



بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب مونو هیدروکسی نفتازارین با محاسبات نظریه تابعی چگال و آنالیز NBO

منصوره زاهدی تبریزی*، نسیم شاه منصور، مریم یوسفی زاده

دانشگاه الزهرا تهران، واحد ونک، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۰/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۱/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۵

چکیده

بهبودسازی کامل ساختار مولکول‌های ۸و۵۲- تری‌هیدروکسی او۴- نفتوکینون (۲- هیدروکسی نفتازارین) و ۸و۷۵- تری‌هیدروکسی او۴- نفتوکینون (۷- هیدروکسی نفتازارین) توسط نظریه تابعی چگال (DFT) انجام گرفته است. فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ در سطح نظری B3LYP و با استفاده از سری پایه $6-311++G^{**}$ محاسبه شده است. جابه‌جایی‌های شیمیایی هیدروژن نیز در همین سطح نظری محاسبه شده است. با بررسی فرکانس‌های طیف IR و رامن و مانند دوتره شده‌اش، نسبت فرکانس‌های کششی OH به OD و نسبت فرکانس‌های خمشی خارج از صفحه OH به OD را که در پیوند هیدروژنی درگیر هستند، محاسبه کردیم. همچنین با استفاده از محاسبات NBO به بررسی چگالی الکترونی، درجه پیوند، اثرات فضایی و نامستقر بودن الکترونها پرداختیم. بعد از مقایسه نتایج به دست آمده از محاسبات ۲- هیدروکسی نفتازارین و ۷- هیدروکسی نفتازارین با ترکیب اولیه نفتازارین، نتایج نشان داد که قدرت هر دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۷- هیدروکسی نفتازارین نسبت به نفتازارین بیشتر است. اما در ترکیب ۲- هیدروکسی نفتازارین تغییر در قدرت هر دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی یکسان نیست.

واژه‌های کلیدی: نفتازارین، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه تابعی چگال، NBO.

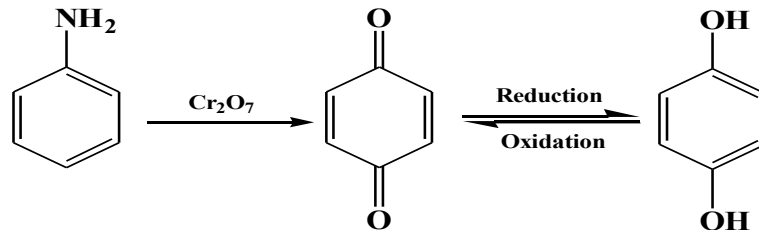
۱. مقدمه

می‌باشند. کینون‌های متصل به سیستم آروماتیکی از منابع بیولوژیکی (کپک‌ها، قارچ‌ها و گیاهان) استخراج شده‌اند. در بسیاری از موارد، این ترکیبات در چرخه‌های اکسایش-کاهش که برای موجودات زنده نقش اساسی دارند شرکت می‌نمایند. ترکیبات دارای ساختار کینونی یکی از جالب‌ترین دسته‌ها از ترکیبات در شیمی آلی می‌باشند.

نوع خاصی از کتون‌های اشباع نشده، کینون نامیده می‌شوند. این ترکیبات دی‌کتون‌های حلقوی هستند و در اثر کاهش به هیدروکینون یا فنول‌هایی با دو گروه هیدروکسی تبدیل می‌شوند (شکل ۱). این ترکیبات به دلیل درجه مزدوج شدن بالایی که دارند غالباً رنگین هستند و از نظر انرژی در مقایسه با هیدروکینون‌های مربوطه پایدارتر

* عهده دار مکاتبات: منصوره زاهدی تبریزی

نشانی: دانشگاه الزهرا تهران، واحد ونک، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ایران.
تلفن: ۰۲۱ - ۸۵۶۹۲۶۱۰
پست الکترونیکی: Zahedi@alzahra.ac.ir



شکل ۱. ساختار کینونها و واکنشهای آنها.

عامل ضد ویروس ایدز عمل می‌کند [۸] از انواع ساده‌تر هیدروکسی نفتو کینون‌ها یعنی لائوسون تهیه می‌شود. نتایج تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که این ترکیب به عنوان بازدارنده، از تکثیر و انتشار ویروس ایدز جلوگیری می‌نماید [۹-۱۰]. یکی دیگر از مشتقات ۴-ا و ۵-نفتو کینون، ۸-دی هیدروکسی ۴-ا و ۵-نفتو کینون می‌باشد که عموماً به عنوان نفتازارین شناخته می‌شود. نفتازارین یک مدل ساده برای یک گروه مهم از ترکیبات پری لنکینون، آلکانین و شیکونین می‌باشد. این ترکیبات رنگ‌های بیولوژیکی فعال به دست آمده از منابع طبیعی می‌باشند. اهمیت بیولوژیکی (فعالیت آنتی ویروسی و خواص ضد میکروبی) این گروه از ترکیبات، دلیل اصلی برای مطالعه گسترده روی ساختار و خواص نفتازارین است [۱۱]. در سال‌های اخیر نفتازارین به علت خواص نوری که دارد به عنوان یک عامل ضد سرطان مورد توجه بسیاری واقع شده است. مطالعه تئوری اندکی در مورد رفتارهای شیمی فیزیکی این ترکیب انجام شده که مطالعه به وسیله محاسبات تابع تئوری چگال وابسته به زمان (TD-DFT) را برمی‌انگیزد [۱۲]. پیوند هیدروژنی نقش مهمی را در تعیین ساختارهای مولکولی و اعمال زیستی ایفا می‌کند، با توجه به ساختار مولکولی نفتازارین احتمال ایجاد یک پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH و کربونیل وجود دارد. مطالعه‌ی انجام شده توسط زاهدی تبریزی و همکارانش [۱۱] با استفاده از طیف‌های تبدیل فوریه زیرقرمز و رامان و محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی یک پیوند هیدروژنی نسبتاً ضعیف در نفتازارین در مقایسه با آنچه در فرم دی‌کتون‌های معمولی وجود دارد نشان داد. اخیراً علاقه‌ی زیادی به مطالعه ترکیبات هیدروکسیل دار شده نفتازارین نشان داده شده است که به دلیل کاربرد‌های زیاد این ترکیبات است. کاربرد این ترکیبات در محافظت از قلب توسعه پیدا

شیمی کینون‌ها به طور وسیعی وابسته به استخلاف‌های روی حلقه کینونی یا حلقه مجاور آن می‌باشد. این استخلاف‌ها در واکنش‌پذیری شیمیایی هتروسیکل‌های حاوی هسته کینون مؤثر می‌باشند [۲-۱]. کینون‌ها از زمان‌های بسیار دور مورد استفاده قرار می‌گرفتند. مثلاً بنزو کینون که پودری زردرنگ است در حلال‌های آلی نظیر الکل و اتر حل می‌شود و در صنایع رنگ و قارچ‌کش‌ها به عنوان عامل اکسیدکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد یا هیدروکینون که اغلب از کاهش بنزو کینون تهیه می‌شود، کریستال سفید رنگی است که در آب حل می‌شود و به عنوان حدواسط‌های رنگی، ممانعت‌کننده (به ویژه برای پلیمرها) و پایدارکننده رنگ‌ها مصرف می‌شود. این ترکیب در سوخت موتورها و تهیه روغن‌ها استفاده شده و نقش آنتی‌اکسیدان را برای چربی‌ها و روغن‌ها نیز دارا می‌باشد [۳]. هیدروکسی کینون‌ها ترکیباتی هستند که یک یا چند گروه هیدروکسی به طور مستقیم به حلقه کینونی متصل است. این ترکیبات به وفور در طبیعت یافت می‌شوند. بسیاری از آن‌ها نظیر ۲-هیدروکسی ۴-ا و ۵-نفتو کینون یا لائوسون برای اولین بار از برگ گیاه لائوسونیا اینترمیس در سال ۱۹۵۹ جداسازی و استخراج شده است [۴]. ۲-هیدروکسی ۴-ا و ۵-نفتو کینون ترکیبی زردرنگ می‌باشد و علاوه بر خواص رنگی که دارد و می‌توان از آن در منابع رنگسازی به عنوان رنگدانه استفاده نمود، دارای خواص بیولوژیکی مفیدی از قبیل ضد تومور، ضد باکتری، ضد قارچ و ضد سرطان می‌باشد و به عنوان فیلتر (UV) در فرمولاسیون کرم‌های ضد آفتاب و داروهای پوستی استفاده می‌گردد [۵]. همچنین این ترکیبات به عنوان حدواسط‌های اکسایش-کاهش در سل‌های سوختی بیوشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۷]. نوعی هیدروکسی نفتو کینون پیچیده نظیر کانوکورون [۴] که در فرایندهای داروئی به عنوان

جایجایی مطلق برای مولکول تترا متیل سیلان (TMS)، نفتازارین و مشتقات هیدروکسیل دار شده آن با استفاده از روش GIAO در فاز گازی و در همان سطح انجام شده است. جایجایی شیمیایی هیدروژن های مورد نظر با استفاده از $\delta = \sigma^\circ - \sigma$ به دست می آید که δ جایجایی شیمیایی، σ جایجایی مطلق و σ° جایجایی مطلق تترا متیل سیلان می باشد.

محاسبات NBO (چگالی الکترونی، درجه پیوند، اثرات فضایی و نامستقر بودن الکترونها) نیز در سطح B3LYP و با استفاده از مجموعه پایه ++G** 6-311 انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی پارامترهای ساختاری

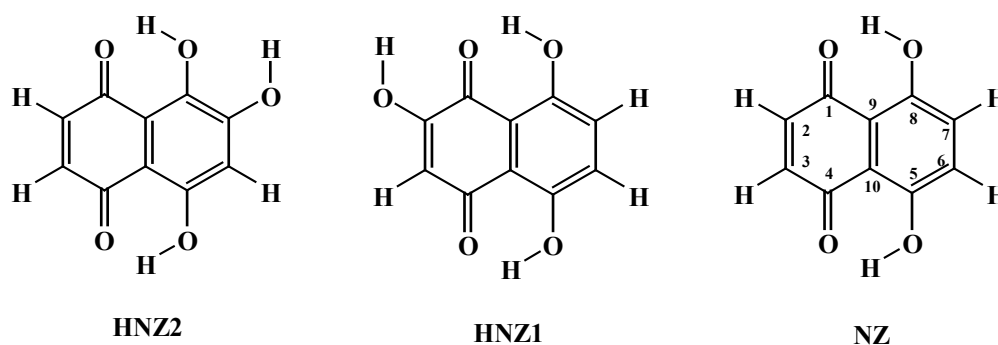
در شکل ۲ ساختار و شماره گذاری ترکیبات نفتازارین (NZ)، ۲-هیدروکسی نفتازارین (HNZ1) و ۷-هیدروکسی نفتازارین (HNZ2) آورده شده است. همچنین پارامترهای ساختاری بهینه سازی شده این ترکیبات در جدول ۱ مقایسه شده اند. همان طوری که از جدول ۱ مشخص است فاصله O...H و O...O در این ترکیبات نسبت به نفتازارین کاهش پیدا کرده است، در حالی که طول پیوند O—H افزایش یافته است. به جز O1...O8 و O1...O4 در ترکیب HNZ1 که افزایش یافته است و همچنین O4...O5 و O4...H5 در HNZ2 به مقدار بسیار کمی (0.002 \AA) افزایش داشته است که قابل چشم پوشی است. برخی از پارامترهای موثر بر قدرت پیوند هیدروژنی در جدول ۲ آورده شده اند. فرکانس ارتعاشی گروه های هیدروکسیل در

کرده است [۱۳]. یکی از مشکلاتی که در مطالعه ترکیبات هیدروکسیل دار شده نفتازارین وجود دارد مربوط به سرعت بالای توتومری است. در طیف های NMR به دلیل سرعت بالای تبادل پروتون بین گروه هیدروکسی و کربونیل علامت های مربوطه در بخش کینونوئیدی و بنزنوئیدی میانگین گیری می شوند [۱۴-۱۵].

بعضی از ترکیبات مونو هیدروکسی نفتازارین سنتز شده اند و به وسیله طیف بینی IR در دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفته اند. دو نوار کششی باریک بین $3410-3540 \text{ cm}^{-1}$ دیده شده اند که مربوط به گروه های β -هیدروکسی هستند و توتومری باعث می شود که دو نوار دیده شود. گلازونف و همکارانش [۱۵] اثرات گروه های الکترون دهنده و الکترون کشنده را بر روی این ترکیبات مطالعه کردند. آن ها دیدند که فرکانس OH در نفتوپورپورین در حضور گروه های الکترون دهنده به سمت فرکانس های پایین تر میل می کند. با توجه به اهمیت مطالعه پیوند هیدروژنی در ترکیبات هیدروکسیل دار شده نفتازارین در این پروژه به بررسی پیوند هیدروژنی این ترکیبات با استفاده از تئوری تابعی چگال و روش NBO پرداختیم.

۲. روش های محاسباتی

همه محاسبات انجام شده در این پروژه با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 [۱۶] و NBO 5.0 [۱۷] انجام شدند. محاسبات بهینه سازی و فرکانس با استفاده از روش تابعی چگال هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه ++G** 6-311 انجام شده است.



شکل ۱. ساختار کینونها و واکنشهای آنها.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری مولکول نفتازارین، ۲-هیدروکسی نفتازارین و ۷-هیدروکسی نفتازارین.

	HNZ1	HNZ2	NZ
Bond lengths(Å)			
O1...O8	۲/۶۲۷۹	۲/۵۷۹۷	۲/۵۸۹۰
O5...O4	۲/۵۷۷۲	۲/۵۹۶۶	۲/۵۸۹۰
O1...H8	۱/۷۶۲۴	۱/۷۰۰۱	۱/۷۰۶۹
O4...H5	۱/۶۸۹۵	۱/۷۰۸۸	۱/۷۰۶۹
C1-O1	۱/۲۶۷۷	۱/۲۴۲۳	۱/۲۴۲۱
C4-O4	۱/۲۶۷۷	۱/۲۴۴۵	۱/۲۴۲۱
O8-H8	۱/۰۱۹۷	۰/۹۹۲۸	۰/۹۸۹۳
O5-H5	۱/۰۱۹۷	۰/۹۹۰۵	۰/۹۸۹۳
C8-C9	۱/۴۲۰۶	۱/۳۹۰۴	۱/۴۰۳۱
C5-C10	۱/۴۲۰۶	۱/۴۰۸۹	۱/۴۰۳۱
Bond Angles(°)			
O1...H8-O8	۱۴۴/۷۹	۱۴۵/۴۱	۱۴۶/۳۴
O4...H5-O5	۱۴۶/۷۷	۱۴۷/۰۷	۱۴۶/۳۴

جدول ۲. پارامترهای ساختاری مولکول نفتازارین، ۲-هیدروکسی نفتازارین و ۷-هیدروکسی نفتازارین.

	NZ	HNZ1	HNZ2
v OH5	۳۲۳۱	۳۲۶۶	۳۲۸۸
v OD5	۲۳۵۸	۲۳۸۲	۲۳۹۸
v OH5/ v OD5	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷
v OH8	۳۲۳۱	۳۴۲۷	۳۲۵۱
v OD8	۲۳۵۸	۲۴۹۷	۲۳۷۱
v OH8/ v OD8	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷
γ_s OH5	۸۷۷	۸۳۲	۸۲۵
γ_s OD5	۶۷۶	۶۱۱	۵۹۷
γ_s OH5/ γ_s OD5	۱/۳۰	۱/۳۶	۱/۳۸
γ_a OH8	۸۶۳	۷۶۰	۸۰۰
γ_a OD8	۶۲۴	۵۴۲	۵۷۱
γ_a OH8/ γ_a OD8	۱/۳۸	۱/۴۰	۱/۴۰
δ H8 (ppm)	۱۲/۷۴	۱۱/۶۹	۱۳/۰۹
δ H5 (ppm)	۱۲/۷۴	۱۲/۹۶	۱۲/۷۹

جدول ۴. مقایسه درجه پیوند وایبرگ محاسبه شده برای نفتازارین و مشتقات مونو هیدروکسل دار شده آن.

bond	NZ	HNZ1	HNZ2
C1-C9	۱/۱۰۶۸	۱/۱۳۹۹	۱/۰۹۳۴
C8-C9	۱/۳۳۱۸	۱/۳۱۳۰	۱/۳۷۰۰
C8-O8	۱/۱۲۰۳	۱/۱۱۴۶	۱/۰۸۴۵
O1-C1	۱/۵۹۸۶	۱/۵۶۴۲	۱/۵۹۹۷
O8-H8	۰/۶۵۲۶	۰/۶۶۸۹	۰/۶۳۶۰
H8...O1	۰/۰۷۶۹	۰/۰۵۸۶	۰/۰۸۲۲
C4-C10	۱/۱۰۶۳	۱/۰۷۶۶	۱/۱۳۴۷
C5-C10	۱/۳۳۰۷	۱/۳۵۸۶	۱/۲۹۸۵
C4-O4	۱/۵۹۸۵	۱/۵۷۷۴	۱/۵۸۰۰
O4...H5	۰/۰۷۶۸	۰/۰۸۲۶	۰/۰۷۸۵
O5-C5	۱/۱۱۸۱	۱/۱۱۹۳	۱/۱۲۵۹
H5-O5	۰/۶۵۲۲	۰/۶۴۶۴	۰/۶۵۰۷

جدول ۳. برخی از بارهای طبیعی محاسبه شده برای نفتازارین، HNZ1 و HNZ2.

Atom	NZ	HNZ1	HNZ2
C1	۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۵۰
C8	۰/۳۹	۰/۴۰	۰/۳۵
C9	-۰/۱۹	-۰/۲۰	-۰/۱۸
O1	-۰/۶۰	-۰/۶۴	-۰/۶۰
O8	-۰/۶۶	-۰/۶۵	-۰/۶۹
H8	۰/۵۱	۰/۵۱	۰/۵۲
C4	۰/۵۰	۰/۵۱	۰/۷۵
C5	۰/۳۹	۰/۳۷	۰/۴۰
C10	-۰/۱۹	-۰/۱۷	-۰/۲۱
O4	-۰/۶۰	-۰/۶۱	-۰/۶۱
O5	-۰/۶۶	-۰/۶۶	-۰/۶۵
H5	۰/۵۱	۰/۵۱	۰/۵۲

در نفتازارین بیشتر است به جز جابجایی شیمیایی H_8 در ترکیب HNZ1 که نسبت به NZ کاهش یافته است.

۲-۳. محاسبات NBO

۳-۲-۱. بار

جدول ۳ توزیع بار محاسبه شده به روش NBO برای مولکول های نفتازارین و مونوهیدروکسی نفتازارین بهینه سازی شده در سطح B3LYP/6-311++G** را نشان می دهد. همان طور که از جدول مشخص است در هر دو ترکیب HNZ1 و HNZ2 بار روی O4 نسبت به نفتازارین افزایش پیدا کرده و H5 مثبت تر شده است. این مورد با خاصیت الکترون دهنده گی OH همخوانی دارد و نشان دهنده قوی تر

ترکیبات نفتازارین و مونو هیدروکسی نفتازارین و مشابه دوتره شده آن ها در این جدول آورده شده است. جابجایی شیمیایی هیدروژن های شماره ۵ و ۸ که در پیوند هیدروژنی درگیر هستند نیز در جدول آمده است. همان طوری که از جدول ۲ مشخص است نسبت فرکانس های ارتعاشی کششی تغییری نکرده اند اما نسبت فرکانس های ارتعاشی خمشی خارج از صفحه همگی افزایش یافته اند که می تواند نشان دهنده افزایش قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات نسبت به نفتازارین باشند. نتایج حاصل از محاسبه جابجایی شیمیایی HNMR که در جدول ۲ آورده شده اند همخوانی بسیار خوبی با نتایج قبلی دارند. جابجایی شیمیایی محاسبه شده برای همه هیدروژن های درگیر در پیوند هیدروژنی از جابجایی شیمیایی هیدروژن متناظر

مجاورت گروه هیدروکسیل با گروه کربونیل است در این حالت پیوند هیدروژنی بین این گروه OH و گروه کربونیل به وجود می آید که باعث می شود از تمایل گروه کربونیل برای تشکیل پیوند با O8—H8 کم شود.

۳-۲-۳. نامستقر بودن الکترونها

برخی از انرژی های اختلالی مرتبه دوم (دهنده-پذیرنده) محاسبه شده برای نفتازارین و مشتقات هیدروکسیل دار شده آن در جدول ۵ آورده شده است. این محاسبات با استفاده از امتحان همه برهمکنش های ممکن بین اوربیتال های پر شده (دهنده) NBO از نوع لوئیس و اوربیتال های خالی (پذیرنده) غیر لوئیس انجام می شود. سپس اهمیت این برهمکنش ها از لحاظ انرژی با استفاده از تئوری اختلال مرتبه دوم تخمین زده می شود.

برهمکنش LP(2) با σ^* O5—H5 در هر دو ترکیب به طور معنی داری نسبت به ترکیب مادر یعنی نفتازارین افزایش یافته است. که باعث افزایش طول پیوند O5—H5 شده و در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی مرتبط با آن افزایش می یابد. برهمکنش O1, LP(2) (O8—H8) در ترکیب HNZ2 نسبت به نفتازارین افزایش یافته که نتیجه ای مثل مورد قبل را خواهد داشت. اما در HNZ1 برهمکنش LP(1) O1 → σ^* (O8—H8) نسبت به نفتازارین به مقدار بسیار زیادی کاهش یافته که این را می توان به فاصله O...O ربط داد و نتیجه گرفت قدرت پیوند هیدروژنی O1...H8 در HNZ1 نسبت به NZ کاهش یافته است.

شدن پیوند هیدروژنی O4...H5 در این دو ترکیب است که با نتایج قبلی همخوانی دارد. در HNZ1 بار روی O1 افزایش یافته که به دلیل مجاورت با OH است و بار روی O8 کم شده است و H8 به مقدار بسیار کمی مثبت تر شده است. در HNZ2 بار روی O8 زیاد شده که به دلیل مجاورت با OH و همچنین تشکیل دو پیوند هیدروژنی است. در اینجا H8 هم مثبت تر شده و بار O1 به مقدار قابل چشمپوشی کمتر شده است این تغییرات می توانند نشان دهنده افزایش قدرت پیوند هیدروژنی O1...H8 نسبت به نفتازارین باشند.

۳-۲-۲. مرتبه پیوند

مرتبه های پیوند وایرگ [۱۸] محاسبه شده برای NZ، HNZ1 و HNZ2 در جدول ۴ آورده شده اند. مقایسه ی مرتبه های پیوند نشان می دهد که مرتبه پیوند O4...H5 در هر دو ترکیب نسبت به نفتازارین بیشتر شده یعنی این پیوند قویتر شده است. همچنین مرتبه پیوند O5—H5 کم شده که با حضور گروه الکترون دهنده ای مثل OH و افزایش رزونانس در حلقه ی کیلیتی شامل این پیوند هیدروژنی طبیعی است.

در HNZ2 مرتبه پیوند O1...H8 زیاد شده و این پیوند قویتر شده است و مرتبه پیوند O8—H8 کم شده است. این شواهد به تأیید نتایج قبلی نشان دهنده افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی این ترکیب نسبت به نفتازارین است. اما در ترکیب HNZ1 مرتبه پیوند O1...H8 کم شده و مرتبه پیوند O8—H8 زیاد شده است که نشان دهنده کاهش قدرت پیوند هیدروژنی در این ترکیب است. علت آن

جدول ۶. برخی از انرژی های برهمکنش تبادل ΔE_{ij} (kcal.mol⁻¹) مهم NLMO_{ij} برای نفتازارین، HNZ1 و HNZ2.

NLMO(i)	Type	NLMO(j)	Type	NZ	HNZ1	HNZ2
C7-O7	σ	C8-O8	σ	-	-	-۰/۸۹
C4-O4	σ	O5-H5	σ	-۰/۸۰	-۰/۸	-۰/۸۵
C1-O1	σ	O8-H8	σ	-۰/۸۰	-۰/۷۶	-۰/۹۱
C1-O1	π	O2	LP(2)	-	۱/۵۱	-
C2-O2	σ	O1	LP(2)	-	۱/۲۲	-
C1-O1	σ	C2-H2	σ	۱/۲۵	-	۱/۲۸
C4-O4	σ	C3-H3	σ	۱/۲۵	۱/۱۸	۱/۲۶
C8-O8	σ	C7-H7	σ	۱/۴۱	۱/۳۶	-
O7-H7	σ	O8	LP(1)	-	-	۲/۱۶
O5-H5	σ	O4	LP(1)	۱/۵۱	۱/۵۳	۱/۳۶
O5-H5	σ	O4	LP(2)	۱۵/۶۵	۱۶/۵۳	۱۵/۵۳
O8-H8	σ	O1	LP(1)	۱/۵۱	۱/۸۸	۱/۳۷
O8-H8	σ	O1	LP(2)	۱۵/۶۵	۱۲/۰۱	۱۶/۰۹
O2-H2	σ	O1	LP(1)	-	۰/۹	-
O2-H2	σ	O1	LP(2)	-	۴/۲۵	-

جدول ۵. برخی از انرژی های اختلالی مرتبه دوم E^2 (kcal/mol) (دهنده-پذیرنده) برای نفتازارین، HNZ1 و HNZ2.

Donor	type	Acceptor	type	NZ	HNZ1	HNZ2
C3-C4	σ	C4-O4	σ^*	۱/۲۱	۱/۵۲	-۰/۹۲
C2-C3	σ	C4-O4	σ^*	۲/۲	-۰/۵۵	۱/۹۸
C2-C3	π	C4-O4	π^*	۱۹/۲۶	۵/۴۱	۱۷/۹۵
C2-C3	π	C1-O1	π^*	۱۹/۲۶	۵/۲۳	۲۰/۴۸
O5-H5	σ	C5	RY*(1)	۲/۳۹	۲/۳۲	۲/۷۵
O8-H8	σ	C8	RY*(1)	۲/۳۹	۲/۵۵	۲/۰۸
O4	LP(1)	O5-H5	σ^*	۲/۹۲	۳/۱۷	۲/۸۲
O4	LP(2)	O5-H5	σ^*	۱۹/۱۷	۲۰/۷۹	۱۹/۳۸
O1	LP(1)	O2-H2	σ^*	-	-۰/۶	-
O1	LP(2)	O2-H2	σ^*	-	۳/۰۲	-
O1	LP(1)	O8-H8	σ^*	۲/۹۲	۲/۹۷	۲/۹۹
O1	LP(2)	O8-H8	σ^*	۱۹/۱۷	۱۳/۶۷	۲۰/۰۳
O8	LP(1)	O7-H7	σ^*	-	-	۱/۰۳

- [3] C.H. Bennet, *J. Comput. Phys.*, 22 (1976) 245.
- [4] A. Latif, *J. Agri. Sci.*, 29 (1959) 147.
- [5] A. Watkinson, K.R. Brain and K.A. Walters, *J. Cosmet. Sci.*, 14 (1992) 265.
- [6] T. Yagashita, S. Sawayama, K. Tsukahara and T. Ogi, *Renewable Energy*, 9 (1996) 958.
- [7] G. Kreysa, D. Sell, P. Kramer and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 94 (1990) 1042.
- [8] J. Yin and G. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 5726.
- [9] R.I. Brinkworth, *Biophysica. Acta*, 5 (1995) 1253.
- [10] D.L. Bodian, J.M. White, M. Jodith, I.D. Kuntz, J.F. Stearns and R.B. Yamasaky, *PCT. Int.*, 56 (1994) 1253.
- [11] M. Zahedi Tabrizi, S.F. Tayyari, F. Tayyari and M. Behforouz, *Spectrochim. Acta Part A.*, 60 (2004) 111.
- [12] D.Z. Chen, Z.L. Hao and Z.J. Wang, *Molecular Structure: THEOCHEM.*, 803 (2007) 73.
- [13] V. Anufriev, V.L. Novikov, O.B. Maximov, G.B. Elyakov, O.D. Levitsky, A.V. Lebedev, S.M. Sadretidinov, A.V. Shvinlkin, N.I. Afonskaya, M.Y. Cherpachenko, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8 (1998) 587.
- [14] V.P. Glazunov, *J. Russian Chemical Buletin.*, 52 (2003) 198.
- [15] P. Glazunov, *Tetrahedron.*, 58 (2002) 1751.
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [17] E.D. Glendening, J.K. Badenhop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry*, Institute University of Wisconsin, Madison, WI, (2001).
- [18] K.W. Wiberg, *Tetrahedron.*, 24 (1968) 1083.

۳-۴. اثرات فضایی

برخی از انرژی های برهمکنش تبدیلی ΔE_{ij} مهم $NLMO_{ij}$ برای نفتازارین، HN2 و HN1 در جدول ۶ آورده شده اند. در این ترکیبات برهمکنش LPO با O—H تغییر چندانی نکرده زیرا خیلی متأثر از اثرات فضایی نبوده اند به جز در ترکیب HN2 که برهمکنش LP(۱,۲) با O8—H8 افزایش یافته که به دلیل حضور O7—H7 در کنار O8—H8 است که با هل دادن O8—H8 باعث کم شدن فاصله O...O و افزایش قدرت پیوند هیدروژنی نسبت به NZ می شود. لازم به ذکر است که در این ترکیب می توان یک پیوند هیدروژنی بین O8 و H7 داشت که حضور این پیوند می تواند باعث کم شدن قدرت پیوند هیدروژنی O1...H8 شود (به سبب درگیر شدن O8) اما اثر ازدحام فضایی این گروه بیش از تشکیل یک پیوند هیدروژنی دیگر است و در نهایت بررسی همه شرایط نشان داد که قدرت این پیوند افزایش یافته است.

۴. نتیجه گیری

مولکول های HN2، HN1 و NZ با استفاده از روش تئوری تابعی چگال در سطح B3LYP و با استفاده از مجموعه پایه 6-311++G** بهینه سازی شدند. بررسی های ساختاری از جمله فواصل O...H و O...O نشان دهنده افزایش قدرت همه پیوند های هیدروژنی درون مولکولی به جز پیوند O1...H8 در HN1 بودند. این نتایج به خوبی با نتایج حاصل از بررسی جابجایی های شیمیایی HNMR و به طرز قابل قبولی با محاسبات مربوط به نسبت فرکانس خمشی خارج از صفحه ($\gamma OH / \gamma OD$) همخوانی دارند. همچنین محاسبات مربوط به اثرات فضایی و اثرات الکترونی با استفاده از آنالیز NBO انجام شدند. این نتایج هم به خوبی نتایج قبلی را تأیید کردند.

۵. مراجع

- [1] S. Spyroudis, *Molecules.*, 5 (2005) 1291.
- [2] M. Tisler and R. Katritzky, *In Advances in Heterocyclic chemistry. A.*, E.d. Heterocyclic Quinon, Academic: London. (1989).