کم‌ترین انرژی می‌باشد به عنوان پایدارترین ساختار برای آن

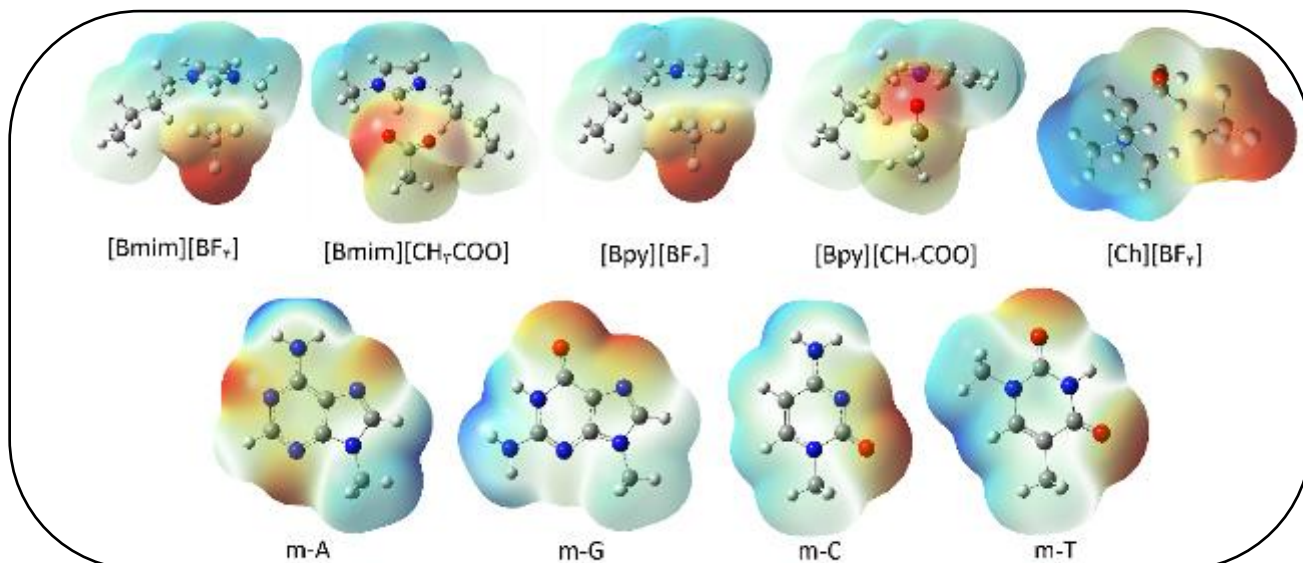
نوکلئوبازهای متیله شده، توزیع دانسیته بار (ناحیه‌ها با دانسیته بار مثبت و منفی) در آن‌ها از روش رسم نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیک<sup>(۱)</sup> (ESP) مشخص شده است. در این نقشه‌ها ناحیه‌ها با پتانسیل بار مثبت و منفی به ترتیب با رنگ‌های آبی و قرمز نشان داده می‌شوند. انرژی برهمکنش بین اوربیتال‌های پیوندی طبیعی با استفاده از تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی<sup>(۲)</sup> (NBO) محاسبه شده است [۵۳]. این انرژی برهمکنش، میزان پایداری ناشی از عدم استقرار یک جفت الکترون از اوربیتال دهنده به اوربیتال گیرنده است که با استفاده از نظریه اختلال مرتبه دوم محاسبه می‌شود. بررسی ماهیت و قدرت برهمکنش بین نوکلئوبازهای متیله شده و مایع‌های یونی با محاسبه پارامترهای مربوط به چگالی (دانسیته) الکترونی و مشتق‌های آن در نقطه‌های بحرانی پیوندی<sup>(۳)</sup> (BCP) [۵۴]، با استفاده از نرم‌افزار AIM۲۰۰۰ انجام شده است [۵۵]. همچنین برای نشان دادن برهمکنش‌های غیرکواالانسی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده از نرم‌افزار Multiwfn-۳.۲ [۵۶] استفاده شد. در پایان، به منظور پی بردن به منشأ برهمکنش‌ها در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده، انرژی برهمکنش در این کمپلکس‌ها با استفاده از سطح محاسبه‌ای PBE-D۳/TZP و به وسیله روش آنالیز تجزیه انرژی<sup>(۴)</sup> (EDA) [۵۸، ۵۷] با استفاده از نرم‌افزار ADF(۲۰۱۰.۰۱) [۶۱-۵۹] مورد بررسی قرار گرفت.

(۱) Electrostatic potential plots

(۳) Bond critical point

(۲) Natural bond orbital

(۴) Energy decomposition analysis



شکل ۳ - نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیک محاسبه شده با سطح محاسبه‌ای  $G(d,p)$  برای مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده. در این نقشه‌ها ناحیه‌های با پتانسیل بار مثبت و منفی به ترتیب با رنگ‌های آبی و قرمز نشان داده شده‌اند

برهمکنش داده شدند. سپس هر یک از ساختارهای اولیه طراحی شده با استفاده از سطح محاسبه‌ای  $G(d,p)$  برای مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده و از نظر انرژی مرتب شدند. شایان ذکر است که در حین بهینه‌سازی کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده هیچ‌گونه انتقال پروتونی دیده نشده است.

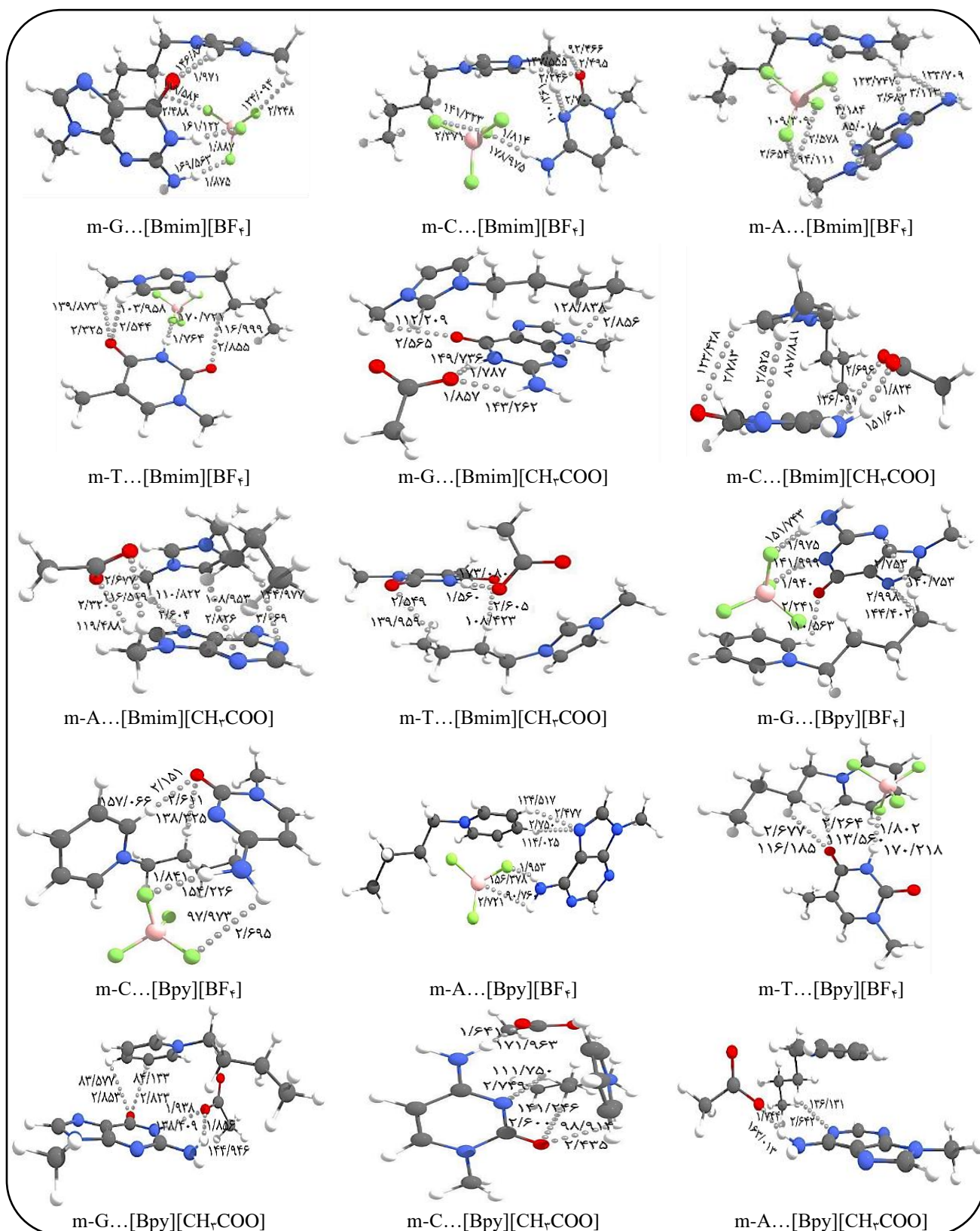
پایدارترین ساختار کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده همراه با نزدیک‌ترین فاصله‌های پیوندی (بر حسب آنگستروم (Å)) و زاویه‌های پیوندی آن‌ها (بر حسب درجه (°)) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، برهمکنش بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده عمدتاً از روش تشکیل پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرد. افزون بر پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های واندروالسی از نوع C-H...π و π-π نیز بین مایع‌های یونی تشکیل شده از کاتیون‌های آروماتیک  $[Bmim]^+$  و  $[Bpy]^+$  و نوکلئوبازهای متیله شده دیده می‌شوند. این برهمکنش‌ها به علت حضور حلقه‌های آروماتیک ایمیدازولیوم و پیریدینیوم در کاتیون‌های  $[Bmim]^+$  و  $[Bpy]^+$  و برهمکنش آن‌ها با حلقه‌های آروماتیک در نوکلئوبازهای متیله شده ایجاد می‌شوند. حضور این برهمکنش‌ها در بخش پس از روش رسم سطوح گردادیان دانسیته کاهش یافته<sup>(۱)</sup> (RDG) نشان داده می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، کاتیون‌های آروماتیک  $[Bmim]^+$  و  $[Bpy]^+$

مایع یونی انتخاب می‌شود. شایان ذکر است که در این پژوهش به دلیل انتقال پروتون در فرایند بهینه‌سازی از گروه OH در کاتیون  $[Ch]^+$  به اتم اکسیژن در آنیون  $[CH_2COO]^-$ ، مایع یونی  $[Ch][CH_2COO]$  مورد مطالعه قرار نگرفت.

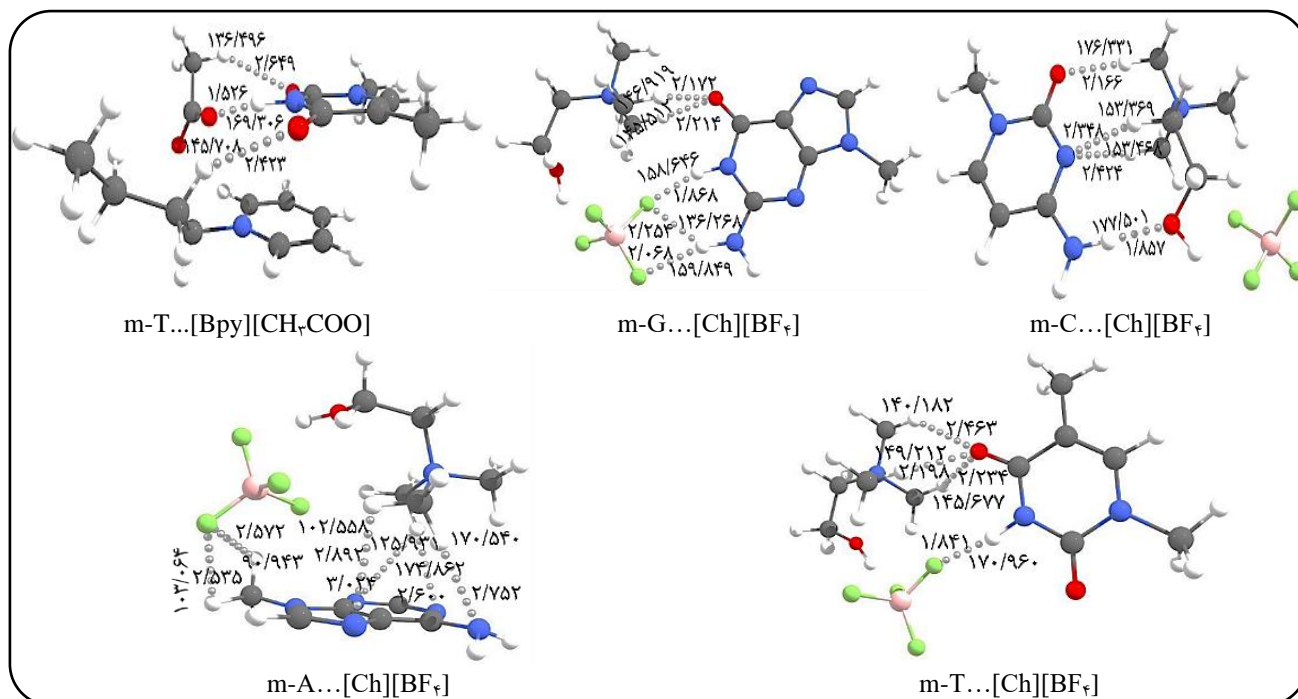
#### برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده

به منظور پی بردن به چگونگی برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده، چگونگی توزیع دانسیته بار در پایدارترین ساختار مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده با استفاده از نقشه‌های ESP مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، اتم‌های اکسیژن (O) در آنیون  $[CH_2COO]^-$  و اتم‌های فلوئور (F) در آنیون  $[BF_4]^-$  مایع‌های یونی و همچنین اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در نوکلئوبازهای متیله شده دارای پتانسیل بار منفی (رنگ قرمز) می‌باشند از طرفی اتم‌های هیدروژن موجود در پیوندهای C-H و N-H در کاتیون‌های مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده دارای پتانسیل بار مثبت (رنگ آبی) می‌باشند. بنابراین، به منظور پیدا کردن پایدارترین ساختار کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده، اتم‌های با پتانسیل بار منفی در مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده در ناحیه‌ها نزدیک به اتم‌های با پتانسیل بار مثبت با فاصله تقریبی ۲/۵ Å

(۱) Reduced density gradient (RDG)



شکل ۴ - پایدارترین ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیلنه شده همراه با نزدیک‌ترین فاصله‌های پیوندی (بر حسب آنگستروم (Å)) و زاویه‌های پیوندی بین مایع یونی و نوکلئوباز متیلنه شده (بر حسب درجه (°))



ادامه شکل ۴ - پایدارترین ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های مایع یونی...نوکلتوباز متیله شده همراه با نزدیک‌ترین فاصله‌های پیوندی (بر حسب انگستروم (Å)) و زاویه‌های پیوندی بین مایع یونی و نوکلتوباز متیله شده (بر حسب درجه (°))

تشکیل دهنده مایع‌های یونی می‌تواند چگونگی برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلتوبازهای متیله شده و در نتیجه پایداری رشته‌های DNA در مایع‌های یونی را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین، شایان ذکر است که آنیون‌های  $[CH_2COO]^-$  و  $[BF_4]^-$  در مایع‌های یونی تمایل دارند که به ترتیب از روش اتم‌های اکسیژن و فلوئور خود از روش تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های قطبی آمین در نوکلتوبازهای متیله شده برهمکنش نمایند.

از بررسی طول پیوندهای هیدروژنی بین مایع‌های یونی و نوکلتوبازهای متیله شده مشاهده می‌شود که طول پیوندهای هیدروژنی بین آنیون‌ها  $[CH_2COO]^-$  و  $[BF_4]^-$  و نوکلتوبازهای متیله شده به مراتب کوتاه‌تر از طول پیوندهای هیدروژنی بین کاتیون‌ها  $[Bmim]^+$ ،  $[Bpy]^+$  و  $[Ch]^+$  و نوکلتوبازهای متیله شده می‌باشد. این امر به علت قطبیت بیشتر پیوندهای N-H در گروه‌های آمین نوکلتوبازهای متیله شده نسبت به پیوندهای C-H در کاتیون‌ها می‌باشد. قطبیت بیشتر پیوندهای N-H در نوکلتوبازهای متیله شده منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر آن‌ها با اتم‌های اکسیژن و فلوئور در آنیون‌ها می‌شود. برهمکنش قوی‌تر آنیون‌ها با نوکلتوبازهای متیله شده نشان دهنده نقش و اهمیت بیشتر آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها در پایداری

در کمپلکس‌های مایع یونی...نوکلتوباز متیله شده عمدتاً تمایل دارند که به علت برهمکنش‌های واندروالسی C-H... $\pi$  و  $\pi$ - $\pi$  در بالا و پایین حلقه‌های آروماتیک نوکلتوبازهای متیله شده قرار گیرند. در مقایسه با این نتیجه، در مایع یونی  $[Ch][BF_4]$  به علت عدم وجود حلقه‌های آروماتیک در کاتیون  $[Ch]^+$ ، برهمکنش‌های از نوع  $\pi$ - $\pi$  در کمپلکس آن‌ها با نوکلتوبازهای متیله شده مشاهده نمی‌شود. در این کمپلکس‌ها، کاتیون  $[Ch]^+$  از روش برهمکنش‌های واندروالسی C-H... $\pi$  و همچنین تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه قطبی هیدروکسیل (OH) در آن و گروه‌های آمین در نوکلتوبازهای متیله شده باعث پایداری آن‌ها در مایع یونی  $[Ch][BF_4]$  می‌شوند. از بین

تمام مایع‌های یونی بررسی شده در این مطالعه، تنها مایع یونی  $[Ch][BF_4]$  است که کاتیون  $[Ch]^+$  در آن از روش هر دو برهمکنش‌های واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی باعث پایداری نوکلتوبازهای متیله شده می‌شود در حالی که در سایر مایع‌های یونی دیگر کاتیون‌های آروماتیک  $[Bmim]^+$  و  $[Bpy]^+$  بیشتر از روش برهمکنش‌های واندروالسی از نوع C-H... $\pi$  و  $\pi$ - $\pi$  باعث پایداری نوکلتوبازهای متیله شده می‌شوند. از مقایسه چگونگی برهمکنش کاتیون‌های گوناگون بررسی شده در این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که حضور گروه‌های قطبی مانند گروه OH بر روی کاتیون



پیوندهای N-H در نوکلئوباز U می‌باشد و کاتیون  $[Emim]^+$  دارای نقش کم‌رنگ‌تری در حلالیت این نوکلئوباز می‌باشد [۳۳].

### تجزیه و تحلیل ماهیت و قدرت برهمکنش در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده

یکی از مهم‌ترین روش‌ها در توصیف ماهیت و قدرت برهمکنش‌های پیوندی، استفاده از روش اتم‌ها در مولکول‌ها<sup>۳</sup> (AIM) می‌باشد. در این روش با استفاده از توابع موج به دست آمده در سطح کوانتومی مورد نظر و همچنین استفاده از ویژگی‌های چگالی الکترونی ( $\rho(r)$ ) و مشتقات آن در نقطه‌های بحرانی پیوندی، ماهیت و قدرت برهمکنش‌های پیوندی مشخص می‌شود [۵۴]. در این روش، از پارامتر  $\rho(r)$  به عنوان شاخص قدرت پیوندی استفاده می‌شود. با افزایش مقدار  $\rho(r)$  در نقطه‌های بحرانی پیوندی، قدرت برهمکنش پیوندی افزایش می‌یابد. به طور کلی، برای پیوندهای کووالانسی مقدار  $\rho(r) > 0.2$  و برای پیوندهای غیر کووالانسی مانند پیوندهای هیدروژنی  $\rho(r) < 0.1$  می‌باشد [۵۴]. مقدارهای  $\rho(r)$ ، گرادیان چگالی الکترونی ( $\nabla\rho(r)$ )، چگالی انرژی جنبشی ( $G(r)$ )، چگالی انرژی پتانسیل ( $V(r)$ )، چگالی انرژی کل الکترون‌ها ( $H(r) = G(r) + V(r)$ ) و انرژی برهمکنش مرتبط با نقطه‌های بحرانی پیوندی تشکیل شده بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده ( $E_{Y...X}$ ) در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. پارامترهای  $G(r)$  و  $V(r)$  به ترتیب دارای مقدارهای مثبت و منفی می‌باشند. مقدار مثبت پارامتر  $\nabla^2\rho(r)$  کمبود بار الکترونی در امتداد پیوند را نشان می‌دهد که بیانگر برهمکنش الکترواستاتیک لایه بسته می‌باشد. از طرفی، مقدار منفی پارامتر  $\nabla^2\rho(r)$  تجمع بار الکترونی را در ناحیه بین هسته‌ای نشان می‌دهد که نشان دهنده برهمکنش با اشتراک الکترون (یا کووالانسی) می‌باشد. پارامتر  $H(r)$  به صورت مجموع دو پارامتر  $G(r)$  و  $V(r)$  می‌باشد. مقدار منفی  $H(r)$  نشان می‌دهد که تراکم بار در نقطه بحرانی پیوندی به شکل پایدارکننده عمل می‌کند در حالی که مقدار مثبت  $H(r)$  نشان می‌دهد که تراکم بار در نقطه بحرانی پیوندی به عنوان عامل ناپایدارکننده می‌باشد [۵۴]. در حالی که از جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقدار  $\rho(r)$  در نقطه‌های بحرانی پیوندی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده در بازه  $0.069 - 0.002$  واحد اتمی (a.u.) قرار می‌گیرد و نشان دهنده حضور برهمکنش‌های غیر کووالانسی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای

نوکلئوبازهای متیله شده در مایع‌های یونی می‌باشد. به عنوان مثال، در کمپلکس  $[Bmim][BF_4]$ ... m-C فاصله پیوند هیدروژنی بین اتم F در آنیون  $[BF_4]^-$  و پیوند N-H در نوکلئوباز m-C برابر با  $1/814$  آنگستروم می‌باشد در حالی که فاصله پیوند هیدروژنی بین اتم‌های O و N در نوکلئوباز m-C و پیوندهای C-H در کاتیون  $[Bmim]^+$  به طور میانگین برابر با  $2/480$  آنگستروم می‌باشد. افزون بر این، انرژی برهمکنش بین اوربیتال‌های تشکیل دهنده پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده، که به صورت برهمکنش‌های اوربیتالی دهنده-گیرنده ( $E^{(2)}$ ) و با استفاده از محاسبه‌های NBO و با روش اختلال مرتبه دوم به دست آمده‌اند، بر حسب کیلوکالری بر مول در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. میزان انرژی برای پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده بستگی به قدرت الکترون دهنده‌گی اتم‌های N، O و F، قطبیت پیوندهای N-H، O-H و C-H در مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده و همچنین زوایه‌های پیوندهای هیدروژنی دارد. با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی اتم‌ها، قطبیت پیوندها و نزدیکی زوایه‌های پیوندهای هیدروژنی به  $180^\circ$  درجه، قدرت پیوند هیدروژنی و در نتیجه میزان انرژی  $E^{(2)}$  افزایش می‌یابد. مجموع این عامل‌ها باعث می‌شوند که مجموع مقدار انرژی  $E^{(2)}$  برای برهمکنش‌های اوربیتالی آنیون... نوکلئوباز متیله شده به مراتب بیش‌تر از کاتیون... نوکلئوباز متیله شده باشد (جدول ۱). این امر در توافق با طول پیوندهای هیدروژنی کوتاه‌تر در برهمکنش آنیون... نوکلئوباز متیله شده نسبت به برهمکنش کاتیون... نوکلئوباز متیله شده می‌باشد. همچنین، این مورد در توافق خوبی با نتیجه پژوهش مالیک<sup>۱</sup> و همکاران<sup>۱</sup> در شبیه‌سازی مولکولی نوکلئوبازهای متیله شده در مایع یونی  $[Emim][CH_2COO]$  می‌باشد. آن‌ها نشان دادند که آنیون  $[CH_2COO]^-$  نسبت به کاتیون  $[Emim]^+$  دارای پیوند هیدروژنی قوی‌تری با نوکلئوبازهای متیله شده می‌باشد و در نتیجه آنیون  $[CH_2COO]^-$  نسبت به کاتیون  $[Emim]^+$  دارای نقش مؤثرتری در حلالیت و انرژی آزاد حلال‌پوشی نوکلئوبازهای متیله شده در مایع یونی می‌باشد [۱۴]. نورمن<sup>۲</sup> و همکاران<sup>۲</sup> نیز با استفاده از فناوری پراش نوترون و شبیه‌سازی مولکولی نشان دادند که حلالیت نوکلئوباز U در مایع یونی  $[Emim][CH_2COO]$  عمدتاً به خاطر تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین اتم‌های اکسیژن آنیون  $[CH_2COO]^-$  و

(۱) Mallik

(۳) Atoms in Molecules

(۲) Norman

جدول ۱ - برهمکنش‌های اوربیتالی دهنده-گیرنده، انرژی برهمکنش مرتبه دوم ( $E^{(2)}$ ) مربوط به برهمکنش‌های اوربیتالی در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده (کاتیون... نوکلئوباز متیله شده یا آنیون... نوکلئوباز متیله شده) و نوع برهمکنش در کمپلکس‌ها (کاتیون (آنیون)... نوکلئوباز متیله شده)

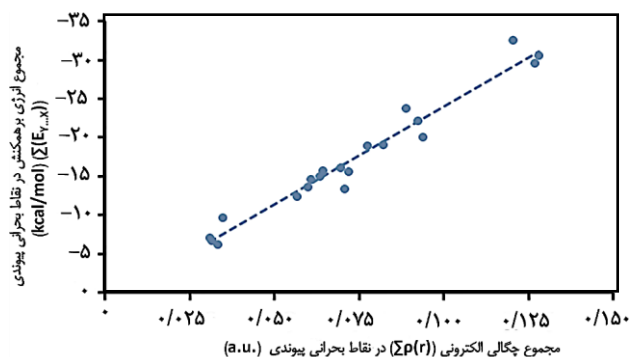
ساختار	گیرنده → دهنده	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	...NB (کاتیون/آنیون)	ساختار	گیرنده → دهنده	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	...NB (کاتیون/آنیون)
m-G...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>22</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>31</sub> -H <sub>42</sub>	۱/۹۵	...NB (کاتیون)	m-T...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>42</sub>	۹/۵۳	...NB (کاتیون)
	nF <sub>22</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>31</sub> -H <sub>42</sub>	۸/۵۹	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>42</sub>	۴۷/۴۱	...NB (کاتیون)
	nF <sub>22</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>43</sub>	۱/۶۱	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>42</sub>	۲/۶۰	...NB (کاتیون)
	nF <sub>22</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>43</sub>	۸/۴۸	...NB (کاتیون)	m-G...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>42</sub>	۴/۳۸	...NB (کاتیون)
	πC <sub>27</sub> -O <sub>38</sub> → σ <sup>*</sup> C <sub>7</sub> -H <sub>13</sub>	۱/۳۷	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>42</sub>	۶/۳۸	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>2</sub> -H <sub>13</sub>	۴/۷۷	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>42</sub>	۵/۵۷	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>2</sub> -H <sub>13</sub>	۲/۱۹	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>42</sub>	۴/۸۰	...NB (کاتیون)
m-C...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>21</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>39</sub>	۲/۳۰	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>42</sub>	۱/۹۴	...NB (کاتیون)
	nF <sub>21</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>4۰</sub>	۱۰/۷۳	...NB (کاتیون)		nN <sub>34</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>15</sub> -H <sub>۱۷</sub>	۱/۰۸	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>5</sub> -H <sub>۱۰</sub>	۱/۰	...NB (کاتیون)	m-C...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>37</sub> -H <sub>۴۰</sub>	۱۵/۱۱	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>5</sub> -H <sub>۱۰</sub>	۲/۲۹	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>37</sub> -H <sub>۴۰</sub>	۱۲/۱۴	...NB (کاتیون)
m-A...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	nN <sub>38</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>6</sub> -H <sub>۱۱</sub>	۱/۳۵	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>37</sub> -H <sub>۴۱</sub>	۱۰/۲۵	...NB (کاتیون)
	nN <sub>37</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>5</sub> -H <sub>۱۰</sub>	۰/۵۸	...NB (کاتیون)		nO <sub>32</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -C <sub>2</sub>	۱/۲۸	...NB (کاتیون)
m-T...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>21</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>34</sub> -H <sub>۴۰</sub>	۱۱/۶۰	...NB (کاتیون)	m-A...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>38</sub> -H <sub>۳۳</sub>	۱۴/۳۱	...NB (کاتیون)
	nO <sub>36</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>6</sub> -H <sub>۱۱</sub>	۱/۰	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>38</sub> -H <sub>۳۳</sub>	۸/۰۷	...NB (کاتیون)
m-G...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>26</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۵/۱۶	...NB (کاتیون)		nN <sub>32</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱5</sub> -H <sub>۱۷</sub>	۱/۲۲	...NB (کاتیون)
	nF <sub>27</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>۳۰</sub> -H <sub>۴۱</sub>	۳/۱۱	...NB (کاتیون)	m-T...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۳۱</sub>	۱۵/۳۰	...NB (کاتیون)
	nF <sub>27</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>۳۰</sub> -H <sub>۴۱</sub>	۳/۱۱	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۳۱</sub>	۳۰/۵۹	...NB (کاتیون)
m-C...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>27</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۳۸</sub>	۱/۸۹	...NB (کاتیون)		nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۳۱</sub>	۲۰/۰۸	...NB (کاتیون)
	nF <sub>27</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۳۸</sub>	۸/۸۴	...NB (کاتیون)		nO <sub>32</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱5</sub> -H <sub>۱۷</sub>	۱/۰۶	...NB (کاتیون)
	πC <sub>31</sub> -O <sub>۳۲</sub> → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -H <sub>۲</sub>	۱/۱۵	...NB (کاتیون)	m-G...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>22</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>27</sub> -H <sub>۳۸</sub>	۴/۱۹	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -H <sub>۲</sub>	۱/۲۷	...NB (کاتیون)		nF <sub>22</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>27</sub> -H <sub>۳۸</sub>	۱/۱۴	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -H <sub>۲</sub>	۲/۱۲	...NB (کاتیون)		nF <sub>22</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>27</sub> -H <sub>۳۸</sub>	۴/۳۲	...NB (کاتیون)
	nN <sub>32</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -N <sub>5</sub>	۱/۱۲	...NB (کاتیون)		nF <sub>22</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>29</sub> -H <sub>۳۹</sub>	۱/۱۵	...NB (کاتیون)
m-A...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>28</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۱/۳۵	...NB (کاتیون)		nF <sub>24</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>29</sub> -H <sub>۳۹</sub>	۴/۰۵	...NB (کاتیون)
	nF <sub>28</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>36</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۶/۰۷	...NB (کاتیون)		nO <sub>34</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱۰</sub> -H <sub>۱۱</sub>	۱/۴۴	...NB (کاتیون)
	nN <sub>37</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>8</sub> -H <sub>۹</sub>	۱/۲۹	...NB (کاتیون)	m-C...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	nO <sub>۱</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>22</sub> -H <sub>۳5</sub>	۸/۷۱	...NB (کاتیون)
m-T...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>27</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>33</sub> -H <sub>۳۹</sub>	۴/۴۲	...NB (کاتیون)		nO <sub>۱</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>22</sub> -H <sub>۳5</sub>	۶/۳۱	...NB (کاتیون)
	nF <sub>27</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>33</sub> -H <sub>۳۹</sub>	۹/۵۷	...NB (کاتیون)		nO <sub>29</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱۴</sub> -H <sub>۱۵</sub>	۱/۷۷	...NB (کاتیون)
	nO <sub>35</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱</sub> -N <sub>5</sub>	۱/۰۸	...NB (کاتیون)		nO <sub>29</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱۴</sub> -H <sub>۱۵</sub>	۳/۳۴	...NB (کاتیون)
m-G...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>۴۴</sub>	۷/۶۰	...NB (کاتیون)		nN <sub>3۰</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۴</sub> -H <sub>۵</sub>	۲/۹۵	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۴۵</sub>	۹/۱۵	...NB (کاتیون)		nN <sub>۳۰</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> C <sub>۱۰</sub> -H <sub>۱۲</sub>	۱/۴۶	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>۴۴</sub>	۸/۲۴	...NB (کاتیون)	m-A...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>22</sub> (۲) → π <sup>*</sup> N <sub>34</sub> -C <sub>25</sub>	۰/۴۵	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۲) → σ <sup>*</sup> N <sub>35</sub> -H <sub>۴۵</sub>	۱/۷۹	...NB (کاتیون)		nF <sub>22</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> C <sub>۴۱</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۰/۱۹	...NB (کاتیون)
	nO <sub>31</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -H <sub>۴۴</sub>	۶/۱۸	...NB (کاتیون)		nF <sub>24</sub> (۳) → π <sup>*</sup> N <sub>32</sub> -C <sub>25</sub>	۰/۲۱	...NB (کاتیون)
m-C...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	nO <sub>32</sub> (۱) → σ <sup>*</sup> N <sub>38</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۸/۰۹	...NB (کاتیون)		nF <sub>24</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> C <sub>۴۱</sub> -H <sub>۴۳</sub>	۰/۳۲	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>38</sub> -H <sub>۴۲</sub>	۷/۶۰	...NB (کاتیون)		nF <sub>24</sub> (۳) → σ <sup>*</sup> N <sub>34</sub> -C <sub>25</sub>	۰/۱۳	...NB (کاتیون)

ادامه جدول ۱ - برهمکنش‌های اوربیتالی دهنده-گیرنده، انرژی برهمکنش مرتبه دوم ( $E^{(2)}$ ) مربوط به برهمکنش‌های اوربیتالی در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده (کاتیون... نوکلئوباز متیله شده) و نوع برهمکنش در کمپلکس‌ها (کاتیون (آنیون)... نوکلئوباز متیله شده)

ساختار	گیرنده → دهنده	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	...NB (آنیون) کاتیون <sup>۱</sup>	ساختار	گیرنده → دهنده	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	...NB (آنیون) کاتیون
m-A...Bmim][CH <sub>2</sub> COO]	nO <sub>32</sub> (1) → σ* C <sub>41</sub> -H <sub>46</sub>	۰/۷۳	...NB (آنیون)		nN <sub>33</sub> (1) → σ* C <sub>18</sub> -H <sub>19</sub>	۱/۱۴	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (2) → σ* N <sub>40</sub> -C <sub>41</sub>	۰/۴۵	...NB (آنیون)	m-T...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	nF <sub>23</sub> (1) → σ* N <sub>30</sub> -H <sub>36</sub>	۶/۸۱	...NB (آنیون)
	nO <sub>32</sub> (3) → σ* N <sub>40</sub> -C <sub>41</sub>	۰/۱۲	...NB (آنیون)		nF <sub>23</sub> (2) → σ* N <sub>30</sub> -H <sub>36</sub>	۳/۲۴	...NB (آنیون)
	nO <sub>32</sub> (3) → σ* N <sub>40</sub> -C <sub>41</sub>	۰/۷۲	...NB (آنیون)		nO <sub>32</sub> (1) → σ* C <sub>18</sub> -H <sub>19</sub>	۱/۲۰	...NB (کاتیون)
	nO <sub>32</sub> (3) → σ* C <sub>41</sub> -H <sub>46</sub>	۰/۸۱	...NB (آنیون)		nO <sub>32</sub> (2) → σ* C <sub>18</sub> -H <sub>19</sub>	۱/۲۶	...NB (کاتیون)
	nN <sub>25</sub> (1) → σ* C <sub>22</sub> -H <sub>23</sub>	۰/۱۶	...NB (کاتیون)				
	nN <sub>40</sub> (1) → σ* C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	۰/۵۰	...NB (کاتیون)				
	nN <sub>40</sub> (1) → σ* C <sub>9</sub> -H <sub>11</sub>	۰/۳۷	...NB (کاتیون)				
	nN <sub>40</sub> (1) → σ* C <sub>9</sub> -H <sub>12</sub>	۰/۱۰	...NB (کاتیون)				

نسبت به آنیون [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> دارای برهمکنش قوی‌تری با گروه‌های آمین می‌باشد (جدول ۲). این امر به علت الکترونگاتیویته کمتر اتم‌های اکسیژن نسبت به اتم‌های فلور و در نتیجه خصلت الکترون دهنده‌گی بیشتر اتم‌های اکسیژن در تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های آمین می‌باشد. برای مثال، مقدار ρ(r) در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی F<sub>21</sub>...H<sub>39</sub> در کمپلکس [Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> برابر با ۰/۰۲۷۸۸ a.u. و برای پیوند هیدروژنی O<sub>32</sub>...H<sub>42</sub> در کمپلکس [Bmim][CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> معادل با ۰/۰۳۱۶۵۵ a.u. می‌باشد. از این رو، مقدار بیش‌تر ρ(r) در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی O<sub>32</sub>...H<sub>42</sub> بیانگر قوی‌تر بودن این پیوند نسبت به پیوند هیدروژنی F<sub>21</sub>...H<sub>39</sub> می‌باشد. این نتیجه در توافق با مقدار بیش‌تر انرژی برهمکنش در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی O<sub>32</sub>...H<sub>42</sub> (-۸/۸۲ kcal/mol) نسبت به پیوند هیدروژنی F<sub>21</sub>...H<sub>39</sub> (-۸/۳۰ kcal/mol) می‌باشد (جدول ۲).

افزون بر این، ماهیت برهمکنش‌های پیوندی نیز با استفاده از اطلاعات به‌دست آمده در نقطه‌های بحرانی پیوندی تعیین می‌شوند. براساس علامت دو پارامتر  $\nabla^2\rho(r)$  و  $H(r)$  در نقطه‌های بحرانی پیوندی، ماهیت این برهمکنش‌ها به دو دسته الکترواستاتیک ( $\nabla^2\rho(r) > 0$  و  $H(r) > 0$ ) و جزئی الکترواستاتیک-کووالانسی ( $\nabla^2\rho(r) < 0$  و  $H(r) < 0$ ) تقسیم می‌شوند. در حالی که از جدول ۲ دیده می‌شود، علامت مقدارهای  $\nabla^2\rho(r)$  و  $H(r)$  در نقطه‌های بحرانی پیوندی تشکیل شده بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده به صورت مثبت می‌باشد. این مقدارهای مثبت نشان می‌دهند که برهمکنش در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده دارای ماهیت الکترواستاتیک می‌باشد. لازم به ذکر است که در تعداد محدودی



شکل ۵ - همبستگی بین مجموع مقادیر انرژی برهمکنش در نقطه‌های بحرانی پیوندی کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده ( $\sum(E_{Y...X})$ ) و مجموع مقادیر چگالی الکترونی ( $\sum\rho(r)$ ) در آن نقطه‌های بحرانی پیوندی با ضریب همبستگی  $R = 0/960$

متیله شده می‌باشد. افزون بر این، مقدار انرژی برهمکنش مرتبط با این نقطه‌های بحرانی پیوندی ( $E_{Y...X} = 1/2V(r)$ ) نیز محاسبه شد. نتیجه به‌دست آمده از این محاسبه‌ها نشان می‌دهد که مجموع مقدار انرژی برهمکنش در نقطه‌های بحرانی پیوندی ( $\sum(E_{Y...X})$ ) دارای همبستگی خوبی با مجموع مقدار چگالی الکترونی ( $\sum\rho(r)$ ) در آن نقطه‌های بحرانی پیوندی می‌باشد (شکل ۵). مطابق با این همبستگی، با افزایش مقدار  $\sum\rho(r)$  در نقطه‌های بحرانی پیوندی، مجموع انرژی برهمکنش‌های پیوندی بین مایع یونی و نوکلئوباز متیله شده افزایش می‌یابد.

مقایسه مقدارهای ρ(r) در نقطه‌های بحرانی پیوندهای هیدروژنی مربوط به برهمکنش اتم‌های اکسیژن در آنیون [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> و اتم‌های فلور در آنیون [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> با گروه‌های قطبی آمین در نوکلئوبازهای متیله شده نشان می‌دهد که آنیون [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup>

جدول ۲ - پارامترهای AIM مرتبط با نقطه‌های بحرانی پیوندی بین مایع یونی و نوکلئوباز متیله شده در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده

ساختار	BCP	$\rho(r)(a.u.)$	$\nabla^2\rho(r)(a.u.)$	$G(r)(a.u.)$	$V(r)(a.u.)$	$H(r)(a.u.)$	$E_{Y...X}(kcal/mol)$	$\sum E_{Y...X}(kcal/mol)$
m-G...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	H۱۶...N۳۱	+/۰۰۷۵۳۵	+/۰۲۱۳۴۲	+/۰۰۴۸۱۰	-/۰۰۴۲۹۰	+/۰۰۰۵۲۵	-۱/۳۴	-۲۹/۶۱
	F۲۱...N۳۱	+/۰۰۷۵۹۵	+/۰۳۱۵۸۲	+/۰۰۶۸۱۵	-/۰۰۰۵۷۳	+/۰۰۱۰۸۱	-۱/۸۰	
	F۲۲...H۴۲	+/۰۲۴۳۰۴	+/۰۱۰۹۴۱	+/۰۲۳۵۵۵	-/۰۲۱۶۲	+/۰۰۱۹۳۱	-۶/۷۸	
	H۳۰...N۳۴	+/۰۰۸۰۰۱	+/۰۲۳۰۶۴	+/۰۰۵۰۷۹	-/۰۰۴۳۹	+/۰۰۰۶۸۷	-۱/۳۸	
	F۲۳...H۴۳	+/۰۲۴۷۳۹	+/۰۵۰۲۲	+/۰۲۴۱۹۱	-/۰۲۲۱۳	+/۰۰۲۰۶۴	-۶/۹۴	
	H۳۰...H۴۷	+/۰۰۵۴۸۵	+/۰۱۸۶۳۷	+/۰۰۳۸۵۵	-/۰۰۳۰۵	+/۰۰۰۸۰۴	-۰/۹۶	
	H۲۶...C۳۶	+/۰۰۸۶۵۷	+/۰۲۷۳۳۶	+/۰۰۶۰۱۹	-/۰۰۵۲۱	+/۰۰۰۸۱۵	-۱/۶۳	
	H۲۶...N۳۹	+/۰۰۸۴۵۹	+/۰۲۸۱۵۴	+/۰۰۶۰۵۳	-/۰۰۵۰۷	+/۰۰۰۹۸۵	-۱/۵۹	
	H۱۳...O۳۸	+/۰۲۳۸۰۴	+/۰۰۹۷۲۹۶	+/۰۲۱۰۴۱	-/۰۱۷۷۶	+/۰۰۳۲۸۳	-۵/۵۷	
	H۱۸...O۳۸	+/۰۰۸۵۲۸	+/۰۲۷۰۴۵	+/۰۰۵۹۶۵	-/۰۰۵۱۷	+/۰۰۰۷۹۶	-۱/۶۲	
m-C...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	C۵...N۳۴	+/۰۰۹۱۲۵	+/۰۳۱۷۹۵	+/۰۰۶۶۳۵	-/۰۰۵۳۲	+/۰۰۱۳۱۴	-۱/۶۷	-۱۴/۶۱
	H۱۱...O۳۳	+/۰۰۹۴۵	+/۰۲۹۷۷۲	+/۰۰۶۶۲۳	-/۰۰۵۸۰	+/۰۰۰۸۲	-۱/۸۲	
	H۱۰...O۳۳	+/۰۱۴۳۵۵	+/۰۴۹۹۳۳	+/۰۱۰۷۳۳	-/۰۰۸۹۸	+/۰۰۱۷۵۱	-۲/۸۲	
	F۲۱...H۳۹	+/۰۲۷۸۸	+/۰۱۲۰۷۶۸	+/۰۲۸۳۱۷	-/۰۲۶۴۴	+/۰۰۱۸۷۵	-۸/۳۰	
m-A...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	H۱۲...N۳۷	+/۰۰۵۵۰۷	+/۰۱۶۸۱۵	+/۰۰۳۵۴۷	-/۰۰۲۹۸	+/۰۰۰۶۵۶	-۰/۹۱	-۶/۶۶
	H۱۰...C۳۶	+/۰۰۹۰۶۵	+/۰۳۳۴۵۴	+/۰۰۶۸۸۸	-/۰۰۵۴۱	+/۰۰۱۴۷۶	-۱/۷۰	
	F۲۳...C۳۹	+/۰۰۷۸۷۹	+/۰۳۲۷۱۷	+/۰۰۶۹۰۲	-/۰۰۵۶۲	+/۰۰۱۲۷۸	-۱/۷۶	
	F۲۳...C۴۵	+/۰۰۹۲۴۹	+/۰۴۰۸۷۶	+/۰۰۸۷۶۷	-/۰۰۷۳۲	+/۰۰۱۴۵۲	-۲/۲۹	
m-T...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	C۵...N۳۴	+/۰۰۵۷۴۴	+/۰۱۶۲۶۱	+/۰۰۳۴۵۶	-/۰۰۲۸۵	+/۰۰۰۶۰۹	-۰/۸۹	-۱۵/۷۲
	F۲۱...H۴۰	+/۰۲۸۹۲۵	+/۰۱۳۷۴۵۴	+/۰۳۱۵۳۲	-/۰۲۸۷	+/۰۰۲۸۳۱	-۹/۰۰	
	H۱۶...O۳۳	+/۰۰۵۱۲۲	+/۰۱۷۳۵۸	+/۰۰۳۶۷۳	-/۰۰۳۰۱	+/۰۰۰۶۶۵	-۰/۹۴	
	H۳۰...O۳۳	+/۰۰۲۰۲۵	+/۰۰۸۶۱۸	+/۰۰۱۶۴۴	-/۰۰۱۱۳	+/۰۰۰۵۱۱	-۰/۳۵	
	H۱۱...O۳۶	+/۰۱۱۷۹۷	+/۰۴۲۹۵۲	+/۰۰۹۰۹۶	-/۰۰۷۴۵	+/۰۰۱۶۴۲	-۲/۳۴	
	H۱۰...O۳۶	+/۰۱۰۷۸۹	+/۰۳۷۷۴۹	+/۰۰۸۲۱۹	-/۰۰۷۰	+/۰۰۱۲۱۹	-۲/۲۰	
m-G...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	N۱...N۳۳	+/۰۰۷۲۱۷	+/۰۲۳۴۹۴	+/۰۰۵۲۱۰	-/۰۰۴۵۵	+/۰۰۰۶۶۳	-۱/۴۳	-۳۰/۵۴
	N۳...O۴۰	+/۰۱۳۳۱۳	+/۰۵۲۸۵۶	+/۰۱۱۴۶۹	-/۰۰۹۷۳	+/۰۰۱۷۴۵	-۳/۰۵	
	H۱۷...N۳۳	+/۰۰۷۶۴۸	+/۰۲۴۴۱۱	+/۰۰۵۴۳۴	-/۰۰۷۷۶	+/۰۰۰۶۶۹	-۱/۴۹	
	O۳۱...H۴۴	+/۰۳۶۷۰۲	+/۰۱۳۱۵۸۲	+/۰۳۳۱۹۹	-/۰۳۳۵	+/۰۰۰۳۰	-۱۰/۵۱	
	H۱۴...N۳۳	+/۰۰۷۳۵۳	+/۰۲۴۲۷۶	+/۰۰۵۳۳۹	-/۰۰۴۶۱	+/۰۰۰۷۳	-۱/۴۵	
	H۲۰...N۳۵	+/۰۰۸۲۸	+/۰۲۲۴۳۵	+/۰۰۵۰۸۳	-/۰۰۴۵۶	+/۰۰۰۵۲۶	-۱/۴۳	
	H۲۳...N۳۶	+/۰۰۵۹۷۴	+/۰۱۶۵۹۲	+/۰۰۳۶۹۰	-/۰۰۳۲۳	+/۰۰۰۴۵۸	-۱/۰۱	
	O۳۱...H۴۵	+/۰۲۹۴۳۷	+/۰۱۲۳۷۶۴	+/۰۲۸۵۶۱	-/۰۲۶۱۷	+/۰۰۲۳۸	-۸/۲۱	
	H۱۷...C۳۷	+/۰۰۷۸۹	+/۰۲۲۴۳۵	+/۰۰۴۸۵۲	-/۰۰۴۱۰	+/۰۰۰۷۵۷	-۱/۲۸	
	H۲۳...H۴۹	+/۰۰۴۱۴۱	+/۰۱۲۰۶۶	+/۰۰۲۵۸۶	-/۰۰۲۱۶	+/۰۰۰۴۳۱	-۰/۶۸	
m-C...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	C۵...C۴۰	+/۰۰۷۱۲۳	+/۰۲۰۷۷۵	+/۰۰۴۳۸۹	-/۰۰۳۵۸	+/۰۰۰۸۰۵	-۱/۱۲	-۲۰/۱۰
	N۳...C۳۷	+/۰۰۸۰۱۴	+/۰۲۷۶۹۴	+/۰۰۵۹۳۷	-/۰۰۴۹۵	+/۰۰۰۹۸۷	-۱/۵۵	
	H۱۷...H۴۴	+/۰۰۶۰۵	+/۰۲۰۴۹۵	+/۰۰۴۱۴۱	-/۰۰۳۱۶	+/۰۰۰۹۸۳	-۰/۹۹	
	O۳۱...H۴۳	+/۰۰۶۹۴۹	+/۰۲۳۱۶۹	+/۰۰۵۰۱۸	-/۰۰۴۲۴	+/۰۰۰۷۷۴	-۱/۳۳	
	C۹...N۳۸	+/۰۰۸۴۸	+/۰۲۹۳۳۵	+/۰۰۶۲۳۳	-/۰۰۵۱۴۰	+/۰۰۱۰۹۸	-۱/۶۱	
C۴...N۳۳	+/۰۰۷۰۹۲	+/۰۲۰۴۴۵	+/۰۰۴۴۸۵	-/۰۰۳۸۶	+/۰۰۰۶۲۷	-۱/۲۱		

ادامه جدول ۲ - پارامترهای AIM مرتبط با نقطه‌های بحرانی پیوندی بین مایع یونی و نوکلئوباز متیله شده در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده

ساختار	BCP	$\rho(r)(a.u.)$	$\nabla^2\rho(r)(a.u.)$	$G(r)(a.u.)$	$V(r)(a.u.)$	$H(r)(a.u.)$	$E_{Y...X}(kcal/mol)$	$\sum E_{Y...X}(kcal/mol)$
	H۱۱...N۳۶	-/۰.۱۰۷۰۸	/۰.۳۲۸۰۹	/۰.۰۷۱۲۸	-/۰.۰۶۰۵	/۰.۰۱۰۷۴	-۱/۹۰	
	O۳۲...H۴۳	-/۰.۰۷۸۱۷	/۰.۲۶۰۰۷	/۰.۰۵۷۵۸	-/۰.۰۵۰۱	/۰.۰۰۷۴۴	-۱/۵۷	
	O۳۲...H۴۲	-/۰.۳۱۶۵۵	/۰.۱۲۶۱۰۲	/۰.۲۹۸۱۶	-/۰.۲۸۱۱	/۰.۰۱۷۱	-۸/۸۲	
m-A...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	H۱۷...C۳۶	-/۰.۰۹۰۳۸	/۰.۲۹۸۷۸	/۰.۰۶۳۳۹	-/۰.۰۵۲۱	/۰.۰۱۱۳۱	-۱/۶۳	-۱۳/۴۱
	O۳۱...H۴۹	-/۰.۰۹۰۷۹	/۰.۲۹۵۶۹	/۰.۰۶۴۸۶	-/۰.۰۵۵۸	/۰.۰۰۹۰۷	-۱/۷۵	
	H۲۳...N۲۵	-/۰.۰۵۸۹۹	/۰.۱۷۲۹۱	/۰.۰۳۷۲۵	-/۰.۰۳۱	/۰.۰۰۶۲۲	-۰/۹۷	
	N۳...N۴۰	-/۰.۱۱۰۴۸	/۰.۳۸۲۲۷	/۰.۰۸۳۴۴	-/۰.۰۷۱۳	/۰.۰۱۲۱۳	-۲/۲۴	
	C۵...N۳۹	-/۰.۰۵۱۶۹	/۰.۱۴۲۵۸	/۰.۰۳۰۵۹	-/۰.۰۲۵۵	/۰.۰۰۵۰۶	-۰/۸۰	
	H۱۱...N۴۰	-/۰.۰۸۶۲۹	/۰.۲۹۶۳۷	/۰.۰۶۳۳۰	-/۰.۰۵۲۵	/۰.۰۱۰۷۹	-۱/۶۵	
	O۳۲...H۴۶	-/۰.۱۴۱۹۳	/۰.۴۹۹۱۹	/۰.۱۰۸۷۷	-/۰.۰۹۲۷	/۰.۰۱۶۰۳	-۲/۹۱	
	C۳...H۵۰	-/۰.۰۷۷۲۸	/۰.۳۱۳۹۶	/۰.۰۶۲۵۲	-/۰.۰۴۶۶	/۰.۰۱۵۹۷	-۱/۴۶	
m-T...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	H۱۷...N۳۶	-/۰.۰۸۳۵۱	/۰.۲۷۰۸۹	/۰.۰۵۹۲۲	-/۰.۰۵۰۷	/۰.۰۰۸۵	-۱/۵۹	-۳۲/۵۱
	H۲۳...N۳۶	-/۰.۰۸۳۶۵	/۰.۲۶۱۷۹	/۰.۰۵۷۵	-/۰.۰۴۹۶	/۰.۰۰۷۹۵	-۱/۵۵	
	H۲۰...N۳۶	-/۰.۰۷۹۲۲	/۰.۲۷۴۵۷	/۰.۰۵۹۲۳	-/۰.۰۴۹۸	/۰.۰۰۹۴۱	-۱/۵۶	
	H۲۰...O۳۵	-/۰.۰۸۶۴۱	/۰.۲۸۰۳۹	/۰.۰۶۲۰۳	-/۰.۰۵۴	/۰.۰۰۸۰۷	-۱/۶۹	
	O۳۱...H۴۲	-/۰.۰۶۶۹۱	/۰.۱۳۹۶۱۱	/۰.۰۵۳۱۳	-/۰.۰۷۱۳۶	-/۰.۱۸۲۳	-۲۲/۳۹	
	H۲۳...C۳۹	-/۰.۰۵۹۰۱	/۰.۱۷۱۲۶	/۰.۰۳۷۳	-/۰.۰۳۱۸	/۰.۰۰۵۵۱	-۱/۰۰	
	H۱۷...O۳۸	-/۰.۰۷۴۲۷	/۰.۲۳۷۱۹	/۰.۰۵۲۲۶	-/۰.۰۴۵۲	/۰.۰۰۷۰۴	-۱/۴۲	
	H۲۹...O۳۸	-/۰.۰۶۷۷۵	/۰.۲۱۰۵۲	/۰.۰۴۷۱۵	-/۰.۰۴۱۷	/۰.۰۰۵۴۸	-۱/۳۱	
m-G...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	H۱۷...N۳۰	-/۰.۰۸۵۰۸	/۰.۲۴۰۰۸	/۰.۰۵۳۶۶	-/۰.۰۴۷۳	/۰.۰۰۶۳۶	-۱/۴۸	-۱۹/۱۲
	H۲...O۳۷	-/۰.۱۶۵۰۵	/۰.۰۶۶۴۶۴	/۰.۱۴۰۶۸	-/۰.۱۱۵۲	/۰.۰۲۵۴۸	-۳/۶۱	
	H۱۶...C۳۶	-/۰.۰۷۴۵	/۰.۲۶۸۷۵	/۰.۰۵۵۱۶	-/۰.۰۴۳۱	/۰.۰۱۲۰۳	-۱/۳۵	
	F۲۷...H۴۱	-/۰.۲۱۸۸	/۰.۹۵۷۶۳	/۰.۲۱۵۶۱	-/۰.۱۹۱۸	/۰.۰۲۳۸	-۶/۰۲	
	H۲۴...C۳۴	-/۰.۰۷۳۹۹	/۰.۲۴۲۶۷	/۰.۰۵۱۲۵	-/۰.۰۴۱۸	/۰.۰۰۹۴۲	-۱/۳۱	
	F۲۶...H۴۲	-/۰.۲۰۲۵۸	/۰.۸۴۱۸۱	/۰.۱۹۰۵۷	-/۰.۱۷۰۷	/۰.۰۱۹۸۸	-۵/۲۵	
m-C...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	H۲...N۳۳	-/۰.۰۹۷۵۴	/۰.۳۴۳۴۷	/۰.۰۷۱۸۸	-/۰.۰۵۷۹	/۰.۰۱۳۹۹	-۱/۸۲	-۱۳/۶۰
	H۱۷...N۳۳	-/۰.۰۹۶۰۴	/۰.۲۷۹۸۴	/۰.۰۶۱۷۴	-/۰.۰۵۳۵	/۰.۰۰۸۲۲	-۱/۶۸	
	H۲۲...N۳۰	-/۰.۰۴۱۸۵	/۰.۱۲۷۳۳	/۰.۰۲۷۴۲	-/۰.۰۲۳	/۰.۰۰۴۴۲	-۰/۷۲	
	H۲۲...H۴۳	-/۰.۰۳۷۸۰	/۰.۱۲۴۰۵	/۰.۰۲۵۶۳	-/۰.۰۲۰۳	/۰.۰۰۵۳۸	-۰/۶۳	
	H۲۴...C۳۷	-/۰.۰۵۲۵۵	/۰.۱۳۷۶۲	/۰.۰۲۹۱۵	-/۰.۰۲۳۹	/۰.۰۰۵۲۵	-۰/۷۵	
	F۲۷...H۳۸	-/۰.۲۷۲۴۵	/۰.۱۱۷۴۲۹	/۰.۲۱۷۴۳۵	-/۰.۲۵۵۱	/۰.۰۱۹۲۳	-۸/۰۰	
m-A...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	C۱۰...N۳۶	-/۰.۰۸۱۸۶	/۰.۲۵۲۹۶	/۰.۰۵۳۷۴	-/۰.۰۴۴۲	/۰.۰۰۹۵	-۱/۳۹	-۱۲/۴۴
	H۱۱...N۳۷	-/۰.۰۷۳۳۳	/۰.۲۳۷۸۸	/۰.۰۵۰۵۸	-/۰.۰۴۱۷	/۰.۰۰۸۸۹	-۱/۳۱	
	H۹...N۳۷	-/۰.۱۱۴۰۱	/۰.۳۶۹۳۵	/۰.۰۷۷۱۸	-/۰.۰۶۲	/۰.۰۱۵۱۶	-۱/۹۴	
	F۲۷...N۳۶	-/۰.۰۸۹۷۴	/۰.۴۰۲۵۵	۰.۰۸۵۸۳	-/۰.۰۷۱	/۰.۰۱۴۸۱	-۲/۲۳	
	F۲۸...H۴۲	-/۰.۲۰۷۳۳	/۰.۸۸۱۰۳	/۰.۱۹۸۸۳	-/۰.۱۷۷۴	/۰.۰۲۱۴۲	-۵/۵۷	
m-T...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	F۲۷...H۳۹	-/۰.۲۷۵۲۷	/۰.۱۲۲۹۳۱	/۰.۲۸۴۹۷	-/۰.۲۶۲۶	/۰.۰۲۲۳۵	-۸/۲۴	-۹/۶۹
	H۱۶...O۳۵	-/۰.۰۷۲۷۸	/۰.۲۵۲۴۶	/۰.۰۵۴۷۳	-/۰.۰۴۶۳	/۰.۰۰۸۳۹	-۱/۴۵	
m-G...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	C۱۰...O۳۹	-/۰.۱۱۷۵۴	۰.۴۲۹۹۶	/۰.۰۸۹۴۵	-/۰.۰۷۱۵	/۰.۰۱۷۹۷	-۲/۲۴	-۱۸/۹۲
	H۱۷...N۳۴	-/۰.۰۳۱۹	/۰.۳۰۲۹۵	/۰.۰۶۵۹۴	-۰.۵۶۱	/۰.۰۰۹۸	-۱/۷۶	

ادامه جدول ۲ - پارامترهای AIM مرتبط با نقطه‌های بحرانی پیوندی بین مایع یونی و نوکلئوباز متیله شده در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده

ساختار	BCP	$\rho(r)(a.u.)$	$\nabla^2\rho(r)(a.u.)$	$G(r)(a.u.)$	$V(r)(a.u.)$	$H(r)(a.u.)$	$E_{Y...X}(kcal/mol)$	$\sum E_{Y...X}(kcal/mol)$
	O31...H43	/0.25393	/1.3884	/0.23426	-0.2088	/0.2545	-6/55	
	O31...H44	/0.30223	/1.22314	/0.28636	-0.2669	/0.1942	-8/37	
m-C...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	C1...N35	/0.08731	/0.29477	/0.06246	-0.0512	/0.1123	-1/61	-23/72
	C1...O34	/0.14426	/0.53377	/0.11645	-0.0996	/0.1681	-3/13	
	H17...N35	/0.08119	/0.25361	/0.05407	-0.0447	/0.0933	-1/40	
	H16...O34	/0.07999	/0.2382	/0.05396	-0.0484	/0.0559	-1/52	
	O31...H40	/0.49776	/1.51588	/0.44536	-0.5117	-0.0664	-16/06	
m-A...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	C1...N32	/0.07587	/0.22455	/0.04709	-0.0380	/0.0905	-1/19	-16/08
	H17...N32	/0.08567	/0.24373	/0.05255	-0.0442	/0.0839	-1/38	
	O31...H43	/0.3718	/1.3633	/0.34529	-0.3498	-0.0045	-10/97	
	C10...C36	/0.09181	/0.26211	/0.05556	-0.0456	/0.0997	-1/43	
	C8...N38	/0.07194	/0.19675	/0.04237	-0.0356	/0.0682	-1/11	
m-T...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	C1...O37	/0.08292	/0.26868	/0.05804	/0.0489	/0.0913	-1/53	-28/26
	C8...O34	/0.07744	/0.27146	/0.05626	-0.0447	/0.0116	-1/40	
	H26...O34	/0.06774	/0.21758	/0.04758	-0.0408	/0.0681	-1/28	
	H41...O31	/0.081725	/1.54174	/0.57603	-0.76663	-0.19060	-24/05	
m-G...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	H19...O34	/0.17380	/0.61959	/0.13543	-0.116	/0.1947	-3/64	-22/13
	F23...H38	/0.24479	/1.1025	/0.25002	-0.2244	/0.256	-7/04	
	F23...H39	/0.11682	/0.48213	/0.10506	-0.0896	/0.1547	-2/81	
	F24...H39	/0.15821	/0.65446	/0.14426	-0.1239	/0.1938	-3/92	
	H11...O34	/0.16094	/0.56899	/0.12376	-0.1053	/0.1849	-3/30	
	H16...O34	/0.07073	/0.25291	/0.0543	-0.0454	/0.0893	-1/42	
m-C...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	H5...N30	/0.14311	/0.44887	/0.09594	-0.0788	/0.1672	-2/47	-15/60
	H12...N30	/0.12184	/0.36931	/0.07902	-0.0657	/0.1331	-2/06	
	H15...O29	/0.16422	/0.59678	/0.12767	-0.1062	/0.2152	-3/33	
	O7...H35	/0.28848	/1.14527	/0.26651	-0.2467	/0.1981	-7/74	
m-A...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	H11...N27	/0.08576	/0.26013	/0.05594	-0.0469	/0.0909	-1/47	-7/06
	F23...N36	/0.12649	/0.50689	/0.11451	-0.1023	/0.1222	-3/21	
	F23...H42	/0.09736	/0.41099	/0.08935	-0.0760	/0.134	-2/38	
m-T...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	H11...O32	/0.14971	/0.53655	/0.11597	-0.0978	/0.1817	-3/07	-15/02
	F23...H36	/0.24090	/1.11912	/0.25127	-0.22280	/0.2851	-6/99	
	H16...O32	/0.08507	/0.31074	/0.06601	-0.05430	/0.1168	-1/70	
	H19...O32	/0.15759	/0.58106	/0.12457	-0.10390	/0.2069	-3/26	

همچنین، از شاخص برهمکنش غیر کووالانسی [۶۵،۶۶] برای نمایش انواع برهمکنش‌های غیر کووالانسی در فضای سه بعدی و تعیین برهمکنش‌های غالب بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده استفاده می‌شود. این شاخص مرتبط با برهمکنش‌های دوربرد ناحیه‌ها با چگالی الکترونی پایین بوده و براساس چگالی

موارد مربوط به برهمکنش آنیون [CH<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> با نوکلئوبازهای متیله شده، علامت مقدارهای H(r) به صورت منفی می‌باشد در حالی که مقدارهای  $\nabla^2\rho(r)$  به صورت مثبت می‌باشند. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که در این موارد برهمکنش‌ها دارای ماهیت الکترواستاتیک با جزئی خاصیت کووالانسی می‌باشند.

عمدتاً از روش تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های آمین در نوکلئوبازهای متیله شده بوده و دارای ماهیت الکترواستاتیک می‌باشد. برای نمونه، سطح‌های RDG مربوط به کمپلکس‌های مایع یونی [Bmim][CH<sub>2</sub>COO] با نوکلئوبازهای متیله شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن در آنیون [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> و گروه‌های آمین در نوکلئوبازهای متیله شده دارای ماهیت الکترواستاتیک می‌باشد در حالی که برهمکنش کاتیون [Bmim]<sup>+</sup> با نوکلئوبازهای متیله شده دارای ماهیت واندروالسی است. نتیجه‌های به‌دست آمده از تفسیر سطوح RDG نشان می‌دهند که آنیون‌ها نسبت به کاتیون‌ها دارای برهمکنش قوی‌تری با نوکلئوبازهای متیله شده می‌باشند. این نتیجه در توافق با مقدار بیش‌تر انرژی E<sup>(2)</sup> و در نتیجه طول پیوندی کوتاه‌تر برای برهمکنش آنیون‌ها با نوکلئوبازهای متیله شده می‌باشد.

مقایسه این نتیجه و نتیجه‌های موجود در پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که برهمکنش‌های الکترواستاتیک و واندروالسی هر دو دارای نقش مؤثری در انحلال نوکلئوبازهای متیله شده در مایع‌های یونی می‌باشند. برای نمونه، مالیک<sup>(۲)</sup> و همکاران [۱۴] با پژوهش بر روی رفتار انحلال‌پذیری نوکلئوبازهای متیله شده در مایع یونی [Emim][CH<sub>2</sub>COO] نشان دادند که برهمکنش‌های الکترواستاتیک نسبت به برهمکنش‌های واندروالسی دارای نقش مهم‌تری در حلالیت نوکلئوبازهای متیله شده می‌باشند. آن‌ها نشان دادند که برهمکنش‌های الکترواستاتیک از روش برهمکنش آنیون [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> با گروه‌های آمین در نوکلئوبازهای متیله شده به‌دست می‌آیند در حالی که برهمکنش‌های واندروالسی از روش برهمکنش کاتیون [Bmim]<sup>+</sup> به‌دست می‌آیند. بنابراین، آنیون [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> دارای نقش مهم‌تری نسبت به کاتیون [Bmim]<sup>+</sup> در حلالیت و انرژی آزاد حلال‌پوشی نوکلئوبازهای متیله شده در مایع یونی [Emim][CH<sub>2</sub>COO] می‌باشد. این نتیجه دارای توافق خوبی با نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش می‌باشد.

به منظور پی بردن به قدرت برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی، مقدار انرژی پیوندی (ΔE<sub>b</sub>) آن‌ها براساس اختلاف انرژی بین ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده و همچنین ساختارهای بهینه شده اجزای تشکیل دهنده این کمپلکس‌ها (مایع یونی و نوکلئوباز متیله شده)

الکترونی (ρ(r)) و گرادینان دانسیته کاهش یافته<sup>(۱)</sup> (RDG) به صورت معادله (۲) بیان می‌شود.

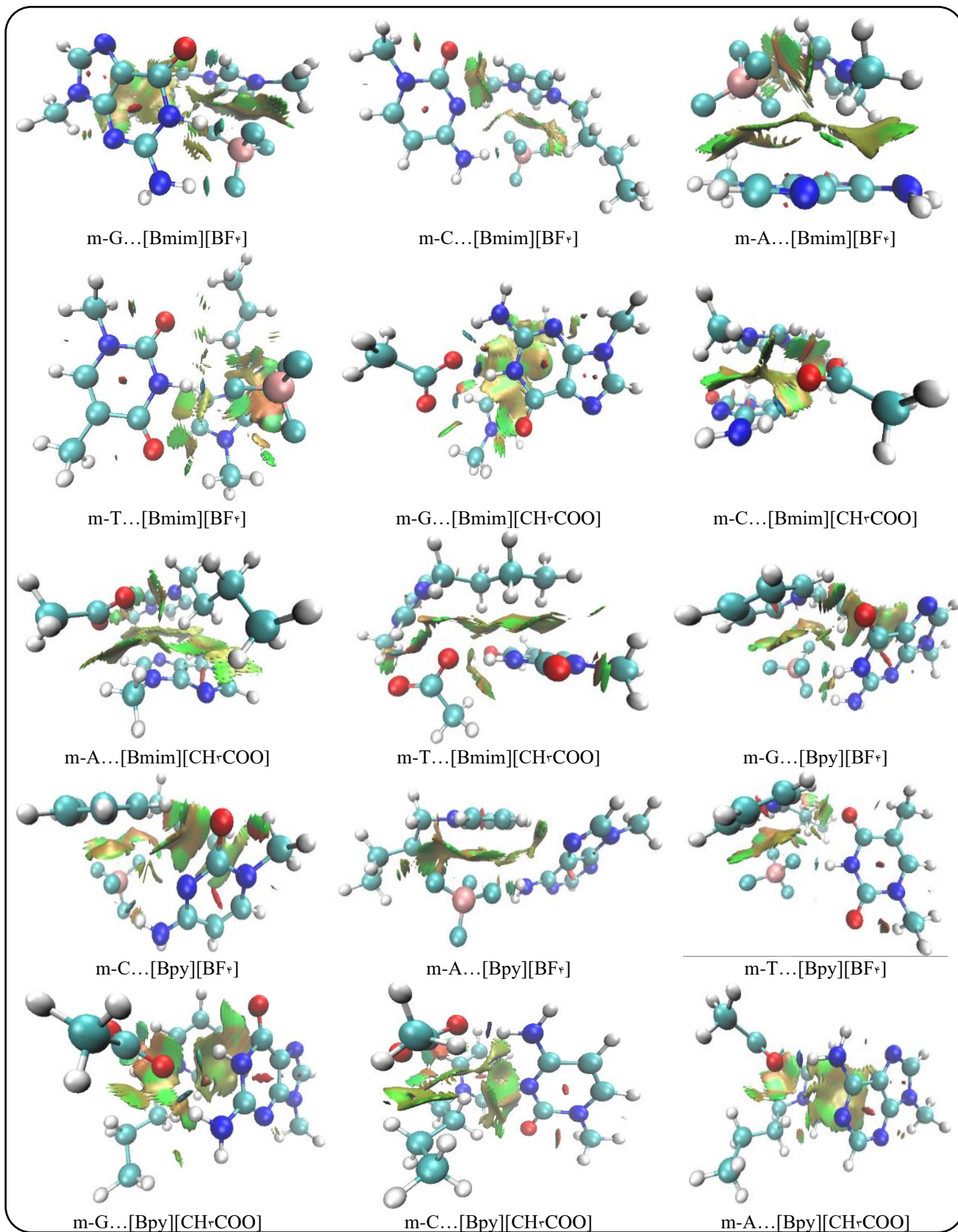
$$RDG = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}} \quad (2)$$

در این معادله، پارامترهای ρ(r) و ∇ρ(r) به ترتیب چگالی الکترونی و مشتق اول چگالی الکترونی می‌باشند.

با استفاده از روش AIM، نقطه‌ها در ناحیه‌های با چگالی الکترونی پایین مرتبط با علامت دومین مقدار ویژه (λ<sub>۲</sub>) ماتریس هسیان چگالی الکترونی می‌باشند. پارامتر λ<sub>۲</sub> به عنوان ابزاری برای تشخیص برهمکنش‌های پیوندی (λ<sub>۲</sub> < ۰) از ناپیوندی (λ<sub>۲</sub> > ۰) استفاده می‌شود. برای برهمکنش‌های ضعیف (برهمکنش‌های واندروالسی)، مقدار λ<sub>۲</sub> نزدیک به صفر می‌باشد (λ<sub>۲</sub> ~ ۰). قدرت و نوع برهمکنش‌های جاذبه و دافعه براساس گرادینان رنگی سطوح RDG تعیین می‌شوند. در این سطح‌ها، رنگ‌های آبی، سبز و قرمز به ترتیب برهمکنش‌های جاذبه قوی (مانند برهمکنش‌های الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی)، برهمکنش‌های ضعیف واندروالسی و برهمکنش‌های دافعه قوی را نشان می‌دهند. با توجه به سطوح RDG نشان داده شده در شکل ۶، برهمکنش بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده به شکل رنگ‌های سبز (برهمکنش‌های واندروالسی) و آبی (برهمکنش‌های الکترواستاتیک) قابل مشاهده می‌باشد. ناحیه‌ها آبی رنگ نسبت به ناحیه‌ها سبز رنگ برهمکنش قوی‌تری را نشان می‌دهند. نگاهی دقیق‌تر به سطوح RDG کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده، برهمکنش‌های π-π و C-H...π را بین کاتیون‌های [Bmim]<sup>+</sup> و [Bpy]<sup>+</sup> و نوکلئوبازهای متیله شده را به روشنی نشان می‌دهد. همان‌گونه‌ای که از شکل ۶ دیده می‌شود، سطوح RDG مربوط به این برهمکنش‌ها دارای رنگ سبز می‌باشد و نشان دهنده ضعیف بودن این برهمکنش‌ها و ماهیت واندروالسی آن‌ها می‌باشد. افزون بر این، بررسی سطوح RDG کمپلکس‌های مایع یونی [Ch][BF<sub>4</sub>] با نوکلئوبازهای متیله شده وجود هر دو نوع برهمکنش‌های واندروالسی از نوع C-H...π و پیوندهای هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل کاتیون [Ch]<sup>+</sup> و نوکلئوبازهای متیله شده را نشان می‌دهد. مشاهده رنگ‌ها در سطوح RDG نشان می‌دهد که برهمکنش‌های C-H...π دارای ماهیت واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده دارای ماهیت الکترواستاتیک می‌باشند. از طرفی، این سطوح نشان می‌دهند که برهمکنش آنیون‌های [CH<sub>2</sub>COO]<sup>-</sup> و [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> با نوکلئوبازهای متیله شده

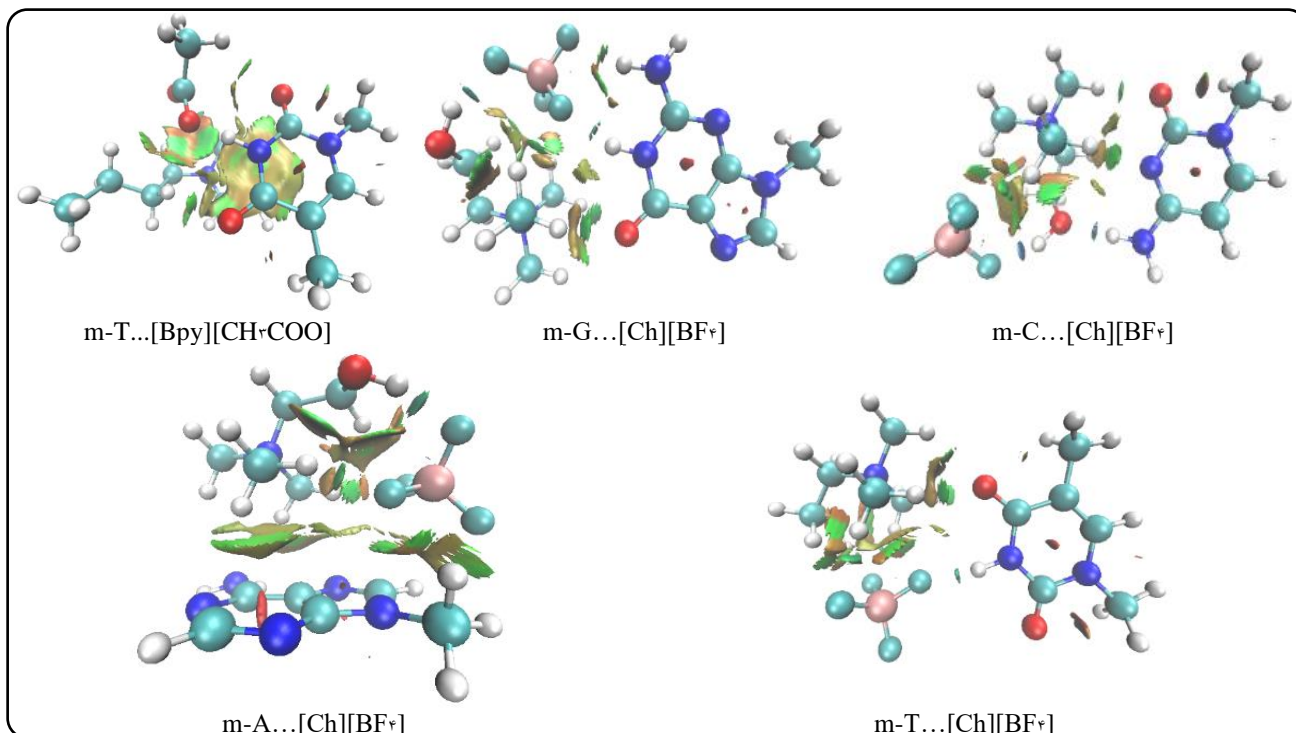
(۱) Reduced density gradient

(۲) Mallik

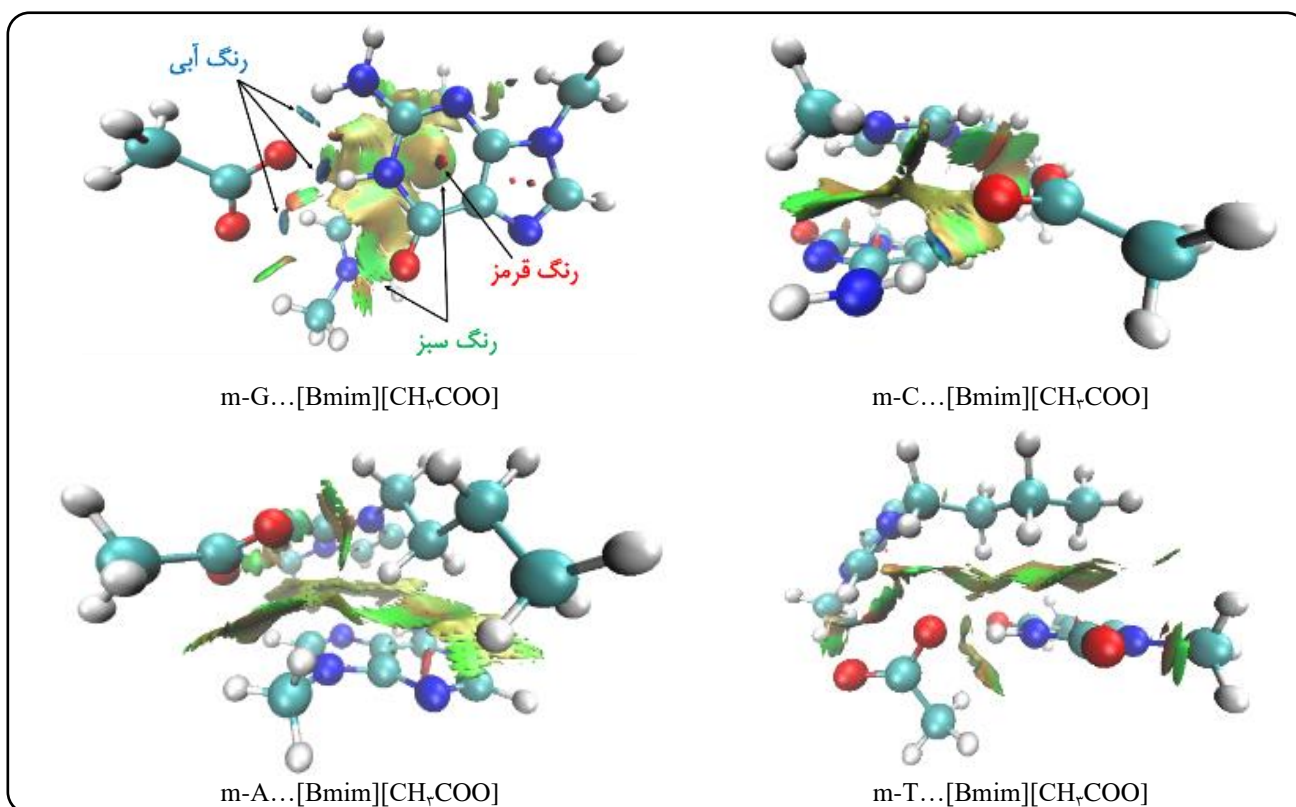


شکل ۶ - شکل سه‌بعدی گرادیان دانسیته کاهش یافته (RDG،  $\pm 0.5$  واحد اتمی (a.u.)) برای برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده





ادامه شکل ۶ - شکل سه بعدی گرادیان دانسیته کاهش یافته (RDG،  $\pm 0.5$  واحد اتمی (a.u.)) برای برهمکنش مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده

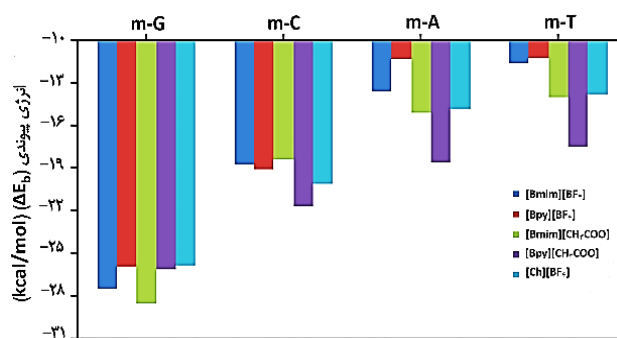


شکل ۷ - شکل سه بعدی گرادیان دانسیته کاهش یافته (RDG،  $\pm 0.5$  واحد اتمی (a.u.)) برای برهمکنش مایع یونی [Bmim][CH<sub>2</sub>COO] با نوکلئوبازهای متیله شده

جدول ۳ - مقدار انرژی پیوندی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده ( $\Delta E_b$ ) و نتیجه‌های تجزیه و تحلیل انرژی برهمکنش ( $\Delta E_{int}$ ) در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده (سه‌م برهمکنش‌های  $\Delta E_{Pauli}$ ,  $\Delta E_{elec}$ ,  $\Delta E_{orb}$  و  $\Delta E_{disp}$ )

ساختار	$\Delta E_b$ (kcal/mol)	$\Delta E_{Pauli}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{elec}$ (%)(kcal/mol)	$\Delta E_{orb}$ (%)(kcal/mol)	$\Delta E_{disp}$ (%)(kcal/mol)	$\Delta E_{int}$ (kcal/mol)
m-G...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	-۲۷/۵۲	۳۶/۳۴	-۳۰/۵۱(۴۸/۷)	-۲۱/۶۴(۳۴/۵۰)	-۱۰/۴۸(۱۶/۸۰)	-۲۶/۲۹
m-C...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	-۱۸/۷۹	۲۰/۹۹	-۲۰/۶۲(۵۳/۵۰)	-۱۳/۰۲(۳۳/۸۰)	-۴/۸۷(۱۲/۷۰)	-۱۷/۵۲
m-A...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	-۱۳/۶۳	۱۹/۰۱	-۱۴/۹۹(۴۶/۸۰)	-۸/۷۸(۲۷/۴۰)	-۸/۲۳(۲۵/۸۰)	-۱۲/۹۹
m-T...[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	-۱۱/۶۸	۱۷/۲۵	-۱۳/۳۰(۴۶/۴۰)	-۹/۷۸(۳۴/۱۰)	-۵/۵۹(۱۹/۵۰)	-۱۱/۴۲
m-G...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	-۲۵/۹۴	۲۸/۰۶	-۲۷/۸۸(۵۲/۸۰)	-۱۵/۷۸(۲۹/۹۰)	-۹/۱۷(۱۷/۳۰)	-۲۴/۷۷
m-C...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	-۱۹/۱۱	۲۵/۴۶	-۲۰/۷۰(۴۷/۶۰)	-۱۴/۶۰(۳۳/۵۰)	-۸/۲۲(۱۸/۹۰)	-۱۸/۰۶
m-A...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	-۱۱/۳۷	۱۵/۲۵	-۱۲/۵۱(۴۸/۹۰)	-۸/۲۳(۳۲/۱۰)	-۴/۸۶(۱۹/۰)	-۱۰/۳۵
m-T...[Bpy][BF <sub>4</sub> ]	-۱۱/۳۵	۱۵/۶۸	-۱۱/۷۹(۴۵/۸۰)	-۹/۵۹(۳۷/۳۰)	-۴/۳۵(۱۶/۹۰)	-۱۰/۰۵
m-G...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	-۲۸/۵۱	۴۵/۱۱	-۳۳/۹۸(۴۷/۶۰)	-۲۶/۵۴(۳۷/۲۰)	-۱۰/۸۰(۱۵/۲۰)	-۲۶/۲۱
m-C...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	-۱۸/۴۵	۳۱/۶۲	-۲۱/۷۰(۴۴/۹۰)	-۱۶/۳۸(۳۳/۹۰)	-۱۰/۲۸(۲۱/۲۰)	-۱۶/۷۴
m-A...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	-۱۵/۱۵	۲۵/۰۳	-۱۷/۳۳(۴۴/۵۰)	-۱۲/۰۳(۳۰/۹۰)	-۹/۵۸(۲۴/۶۰)	-۱۳/۹۱
m-T...[Bmim][CH <sub>3</sub> COO]	-۱۴/۰۸	۴۴/۱۰	-۲۴/۹۴(۴۳/۱۰)	-۲۴/۷۹(۴۲/۹۰)	-۸/۱۰(۱۴/۰)	-۱۳/۷۳
m-G...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	-۲۶/۱۴	۳۶/۴۵	-۲۹/۱۹(۴۷/۶۰)	-۲۲/۷۵(۳۷/۱۰)	-۹/۳۷(۱۵/۳۰)	-۲۴/۸۶
m-C...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	-۲۱/۶۷	۳۶/۹۱	-۲۷/۵۴(۴۸/۲۰)	-۲۲/۳۴(۳۹/۱۰)	-۷/۲۴(۱۲/۷۰)	-۲۰/۲۱
m-A...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	-۱۸/۶۴	۲۸/۸۰	-۲۰/۶۰(۴۴/۶۰)	-۱۶/۶۴(۳۶/۱۰)	-۸/۹۱(۱۹/۳۰)	-۱۷/۳۵
m-T...[Bpy][CH <sub>3</sub> COO]	-۱۷/۵۲	۴۶/۶۰	-۲۷/۳۹(۴۳/۴۰)	-۲۶/۱۷(۴۱/۴۰)	-۹/۵۸(۱۵/۲۰)	-۱۶/۵۴
m-G...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	-۲۵/۸۶	۲۴/۹۲	-۲۷/۹۸(۵۷/۲۰)	-۱۶/۱۵(۳۳/۰)	-۴/۷۷(۹/۸۰)	-۲۳/۹۸
m-C...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	-۲۰/۱۴	۲۳/۸۶	-۲۳/۲۸(۵۵/۰)	-۱۴/۷۲(۳۴/۸۰)	-۴/۳۳(۱۰/۲۰)	-۱۸/۴۷
m-A...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	-۱۴/۹۰	۱۷/۹۷	-۱۳/۷۰(۴۳/۳۰)	-۹/۶۰(۳۰/۴۰)	-۸/۳۰(۲۶/۳۰)	-۱۳/۶۳
m-T...[Ch][BF <sub>4</sub> ]	-۱۳/۸۷	۱۶/۹۷	-۱۴/۸۱(۵۱/۳۰)	-۱۰/۵۹(۳۶/۷۰)	-۳/۴۷(۱۲/۰)	-۱۱/۹۰

مقایسه مقادیر انرژی پیوندی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی دارای ترتیب  $m-G...IL > m-C...IL > m-A...IL > m-T...IL$  می‌باشد. این ترتیب نشان می‌دهد که نوکلئوباز متیله شده گوانین (m-G) دارای بیش‌ترین میزان تمایل برای برهمکنش با انواع مایع‌های یونی می‌باشد. نکته‌ای که در اینجا دارای اهمیت است، ترتیب مقدار انرژی پیوندی دیده شده بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده می‌باشد. قدرت برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده و در نتیجه انرژی پیوندی آن‌ها با مایع‌های یونی بستگی به میزان قطبیت نوکلئوبازهای متیله شده دارد. با افزایش قطبیت نوکلئوبازهای متیله شده، قدرت برهمکنش آن‌ها با مایع‌های یونی افزایش می‌یابد.



شکل ۸ - مقایسه مقادیر انرژی پیوندی ( $\Delta E_b$ ) بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده

مطابق با معادله (۱) محاسبه شدند. سپس انرژی پیوندی محاسبه شده توسط مقادیرهای BSSE اصلاح شدند و در جدول ۳ خلاصه شدند.

دومین جزء جاذبه،  $\Delta E_{orb}$ ، به عنوان تخمینی از سهم کووالانسی در برهمکنش‌های جاذبه می‌باشد. این جزء در حقیقت شامل سهم انتقال بار (برهمکنش‌های دهنده-گیرنده بین اوربیتال‌های مولکولی پر بر روی یک بخش با اوربیتال‌های مولکولی خالی بر روی بخش دیگر) و سهم قطبش (مخلوط شدن اوربیتال‌های مولکولی خالی-پر بر روی یک بخش به خاطر حضور بخش دیگر) می‌باشد. سومین جزء جاذبه،  $\Delta E_{disp}$ ، سهم برهمکنش پراکندگی می‌باشد که به دلیل نوسانات همبستگی الکترون‌ها بر روی بخش‌های گوناگون کمپلکس‌ها به دست می‌آید. نتیجه EDA خلاصه شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که در هر یک از کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده سهم برهمکنش‌های جاذبه از نوع  $\Delta E_{elec}$  به مراتب بیشتر از سهم دو جزء جاذبه  $\Delta E_{orb}$  و  $\Delta E_{disp}$  می‌باشد. بزرگی سهم برهمکنش‌های جاذبه در این کمپلکس‌ها دارای ترتیب  $\Delta E_{disp} > \Delta E_{orb} > \Delta E_{elec}$  می‌باشد. این نتیجه در توافق با نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل AIM و سطوح RDG بوده و تأییدی بر اهمیت و نقش جاذبه الکترواستاتیک در برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده با مایع‌های یونی و انحلال‌پذیری آن‌ها می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش بررسی برهمکنش نوکلئوبازهای متیله شده (m-T، m-C، m-G، m-A) با پنج مورد از مایع‌های یونی  $[Ch][BF_4]$ ،  $[BPy][BF_4]$ ،  $[Bmim][BF_4]$  و  $[Bmim][CH_3COO]$  با استفاده از روش محاسبه‌ای DFT در سطح نظری ۶-۳۱۱++-M06-2X و مجموعه پایه  $G(d,p)$  انجام گرفت. محاسبه انرژی پیوندی بین مایع‌های یونی و نوکلئوبازهای متیله شده نشان می‌دهد که نوکلئوباز متیله شده m-G دارای بیش‌ترین و نوکلئوباز m-T دارای کم‌ترین انرژی پیوندی با هر یک از مایع‌های یونی می‌باشند ( $m-G > m-C > m-A > m-T$ ). با استفاده از تجزیه و تحلیل NBO، مجموع مقدارهای انرژی برهمکنش‌های اوربیتالی دهنده-گیرنده بین آنیون و کاتیون مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان دادند که مجموع این مقدارها برای برهمکنش‌های آنیون... نوکلئوباز متیله شده به مراتب بیش‌تر از برهمکنش‌های کاتیون... نوکلئوباز متیله شده می‌باشد. این نتیجه در توافق با نتیجه به دست آمده از سطوح RDG و طول‌های پیوندی

مقایسه بین تعداد گروه‌های قطبی در ساختار نوکلئوبازهای متیله شده نشان می‌دهد که m-G نسبت به دیگر نوکلئوبازهای متیله شده دارای بیش‌ترین تعداد گروه‌های قطبی و در نتیجه بیش‌ترین میزان انرژی پیوندی با مایع‌های یونی می‌باشد. مقایسه بین m-G و m-C نشان می‌دهد که m-G افزون بر سه گروه قطبی  $NH_2$ ،  $NH$ ،  $C=O$  دارای دو اتم نیتروژن فاقد پروتون در حلقه می‌باشد در حالی که m-C دارای دو گروه قطبی  $NH_2$  و  $C=O$  همراه با یک اتم نیتروژن فاقد پروتون در حلقه می‌باشد. بنابراین m-G به دلیل داشتن تعداد گروه‌های قطبی بیش‌تر نسبت به m-C، دارای توانایی برهمکنش بیش‌تر و در نتیجه انرژی پیوندی بیش‌تری با مایع‌های یونی می‌باشد. مقایسه بین m-T و m-A نیز نشان می‌دهد که m-A دارای یک گروه  $NH_2$  و سه اتم نیتروژن فاقد پروتون در حلقه می‌باشد و دارای قطبیت بیش‌تری نسبت به m-T با یک گروه  $NH$  و دو گروه  $C=O$  می‌باشد. بنابراین m-A به دلیل داشتن قطبیت بیش‌تر نسبت به m-T، دارای انرژی پیوندی بیش‌تری با مایع‌های یونی می‌باشد. شایان ذکر است که ترتیب انرژی پیوندی مایع‌های یونی با نوکلئوبازهای متیله شده در این پژوهش همانند ترتیب گزارش شده در پژوهش‌های پیشین در بررسی میزان انحلال‌پذیری نوکلئوبازها [۳۴] و نوکلئوبازهای متیله شده [۱۴] در مایع‌های یونی می‌باشد. بنابراین، نتیجه این پژوهش نشان می‌دهد که قطبیت نوکلئوبازهای متیله شده دارای نقش بسیار مهمی در میزان انحلال‌پذیری آن‌ها در مایع‌های یونی دارد.

به منظور به دست آوردن اطلاعاتی در مورد منشأ فیزیکی برهمکنش‌ها در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوبازهای متیله شده و تعیین سهم انواع برهمکنش‌های جاذبه در تشکیل آن‌ها، انرژی برهمکنش<sup>۱</sup> ( $\Delta E_{int}$ ) در این کمپلکس‌ها به وسیله روش EDA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۵۷، ۵۸]. در این روش، مطابق با معادله (۳)، انرژی برهمکنش بین دو بخش (در اینجا مایع یونی به عنوان بخش اول و نوکلئوباز متیله شده به عنوان بخش دوم) به صورت زیر به چهار جزء مهم  $\Delta E_{elec}$ ،  $\Delta E_{Pauli}$ ،  $\Delta E_{orb}$  و  $\Delta E_{disp}$  تقسیم می‌شود:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elec} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp} \quad (3)$$

جزء  $\Delta E_{Pauli}$  مثبت بوده و مربوط به برهمکنش‌های دافعه بین اوربیتال‌های پر می‌باشد در حالی که سه جزء دیگر منفی بوده و شامل برهمکنش‌های از نوع جاذبه می‌باشند. اولین جزء جاذبه،  $\Delta E_{elec}$ ، مطابق با برهمکنش الکترواستاتیک بین دو بخش می‌باشد.

(۱) Interaction energy

$\Delta E_b$	انرژی پیوندی
$E_{m-nucleobase...IL}$	انرژی کمپلکس مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده
$E_{m-nucleobase}$	انرژی نوکلئوباز متیله شده
$E_{IL}$	انرژی مایع یونی
BSSE	خطای مجموعه پایه
$E^{(*)}$	برهمکنش‌های اوربیتالی دهنده-گیرنده
$\rho(r)$	چگالی الکترونی
$\nabla^2 \rho(r)$	گرادیان چگالی الکترونی
$G(r)$	چگالی انرژی جنبشی
$V(r)$	چگالی انرژی پتانسیل
$H(r)$	چگالی انرژی کل الکترون‌ها
$E_{Y...X}$	انرژی برهمکنش مرتبط با نقطه‌های بحرانی پیوندی
$\sum(E_{Y...X})$	مجموع مقدار انرژی برهمکنش در نقطه‌های بحرانی پیوندی
$\sum \rho(r)$	مجموع مقدار چگالی الکترونی
RDG	گرادیان دانسیته کاهش یافته
$\nabla \rho(r)$	مشتق اول چگالی الکترونی
$\lambda_2$	دومین مقدار ویژه
$\Delta E_{int}$	انرژی برهمکنش
$\Delta E_{Pauli}$	سهم برهمکنش‌های دافعه بین اوربیتال‌های پر
$\Delta E_{elec}$	سهم برهمکنش‌های الکترواستاتیک
$\Delta E_{orb}$	سهم انتقال بار و قطبش
$\Delta E_{disp}$	سهم برهمکنش‌های پراکندگی

کوتاه‌تر در برهمکنش‌های آنیون... نوکلئوباز نسبت به برهمکنش‌های کاتیون... نوکلئوباز می‌باشد. نتیجه تجزیه و تحلیل AIM نشان می‌دهد که با افزایش مجموع مقدار انرژی‌های برهمکنش در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده ( $\sum(E_{Y...X})$ )، مجموع مقدار چگالی الکترونی ( $\sum \rho(r)$ ) در نقطه‌های بحرانی این برهمکنش‌ها افزایش می‌یابد. همچنین با استفاده از AIM مشخص شد که برهمکنش در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده دارای ماهیت الکترواستاتیک می‌باشد. از طرفی نتیجه تجزیه و تحلیل EDA نشان می‌دهد که بیش‌ترین سهم برهمکنش‌های جاذبه در کمپلکس‌های مایع یونی... نوکلئوباز متیله شده مربوط به برهمکنش‌های الکترواستاتیک ( $\Delta E_{elec}$ ) می‌باشد. شایان است که نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش کمک شایانی به درک بهتر سازوکار عمل مایع‌های یونی در فرایند استخراج و جداسازی نوکلئوبازها و نوکلئوبازهای متیله شده و همچنین افزایش پایداری رشته‌های DNA می‌کند.

## قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی بیرجند و دانشگاه جهرم برای حمایت از فعالیت‌های پژوهشی نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

## نمادها

m-A	آدنین متیله شده
m-G	گوانین متیله شده
m-C	سیتوزین متیله شده
m-T	تیمین متیله شده
IL	مایع یونی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۷

## مراجع

- [1] Pratviel G., Bernadou J., Meunier B., Carbon—Hydrogen Bonds of DNA Sugar Units as Targets for Chemical Nucleases and Drugs, *Angew. Chem.*, **34(7)**: 746-769 (1995).
  - [2] Putnam D., Polymers for Gene Delivery Across Length Scales, *Nat. Mater.*, **5(1)**: 439-451 (2006).
  - [3] De Pasquale R.J., Uracil. A perspective, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17(4)**: 278-286 (1978).
- [۴] منصوری ترشیزی ح، جهانگیری س، بابایی زارچ م، خدابخشی کنگان ز، نرشتی ف، تهیه، شناسایی، ویژگی‌های ضدتومور، برهم‌کنش با DNA و تأثیر بارالکتریکی موجود روی نسبت‌های مولی گوناگون کمپلکس‌های Zn(II):Pd(II) در "ترکیب درمانی" آن‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۶-۵۵ تا ۶۷ (۱۳۹۶).

- [5] Ouchen F., Gomez E., Joyce D., Yaney P., Kim S., Williams A., Steckl A., Venkat N., Grote J., [Investigation of DNA Nucleobases-Thin Films for Potential Application in Electronics and Photonics](#), *Nanobiosystems: Processing, Characterization, and Applications VI, Int. Soc. Opt. Eng.*, **8817(4)**: 38-47 (2013).
- [6] Amo-Ochoa P., Zamora F., [Coordination Polymers with Nucleobases: From Structural Aspects to Potential Applications](#), *Coord. Chem.*, **276(6)**: 34-58 (2014).
- [7] Banks J.F., Whitehouse C.M., [Electrospray Ionization Mass Spectrometry of RNA Nucleobases: Implications for Solution Chemistry and Ion Source Operating Conditions](#), *Int. J. Mass Spectrom.*, **162(1)**: 163-172 (1997).
- [8] McCleverty J.A., Meyer T.J., "Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology", Elsevier Science, Amsterdam (2003).
- [9] Zhao H., [DNA Stability in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **90(1)**: 19-25 (2015).
- [10] Zielenkiewicz W., Poznański J., Zielenkiewicz A., [Partial Molar Volumes of Aqueous Solutions of Some Halo and Amino Derivatives of Uracil](#), *J. Solution Chem.*, **29(8)**: 757-757 (2000).
- [11] Cardoso L., Micaelo N.M., [DNA Molecular Solvation in Neat Ionic Liquids](#), *Chem. Phys. Chem.*, **12(2)**: 275-277 (2011).
- [12] Maksić Z.B., Kovačević B., [Spatial and Electronic Structure of Highly Basic Organic Molecules: Cyclopropeneimines and Some Related Systems](#), *J. Phys. Chem. A.*, **103(33)**: 6678-6684 (1999).
- [13] Kaljurand I., Saame J., Rodima T., Koppel I., Koppel I.A., Kögel J.F., Sundermeyer J., Köhn U., Coles M.P., Leito I., [Experimental Basicities of Phosphazene, Guanidinophosphazene, and Proton Sponge Superbases in the Gas Phase and Solution](#), *J. Phys. Chem. A.*, **120(16)**: 2591-2604 (2016).
- [14] Dasari S., Mallik B.S., [Biosolvation Nature of Ionic Liquids: Molecular Dynamics Simulation of Methylated Nucleobases in Hydrated 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate](#), *ACS Omega.*, **3(7)**: 8344-8354 (2018).
- [15] Hu X., Zhang B., Dong S., Gao Y., [Modification of Thionucleobases in Ionic Liquids](#), *J. Chem.*, **2014(1)**: 353797- 353800 (2014).
- [16] Welton T., [Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis](#), *Chem. Rev.*, **99(8)**: 2071-2084 (1999).
- [۱۷] کوثری م.ح.، گنج خانلو ا.، ساختار و ویژگی‌های ترمودینامیکی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم با آنیون دی‌سیانامید: مطالعه دینامیک مولکولی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۷(۲)**: ۹۵ تا ۱۰۲ (۱۳۹۷).
- [18] Yang Z., Pan W., [Ionic liquids: Green Solvents for Nonaqueous Biocatalysis](#), *Enzyme Microb. Technol.*, **37(1)**: 19-28 (2005).
- [19] Berthod A., Ruiz-Angel M., S. Carda-Broch, [Ionic Liquids in Separation Techniques](#), *J. Chromatogr. A.*, **1184(1)**: 6-18 (2008).
- [20] Pârvulescu V.I., Hardacre C., [Catalysis in Ionic Liquids](#), *Chem. Rev.*, **107(6)**: 2615-2665 (2007).

- [21] Sureshkumar M., Lee C. K., [Biocatalytic Reactions in Hydrophobic Ionic Liquids](#), *J. Mol. Catal. B Enzymatic*, **60(1)**: 1-12 (2009).
- [22] Ferreira I.M.P.L.V.O., Mendes E., Gomes A.M.P., Faria M.A., Ferreira M.A., [The Determination and Distribution of Nucleotides in Dairy Products Using HPLC and Diode Array Detection](#), *Food Chem.*, **74(1)**: 239-244 (2001).
- [23] Blanco López S.L.a., Moal J., San Juan Serrano F., [Development of a Method for the Analysis of Nucleotides from the Mantle Tissue of the Mussel \*Mytilus Galloprovincialis\*](#), *J. Chromatogr. A.*, **891(1)**: 99-107 (2000).
- [24] Hua J., Polyakova Y., Row K., [Effect of Concentration of Ionic Liquids on Resolution of Nucleotides in Reversed-Phase Liquid Chromatography](#), *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28(4)**: 601-606 (2007).
- [25] Zhang W.-Z., He L.-J., Liu X., Jiang S.-X., [Ionic Liquids as Mobile Phase Additives for Separation of Nucleotides in High-Performance Liquid Chromatography](#), *Chin. J. Chem.*, **22(6)**: 549-552 (2004).
- [26] Yi H., Yao S., Song H., [Application of Ionic Liquids in Liquid Chromatography and Electrodriven Separation](#), *J. Chromatogr. Sci.*, **51(7)**: 739-752 (2013).
- [27] Jin C.H., Koo Y.M., Choi D.-K., Row K.H., [Effect of Mobile Phase Additives on Resolution of Some Nucleic Compounds in High Performance Liquid Chromatography](#), *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **12(5)**: 525-530 (2007).
- [28] Nguyen A.L., Luong J.H.T., Masson C., [Determination of Nucleotides in Fish Tissues Using Capillary Electrophoresis](#), *Anal. Chem.*, **62(22)**: 2490-2493 (1990).
- [29] Vijayaraghavan R., Izgorodin A., Ganesh V., Surianarayanan M., MacFarlane, D.R. [Long-Term Structural and Chemical Stability of DNA in Hydrated Ionic Liquids](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49(9)**: 1631-1633 (2010).
- [30] Chandran A., Ghoshdastidar D., Senapati S., [Groove Binding Mechanism of Ionic Liquids: A Key Factor in Long-Term Stability of DNA in Hydrated Ionic Liquids?](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **134(50)**: 20330-20339 (2012).
- [31] Araújo J.M.M., Ferreira R., Marrucho I.M., Rebelo L.P.N. [Solvation of Nucleobases in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids: NMR Spectroscopy Insights into the Dissolution Mechanism](#), *J. Phys. Chem. B.*, **115(36)**: 10739-10749 (2011).
- [32] Araújo J.o.M., Pereiro A.B., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P., Marrucho I.M., [Hydrogen-Bonding and the Dissolution Mechanism of Uracil in an Acetate Ionic Liquid: New Insights from NMR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations](#), *J. Phys. Chem. B.*, **117(15)**: 4109-4120 (2013).
- [33] Norman S.E., Turner A.H., Holbrey J.D., Youngs T.G., [Solvation Structure of Uracil in Ionic Liquids](#), *Chem. Phys. Chem.*, **17(23)**: 3923-3931 (2016).
- [34] Jumbri K., Micaelo N.M., M.B. Abdul Rahman, [Solvation Free Energies of Nucleic Acid Bases in Ionic Liquids](#), *Mol. Simul.*, **43(1)**: 19-27 (2017).

- [35] Dasari S., Mallik, B.S., [Association of Nucleobases in Hydrated Ionic Liquid from Biased Molecular Dynamics Simulations](#), *J. Phys. Chem. B.*, **122(42)**: 9635-9645 (2018).
- [36] Bash P., Singh U., Langridge R., Kollman P., [Free Energy Calculations by Computer Simulation](#), *Science*, **236(4801)**: 564-568 (1987).
- [37] Young P.E., Hillier I.H., [Hydration Free Energies of Nucleic Acid Bases Using an Ab Initio Continuum Model](#). *Chem. Phys. Lett.*, **215(4)**: 405-408 (1993).
- [38] Orozco M., Colominas C., Luque F.J., [Theoretical Determination of the Solvation Free Energy in Water and Chloroform of the Nucleic Acid Bases](#), *Chem. Phys.*, **209(1)**: 19-29 (1996).
- [39] Mir S.H., Yadav V.K., Singh J.K., [Boron–Carbon–Nitride Sheet as a Novel Surface for Biological Applications: Insights from Density Functional Theory](#), *ACS Omega.*, **4(2)**: 3732-3738 (2019).
- [40] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb Ma., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., [Gaussian 09, Revision C. 01](#), Gaussian Inc, Wallingford, CT (2009).
- [41] Zhao Y., Truhlar D. G., [The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Function](#), *Theor. Chem. Acc.*, **120(1)**: 215–241 (2008).
- [42] Zhao, Y., Schultz, N.E. & Truhlar, D.G., [Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions](#), *J. Chem. Theory Comput.*, **2(2)**: 364-382 (2006).
- [43] Walker M., Harvey A.J., Sen A., Dessent C.E., [Performance of M06, M06-2X, and M06-HF Density Functionals for Conformationally Flexible Anionic Clusters: M06 Functionals Perform Better than B3LYP for a Model System with Dispersion and Ionic Hydrogen-Bonding Interactions](#), *J. Phys. Chem. A.*, **117(47)**: 12590-12600 (2013).
- [44] Lemke K.H., Seward T.M., [Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide Clusters by M06-2X and Dispersion-Corrected B2PLYP-D Theory](#), *Chem. Phys. Lett.*, **573(1)**: 19-23 (2013).
- [45] Izgorodina E.I., Bernard U.L., MacFarlane D.R., [Ion-Pair Binding Energies of Ionic Liquids: Can DFT Compete with Ab Initio-Based Methods?](#), *J. Phys. Chem A*, **113(25)**: 7064-7072 (2009).
- [46] Wu C., De Visscher A., Gates I.D., [Molecular Interactions Between 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and Model Naphthenic acids: A DFT Study](#), *J. Mol. Liq.*, **243(1)**: 462-471 (2017).
- [47] Wu C., De Visscher A., Gates I.D., [Interactions of Biodegradable Ionic Liquids with a Model Naphthenic Acid](#), *Sci rep.*, **8(1)**: 1-9 (2018).
- [48] Roohi H., Ghauri K., [Influence of Various Anions and Cations on Electrochemical and Physicochemical Properties of the Nanostructured Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids \(TAAILs\): A DFT M06-2X Study](#), *Thermochim. Acta.*, **639(1)**: 20-40 (2016).

- [49] Marekha B.A., Kalugin O.N., Idrissi A., [Non-Covalent Interactions in Ionic Liquid Ion Pairs and Ion Pair Dimers: A Quantum Chemical Calculation Analysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17(26)**: 16846-16857 (2015).
- [50] Zahn S., MacFarlane D.R., Izgorodina E.I., [Assessment of Kohn–Sham Density Functional Theory and Møller–Plesset Perturbation Theory for Ionic Liquids](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15(32)**: 13664-13675 (2013).
- [51] Garcia G., Atilhan M., Aparicio S., [Assessment of DFT Methods for Studying Acid Gas Capture by Ionic Liquids](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17(40)**: 26875-26891 (2015).
- [52] Boys S.F., Bernardi F.d., [The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors](#), *Mol. Phys.*, **19(4)**: 553-566 (1970).
- [53] Housaindokht M.R., Sargolzaei M., Bozorgmehr M.R., [Ab Initio Study of Ion Replacement in Spinach Plastocyanin Protein](#), *Bulg. Chem.*, **45(2)**: 201-206 (2013).
- [54] Bader R.F.W., “[Atoms in Molecules: A Quantum Theory](#)”, Clarendon Press: Oxford, UK (1990).
- [55] Bader R., Biegler-König F., Schönbohm J., [AIM2000 Program Package, Ver. 2.0.](#), McMaster University, Hamilton (2002).
- [56] Lu T., Chen F., [Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer](#), *J. Comput. Chem.*, **33(5)**: 580-592 (2012).
- [57] Mulder F., Van-Hemert M., Wormer P.E., A. van der Avoird, [Ab Initio Studies of Long Range Interactions Between Ethylene Molecules in the Multipole Expansion](#), *Th. Ch. Ac.*, **46(1)**: 39-62 (1977).
- [58] Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., [Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry](#). *Rev. Comput. Chem.*, **15(1)**: 1-86 (2000).
- [59] Morokuma K., George T.F., [Ab Initio Calculations of Potential Energy Surfaces in the Complex Plane. I. General Theory and One-Electron Example](#), *J. Chem. Phys.*, **59(4)**: 1959-1973 (1973).
- [60] Baerends E.J., Ziegler T., Autschbach J., Bashford D., Bérces A., Bickelhaupt F.M., Bo C., Boerrigter P.M., Cappelli C.; Cavallo L., Daul C., Chong D.P., Chulhai D.V., Deng L., Dickson R.M., Dieterich J.M., Egidi F., Ellis D.E., van Faassen M., Fan L., Fischer T.H., Förster A., Fonseca Guerra C., Franchini M., Ghysels A., Giammona A., van Gisbergen S.J.A., Goetz A., Götz A.W., Groeneveld J.A., Gritsenko O.V., Grüning M., Gusarov S., Harris F.E., van den Hoek P., Hu Z., Jacob C.R., Jacobsen H., Jensen L., Joubert L., Kaminski J.W., van Kessel G., König C., Kootstra F., Kovalenko A., Krykunov M.V., Lafiosca P., van Lenthe E., McCormack D.A., Medves M., Michalak A., Mitoraj M., Morton S.M., Neugebauer J., Nicu V.P., Noodleman L., Osinga V.P., Patchkovskii S., Pavanello M., Peeples C.A., Philipsen P.H.T., Post D., Pye C.C., Ramanantoanina H., Ramos P., Ravenek W., Reimann M., Rodríguez J.I., Ros P., Rüger R., Schipper P.R.T., Schlüns D., van Schoot H., Schreckenbach G., Seldenthuis J.S., Seth M., Snijders J.G., Solà M., Stener M., Swart M., Swerhone D., Tognetti V., te Velde G., Vernooijs P., Versluis L., Visscher L., Visser O., Wang F., Wesolowski T.A., van Wezenbeek E.M., Wiesenecker G., Wolff S.K., Woo T.K., Yakovlev A.L., [ADF2013](#), SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, (2014).



- [61] Te-Velde G.t., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca-Guerra C., van-Gisbergen S.J., Snijders J.G., Ziegler T., [Chemistry with ADF](#), *J. Comput. Chem.*, **22(9)**: 931-967 (2001).
- [62] Shakourian-Fard M., Fattahi A., Bayat A., [Ionic Liquid Based on  \$\alpha\$ -Amino Acid Anion and N7, N9-Dimethylguaninium Cation \(\[dMG\]\[AA\]\): Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties](#), *J. Phys. Chem. A.*, **116(22)**: 5436-5444 (2012).
- [63] Shakourian-Fard M., Jamshidi Z., Bayat A., Kamath G., [Meta-Hybrid Density Functional Theory Study of Adsorption of Imidazolium-and Ammonium-Based Ionic Liquids on Graphene Sheet](#), *J. Phys. Chem. C*, **119(13)**: 7095-7108 (2015).
- [64] Shakourian-Fard M., G. Kamath, Z. Jamshidi, [Trends in Physisorption of Ionic Liquids on Boron-Nitride Sheets](#), *J. Phys. Chem. C*, **118(45)**: 26003-26016 (2014).
- [65] Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W., [Revealing Noncovalent Interactions](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **132(18)**: 6498-6506 (2010).
- [66] Contreras-García J., Johnson E.R., Keinan S., Chaudret R., Piquemal J.-P., Beratan D.N., Yang W., [NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions](#), *J. Chem. Theory Comput.*, **7(3)**: 625-632 (2011).