



کارآیی روش های نظریه تابع چگال در محاسبه خواص مولکولی تروپولون

مهديه عابدي، منصوره زاهدي تبريزي*

دانشگاه الزهراء، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ونک، صندوق پستی ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۹/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۱

چکیده

با استفاده از نظریه تابعی چگال (DFT)، فرکانسهای ارتعاشی، ساختار مولکولی و پایداری مولکول تروپولون (۲-هیدروکسی-۴,۶-سیکلو هپتتری ان-۱-اون) بررسی شد و کارایی نسبی سطوح مختلف این نظریه برای محاسبه خواص مولکولی مورد ارزیابی قرار گرفت. بهینه سازی ساختار برای مولکول تروپولون انجام شد و داده های محاسباتی با مقادیر تجربی به دست آمده از X-ray مقایسه شدند. همچنین طیف ارتعاشی حاصل از محاسبات و طیف دوتره شده آن با طیف تجربی مقایسه گردید. سطوح محاسباتی به کار برده شده در این پژوهش عبارتند از: B3LYP و MP2 با توابع پایه 6-31G**، cc-PVDZ، aug-cc-PVDZ و cc-PVTZ.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگال، تروپولون، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، فرکانسهای ارتعاشی.

۱. مقدمه

می شوند. تعدادی از مطالعاتی که روی آنها انجام شده است نشان می دهد که این ترکیبات فعالیت ضد تومور، رفتار بازداشته رشد گیاهی و ویژگی های قوی حشره کشی دارند، همچنین فعالیت آنتی تیروئیدی و آنتی پروکسیدازی از خود نشان می دهند [۲]. مشتقات طبیعی و سنتزی تروپولون به دلیل ساختار بی نظیر و ویژگی حلقه تروپولون توجه زیادی را به خود جلب کرده اند، این ترکیبات فعالیت های زیستی مضاعفی شامل ضد ویروس و ضد میکروب روی سلول های تومور انسان دارند. فعالیت ضد ویروس مشتق تروپولون هیدروکسی برای ویروس آنفلوآنزا انسان و بازدهی

سیس- تروپولون دارای یک حلقه هفت عضوی (شکل ۱) با ویژگی آروماتیک نسبتاً قوی، ساختار مولکولی $C_7H_6O_2$ و تقارن C_s است. گروه OH در موقعیت α نسبت به گروه کربونیل قرار گرفته است که با هم برهمکنش می کنند و یک شبه حلقه پنج عضوی با پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل می دهند که باعث پایداری مولکول می شود [۱]. تروپولون یک سیستم تانومری متحرک دارد که باعث پایداری مولکول می گردد. انگیزه مهم برای مطالعه تروپولون و مشتقات آن این است که در طبیعت یافت

* عهده دار مکاتبات: منصوره زاهدی تبریزی

نشانی: دانشگاه الزهراء، دانشکده علوم، گروه شیمی، تهران، ونک، صندوق پستی ۱۹۹۳۸۹۳۹۷۳

تلفن: ۰۲۱-۸۵۶۹۲۶۱۰ پست الکترونیکی: zahedi@alzahra.ac.ir, zahedi@yahoo.com

NBO نشان می دهد که اولین حالت برانگیخته تروپولون انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ است [۹]. همچنین سطح انرژی پتانسیل برای انتقال پروتون در حالت S_0 و S_1 با استفاده از روشهای آغازین CIS و SCF با تابع 6-31G توسط ونر [۱۰] و همکارانش محاسبه شده است و یک تصویر کیفی مناسب از پیوند هیدروژنی و انتقال پروتون فراهم گردیده است. اثر دوتره روی طیف فلئورسانس تروپولون توسط پاز [۱۱] و همکارانش مطالعه شده است. یک مطالعه آغازین و هسته دینامیک اجرا شده است تا به طور نظری فرایند انتقال هیدروژن درون مولکولی را در تروپولون مونو و دی دوتره در حالت های S_0 و S_1 آنالیز کند.

اثرات تغییرات دما و فشار روی طیف ارتعاشی تروپولون جامد توسط ونگ [۱۲] و همکارانش انجام شده است. در فشار مناسب هیچ انتقال فاز دمای القا شده در محدوده دمایی ۲۹۵-۵۰ کلوین انجام نشد. کاربرد فشار خارجی تشکیل یک پیوند هیدروژنی جدید را ممکن می کند و نوار کششی OH جدید در طیف ظاهر می شود که با افزایش فشار شدت آن افزایش می یابد.

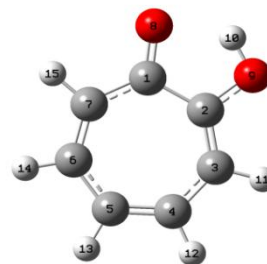
نتایج NMR نشان می دهد که زمان نیمه عمر مولکول در دمای اتاق حدود ۱۰ ثانیه و با انرژی فعالسازی ۲۶ kcal/mol است [۱۳-۱۴]. هدف از این کار توصیف کارآیی و دقت روشهای DFT در پیش بینی خواص ساختاری، پارامترهای هندسی و فرکانسهای ارتعاشی مولکول تروپولون است. دانستن کارآیی و دقت این روشها در پیش بینی خواص مولکولی می تواند با صرفه جویی در وقت و هزینه برای مولکولهای مشابه به ما کمک کند.

۲. روش محاسباتی

اساس نظریه تابعی چگال به وسیله هوهنبرگ و کوهن اثبات شد که انرژی الکترونی حالت پایه به طور کامل به وسیله چگالی الکترونی ρ تعیین می شود و یک تناظر یک به یک بین چگالی الکترون یک سیستم و انرژی وجود دارد.

بهینه سازی کامل ساختار در حالت گازی روی مولکول سیس- تروپولون انجام شده است و سپس فرکانس ارتعاشی این ترکیب و دوتره شده آن در سطوح مذکور محاسبه شده است. این

ایمنی ویروس نوع HIV انسان نشان داده شده است [۳]. همچنین برای درمان مؤثر و جایگزین در مقابل ویروس هپاتیت C (HCV)، تروپولون و مشتقات آن پیشنهاد شده اند [۴]. واردا کاهن [۵] پیشنهاد می کند که تروپولون می تواند در تفاوت بین فعالیت های آنزیمی در سلول های زیستی کمک کند. محاسبات DFT روی مولکول تروپولون در فاز گاز و محلول برای تعیین ثابت تعادل تبدیل داخلی انول به کتو در این ترکیب انجام شده است، این محاسبات ساختار انول را به دلیل پایداری رزونانسی مربوط به آروماتیک بودن تأیید می کند [۲]، همچنین محاسبه با تابع پایه $MP2/6-31G^*$ برای تعیین ساختار و پایداری مولکول انجام شده و با مقادیر تجربی X-ray مقایسه شده است. در این پژوهش سطح محاسباتی $MP2/6-31G^*$ توصیف واقعی تری از برهمکنش درون مولکولی نسبت به محاسبات SCF ایجاد کرده است [۶]. هانا روستکاووسکا و همکارانش [۱] طیف ارتعاشی مولکول سیس- تروپولون را در دو روش DFT و MP2 به دست آورده اند و انتساب شیوه های ارتعاشی را پیشنهاد کرده اند. همچنین ردینگتون و همکارانش [۷] یک انتساب شیوه ارتعاشی را از طیف ارتعاشی مولکول انجام داده اند و شیوه های ارتعاشی نرمال را به طور گرافیکی و با استفاده از بردار مکانی نشان داده اند. شیمانوجی و ساسادا [۸] نیز مطالعات X-ray تروپولون را انجام داده اند. علاوه بر اطلاعات X-ray طیف جرمی، الکترونی و IR تروپولون نیز موجود است.



شکل ۱- شماره گذاری اتم ها و ساختار مولکول سیس- تروپولون (TRN).

واکنش انتقال پروتون درون مولکولی، انرژی پیوند، فرکانس ارتعاشی و ژئومتری S_0 و S_1 تروپولون و کمپلکس های آن در سطوح B3LYP و CASSCF انجام شده است. آنالیز ژئومتری و

باعث ایجاد تفاوت هایی در انرژی و دیگر ویژگی های آن می شود. ساختار هندسی و شماره گذاری اتم ها در شکل ۱ نشان داده شده است، همچنین مشخصه های ساختاری به دست آمده با استفاده از روشهای نظری و تجربی در جدول ۱ آورده شده است. توابع پایه و سطوح بکار برده شده نتوانستند اندازه طول پیوند OH، زاویه پیوند HOC_2 و زاویه پیوند $\text{C}_1\text{C}_2\text{O}$ را با دقت خوبی محاسبه کنند ولی اکثر سطوح و توابع پایه بکار برده شده مقدار طول پیوند $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}_2=\text{O}$ را با دقت خوبی محاسبه کردند. برای طول پیوند $\text{C}_1=\text{O}$ روش MP2/6-31G^{**} بهترین نتیجه را می دهد. همچنین زاویه پیوندی $\text{O}_8\text{C}_1\text{C}_2$ با روش MP2/6-31G^{**} به خوبی محاسبه شده است.

محاسبات با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 [۱۵] انجام شده اند. برای محاسبات نظری تابعی چگال از سطح B3LYP [۱۶-۱۷] و MP2 [۱۸] استفاده شد.

سری پایه مجموعه ای از توابع ریاضی برای ساخت اوربیتال های مولکولی در یک مولکول است که در این پژوهش عبارت است از مجموعه پایه ظرفیت شکافته شامل توابع قطبیده ($6-31\text{G}^{**}$) و توابع همبستگی دوتایی و سه تایی (cc-pVTZ و cc-PVDZ). این سطوح پایه ممکن است با توابع نفوذی با اضافه کردن عبارت aug تقویت شوند تا بازده محاسبات را افزایش دهند. پارامتر R^2 نیز با استفاده از نرم افزار اکسل محاسبه شد.

۳. بحث و نتایج

۳-۱. ساختار هندسی

بهینه سازی ساختار مولکول سیس- تروپولون با استفاده از توابع پایه و سطوح مذکور انجام شد. تغییرات ساختاری در یک مولکول

جدول ۱- پارامترهای ساختاری مولکول سیس- تروپولون.

	X-ray	A	B	C	D	E	F
طول پیوند (Å)							
$\text{C}_1=\text{O}$	۱/۲۶۱	۱/۲۵۱۸۵	۱/۲۵۰۶۳	۱/۲۵۲۱۲	۱/۲۴۴۷۰	۱/۲۶۰۵۴	۱/۲۵۷۱۸
$\text{C}_2=\text{O}$	۱/۳۳۳	۱/۳۳۰۹۲	۱/۳۲۸۷۷	۱/۳۳۴۰۸	۱/۳۲۸۸۰	۱/۳۳۹۵۸	۱/۳۳۴۰۵
O-H	۰/۹۴	۰/۹۹۷۷۹	۱/۰۰۳۷۲	۰/۹۹۳۹۵	۰/۹۹۱۲۲	۰/۹۹۱۴۶	۱/۰۰۰۳
C_1C_2	۱/۴۵۴	۱/۴۸۶۹۵	۱/۴۸۹۱۴	۱/۴۸۵۹۸	۱/۴۸۲۶۱	۱/۴۷۲۵۲	۱/۴۸۱۸۶
C_2C_3	۱/۳۷۹	۱/۳۷۷۸۲	۱/۳۸۰۶۴	۱/۳۸۰۰۶	۱/۳۷۱۵۳	۱/۳۸۲۹۹	۱/۳۹۲۹۲
C_3C_4	۱/۳۹۳	۱/۴۱۱۰۵	۱/۴۱۲۸۱	۱/۴۱۳۲۳	۱/۴۰۶۰۸	۱/۴۰۶۹۴	۱/۴۱۴۱۷
C_4C_5	۱/۳۴۱	۱/۳۷۸۵۸	۱/۳۸۱۱۴	۱/۳۸۰۷۶	۱/۳۷۱۵۵	۱/۳۸۱۹۶	۱/۳۹۲۰۷
C_5C_6	۱/۴۱۰	۱/۴۱۵۴۴	۱/۴۱۷۲۵	۱/۴۱۷۱۵	۱/۴۱۰۰۱	۱/۴۱۳۰۹	۱/۴۲۰۳۴
C_6C_7	۱/۳۷۳	۱/۳۷۴۷۰	۱/۳۷۷۴۲	۱/۳۷۷۷۳	۱/۳۸۸۴۱	۱/۳۷۶۷۲	۱/۳۸۶۷۵
C_1C_7	۱/۴۱۰	۱/۴۳۵۴۴	۱/۴۳۷۲۰	۱/۴۳۷۹۴	۱/۴۳۱۹۲	۱/۴۳۷۲۵	۱/۴۴۴۷۲
C_3H		۱/۰۸۶۷۲	۱/۰۹۳۳۸	۱/۰۹۱۵۱	۱/۰۸۳۲۵	۱/۰۸۳۷۸	۱/۰۹۶۲۵
C_4H		۱/۰۸۷۶۴	۱/۰۹۴۱۸	۱/۰۹۲۰۱	۱/۰۸۳۵۸	۱/۰۸۴۲۴	۱/۰۹۶۷۷
C_5H		۱/۰۸۶۳۶	۱/۰۹۲۷۳	۱/۰۹۰۷۷	۱/۰۸۲۳۰	۱/۰۸۳۱۹	۱/۰۹۵۵۴
C_6H		۱/۰۸۸۳۶	۱/۰۹۴۹۴	۱/۰۹۲۸۲	۱/۰۴۴۱	۱/۰۸۴۸۹	۱/۰۹۷۴۴
C_7H		۱/۰۸۶۶۵	۱/۰۹۳۴۵	۱/۰۹۱۵۶	۱/۰۸۳۰۳	۱/۰۸۴۰۱	۱/۰۹۶۷۵
R^2		۰/۹۸۱	۰/۹۷۸	۰/۹۸۳	۰/۹۸۱	۰/۹۸۸	۰/۹۸۲
زاویه پیوند (deg)							
HOC_2	۱۰۷	۱۰۲/۰۵۸	۱۰۱/۳۱۸	۱۰۲/۹۷۹	۱۰۲/۹۰۲	۱۰۱/۹۳۷	۱۰۰/۱۷۹
$\text{O}_8\text{C}_1\text{C}_2$	۱۱۵/۴	۱۱۴/۲۵۴	۱۱۴/۱۳۹	۱۱۴/۵۶۸	۱۱۴/۶۹۶	۱۱۵/۰۴۱	۱۱۴/۶۶۳
$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	۱۲۹/۴	۱۲۸/۷۸۱	۱۲۸/۷۹۴	۱۲۸/۸۳۲	۱۲۹/۰۰۰	۱۲۸/۹۴۲	۱۲۹/۱۱۱

ادامه جدول ۱.

	X-ray	A	B	C	D	E	F
زاویه پیوند(deg)							
C ₃ C ₄ C ₅	۱۲۹/۹	۱۲۹/۵۳۲	۱۲۹/۵۲۳	۱۲۹/۴۲۷	۱۲۹/۴۶۷	۱۲۹/۱۵۶	۱۲۹/۱۳۶
C ₄ C ₅ C ₆	۱۲۷/۵	۱۲۷/۵۸۳	۱۲۷/۵۷۲	۱۲۷/۵۸۵	۱۲۷/۵۳۹	۱۲۷/۷۴۳	۱۲۷/۶۴۱
C ₅ C ₆ C ₇	۱۲۹/۴	۱۳۰/۳۸۴	۱۳۰/۴۰۲	۱۳۰/۳۵۸	۱۳۰/۴۰۶	۱۳۰/۱۰۸	۱۳۰/۰۹۲
C ₆ C ₇ C ₁	۱۳۰/۶	۱۳۰/۱۷۴	۱۳۰/۱۷۷	۱۳۰/۲۶۳	۱۳۰/۳۵۸	۱۳۰/۴۶۰	۱۳۰/۶۵۷
C ₇ C ₁ C ₂	۱۲۴/۲	۱۲۳/۵۱۸	۱۲۳/۵۱۴	۱۲۳/۳۷۳	۱۲۳/۲۶۳	۱۲۳/۲۷۲	۱۲۳/۱۵۰
C ₁ C ₂ C ₃	۱۲۸/۸	۱۳۰/۰۲۲	۱۳۰/۰۱۵	۱۳۰/۱۶۰	۱۲۹/۹۶۴	۱۳۰/۳۱۵	۱۳۰/۲۱۰
C ₁ C ₂ O ₉	۱۱۴/۷	۱۱۰/۸۰۰	۱۱۰/۴۹۸	۱۱۱/۱۷۴	۱۱۱/۱۳۳	۱۱۱/۴۸۰	۱۱۰/۸۰۲
HC ₃ C ₂		۱۱۴/۴۷۸	۱۱۴/۳۶۴	۱۱۴/۵۴۰	۱۱۴/۴۵۴	۱۱۴/۰۱۰	۱۱۳/۸۸۹
HC ₄ C ₃		۱۱۴/۵۴۵	۱۱۴/۵۷۳	۱۱۴/۶۵۵	۱۱۴/۵۹۸	۱۱۴/۹۲۲	۱۱۴/۹۶۳
HC ₅ C ₄		۱۱۶/۵۶۳	۱۱۶/۵۵۴	۱۱۶/۵۳۰	۱۱۸/۵۷۸	۱۱۶/۳۱۹	۱۱۶/۳۱۸
HC ₆ C ₅		۱۱۴/۷۶۴	۱۱۴/۷۷۱	۱۱۴/۷۸۱	۱۱۴/۷۴۵	۱۱۵/۰۸۶	۱۱۵/۱۵۰
HC ₇ C ₆		۱۱۷/۴۶۵	۱۱۷/۵۴۴	۱۱۷/۲۶۵	۱۱۷/۳۰۵	۱۱۷/۲۴۱	۱۱۷/۰۷۲
R ²		۰/۹۹۱	۰/۹۹۰	۰/۹۹۱	۰/۹۹۱	۰/۹۸۸	۰/۹۸۷

A: B3LYP/6-31G** B: B3LYP/cc-pVDZ C: B3LYP/aug-cc-pVDZ D: B3LYP/cc-pVTZ
E: MP2/6-31G** F: MP2/cc-pVDZ

۳-۲. انرژی پیوند هیدروژنی

تفاوت انرژی بین حالت‌های با پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بدون آن، E_{HB}، در سطوح مذکور محاسبه شد و در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی تروپولون (kcal/mol).

	A	B	C	D	E	F
E _{HB}	۱۳/۶۳	۱۳/۴۵	۱۲/۶۲	۱۲/۷۰	۱۴/۴۹	۱۲/۵۱

۳-۳. طیف ارتعاشی

محاسبات کامل فرکانس با استفاده از سطوح و توابع پایه ذکر شده انجام شد. همچنین انتساب نوارهای ارتعاشی و حالت دوتره شده مولکول تروپولون انجام شده است. فرکانسهای ارتعاشی محاسبه شده و تجربی در جدول ۴ و فرکانسهای حالت دوتره در جدول ۵ آورده شده اند. تجزیه و تحلیل رگرسیون فرکانسهای ارتعاشی با استفاده از معادله زیر انجام شد:

$$V_{\text{obs}} = \alpha V_{\text{Theo}} + \beta$$

که در آن V_{Theo} و V_{obs} به ترتیب فرکانس های ارتعاش محاسبه شده و تئوری در بعد cm^{-1} اند. ضریب رگرسیون R^2 نیز در جدول آورده شده است. بر اساس این جدول سطح محاسباتی B3LYP/cc-pVDZ بهترین توافق با مقادیر تجربی را دارد. نتایج به دست آمده از روش B3LYP/cc-pVDZ شبیه روش B3LYP/aug-cc-pVDZ است.

تروپولون ۳۹ شیوه ارتعاشی دارد که ۲۷ شیوه آن درون صفحه ای است. در ناحیه فرکانس بالا در طیف IR، انتظار میرود نوارهای جذب مربوط به فرکانس کششی CH و OH ظاهر شود. پرشدت ترین نوار در ناحیه فرکانس های بالا، در cm^{-1} ۳۴۳۰-۳۲۰۰ اتفاق می افتد که مربوط به ارتعاش کششی گروه OH است. فرکانس تجربی گروه OH در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ اتفاق می افتد در مقابل یک گروه OH نرمال که فرکانس آن در cm^{-1} ۳۶۰۰ است یک پیوند هیدروژنی قوی درون مولکولی گروه OH را نشان می دهد. در طیف TRN-OH نوارهای مربوط به OH و CH به طور جزئی همپوشانی می کنند در حالی که در طیف دوتره آن جذب فرکانس های CH به وضوح قابل مشاهده هستند. نوار کششی OD در طیف TRN-OH در ناحیه cm^{-1} ۲۵۰۰-۲۳۳۰ مشاهده می گردد.

باند مورد انتظار مربوط به پیچش گروه OH (فرکانس خمشی خارج صفحه ای) است که به دلیل همپوشانی با فرکانس خمشی خارج صفحه ای C=O و CH در ناحیه پایین تری مشاهده می شود و با دوتره شدن ناپدید گشته و فرکانس خمشی خارج صفحه ای OD جایگزین آن می گردد. فرکانس های تغییر شکل داخل صفحه و خارج صفحه حلقه نیز در ناحیه زیر 1000 cm^{-1} مشاهده می شوند. نسبت $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ و $\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$ در سطوح محاسباتی مختلف در جدول ۳ داده شده است.

جدول ۳- نسبت فرکانسهای ارتعاشی کششی OH/OD.

	A	B	C	D	E	F
$\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷
$\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۵

در ناحیه فرکانس های پایین تر قویترین نوار مربوط به فرکانس کششی C=O است. به دلیل درگیر بودن گروه C=O در پیوند هیدروژنی درون مولکولی و همچنین بزرگ بودن اندازه حلقه ای که C=O مستقیم به آن متصل است و جفت شدن فرکانس کششی C=O با ارتعاشات حلقه، فرکانس کششی C=O در ناحیه پایین تری قرار می گیرد. طیف مولکول تریپولون در ناحیه 1700 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} خیلی پیچیده است. ردینگتون [۱۹] شکاف های مشاهده شده نوار IR در این طیف را به رزونانس های فرمی القا شده توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی نسبت می دهد. در ناحیه زیر 1400 cm^{-1} نوار مربوط به خمش درون صفحه ای گروه OH قویتر است که بر اثر دوتره شدن ناپدید می شود. در ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

جدول ۴- شیوه های ارتعاشی مولکول سیس- تریپولون (TRN-OH).

	Assignment	A	B	C	D	E	F
۱	νOH (in plane)	۳۲۹۲	۳۱۹۹	۳۳۲۹	۳۳۳۴	۳۴۳۲	۳۲۵۹
۲	ν (in plane) CH	۳۱۶۰	۳۱۸۸	۳۱۸۷	۳۱۷۸	۳۲۶۶	۳۲۳۱
۳	ν (in plane) CH	۳۱۹۱	۳۱۸۱	۳۱۸۰	۳۱۷۱	۳۲۵۶	۳۲۲۱
۴	ν (in plane) CH	۳۱۸۶	۳۱۷۷	۳۱۷۵	۳۱۶۶	۳۲۵۷	۳۲۱۹
۵	ν (in plane) CH	۳۱۶۸	۳۱۶۰	۳۱۶۱	۳۱۵۰	۳۲۴۰	۳۲۰۳
۶	ν (in plane) CH	۳۱۵۹	۳۱۵۱	۳۱۵۳	۳۱۴۱	۳۲۳۲	۳۱۹۴
۷	ν CC, δ CH, δ OH (in plane)	۱۶۹۱	۱۶۸۹	۱۶۶۹	۱۶۷۰	۱۷۱۷	۱۷۱۳
۸	ν CC, δ CH (in plane)	۱۶۶۹	۱۶۶۱	۱۶۵۲	۱۶۵۷	۱۶۷۷	۱۶۵۶
۹	ν C=O, ν CC, δ CH (in plane)	۱۶۳۳	۱۶۲۷	۱۶۰۵	۱۶۱۶	۱۶۴۱	۱۶۳۰
۱۰	ν CC, δ CH (in plane)	۱۵۷۴	۱۵۴۷	۱۵۳۱	۱۵۳۲	۱۵۹۷	۱۵۹۳
۱۱	δ CH (in plane)	۱۵۲۶	۱۵۱۸	۱۵۱۰	۱۵۱۳	۱۵۵۲	۱۵۳۵
۱۲	δ CH (in plane)	۱۴۸۱	۱۴۲۷	۱۴۶۴	۱۴۷۶	۱۴۹۷	۱۴۷۴
۱۳	δ OH, δ CH, ν CC (in plane)	۱۴۵۲	۱۴۳۶	۱۴۳۳	۱۴۵۰	۱۴۷۴	۱۴۴۳
۱۴	δ OH, δ CH, ν CC (in plane)	۱۳۶۰	۱۳۵۳	۱۳۳۷	۱۳۴۶	۱۳۷۹	۱۳۶۰
۱۵	δ CH (in plane)	۱۳۲۹	۱۳۲۶	۱۳۱۸	۱۳۲۲	۱۳۴۴	۱۳۳۹
۱۶	δ OH, δ CH (in plane)	۱۲۸۹	۱۲۷۵	۱۲۷۸	۱۲۸۸	۱۳۰۲	۱۲۷۲
۱۷	δ OH, δ CH (in plane)	۱۲۵۱	۱۲۴۲	۱۲۳۸	۱۲۴۵	۱۲۶۳	۱۲۴۰
۱۸	ν C-O, δ CH, ν CC (in plane)	۱۲۴۲	۱۲۳۱	۱۲۳۵	۱۲۴۰	۱۲۶۱	۱۲۳۳
۱۹	ν CC, δ CH, δ OH (in plane)	۱۰۰۸	۱۰۱۱	۱۰۱۸	۱۰۱۴	۹۷۷	۹۷۸
۲۰	ν CC, δ CH (in plane)	۹۳۸	۹۳۸	۹۵۴	۹۴۴	۹۱۴	۹۲۹
۲۱	ν CC, δ CH, Δ (in plane)	۸۷۹	۸۸۳	۸۸۱	۸۸۶	۸۵۱	۸۶۹
۲۲	Δ (in plane)	۷۷۴	۷۸۳	۷۸۳	۷۸۳	۷۵۹	۷۶۲
۲۳	ν CC, Δ (in plane)	۷۳۰	۷۴۱	۷۳۸	۷۴۰	۷۰۶	۷۰۳
۲۴	Δ (in plane)	۵۵۱	۵۵۲	۵۴۶	۵۵۱	۵۲۴	۵۴۶
۲۵	δ CCO, Δ (in plane)	۴۴۷	۴۴۷	۴۴۳	۴۴۹	۴۴۶	۴۳۹
۲۶	δ CCO, Δ (in plane)	۳۷۹	۳۸۲	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۰	۳۶۵

ادامه جدول ۴.

Assignment	A	B	C	D	E	F
۲۷ $\delta\text{CCO}_2\Delta(\text{in plane})$	۳۶۱	۳۶۱	۳۵۷	۳۶۴	۳۵۱	۳۴۹
۲۸ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}$	۱۰۸۴	۱۰۸۰	۱۰۷۵	۱۰۸۰	۱۰۹۴	۱۰۸۱
۲۹ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}$	۱۰۲۶	۱۰۳۰	۱۰۳۷	۱۰۳۳	۹۹۰	۹۹۵
۳۰ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}$	۹۷۸	۹۷۵	۹۷۲	۹۷۶	۹۴۳	۹۷۱
۳۱ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}$	۸۸۶	۸۸۸	۸۸۶	۸۹۲	۸۹۹	۸۸۴
۳۲ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}, \Gamma$	۸۴۹	۸۷۲	۸۵۰	۸۴۰	۸۰۷	۸۴۲
۳۳ $\gamma(\text{out of plane})\text{CH}, \Gamma$	۷۵۴	۷۵۲	۷۴۸	۷۵۵	۷۵۷	۷۵۱
۳۴ $\gamma(\text{out of plane})\text{OH}, \Gamma$	۶۹۷	۶۹۷	۶۹۳	۶۹۲	۶۴۲	۷۰۱
۳۵ $\gamma(\text{out of plane})\text{OH}$	۶۰۱	۶۰۴	۶۱۰	۶۰۶	۵۴۷	۵۵۸
۳۶ $\gamma\text{COH}, \Gamma(\text{out of plane})$	۴۰۳	۴۰۷	۴۰۲	۴۰۴	۳۸۶	۳۹۴
۳۷ $\Gamma(\text{out of plane})$	۳۷۲	۳۷۲	۳۶۹	۳۷۳	۳۵۶	۳۶۴
۳۸ $\gamma\text{COH}, \Gamma(\text{out of plane})$	۱۸۶	۱۸۶	۱۸۳	۱۸۴	۱۷۴	۱۷۸
۳۹ $\gamma\text{COCO}, \Gamma(\text{out of plane})$	۱۲۳	۱۲۶	۱۲۱	۱۱۹	۱۰۵	۱۱۵
R^2	۰/۹۹۱	۰/۹۹۱	۰/۹۹۱	۰/۹۹۱	۰/۹۹۰	۰/۹۹۰

v: stretching, δ : in plane bending, γ : out of plane bending, Δ : in plane ring deformation, Γ : out of plane ring deformation

جدول ۵- شیوه های ارتعاشی مولکول سبب - تروپولون (TRN-OD).

Assignment	A	B	C	D	E	F
۱ vCH(in plane)	۳۱۹۶	۳۱۸۸	۳۱۸۷	۳۱۷۸	۳۲۶۶	۳۲۳۱
۲ vCH(in plane)	۳۱۹۱	۳۱۸۲	۳۱۸۰	۳۱۷۱	۳۲۶۰	۳۲۲۱
۳ vCH(in plane)	۳۱۸۶	۳۱۷۷	۳۱۷۶	۳۱۶۶	۳۲۵۷	۳۲۱۹
۴ vCH(in plane)	۳۱۶۸	۳۱۶۰	۳۱۶۱	۳۱۵۰	۳۲۴۰	۳۲۰۳
۵ vCH(in plane)	۳۱۵۹	۳۱۵۱	۳۱۵۳	۳۱۴۱	۳۲۳۲	۳۱۹۴
۶ vOD(in plane)	۲۳۹۵	۲۳۲۸	۲۴۲۱	۲۴۲۴	۲۴۹۶	۲۳۹۸
۷ vCC, vC=O, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۶۸۱	۱۶۷۸	۱۶۶۱	۱۶۶۲	۱۷۱۰	۱۷۰۳
۸ vCC, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۶۶۵	۱۶۵۹	۱۶۵۰	۱۶۵۲	۱۶۷۴	۱۶۵۴
۹ vCC, vC=O, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۶۲۵	۱۶۱۶	۱۵۹۴	۱۶۰۷	۱۶۳۰	۱۶۱۵
۱۰ vCC, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۵۳۷	۱۵۳۵	۱۵۲۴	۱۵۲۲	۱۵۹۵	۱۵۹۱
۱۱ vCC, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۵۲۳	۱۵۱۲	۱۵۰۵	۱۵۱۲	۱۵۴۶	۱۵۲۴
۱۲ vCC, $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۴۵۲	۱۴۳۹	۱۴۳۳	۱۴۵۰	۱۴۸۶	۱۴۵۸
۱۳ $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۴۳۹	۱۴۲۶	۱۴۲۵	۱۴۳۴	۱۴۵۷	۱۴۲۵
۱۴ $\delta\text{CH}, \text{vC-O}(\text{in plane})$	۱۳۶۰	۱۳۵۲	۱۳۳۴	۱۳۴۴	۱۳۷۲	۱۳۶۷
۱۵ $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۲۹۴	۱۲۸۲	۱۲۸۶	۱۲۹۳	۱۳۱۲	۱۲۸۵
۱۶ $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۲۶۷	۱۲۵۵	۱۲۵۴	۱۲۶۲	۱۲۷۸	۱۲۵۰
۱۷ $\delta\text{CH}(\text{in plane})$	۱۲۴۴	۱۲۳۴	۱۲۳۷	۱۲۴۲	۱۲۶۲	۱۲۳۶
۱۸ $\delta\text{CH}, \delta\text{OD}(\text{in plane})$	۱۱۲۳	۱۱۲۰	۱۱۱۶	۱۱۲۰	۱۱۳۳	۱۱۲۲
۱۹ $\gamma\text{CH}(\text{out of plane})$	۱۰۲۶	۱۰۲۴	۱۰۳۷	۱۰۳۳	۱۰۱۴	۱۰۱۲
۲۰ $\delta\text{CH}, \delta\text{OD}$	۱۰۱۰	۱۰۱۲	۱۰۱۸	۱۰۱۴	۹۷۸	۹۹۵
۲۱ $\gamma\text{CH}(\text{out of plane})$	۱۰۰۸	۱۰۱۱	۱۰۰۰	۱۰۰۴	۹۷۷	۹۷۱.۲
۲۲ $\delta\text{CH}, \delta\text{OD}(\text{in plane})$	۹۷۰	۹۶۹	۹۶۳	۹۶۷	۹۴۳	۹۷۱
۲۳ $\gamma\text{CH}(\text{out of plane})$	۹۳۷	۹۳۸	۹۴۵	۹۴۴	۹۱۴	۹۲۹
۲۴ $\delta\text{CH}, \Delta(\text{in plane})$	۸۸۶	۸۸۲	۸۸۶	۸۹۱	۸۹۹	۸۸۳

ادامه جدول ۵.

Assignment	A	B	C	D	E	F
۲۵ γ CH(out of plane)	۸۷۳	۸۸۰	۸۸۰	۸۸۴	۸۴۲	۸۵۵
۲۶ γ CH, Γ (out of plane)	۷۷۵	۷۸۵	۷۸۶	۷۸۶	۷۵۸	۷۶۳
۲۷ Δ (in plane)	۷۵۱	۷۴۹	۷۴۵	۷۵۱	۷۵۵	۷۴۸
۲۸ γ CH(out of plane)	۷۳۱	۷۴۲	۷۳۹	۷۴۱	۷۰۵	۷۰۵
۲۹ Δ (in plane)	۶۹۶	۶۹۶	۶۹۲	۶۹۱	۶۴۲	۷۰۰
۳۰ γ OD(out of plane)	۶۲۵	۶۴۲	۶۲۲	۶۲۰	۵۹۴	۶۲۴
۳۱ γ OD, γ CH, Γ (out of plane)	۵۹۸	۶۰۲	۶۰۷	۵۹۷	۵۴۴	۵۵۵
۳۲ Δ (in plane)	۵۴۹	۵۵۰	۵۴۳	۵۴۸	۵۲۳	۵۴۴
۳۳ Δ , δ CCO	۴۴۰	۴۳۹	۴۳۶	۴۴۲	۴۴۰	۴۲۲
۳۴ γ CH, Γ (out of plane)	۴۰۱	۴۰۴	۴۰۰	۴۰۲	۳۸۴	۳۹۲
۳۵ γ CH, Γ (out of plane)	۳۷۹	۳۸۲	۳۷۷	۳۷۸	۳۶۵	۳۶۵
۳۶ Δ (in plane)	۳۶۸	۳۶۸	۳۶۶	۳۷۰	۳۵۱	۳۶۰
۳۷ δ CCO, Δ (in plane)	۳۴۶	۳۴۷	۳۴۰	۳۴۸	۳۴۳	۳۳۵
۳۸ γ COD, Γ (out of plane)	۱۸۵	۱۸۵	۱۸۱	۱۸۳	۱۷۲	۱۷۷
۳۹ γ COCO, Γ (out of plane)	۱۲۳	۱۲۶	۱۲۱	۱۱۹	۱۰۵	۱۱۵

ν , stretching; δ , in plane bending; γ , out of plane bending; Δ , in plane ring deformation; Γ , out of plane ring deformation

- [4] A. Najda-Bernatowicz, M. Krawczyk, A. Stankiewicz-Drogon, M. Bretner and A.M. Boguszewska-Chachulska, *Bioorg. Med. Chem.*, 18 (2010) 5129.
- [5] V. Kahn, *Phytochem.*, 24 (1985) 915.
- [6] N. Sanna, F. Ramondo and L. Bencivenni, *J. Mol. Struct.*, 318 (1994) 217.
- [7] R.L. Redington and C.W. Bock, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 10284.
- [8] S. Shimanouchi and H. Sasada, *Acta Cryst.*, 29(1973) 81.
- [9] K. Pei, D. Wang and X. Zheng, *J. Mol. Struct.THEOCHEM.*, 805 (2007) 33.
- [10] M.V. Vener, S. Scheiner and N.D. Sokolov, *J. Chem. Phys.*, 101(1994) 9755.
- [11] J.J. Paz, M. Moreno and J.M. Lluch, *Chem. Phys.*, 246 (1999) 103.
- [12] J. Wang and D.F.R. Gilson, *Spectrochim. Acta.*, 51(1995)1683.
- [13] N.M. Szeverenyi, A. Bax and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983)2579.
- [14] N.M. Szeverenyi, M.J. Sullivan and G.E. Maciel, *J. Magn. Res.*, 47(1982)462.
- [15] M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision B. 04, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [16] A.D. Beck, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.
- [18] M.J. Frisch and M. head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 166 (1990) 281.
- [19] T.E. Redington and R.L. Redington, *J. Mol. Spectr.*, 78(1979) 229.

۴. نتیجه گیری

مولکول تروپولون یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی با قدرت متوسط تشکیل می دهد و یک سیستم تاتومری متحرک دارد که توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با استفاده از چندین روش مبتنی بر نظریه تابعی چگال خواص مولکولی تروپولون شامل فرکانس ها و داده های ساختاری محاسبه شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهند که روشهای تابعی چگال می توانند مقادیر تجربی را با دقت خوبی باز تولید کنند و نسبت به دیگر روشهای کوانتومی کارآئی به مراتب بهتری دارند. همچنین انتساب تعدادی از شیوه های ارتعاشی درگیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی بر اساس طیف تجربی آن انجام شده است.

۵. مراجع

- [1] H.Rostkowska, L.Lapinski, M.J. Nowak and L.Adamowicz, *Int. J. Quant. Chem.*, 90 (2002) 1163.
- [2] S.W. Paine and A. Salam, *Chem. Phys.*, 331(2006) 61.
- [3] A.M. Boguszewska-Chachulska, M. Krawczyk, Z. Najda, K. Kopanska, A. Stankiewicz-Drogon, W.Z. Rski-Ostojka and M. Bretner, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 341 (2006) 641.