بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc »
گرایش شیمی فیزیک

عنوان :
تعیین ساختار های گذار فرآیندهای توتومری ۶-هیدروکسی ۵-فلوئوروسیتوزین با استفاده از محاسبات کوانتومی

استاد راهنما :
دکتر بهزاد چهکندی

استاد مشاور :
دکتر مجید محمد حسینی

نگارش :
علی محبوبی فر

تابستان ۱۳۹۱

سپاسگزاری

از استاد راهنمای گرامی و بزرگوارم ***جناب آقای دکتر بهزاد چهکندی*** سپاسگزارم که تعلیم بیاموخت و مرا عمری رهین منت خویش ساخت. از این رو خالصانه و بالاترین مراتب امتنان و سپاس خویش را به محضرشان تقدیم می دارم.

تقدیم به

پدرم خورشید منظومه من،

مادرم دریای محبت، زندگی و از خود گذشتگی

و

همه آنهایی که به من علم و درست زندگی کردن آموختند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده ۱

فصل اول : اسید نوکلئیک

۱-۱- اهمیت زیست پزشکی ۳

۱-۲- اسید نوکلئیک ۳

۱-۲-۱- ساختمان شیمیائی و نقش اسیدهای نوکلئیک ٤

۱-۳- ترکیبات حلقوی پنج ضلعی ٤

۱-٤- ترکیبات حلقوی شش ضلعی ٥

۱-٥- بازهای پیریمیدین ٥

۱-٦- بازهای پورین ٦

۱-۷- نوکلئوزید و نوکلئوتید ۷

۱-۸- نوکلئوزیدها ۸

۱-۸-۱- خواص نوکلئوزیدها ۸

۱-۸-۲- نوکلئوزیدهای دی و تری فسفات ۸

۱-۹- نوکلئوتیدها ۹

۱-۹-۱- خواص نوکلئوتیدها ۹

۱-۹-۲- عمل پلی نوکلئوتیدها ۱۰

۱-۹-۳- سایر نوکلئوتیدها ۱۰

۱-۹-٤- نوکلئوتیدهای کوآنزیمی ۱۱

۱-۹-۵- پلی نوکلئوتیدها ۱۱
۱-۱۰- صورت بندی ۱۱
۱-۱۱- اسید داکسی ریبونوکلئیک DNA ۱۲
۱-۱۱-۱- ساختمان اول DNA ۱۳
۱-۱۱-۲- ساختمان دوم DNA (مارپیچ دوتائی) (Double Helix) ۱۳
۱-۱۱-۳- همانند سازی DNA ۱۶
۱-۱۱-٤- خواص فیزیکی DNA ۱۷
۱-۱۱-۵- هیبریدها (دورگه ها) ۱۸
۱-۱۱-٦- نقش زیستی DNA ۲۰
۱-۱۲- اسید ریبونوکلئیک RNA ۲۰
۱-۱۲-۱- ساختمان RNA ۲۱
۱-۱۲-۲- آدنین ۲۲
۱-۱۲-۳- گوانین۱-۱۲-٤- باز تیمین ۲۳
۱-۱۲-٤- باز تیمین ۲۵
۱-۱۲-۵- انواع RNA و نقش آنها ۲۵
۱-۱۲-٦- RNA های ریبوزومی ۲۵
۱-۱۲-۷- RNA حاصل (tRNA) ۲٦
۱-۱۲-۸- RNA پیک (mRNA) ۲۷
۱-۱۲-۹- RNA های ریز ملکول و باثبات ۲۸
۱-۱۳- ذرات ریز نوکلئوپروتئینی داخل هسته ای ۲۸
۱-۱٤- ماهیت شیمیایی DNA، با ماهیت شیمیایی RNA متفاوت است ۲۸
۱-۱۵- واحدهای تکراری ساختار دوم ۳۰
۱-۱۵-۱- مارپیچ دو رشته‌ای ۳۱
۱-۱۵-۲- حلقه‌ی سنجاق سری ۳۱
۱-۱۵-۳- حلقه‌ی داخلی ۳۱
۱-۱۵-٤- حلقه‌ی برآمده ۳۱

۱-۱۵-۵- حلقه‌ی چند شاخه ۳۲
۱-۱۵-٦- شبه گره ۳۲
۱-۱٦- سایر ساختارها ۳۳
۱-۱۷- جهش (Mutation) ۳۳
فصل دوم:مطالعات تئوری و تجربی
۲-۱- مقدمه ۳۵
فصل سوم: روشهای محاسبات کوانتومی
۳-۱- مقدمه ٤۳
۳-۲- روشهای مدلسازی کامپیوتری ٤۳
۳-۳- روش مکانیک- مولکولی(MM) ٤٥
۳-۳-۱- چگونگی انجام یک محاسبهMM ٤٦
۳-٤- مکانیک کوانتومی ٤۷
۳-٥- تقریب بورن- اپنهایمر ٤۸
۳-٦- روش های نیمه تجربی ٤۹
۳-٦-۱- روشهای نیمه تجربی برای مولکولهای مزدوج ٥۰
۳-٦-۲- روش های نیمه تجربی عمومی ٥۱
۳-٦-۲-۱- روش AM_1 ..... ٥۱
۳-٦-۳- روش های اوربیتال مولکولی نیمه تجربی پیشرفته MNDO ٥۲
۳-۷- روش آغازین ٥۳
۳-۷-۱- تابع موج scf و هارتری – فاک ٥۳
۳-۷-۲- روش های post-HF ٥٤
۳-۷-۲-۱- رو ش های برهم کنش پیکر بندی (CI) ٥٤
۳-۷-۲-۲- روش SCF چند پیکر بندی (MC-SCF) ٥٦
۳-۷-۲-۳- نظیریه اختلال moller –plesset ٥۷
۳-۷-۲-٤- روش CC^1 ..... ٥۷

۳-۷- مفهوم همبستگی الکترونی ۵۸
۳-۸- نظریه تابعی – دانسیته (DFT) ۵۹
۳-۸-۱- قضیه Hohenbery –kohn ۵۹
۳-۸-۲- روش kohn-sham..... ۵۹
۳-۸-۳- تابع انرژی تبادلی – همبستگی E_{xc} ۶۱
۳-۸-٤- قابلیت DFT ۶۳
۳-۹- مجموعه پایه ٦٤
۳-۹-۱- اوربیتال اسلیتری (STO)..... ٦٦
۳-۹-۲- مجموعه های پایه گوسی ٦٦
۳-۹-۲-۱- اوربیتال گوشی منطبق (CGTO) ٦٧
۳-۹-۳ – مجموعه های پایه مینیمال ٦٨
۳-۹-٤- مجموعه های پایه ظرفیتی مجزا ٦٨
۳-۹-٥- مجموعه های پایه قطبیده ٦٨
۳-۹-٦- توابع پخش شده ٦٩
۳-۱۰- ترموشیمی در گوسین ٦٩
۳-۱۰-۱- انرژی الکترونی ٦٩
۳-۱۰-۲- انرژی ارتعاشی ۷۰
۳-۱۰-۳- تصحیح انرژی کل ۷۰
۳-۱۰-٤- تصحیح گرمایی انرژی داخلی ۷۰
۳-۱۰-٥- آنتالپی، انرژی و انرژی گیبس ۷۱
۳-۱۱- برنامه گوسین ۷۱

فصل چهارم : نتایج محاسبات

٤-۱- مقدمه..... ۷۳
٤-۲- محاسبات ۷٤
٤-۳- مقایسه ترتیب پایداری توتومر ها..... ۸٤

٤-٣-١- پایداری نسبی توتومر ها نسبت به پایدار ترین توتومر 6H5F(8) ٨٤
٤-٣-٢- پایداری توتومر 6H5F(8) ٨٧
٤-٣-٣- پایداری توتومر 6H5F(4) ٨٧
٤-٤- بررسی تعادلات توتومری 6H5F ٨٨
٤-٥- تقسیم بندی تعادلات بر حسب نوع انتقالات آنها در اطراف حلقه ٩٠
٤-٦- فرآیند توتومری شدن در فاز گاز ٩١
٤-٦-١- مدل ساختاری CO در فاز گاز ٩١
٤-٦-٢- مدل ساختاری NN در فاز گاز ٩٣
٤-٦-٣- مدل ساختاری NO در فاز گاز ٩٥
٤-٦-٤- مدل ساختاری CN در فاز گاز ٩٩
٤-٦-٥- نمودار های IRC برای تعادلات بدون مولکول آب ١٠٠
٤-٦-٦- نتیجه کلی در فاز گاز بدون مولکول آب ١٠١
٤-٧- محاسبات در فاز گاز با استفاده از مدل آبپوشی ١٠٢
٤-٨- محاسبات در فاز گاز با حضور یک مولکول آّب ١٠٢
٤-٨-١- مدل ساختاری CO در فاز گاز ١٠٢
٤-٨-٢- مدل ساختاری NN در فاز گاز ١٠٤
٤-٨-٣- مدل ساختاری NO در فاز گاز ١٠٦
٤-٨-٤- مدل ساختاری CN در فاز گاز ١١٠
٤-٨-٥- نمودار های IRC برای تعادلات با یک مولکول آب ١١١
٤-٨-٦- نتیجه کلی در فاز گاز با یک مولکول آب ١١٢
٤-٩- محاسبات در فاز گاز با حضور دو مولکول آّب ١١٣
٤-٩-١- مدل ساختاری CO در فاز گاز ١١٣
٤-٩-٢- مدل ساختاری NN در فاز گاز ١١٥
٤-٩-٣- مدل ساختاری NO در فاز گاز ١١٧
٤-٩-٤- مدل ساختاری CN در فاز گاز ١٢١
٤-٩-٥- نمودار های IRC برای تعادلات با دو مولکول آب ١٢٢

٤-٩-٦- نتیجه کلی در فاز گاز با دو مولکول آب..... ١٢٣
٤-١٠- محاسبات در فاز گاز با حضور سه مولکول آّب..... ١٢٤
٤-١٠-١- مدل ساختاری CO در فاز گاز ١٢٤
٤-١٠-٢- مدل ساختاری NN در فاز گاز ١٢٦
٤-١٠-٣- مدل ساختاری NO در فاز گاز ١٢٨
٤-١٠-٤- مدل ساختاری CN در فاز گاز ١٣٢
٤-١٠-٥- نمودار های IRC برای تعادلات با سه مولکول آب ١٣٣
٤-١٠-٦- نتیجه کلی در فاز گاز با سه مولکول آب..... ١٣٤
٤-١١- مقایسه طول پیوند ها و زوایا در فاز گاز بدون حضور مولکول های آب ١٣٥
٤-١٢- نمایش کلی کمترین سد انرژی برای تعادلات به صورت نمودار ١٤٦
٤-١٣- محاسبات در فاز حلال (آب)..... ١٥١
٤-١٣-١- مقایسه ترتیب پایداری توتومر ها در فاز حلال..... ١٥٢
٤-١٣-٢- پایداری نسبی توتومر ها نسبت به پایدار ترین توتومر (٦)6H5F ١٥٢
٤-١٤- تقسیم بندی تعادلات بر حسب نوع انتقالات آنها در اطراف مولکول..... ١٥٤
٤-١٥-١- مدل ساختاری CO بدون حضور آب در فاز حلال..... ١٥٥
٤-١٥-٢- مدل ساختاری NN بدون حضور آب در فاز حلال..... ١٥٥
٤-١٥-٣- مدل ساختاری NO بدون حضور آب در فاز حلال..... ١٥٦
٤-١٥-٤- مدل ساختاری CN بدون حضور آب در فاز حلال..... ١٥٦
٤-١٥-٥- نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل بدون مولکول آب در فاز حلال..... ١٥٧
٤-١٥-٦- نتیجه کلی بدون مولکول آب در فاز حلال..... ١٥٧
٤-١٦- محاسبات در فاز حلال با استفاده از مدل آبپوشی..... ١٥٩
٤-١٧- محاسبات در فاز حلال با حضور یک مولکول آب..... ١٥٩
٤-١٧-١- مدل ساختاری CO با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٥٩
٤-١٧-٢- مدل ساختاری NN با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٥٩
٤-١٧-٣- مدل ساختاری NO با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٦٠
٤-١٧-٤- مدل ساختاری CN با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٦١

٤-١٧-٥- نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٦١
٤-١٧-٦- نتیجه کلی با یک مولکول آب در فاز حلال..... ١٦٢
٤-١٨- محاسبات با حضور دو مولکول آّب در فاز حلال ١٦٢
٤-١٨-١- مدل ساختاری CO با دو مولکول آب در فاز حلال..... ١٦٣
٤-١٨-٢- مدل ساختاری NN با دو مولکول آب در فاز حلال ١٦٣
٤-١٨-٣- مدل ساختاری NO با دو مولکول آب در فاز حلال ١٦٤
٤-١٨-٤- مدل ساختاری CN با دو مولکول آب در فاز حلال..... ١٦٤
٤-١٨-٥- نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل با دو مولکول آب در فاز حلال ١٦٥
٤-١٨-٦- نتیجه کلی با دو مولکول آب در فاز حلال ١٦٥
٤-١٩- نمایش پایدرای تعادلات به صورت نمودار در فاز حلال..... ١٦٧
نتیجه گیری
بحث و نتیجه گیری..... ١٧٣
پیشنهادات..... ١٧٤
فهرست منابع فارسی..... ١٧٥
فهرست منابع غیر فارسی ١٧٦
چکیده انگلیسی..... ١٨٠

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل (١-١) پیریمیدین ٥
شکل(١-٢) پورین..... ٦
شکل (١-٣) یک جفت باز A-T که به دلیل تشکیل دو پیوند هیدروژنی بین مولکلولی ایجاد شده است ١٤
شکل (١-٤) آدنین..... ٢٢
شکل (١-٥) باز گوانین ٢٣
شکل (١-٦) تیمین..... ٢٤
شکل (١-٧) ساختار دوم یک مولکول آر ان ای..... ٣٠

شکل (۱-۸) نمونه‌ای از یک ساختار حلقه‌ی سنجاق سری موجود در ساختار دوم مولکول آران‌ای ۳۱
شکل (۱-۹) نمونه‌ای از یک ساختار شبه گره موجود در ساختار دوم مولکول آران‌ای تلومراز.. ۳۲
شکل (۲-۱) ساختار مولکول سیتوزین ۳۸
شکل (۲-۲) ساختار ٥-فلوسیتوزین ۳۹
شکل (٤-۱) توتومر ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین..... ۷۱
شکل (٤-۲) ساختار ١٤ توتومر ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین ۸۱
شکل(٤-۳) تعادلات توتومری شدن مولکول ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین ۸۲
شکل (٤-٤) آنیون کربوکسیلات..... ۹۹
شکل (٤-٥) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CO در فاز گاز بدون حضور مولکول آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) ۱۰٦
شکل (٤-٦) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NN در فاز گاز بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) ۱۰۸
شکل (٤-۷) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NO در فاز گاز بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) ۱۱۲
شکل (٤-۸) تعادل بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CN در فاز گاز بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p). ۱۱۳
شکل (٤-۹) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CO در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p). ۱۱۸

شکل (٤-١٠) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NN در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٢٠
شکل (٤-١١) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NO در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٢٣
شکل (٤-١٢) تعادل بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CN در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٢٤
شکل (٤-١٣) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CO در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٢٨
شکل (٤-١٤) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NN در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)..
١٣٠
شکل (٤-١٥) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NO در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p
١٣٤
شکل (٤-١٦) تعادل بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CN در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٣٥
شکل (٤-١٧) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CO در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٣٩

شکل (٤-١٨) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NN در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p).
١٤١
شکل (٤-١٩) تعادلات بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل NO در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)
١٤٥
شکل (٤-٢٠) تعادل بهینه شده و حالت گذار 6H5F برای مدل CN در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6311++G(d,p)
١٤٦

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول (٤-١) توابع ترمودینامیکی توتومرهای ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین در سطحB3LYP و سری
پایه 6-311++G(d,p) ٨٧
جدول (٤-٢) مقادیر پایداری نسبی هر یک از توتومر های ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین نسبت به
6H5F(8) پایدارترین توتومر در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p)..... ٨٩
جدول(٤-٣) مقادیر طول پیوند های مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای اولیه و
محصول در فاز گاز برای توتومرهای ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین..... ١٠١
ادامه جدول (٤-٣) ١٠٢
جدول(٤-٤) مقادیر طول پیوند های مربوط به حضور نیروهای جاذبه درون مولکولی در ساختارهای گذار در فاز
گاز برای توتومرهای ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین ١٠٣
ادامه جدول (٤-٤) ١٠٤
ادامه جدول (٤-٤) ١٠٥
جدول (٤-٥) تقسیم بندی تعادلات بر اساس مدل های ساختاری..... ١١٨
جدول (٤-٦) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز گاز
بدون حضور آب در سطح(B3LYP/6-311++G(d,p برحسب KCal / Mol..... ١٢١
جدول (٤-٧) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز گاز
بدون حضور آب در سطح(B3LYP/6-311++G(d,p برحسب KCal / Mol. ١٢٣
جدول (٤-٨) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز گاز

بدون حضور آب در سطح(B3LYP/6-311++G(d,p برحسب KCal / Mol. ١٢٧
جدول (٤-٩) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز گاز بدون
حضور آب در سطح(B3LYP/6-311++G(d,p برحسب KCal / Mol..... ١٢٨
جدول (٤-١٠) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol. ١٤٣
جدول (٤-١١) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p برحسب KCal / Mol..... ١٤٥
جدول (٤-١٢) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز گاز در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol. ١٤٩
جدول (٤-١٣) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فازگاز در
حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol ١٥٠
جدول (٤-١٤) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز گاز در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٦٤
جدول (٤-١٥) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فازگاز در
حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol. ١٦٦
جدول (٤-١٦) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فازگاز در
حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٧٠

جدول (٤-١٧) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز گاز در
حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٧١
جدول (٤-١٨) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز گاز
در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٨٥
جدول (٤-١٩) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٨٧
جدول (٤-٢٠) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٩١
جدول (٤-٢١) مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز گاز در حضور سه آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol. ١٩٢
جدول (٤-٢٢). توابع ترمودینامیکی توتومرهای ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p) و فاز حلال برحسب هاتری..... ١٥٤
جدول (٤-٢٣). مقادیر پایداری نسبی هر یک از توتومر های ٦-هیدروکسی ٥-فلوئوروسیتوزین نسبت به 6H5F(6) پایدارترین توتومر در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p) در فاز حلال..... ١٥٦
جدول (٤-٢٤). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز حلال بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٥٨
جدول (٤-٢٥). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز حلال بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٥٨

جدول (٤-٢٦) . مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز حلال بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٥٩
جدول (٤-٢٧). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز حلال بدون حضور آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٦٠
جدول (٤-٢٨). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز حلال در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٢
جدول (٤-٢٩). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز حلال در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٣
جدول (٤-٣٠). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز حلال در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٣
جدول (٤-٣١). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز حلال در حضور یک آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٦٤
جدول (٤-٣٢). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری CO در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٦
جدول (٤-٣٣). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٦
جدول (٤-٣٤). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری NO در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol.١٦٧

جدول (٤-٣٥). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادل توتومر 6H5F مدل ساختاری CN در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol.١٦٨
جدول (٤-٣٣). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)برحسب KCal / Mol..... ١٦٦
جدول (٤-٣٣). مقادیر توابع سینتیکی و ترمودینامیکی تعادلات توتومر 6H5F مدل ساختاری NN در فاز حلال در حضور دو آب در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برحسب KCal / Mol..... ١٦٦

فهرست نمودار ها

عنوان **صفحه**

نمودار (٤-١) ترتیب پایداری توتومرهای 6H5F در فاز گاز بدون حضور آب..... ٨٦
نمودار (٤-٢). نمودار IRC برای تعادلات 6H5F بدون حضور آب..... ١١٤
نمودار (٤-٣). نمودار IRC برای تعادلات 6H5F در حضور یک مولکول آب..... ١٢٥
نمودار (٤-٤). نمودار IRC برای تعادلات 6H5F در حضور دو مولکول آب..... ١٣٥
نمودار (٤-٥) نمودار IRC برای تعادلات 6H5F در حضور سه مولکول آب..... ١٤٧
نمودار (٤-٦). روند پایداری تعادلات رفت که با دو مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند.... ١٥٠
نمودار (٤-٧). روند پایداری تعادلات مسیر رفت که با سه مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند١٥١
نمودار (٤-٨). روند پایداری تعادلات مسیر برگشت که با دو مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند ١٥٢
نمودار (٤-٩). روند پایداری تعادلات مسیر برگشت که با سه مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند١٥٣
نمودار (٤-١٠). ترتیب پایداری توتومرهای 6H5F در فاز حلال بدون حضور آب ١٥٧
نمودار (٤-١١). نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل بدون حضور آب..... ١٦٠
نمودار (٤-١٢). نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل در حضور یک مولکول آب در فاز حلال.١٦٤
نمودار (٤-١٣). نمودار IRC برای پایدار ترین تعادل در حضور دو مولکول آب در فاز حلال. ١٦٨
نمودار (٤-١٤). روند پایداری تعادلات رفت که با دو مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند.. ١٧١
نمودار (٤-١٥). روند پایداری تعادلات مسیر رفت که با یک مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند..١٧٢
نمودار (٤-١٦). روند پایداری تعادلات مسیر برگشت که با دو مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند..١٧٣
نمودار (٤-١٧). روند پایداری تعادلات مسیر برگشت که با یک مولکول آب کمترین سد انرژی را دارند...١٧٤

چکیده

در این تحقیق مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی مربوط به حالت های گذار واکنش های توتومر ۶-هیدروکسی ۵-فلوئوروسیتوزین در دو بخش فاز گاز و حلال بدون مولکول آب، و در حضور یک تا سه مولکول آب با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p) تعیین گردید. ساختار های گذار با استفاده از روش های QST2 و QST3 بدست آمدند. سپس صحت ساختار های حالت گذار بدست آمده با استفاده از محاسبات فرکانسی و IRC مورد تایید قرار گرفت.

در بین ۱۴ توتومر ساختار ۶-هیدروکسی ۵-فلوئوروسیتوزین، توتومر 6H5F(8) پایدارترین و 6H5F(4) ناپایدارترین توتومرها هستند.

نتایج محاسبات نشان می دهد که برای بیشتر تعادلات از ۲۱ تعادل محتمل در فاز گاز با افزایش یک تا دو مولکول آب مقادیر انرژی ها بطور چشمگیری کاهش یافته اند اما با افزایش سومین مولکول این روند کاهشی در مقادیر انرژی، دیگر مشاهده نمی شود.

کلید واژه : توتومری ، حالت گذار ، مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی ، پایداری