



## بررسی شیمی کوانتومی پیوند های هیدروژنی جور هسته $\text{OH}\cdots\text{O}$ و ناجور هسته $\text{NH}\cdots\text{O}$ در کمپلکس های $\text{NH}_2\text{NO}-\text{H}_2\text{O}$ و تاثیر آبیوشی بر انتقال پروتون

حسین روحی<sup>۱\*</sup>، محمود پودینه<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>رشت، دانشگاه گیلان، بخش شیمی

<sup>۲</sup>زابل، اداره آموزش و پرورش

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۶/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۸/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۹/۱۵

### چکیده

به منظور بررسی پیوند هیدروژنی تشکیل شده از برهم کنش بین  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NH}_2\text{NO}$  (NA) و تاثیر آبیوشی بر مکانیسم واکنش انتقال پروتون در NA، محاسبات شیمی کوانتومی در سطوح مختلف نظری انجام شد. پنج کمپلکس پیوند هیدروژنی روی سطوح انرژی پتانسیل پیش بینی شده که دو تا از آنها ساختار حلقوی دارند. محاسبات انجام شده در سطوح مختلف نشان می دهد که ساختار حلقوی شش عضوی با برهم کنش های پیوند هیدروژنی جور هسته  $\text{OH}\cdots\text{O}$  و ناجور هسته  $\text{NH}\cdots\text{O}$ ، پایدارترین کمپلکس است. انرژی اتصال بزرگ بدست آمده برای کمپلکس  $\text{NW1}$  را می توان به مکانیسم RAHB قوی نسبت داد. سد انرژی برای واکنش تاتومریزاسیون انتقال پروتون مستقیم بزرگتر از تاتومری شدن به کمک  $\text{H}_2\text{O}$  می باشد.

واژه های کلیدی: پیوند- هیدروژنی، کمپلکس نیتروس آمین-آب، انتقال پروتون، آبیوشی.

\*عهده دار مکاتبات: حسین روحی

نشانی: رشت، دانشگاه گیلان، بخش شیمی

تلفن: ۰۱۳۱۳۳۳۲۶۲ پست الکترونیکی: hroohi@guilan.ac.ir

## ۱. مقدمه

محاسبه انرژی های اتصال، استفاده شد. ساختار هندسی، انرژی ها و فرکانس ها با استفاده از برنامه گاوسی [۱۲] 03، تعیین شدند.

## ۳. بحث و بررسی نتایج

ساختار بهینه شده کمپلکس های 5-NW1 در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که پیدا است، پایدارترین کمپلکس ها (NW1)، (NW2) ساختار حلقوی و بقیه ساختار غیر حلقوی دارند. در NW1 آب همزمان پروتون NH اسیدی را می پذیرد و یک پروتون به O گروه NO در NA می دهد. پایدارترین کمپلکس NW1 با یک ساختار حلقوی شش عضوی حاوی دو برهم کنش پیوند هیدروژنی N-H...O و O-H...O می باشد. در ساختار حلقوی پنج عضوی NW2 نیز دو برهم کنش پیوند هیدروژنی N-H...O، O-H...O مشاهده می شود.

انرژی های اتصال محاسبه شده برای ایزومرهای مختلف کمپلکس NA-W در سطوح گوناگون نظری در جدول ۱ داده شده است. همانطور که انتظار می رود، حساسیت های انرژی های اتصال به روش و توابع پایه مشاهده می شود. مقایسه انرژی های اتصال نشان می دهد که NW1 در همه سطوح نظری پایدارترین کمپلکس است. از مقایسه انرژی های اتصال، واضح است که انرژی های B3LYP نسبتاً کمتر از MP2 است. با این حال، هر دو روش پیش بینی می کنند که پایدارترین و ناپایدارترین کمپلکس به ترتیب NW1 و NW5 می باشند. نتایج نشان می دهند که انرژی های اتصال در هر دو روش B3LYP و MP2 با گسترش دادن توابع پایه از AUG-cc-PVDZ به AUG-cc-PVTZ و از 6-311++G(d,p) به 6-311++G(2d,2p) BE کاهش می یابد.

اگرچه برهم کنش NH...O در هر دو کمپلکس NW1 و NW2 وجود دارد اما آنها قدرت متفاوتی دارند. علاوه بر تاثیر این برهم کنش بر پایداری NW1 و NW2، اختلاف انرژی بین NW1 و NW2 را می توان به برهم کنش دوم که در NW1 و NW2 به ترتیب OH...O و OH...N است، نسبت داد. علاوه بر این مکانیسم پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس (RAHB) قابل ملاحظه ای در کمپلکس NW1 پیش بینی می شود که قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش می دهد.

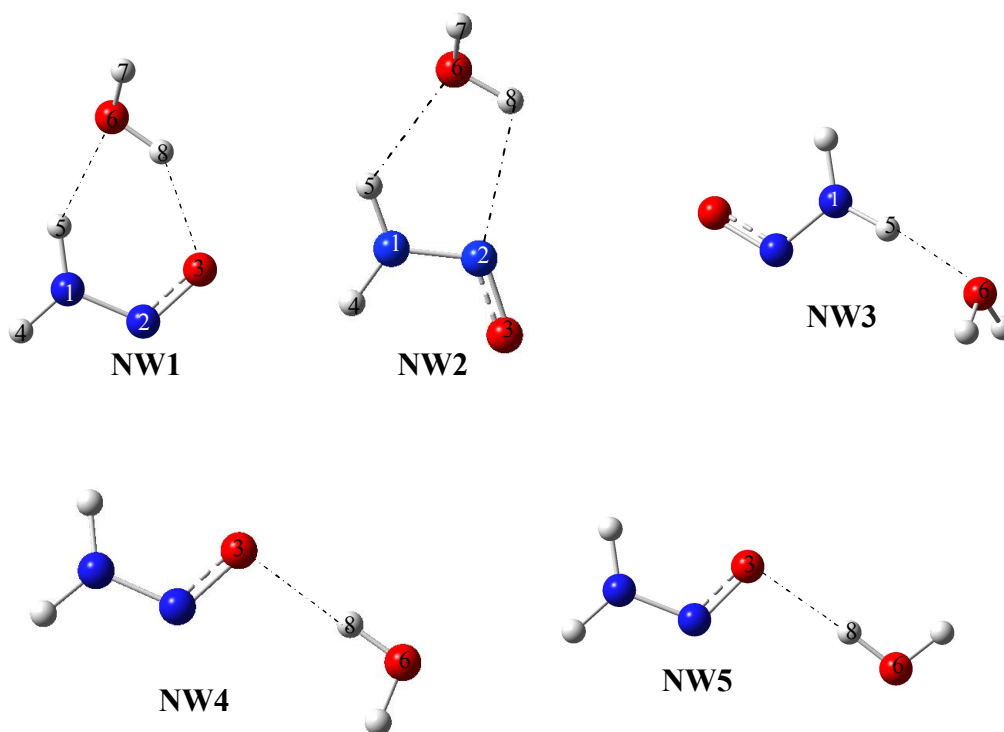
نیتروس آمین ها، ترکیبات خانواده سرطان زا و موتاسیون زا را تشکیل می دهند، که از یک مجموعه گوناگون از ترکیبات نیتروژن و نیتروژن یا مشتقات آن تشکیل می شوند. نیتروس آمینها در دسته های مختلف غذایی و آشامیدنی، نوشابه ها، روغن گیاهی، پنیر، آب آشامیدنی، ماهی دودی و ماهی نمک زده دریایی جود دارد. علاوه بر این NH<sub>2</sub>NO در شیمی اتمسفری (جوی) مورد توجه است و به طور مفصل بررسی شده است [۱۱-۱].

از آنجایی که NA شامل گروه های N=O و NH<sub>2</sub> است، انتظار می رود که یک کمپلکس با دو تا پیوند هیدروژنی قوی با ترکیبات پروتون دهنده و پروتون پذیرنده مثل آب تشکیل دهد. به علاوه، آب می تواند به عنوان یک پل هیدروژنی برای انتقال پروتون از NH<sub>2</sub> به NO عمل کند. از طرف دیگر، از آنجایی که هر دو دسته از ترکیبات به طور خنثی و طبیعی در بدن انسان وجود دارند، تشکیل کمپلکس های آب- نیتروز آمین می تواند تاثیرات سرطانزایی این ترکیبات را کاهش دهد.

بررسی متون شیمی نشان می دهد که، برهم کنش بین NA و W و همینطور ماهیت برهم کنش ها در کمپلکس های NA-W به طور تجربی و تئوری بررسی نشده است. در این کار، کمپلکس های دارای پیوند هیدروژنی تشکیل شده از برهمکنش بین NA و W در سطوح مختلف نظری، به طور کامل بررسی می شوند. قدرت پیوند هیدروژنی و انرژی برای انتقال پروتون در کمپلکس های مختلف NA-W مقایسه شده است.

## ۲. روش های محاسباتی

همه ساختارهای بررسی شده در این کار با استفاده از روش های B3LYP و MP2 با توابع پایه AUG-cc-PVDZ، 6-311++G(d,p) و 6-311++G(2d,2p) بهینه شدند. انرژی محاسبه شده در سطح MP2/AUG-cc-PVDZ با محاسبات تک نقطه ای در سطح MP2/AUG-cc-PVTZ اصلاح شدند. از فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده در سطوح مذکور، جهت شناسایی یا تعیین نقاط ایستاده و محاسبه انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) استفاده شد. از شیوه CP برای تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) در



شکل ۱- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های NA-W.

در مقایسه انرژی های اتصال نشان می دهد که NW3 پایدارتر از NW4 و NW5 است. بنابراین میتوان حدس زد که برهم کنش N-H $\cdots$ O قویتر از O-H $\cdots$ O است. از این مقایسه میتوان نتیجه گرفت که H $\cdots$ O یک پذیرنده پروتون بهتری است وقتی که با NA برهم کنش می کند. تصحیحات BSSE، انرژی های اتصال را تحت تأثیر قرار می دهد. تصحیحات BSSE برای مجموعه پایه یکسان، برای B3LYP کوچکتر از MP2 است. به علاوه، BSSE محاسبه شده برای مجموعه پایه AUG-cc-PVTZ کمتر از بقیه است. بعد از تصحیحات BSSE، به نظر می رسد که کمپلکس NW1 هنوز پایدارترین است.

برای بررسی تأثیر انرژی نقطه صفر بر انرژی اتصال تصحیح شده با BSSE، انرژی های اتصال شامل ZPVE، BSSE ( $D_0^{BSSE}$ ) همچنین در جدول ۱ گزارش شده است. بعد از وارد کردن سهم هم BSSE و هم ZPE، انرژی های اتصال کمپلکس ها NW5-NW1 به صورت  $-21/33$  kJ/mol،  $-19/70$ ،  $-17/39$ ،  $-10/47$  و  $-9/80$  می-شوند که دوباره تأیید می کند که ساختار حلقوی NW1 از بقیه کمپلکس ها پایدارتر است.

پارامترهای هندسی مونومرها و کمپلکس های

در جدول ۲ آورده شده اند. در پایدارترین کمپلکس NW1، فواصل O-H $\cdots$ O و O-H $\cdots$ N به ترتیب  $2/000$  Å و  $1/925$  می باشند. بنابراین، آب پذیرنده پروتون بهتری است تا اینکه پروتون دهنده باشد. از مقایسه فواصل پیوندی O-H $\cdots$ O و O-H $\cdots$ N در NW1 می توان نتیجه گرفت که پیوند هیدروژنی جور هسته O-H $\cdots$ O ضعیفتر از پیوند ناجور هسته O-H $\cdots$ N می باشد. فاصله O-H $\cdots$ N در ساختار حلقوی شش عضوی NW1 ( $1/952$  Å) کوتاهتر از ساختار حلقوی پنج عضوی NW2 ( $2/101$  Å) است. این بیان می کند که پیوند O-H $\cdots$ N در NW1 قویتر از NW2 است. زاویه پیوند O-H $\cdots$ N برای پایدارترین کمپلکس NW1،  $146/2^\circ$  است که بزرگتر از مقدار محاسبه شده در کمپلکس NW2 ( $126/5^\circ$ ) است که در توافق با فاصله پیوندی کوچکتر و BE بزرگتر برای کمپلکس NW1 می باشد. ارتباط بین زاویه پیوند هیدروژنی و فاصله آن نشان می دهد که قدرت پیوند هیدروژنی با افزایش میزان خطی بودن آن زیاد می شود. بنابراین، پایداری بیشتر NW1 در مقایسه با NW2 را می توان به انحراف کوچکتر زاویه پیوندی O-H $\cdots$ N در NW1 از حالت خطی اختصاص داد.

جدول ۱- انرژی های اتصال محاسبه شده برای واکنش  $NA(g) + W(g) \rightarrow NA-W(g)$ 

Complex	BE	BSSE	BE <sup>BSSE</sup>	BE <sub>0</sub>	BE <sub>0</sub> <sup>BSSE</sup>
B3LYP/6-311++G(d,p)					
NW1	-۳۴/۹۷	۲/۹۳	-۳۲/۰۵	-۲۴/۲۹	-۲۱/۳۷
NW2	-۲۷/۵	۱/۷۲	-۲۵/۷۸	-۱۹/۹۸	-۱۸/۲۵
NW3	-۲۸/۴۴	۳/۶	-۲۴/۸۴	-۲۰/۶۲	-۱۷/۰۲
NW4	-۱۹/۱۶	۱/۷۳	-۱۷/۴۳	-۱۲/۲۴	-۱۰/۵۲
NW5	-۱۹/۴۴	۱/۶۰	-۱۷/۸۵	-۱۲/۵۳	-۱۰/۹۳
B3LYP/6-311++G(2d,2p)					
NW1	-۳۱/۸۶	۱/۸۱	-۳۰/۰۵	-۲۰/۶۸	-۱۸/۸۸
NW2	-۲۴/۳۷	۳/۶۹	-۲۰/۶۸	-۱۶/۴۸	-۱۲/۷۹
NW3	-۲۴/۶۷	۱/۵۸	-۲۳/۰۹	-۱۷/۱۶	-۱۵/۵۹
NW4	-۱۷/۶۲	۱/۲۷	-۱۶/۳۵	-۱۰/۳۹	-۹/۱۲
NW5	-۱۷/۸۴	۳/۷۳	-۱۴/۱۱	-۱۰/۴۹	-۶/۷۶
MP2/6-311++G(d,p)					
NW1	-۳۴/۹۹	۷/۶۸	-۲۷/۳۱	-۲۳/۶۷	-۱۵/۹۹
NW2	-۲۹/۹۸	۴/۴۱	-۲۵/۵۷	-۲۳/۳۱	-۱۸/۹
NW3	-۳۰/۸۹	۷/۸۴	-۲۳/۰۵	-۲۲/۲۱	-۱۴/۳۸
NW4	-۲۰/۱۳	۴/۶۷	-۱۵/۴۵	-۱۴/۱۷	-۹/۵
NW5	-۱۹/۶۲	۴/۳۲	-۱۵/۳	-۱۳/۸۵	-۹/۵۲
MP2/6-311++G(2d,2p)					
NW1	-۳۵/۱۶	۵/۷۴	-۲۹/۴۲	-۲۳/۴۹	-۱۷/۷۵
NW2	-۲۹/۴۲	۳/۶۹	-۲۵/۷۳	-۲۱/۵۴	-۱۷/۸۵
NW3	-۲۷/۹۳	۴/۳۳	-۲۳/۶	-۱۹/۷۵	-۱۵/۴۱
NW4	-۲۰/۲۸	۳/۸۶	-۱۶/۴۱	-۱۳/۰۴	-۹/۱۸
NW5	-۱۹/۸۶	۳/۷۳	-۱۶/۱۳	-۱۲/۵۵	-۸/۸۲
MP2/AUG-cc-pVDZ					
NW1	-۳۶/۱۵	۶/۰۹	-۳۰/۰۶	-۲۵/۲	-۱۹/۱۱
NW2	-۳۰/۷۳	۴/۹۱	-۲۵/۸۱	-۲۲/۶۴	-۱۷/۷۳
NW3	-۲۸/۴۴	۴/۵۷	-۲۳/۸۷	-۲۰/۸۱	-۱۶/۲۴
NW4	-۲۰/۲۶	۳/۶۰	-۱۶/۶۶	-۱۳	-۹/۴
NW5	-۲۰/۲۲	۳/۹۴	-۱۶/۲۸	-۱۲/۷۲	-۸/۷۸
MP2/AUG-cc-pVTZ <sup>a</sup>					
NW1	-۳۵/۶	۳/۳۲	-۳۲/۲۸	-۲۴/۶۵	-۲۱/۳۳
NW2	-۳۰/۲۹	۲/۵	-۲۷/۷۹	-۲۲/۲	-۱۹/۷
NW3	-۲۷/۴۶	۲/۴۳	-۲۵/۰۳	-۱۹/۸۲	-۱۷/۳۹
NW4	-۱۹/۹۳	۲/۲۱	-۱۷/۷۳	-۱۲/۶۸	-۱۰/۴۷
NW5	-۱۹/۵۴	۲/۲۵	-۱۷/۳	-۱۲/۰۴	-۹/۸۰

BE<sup>BSSE</sup> = BE + BSSE. BE<sub>0</sub> = BE + ΔZPE. BE<sub>0</sub><sup>BSSE</sup> = BE<sub>0</sub> + BSSE.

<sup>a</sup> انرژی نقطه صفر در سطح نظری CCSD/AUG-cc-pVD محاسبه شده است.

تأیید می کند. طول پیوند N=O در NW1 و NW2 به ترتیب ۱/۲۴۴ و ۱/۲۳۷ Å است. در حالیکه طول پیوند N-N برعکس آن است. از

مقایسه طول پیوند N=O و N-N مربوط به کمپلکس های حلقوی NW1 و NW2 تأثیر مکانیسم RAHB بر قدرت پیوند هیدروژنی را

شدن پیوند  $O_6-H_8$  با تشکیل کمپلکس، هر دو فرکانس های ارتعاش کششی آب در همه کمپلکس ها به سمت طول موج های بالاتر بیشتر جابجا می شوند.

مقدار جابجایی قرمز در NW1-5 در MP2/AUG-cc-pVDZ به ترتیب  $cm^{-1}$  ۸۶/۷، ۸۹/۶، ۱۰/۹، ۶۱/۳ و ۱۵۰/۰ می باشد. جابجایی قرمز مشاهده شده برای کمپلکس ها با دراز شدن پیوند دهنده پروتون درگیر در بر هم کنش ارتباط دارد. در MP2/AUG-cc-pVDZ رابطه خطی بین دراز شدن پیوند  $O_6-H_8$  و فرکانس های ارتعاشی کششی متقارن آب اینگونه است:

$$\Delta\nu(cm^{-1}) = 13841.0 \times \Delta(O_6-H_8) + 7.73 ; R^2 = 0.9955$$

آنجایی که در NW2، پیوند  $N=0$  به سمت بیرون از حلقه جهت گیری می کند، مکانیسم RAHB در NW2 نسبت به NW1 کمتر مؤثر است. پیوندهای O-H و N-H درگیر در پیوند هیدروژنی بر اثر پیوند هیدروژنی کشیده می شوند. این پیوندها در NW1 بلندتر از NW2 هستند که توافق خوبی با قدرت پیوند هیدروژنی بیشتر مشاهده شده در NW1 دارد.

اسپکتروسکوپی ارتعاشی یکی از مفیدترین ابزارهای تجربی برای مطالعه کمپلکس های پیوند هیدروژنی می باشد. بنابراین فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده می تواند مفید باشد. تشکیل کمپلکس، تغییر قابل توجهی در فرکانس های NA و W را سبب می شود. جدول ۳ فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده برای NA و W و کمپلکس های NW1-5 را نشان می دهد. مطابق با طویل

جدول ۲- پارامترهای ساختاری برای مونومرها و کمپلکس ها در سطح نظری MP2/AUG-cc-pVDZ.

Parameter	NW1	NW2	NW3	NW4	NW5
N1-H4	۱/۰۱۲ (۱/۰۱۱)	۱/۰۲۰	۱/۰۲۱	۱/۰۲۱	۱/۰۲۱
N1-N2	۱/۳۲۷ (۱/۳۳۷)	۱/۳۲۹	۱/۳۳۰	۱/۳۲۸	۱/۳۲۷
N2-O3	۱/۲۴۴ (۱/۲۳۴)	۱/۲۳۷	۱/۲۳۹	۱/۲۳۹	۱/۲۳۹
N1-H5	۱/۰۲۸ (۱/۰۲۰)	۱/۰۱۶	۱/۰۲۱	۱/۰۱۲	۱/۰۲۱
O6-H7	۰/۹۶۵	۰/۹۶۵	۰/۹۶۷	۰/۹۶۵	۰/۹۶۵
O6-H8	۰/۹۷۶ (۰/۹۶۶)	۰/۹۷۱	۰/۹۶۷	۰/۹۷۲	۰/۹۷۲
O3(N2)...H8	۲/۰۰۰	۲/۲۷۰		۱/۹۹۶	۱/۹۹۴
O6...H5	۱/۹۵۲	۲/۱۰۱	۱/۹۳۰		
O3(N2)...H8-O6	۱۴۲/۷	۱۲۰/۴		۱۷۷/۹	۱۷۵/۰
O6...5-N1	۱۴۶/۲	۱۲۶/۵	۱۷۳/۶		

جدول ۳- فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده در سطح نظری MP2/AUG-cc-pVDZ.

mode	NA	W	NW1	NW2	NW3	NW4	NW5
1		۳۹۳۷/۶ <sup>a</sup>	۳۸۹۵/۲	۳۹۱۶/۵	۳۹۱۹/۴	۳۹۰۴/۵	۳۹۰۳/۰
2	۳۷۹۳/۷ <sup>c</sup>		۳۷۱۴/۴	۳۶۸۹/۱	۳۶۲۸/۶	۳۷۳۴/۸	۳۷۳۴/۷
3		۳۸۰۳/۳ <sup>b</sup>	۳۶۵۳/۳	۳۷۴۶/۱	۳۷۹۲/۴	۳۷۱۳/۷	۳۷۱۶/۶
4	۳۵۰۳/۱ <sup>d</sup>		۳۳۹۰/۸	۳۴۸۷/۷	۳۴۳۴/۲	۳۵۰۰/۳	۳۵۰۰/۵
5	۱۵۵۱/۱ <sup>e</sup>		۱۵۴۳/۴	۱۵۵۸/۳	۱۵۴۸/۸۳	۱۵۵۲/۹	۱۵۵۲/۳

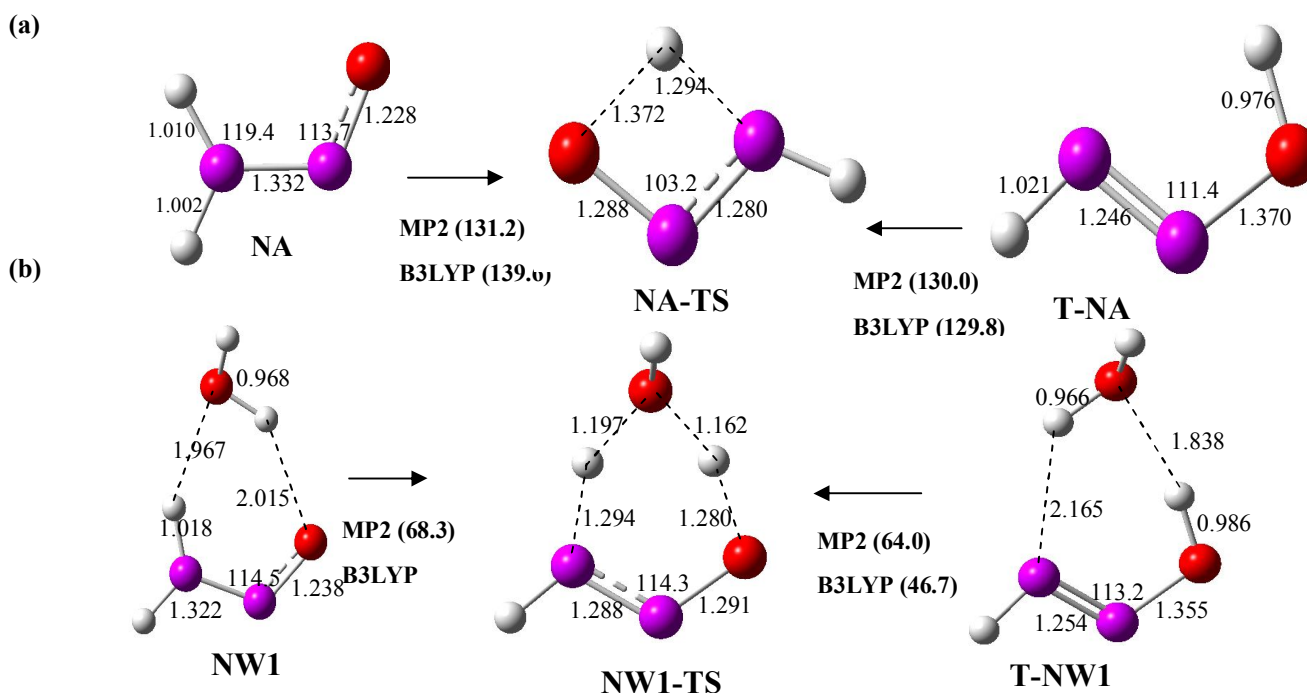
<sup>a</sup>Asymmetric stretching for W; <sup>b</sup>Symmetric stretching for W; <sup>c</sup>Asymmetric stretching for NH<sub>2</sub>; <sup>d</sup>Symmetric stretching for NH<sub>2</sub>; <sup>e</sup>Stretching mode for NO.

اثر حلال آب در فرایند تاتومریزاسیون NA در فاز گازی نیز بررسی شده است. آب میتواند از طریق پیوند هیدروژنی یک پروتون به NA بدهد و یک پروتون از آن دریافت کند. سدهای انرژی شامل ZPE برای واکنش انتقال پروتون در سطوح نظری MP2/6-311++G(2d,2p) و 3LYP/6-311++G(2d,2p) در شکل ۲ آورده شده است. همچنین نمودار تغییرات انرژی پتانسیل برای این مکانیسم انتقال پروتون در شکل ۳ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود انرژی های گیس فعالسازی برای انتقال پروتون به کمک  $H_2O$  کمتر از انتقال پروتون مستقیم هستند. بنابراین، تاتومریزاسیون NA به واسطه  $H_2O$  آسانتر می باشد. در نتیجه، تاتومریزاسیون به کمک  $H_2O$  از لحاظ انرژی یک مسیر مناسب برای انتقال پروتون است.

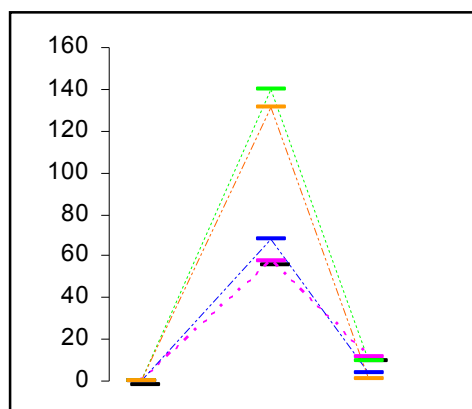
همچنین میزان کاهش انرژی واکنش انتقال پروتون به کمک  $H_2O$  بیشتر است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که هم از لحاظ ترمودینامیکی و هم از دینامیکی انتقال مستقیم پروتون مشکل تر از فرایند انتقال به کمک آب می باشد. از مقایسه سد انرژی برای فرآیند تاتومریزاسیون در  $NH_2NO$  و  $NH_2CHO$  [۱۳] در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,2p) روشن است که مقدار آن برای  $NH_2CHO$  بزرگتر از  $NH_2NO$  است.

به نظر می رسد که انحراف جابجایی های فرکانس از حالت خطی کامل به خاطر جفت شدن ارتعاش O-H با گروه N-H در کمپلکس های حلقوی است. جابجایی زیاد فرکانس پیوند O-H در NW1 به وضوح معلوم می کند که پیوند هیدروژنی در این کمپلکس قویتر از بقیه است. تشکیل کمپلکس همچنین بر فرکانس های ارتعاشی گروه عاملی NA تأثیر می گذارد. پیوند H-N در پیوند هیدروژنی  $N-H\cdots O$  فقط در کمپلکس های NW1 و NW2 و NW3 مشاهده می شود. فرکانس ارتعاشی کششی متقارن  $NH_2$  به ترتیب در سطح نظری MP2/AUG-cc-pVDZ به مقدار  $112/7$ ،  $21/7$  و  $171/3$   $cm^{-1}$  جابجا می شوند. جابجایی قرمز محاسبه شده برای گروه  $NH_2$  در پایدارترین کمپلکس NW1 بزرگتر از بقیه است که نشان می دهد بر هم کنش در این کمپلکس قویتر از بقیه است. مشابه با شیوه های ارتعاشی  $N_2O$ ، ارتعاش های کششی متقارن  $NH_2$  در NW1 و NW2 نیز بعضی از مشخصه های کششی  $H_2O$  را نشان می دهد.

ثابت های چرخشی محاسبه شده برای پایدارترین کمپلکس (NW1) در سطح MP2/AUG-cc-pVDZ برابر با  $12/4019$ ،  $4/4960$  و  $3/3112$  GHz می باشد که نشان می دهد کمپلکس فرفره ایی نامتقارن می باشد.



شکل ۲- مسیر انتقال مستقیم (a) و به واسطه آب (b) پروتون. پارامترهای ساختاری در سطح نظری MP2/6-311++G(2d,2p) داده شده است. انرژی آزاد گیس فعال سازی در داخل پرانتزها داده شده است.



شکل ۳- نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش انتقال پروتون در NA در دو سطح نظری: (a) NA → NA-TS → T-NA در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,2p) (b) NA → NA-TS → T-NA در سطح نظری MP2/6-311++G(2d,2p) (c) NAW1 → NAW1-TS → T-NAW1 در سطح B3LYP/6-311++G(2d,2p) (d) NAW1 → NAW1-TS → T-NAW1 در سطح MP2/6-311++G(2d,2p)

### ۳. نتیجه گیری

محاسبات مکانیک کوانتومی در سطوح مختلف نظری برای بررسی ساختار، انرژی و طیف ارتعاشی کمپلکس های NA-W انجام شد. دو تا از کمپلکس ها ساختار حلقوی دارند. پایدار ترین کمپلکس NW1 پیوند دوتایی O...HN و OH...O را نشان می دهد. به نظر می رسد که مکانیسم RAHB بر پایداری بیشتر کمپلکس NW1 موثر است. جابجایی های قرمز مهم گروه های دهنده پروتون (OH و NH) پیش بینی شده است. نتایج نشان می دهد که فرایند اتومریزاسیون در حضور آب تسهیل می یابد.

### ۴. مراجع

- [7] D.H. Fine, D.P.Roundbeher, A. Roundbeher, A. Silvergleid, E. Sawicki, K. Krost and G.A. DeMarrais, *Environ Sci Technol.*, 11 (1977) 581.
- [8] N.P. Senand S. Seaman, *J. Agric. Food Chem.*, 29 (1981) 787.
- [9] W. Fiddler, J.W. Pensabene and W.L. Kimoto, *J. Food Sci.*, 46 (1981) 603.
- [10] L. Hedler, C. Schurp and P. Marquardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56 (1979) 681.
- [11] L. Baker and S. Su, *Chem. Phys.*, 228 (1998) 9.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. JrMontgomery, 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, Liashenko A, 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 and J.A. Pople, *Gaussian 03 revision B.03*, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA (2003).
- [13] W. Liang, H. Li, X. Hu and S. Han, *J. Phys. Chem. A.*, 108 (2004) 10219.
- [1] D.H. Fine, Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds, *American Chemical Society*, Washington DC (1994).
- [2] F. Murad, *Angew Chem Int Ed.*, 38 (1999) 1856.
- [3] P. Jiang, Q. Ximei, L. Chunhui, Q. Chunhui and W. Dianxun, *Chem. Phys. Lett.*, 277 (1997) 508.
- [4] A.R. Tricker, B. Spiegelhalder and R. Preussmann, *Cancer SurV.*, 8 (1989) 207.
- [5] D.H. Fine, D.P.Roundbeher, E.D.Pellizzari, J.E. Bunch, R.W. Berkley, J. McCrae, J.T.Burse, E. Sawicki, K. Krost and G.A.DeMarrais, *Bull EnVironContamToxicol.*, 15 (1976) 739.
- [6] D.H. Fine, D.P.Roundbeher, N.M. Belcher and S.S. Epstein, *Science.*, 192 (1976) 1328.