مطالعه نظری خصوصیات ساختاری و ترمودینامیکی مولکول تئوفیلین به تنهایی و در حضور میدان الکترو مغناطیسی نانولوله بور نیترید

مهرنوش خالقیان*[1] و فاطمه آذرخشی[2]

[1]گروه شیمی، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران

[2]گروه شیمی، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/3/22 تاریخ پذیرش: 1398/2/18)

در این مطالعه، از آنجایی که آلکالوئیدها ماده اصلی بسیاری از مواد دارویی تلخ می باشند، لذا خواص ساختاری، الکترونی، واکنش پذیری، آروماتیسیته و خواص ترموشیمیایی تئوفیلین در حضور پوششی از نانو لوله و در غیاب نانو لوله بررسی می شود. لذا برهمکنش غیر پیوندی نانولوله بور نیترید آرمچیر و تک دیواره (8,8) با طول 5 آنگستروم با تئوفیلین شبیه سازی شده و اثرات نامستقر شدن الکترونی، برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی و دافعه های فضایی بر روی خواص ساختاری و الکترونی و میزان واکنش پذیری تئوفیلین در حضور نانولوله با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی تئوری تابعی دانسیته در سطح B3LYP و سری پایه 6-31G* بررسی شده است. محاسبات فرکانس به منظور تعیین توابع ترمودینامیکی و فرکانس های ارتعاشی در فاز گازی انجام شده است. هم چنین پارامترهاي پوشانندگی با استفاده از روش GIAO جهت دستیابی به اطلاعات ساختاري، رفتار ديناميكي و برهمكنش هاي درون‌مولكولي محاسبه شده و نتایج بدست آمده از طیف های NMR مورد بحث قرار گرفته‌اند. برای فهم بهتر ماهیّت برهمکنش های بین مولکولی و بررسی تغییرات ساختار الکترونی تئوفیلین در حضور نانو لوله، تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) صورت می گیرد. نتایج حاصل از محاسبات NBO نشان می دهد شکاف انرژی برای تئوفیلین، نانولوله بور نیترید و کمپلکس تئوفیلین- نانو لوله بور نیترید به ترتیب برابر 5/131، 6/24 و 5/102 الکترون ولت می‌باشد. شکاف انرژی در کمپلکس تئوفیلین- نانو لوله بور نیترید نسبت به تئوفیلین تنها کاهش و میزان پارامتر سختی کمتر شده در حالی که پارامتر نرمی و خصلت نیمه رسانایی افزایش یافته است.

کلید واژه: نانولوله، بور نیترید، تئوفیلین، برهمکنش غیر پیوندی

مقدمه

برای اولین بار، نانولوله های بور نیترید به شکل تئوری و از طریق محاسبات نظری، توسط روبیو و همکاران در سال 1994 پیش بینی شد. این تئوری در سال 1995 توسط چوپرا و همکاران به شکل نانولوله‌های بور نیترید خالص سنتز شد. باتوجه به خواص شگفت انگیز شیمیایی، نوری، الکتریکی، گرمایی و مکانیکی یک ماده شناخته شده در صنعت پلیمر، پزشکی، الکترونیک، برق و فضا محسوب می شود [1 و2].

نانولوله‌های بور نیترید و نانولوله‌های کربنی هم‌الکترون هستند. بنابراین، با توجه به تعداد الکترون‌ها، تشابه زیادی بین نانولوله کربن و نانولوله بور نیترید وجود دارد. از آنجایی که، نانولوله‌های کربنی بسته به تغییرات کایرالیته خواص بسیار متفاوتی از خود نشان می دهند، کنترل شرایط سنتز و تولید این نانولوله‌ها بسیار دشوار می باشد. بنابراین، نانولوله‌هایی که خواص آنها مستقل از تغییرات کایرالیته باشد، می‌تواند جایگزین مناسبی برای نانولوله کربن قلمداد شود. از این حیث، نانولوله بور نیترید از اهمیت بسزایی برخوردار است.

خواص نانولوله‌های بور نیترید وابستگی چندانی به تغییرات کایرالیته از خود نشان نمی دهند. بدین ترتیب، کنترل شرایط سنتز و تولید آنها نسبت به نانولوله‌های کربن آسان تر است. بنابراین، مطالعه ساختاری و شناسایی خواص آن از اهمیت زیادی برخوردار است. درمقیاس مولکولی، نانولوله های بور نیترید، دارای ساختاری نازک با قطری در حدود 3 تا 5 نانومتر بوده و می تواند لایه های شش ضلعی مشابه گرافیت را شکل دهد. نانولوله‌های بور نیترید در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، خواص جالب‌تری از خود بروز می دهند، مثل مقاومت در برابر اکسایش در دماهای بالا. نانولوله‌های کربنی بسته به قطرلوله وکایرالیته می‌توانند به عنوان رسانا یا نیمه رسانا عمل کنند، اما تمام نانولوله‌های بور نیترید نیمه رسانا هستند.

در این تحقیق از آنجایی که آلکالوئیدها دارای طیف گسترده‌ای از فعالیت دارویی از جمله ضد مالاریا، ضد آسم (به عنوان مثال افدرین)، ضد سرطان (به عنوان مثال هوموهارینگتونین)، کلینوممتیک (به عنوان مثال گالانتامین)، گشاد کننده عروقی، ضد آریتمی (به عنوان مثال کینیدین)، ضد درد (به عنوان مثال مورفین)، ضد باکتری (به عنوان مثال کلریترین)، و فعالیت قند خون بالا (به عنوان مثال پیپرین) می‌باشند، بنابراین، میزان واکنش پذیری ساختار تئوفیلین در حضور نانولوله بور نیترید به کمک محاسبات مکانیک کوانتومی تئوری تابعی دانسیته در سطح نظری B3LYP/6-31G* بررسی شده است، تا تاثیر برهمکنش غیر پیوندی نانولوله روی پایداری ترکیب مشخص شود و اینکه اگر ترکیب آلکالوئید پورینی در غلافی از نانو قرار گیرد تا به طور هدفمند به عضو خاصی برسد، آیا خواص آن دستخوش تغییر می شود یا خیر؟

بهینه سازی و انرژی جذب

ساختار هندسی نانولوله بور نیترید (8,8-5) تک دیواره و ساختار مولکول تئوفیلین ترسیم شده و با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31g* توسط برنامه گوسین 09 بهینه شده است [3]. هدف اصلی از این پژوهش ارزیابی نظری میزان پایداری مولکول تئوفیلین در حضور میدان نانولوله بور نیترید از طریق کپسوله شدن توسط نانولوله بور نیترید می باشد.

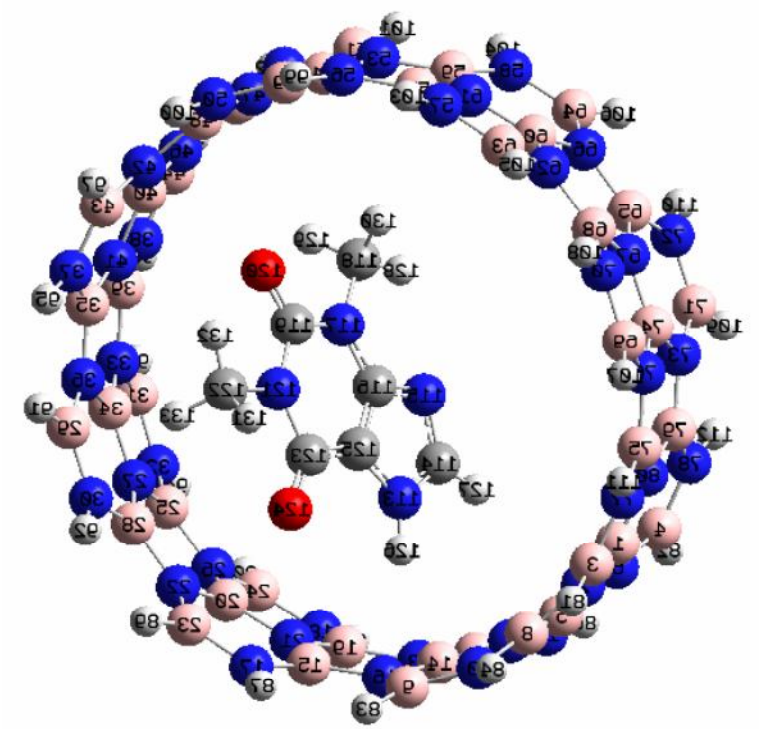
انرژی جذب مولکول تئوفیلین توسط نانولوله بور نیترید (8,8-5)

ایمیل نویسنده مسئول: mehr_khaleghian@yahoo.com

جدول 1. مقادیر انرژی محاسبه شده در کپسوله شدن تئوفیلین توسط نانولوله بور نیترید

SCF done energy (kcal mol^{-1})		
Theophylline-$B_{40}H_{33}N_{40}$	Theophylline	$B_{40}H_{33}N_{40}$
-2415153.141	-402272.655	-2012866.869
Adsorption energy (kcal mol^{-1})		
-13.616		

(a)



(b)

شکل 1. ساختار های بهینه a) تئوفیلین b) تئوفیلین- نانولوله بور نیترید.

برابر 13/62- کیلوکالری بر مول می‌باشد، که نشان می دهد واکنش جذب گرماده بوده و جذب باعث پایداری سیستم شده است.

ساختارهای بهینه مولکول تئوفیلین و کمپلکس نانولوله بور نیترید–تئوفیلین در شکل 1 آورده شده است. لازم به ذکراست که محاسبات صورت گرفته در این تحقیق برای ساختارهای تئوفیلین و نانولوله بور نیترید (5-8,8) در فاز گازي انجام شده و در این بررسی انرژی جذب بین مولکول تئوفیلین و نانولوله بور نیترید، مطابق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$A + B \rightarrow C \qquad (1)$$

$$\Delta E = E(C) - [E(A) + E(B)]$$

محاسبات توابع ترمودینامیکی در فاز گازی

محاسبات فرکانس برای مولکول‌های تئوفیلین و نانولوله بور نیترید (5-8,8) و همچنین کمپلکس تئوفیلین-نانولوله بور نیترید (5-8,8) در فاز گازی با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31g* انجام شده است که مجموع انرژی الکترونی و انرژی ارتعاشی نقطه صفر یعنی (انرژی آستانه E_0) (E_{el}+ZPE)، مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی ناشی از حرکات انتقالی، ارتعاشی و چرخشی ذرات (E_{el}+T)، مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی (E_{el}+H)، مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس (E_{el}+G) و آنتروپی (S) حاصل از آن در جدول 2 آورده شده است.

جدول 3 مقادیر تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی ΔG، ΔH، ΔS و ΔE_0 و $\Delta E_{Thermal}$ را برای واکنش مولکول تئوفیلین ($C_7H_8N_4O_2$) و نانولوله بور نیترید (5-8,8) $B_{40}H_{32}N_{40}$ در فاز گازی نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده مقادیر اختلاف انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) بین کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید با ترکیبات اولیه به ترتیب برابر با 0/3972-، 12/1642- کیلوکالری بر مول و 39/467- کالری بر مول کلوین می‌باشد. این تغییرات حاصل اختلاف انرژی بین کمپلکس حاصل و مواد واکنش دهنده می‌باشد.

محاسبات پارامترهای رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) در فاز گازی

در این تحقیق، پارامترهاي NMR، از قبیل همسانگردی و ناهمسان-گردی تانسور پوشیدگي σ_{iso}، پارامتر بي‌تقارني (η)، جابجایی‌های شیمیایی اتم‌ها در مولکول (δ) و بارهاي اتمي در فاز گازي با استفاده از روش GIAO به منظور بدست آوردن اطلاعات ساختاري، رفتار دینامیکي و برهمکنش‌هاي درون مولکولي هر يك از ترکیبات مورد نظر، محاسبه شده است [4].

طیف بینی NMR یک روش قوی برای مطالعه رفتار ساختاری و دینامیکی مولکول‌ها در حالت‌های فیزیکی مختلف می‌باشد. مطالعه نظری خواص مغناطیسی هسته براساس روش‌های پیشرفته مکانیک کوانتومی استوار است. پارامترهای NMR محاسبه شده توسط محاسبات روش DFT، نقش موثری در بررسی ساختار مولکولی ترکیبات مورد استفاده دارد.

طیف بینی NMR یک روش قوی برای مطالعه رفتار ساختاری و دینامیکی مولکول‌ها در حالت‌های فیزیکی مختلف می‌باشد. مطالعه نظری خواص مغناطیسی هسته براساس روش های پیشرفته مکانیک کوانتومی استوار است. پارامترهای NMR محاسبه شده توسط محاسبات روش DFT، نقش موثری در بررسی ساختار مولکولی ترکیبات مورد استفاده دارد. روش های مختلفی برای تعیین پارامتر های NMR وجود دارد.

- Gauge-Including atomic orbitals (GIAO)
- Individual gauge for localized orbitals (IGLO)
- Localized orbitals local origin (LORG)
- Continuous set of gauge transformations (CSGT)

در این تحقیق، پارامترهای پوشانندگی شیمیایی (CS)، به منظور بدست آوردن اطلاعات ساختاري، رفتار دینامیکي و برهمکنش‌هاي درون مولکولي برای ساختارهای بهینه تئوفیلین و نانولوله بور نیترید و مولکول کمپلکس تئوفیلین– نانولوله بور نیترید با استفاده از روش GIAO محاسبه و نتایج بدست آمده در جدول‌های 4 و 5 نشان داده شده است.

تفسیر NMR تئوفیلین در غیاب نانولوله بور نیترید

در مولکول تئوفیلین پارامتر همسانگردی پوشانندگي شیمیایی یا پوشش شیمیایی همسانگرد (σ_{iso}) مورد بررسی قرار گرفت، که (σ_{iso}) محاسبه شده برای اتم‌های کربن در مولکول، هسته‌ها را از لحاظ محیط الکتروستاتیکی که احساس می‌کنند به 5 گروه تقسیم می کند.

به عبارتی اتم‌های یک مولکول که در محیط‌های شیمیایی متفاوتی قرار دارند، با توجه به میزان پوشیدگی شیمیایی متفاوت، دارای جابه جایی شیمیایی متفاوتی هستند. اثر استخلاف (دهنده یا کشنده) بر روی جابه‌جایی شیمیایی اتم‌های یک مولکول تاثیر می‌گذارد و با تغییر مرتبه پیوند از یگانه) σ (به دوگانه) π (و بالعکس، میزان پوشیدگی شیمیایی و جابه‌جایی اتم‌ها تحت تاثیر قرار می‌گیرد و تغییر می‌کنند.

پس به طور کلی، بر اساس پارامترهای بدست آمده برای تئوفیلین در غیاب نانو لوله بور نیترید، می‌توان استنباط نمود که اتم کربن شماره ۱۱ که به دو اتم الکترونگاتیو اکسیژن و نیتروژن، و از طرفی به کربن غیر اشباع شماره 13 متصل است، از کمترین پوشیدگی توسط الکترون‌ها برای احساس نمودن میدان خارجی برخوردار است، لذا کمترین (σ_{iso}) یا پوشیدگی شیمیایی و بیشترین (δ) یا جابه جایی شیمیایی را به خود اختصاص داده است.

با در نظر گرفتن داده های NMR ^{17}O، پرواضح است که اتم اکسیژن شماره 8 از طریق کربن شماره 7 به اتم الکترونگاتیو نیتروژن 5 و 9 متصل است و اتم‌های نیتروژن نیز به گروه دهنده متیل متصل بوده و الکترون دریافت می‌کنند که این امر منجر به افزایش میزان ابر الکترونی بر روی اکسیژن شماره 8 می‌شود و در نتیجه پوشیده‌تر شده و در σ_{iso} بالاتری نسبت به اتم اکسیژن شماره 12 ظاهر می‌شود.

همانطور که می‌دانیم محدوده مقادیر پارامتر بی تقارنی ($0 \le \eta \le 1$) بین صفر و یک، محدوده مقادیر پارامتر انحراف ($-1 \le \kappa \le 1$) بین 1 و 1- و محدوده پهنای پیک ($\Omega \ge 0$) می‌باشد که این محدوده‌ها

جدول 2. توابع ترمودینامیکی مولکولهای تئوفیلین، نانولوله بور نیترید و کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید

Thermodynamic functions/ B3LYP/6-31G*			
Compounds	Theophylline	BNNT	Theophylline-BNNT
$G + E_{el}$	-640.9385	-3207.008	-3847.947
$H + E_{el}$	-640.8885	-3206.869	-3847.777
$E_{thermal} + E_{el}$	-640.88946	-3206.870	-3847.778
$E_0 = ZPE + Eel$	-640.9007	-3206.926	-3847.847
E_{el}	-641.0622	-3207.707	-3848.791
S (cal mol^{-1} K^{-1})	105.196	292.301	358.03

جدول 3. تغییرات توابع ترمودینامیکی در فاز گازی برای کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید

Changes of the thermodynamic functions/B3LYP/6-31G* at kcal mol^{-1}	
Parameters	Theophylline-BNNT
ΔG	-0.3972
ΔH	-12.1642
$\Delta E_{Τηερμαλ}$	-11.5719
ΔE_0	-12.8401
ΔS (cal mol^{-1} K^{-1})	-39.467

در جدول‌های 4 و 5 کاملا مشخص می‌باشد.

تفسیر NMR تئوفیلین در حضور نانو لوله بور نیترید

با نانو کپسوله کردن تئوفیلین و قرار گرفتن آن در مرکز نانولوله بور نیترید، باز هم اتم کربن شماره 123، که در موقعیت مشابه اتم کربن شماره 11 در مولکول تئوفیلین در غیاب نانو لوله است، دارای کمترین پوشیدگی و بیشترین جابه‌جایی شیمیایی است و اتم کربن شماره 122، که در موقعیت مشابه اتم کربن شماره 10 از تئوفیلین به تنهایی است، دارای بیشترین پوشیدگی و کمترین جابه‌جایی شیمیایی است. نتیجه اینکه زمانی که تئوفیلین در میدان ناهمسان‌گردی مغناطیسی نانو لوله بور نیترید قرار گرفته، پوشش شیمیایی کمتر شده و در (δ) یا جابه جایی شیمیایی بالاتری نسبت به اتم‌های مشابه در تئوفیلین به تنهایی ظاهر می‌شوند. پس می‌توان گفت پوشش شیمیایی همسانگرد (σ_{iso}) حاصل از محاسبات NMR به روش GIAO، پارامتر مناسبی برای بررسی ماهیت برهمکنش نانولوله بور نیترید و مولکول تئوفیلین می‌باشد.

محاسبات جابجایی شیمیایی مستقل از هسته

محاسبات (NICS) برای بررسی آروماتیسیته حلقه‌های آروماتیک به کار می‌رود. هرچه میزان جابجایی شیمیایی اتم فرضی (X) در مرکز حلقه منفی تر باشد، حلقه آروماتیک‌تر و پایدارتر خواهد بود. اما مقدار (NICS) مثبت یعنی آن حلقه آروماتیسیته کمتری دارد. آروماتیسیته مظهر نامستقر شدن الکترونی در سیستم‌های لایه بسته الکترونی بوده که موجب پایین آمدن انرژی می‌شود [5و6]. مهمترین شاخص آروماتیسیته عبارت است از مغناطیسی بودن که به صورت جریان حلقه القایی زمانی که یک ترکیب در میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد، تعریف می‌شود [7و8].

مقادیر NICS به صورت مقدار منفی پوشانندگی مغناطیسی در مرکز ((NICS (0)) یا معمولا در یک درجه آنگستروم بالاتر (NICS ((1)) و یا پایین تر از مرکز حلقه ((NICS (-1)) تعیین می شود [9و10]. مقدار منفی (NICS) در مرکز حلقه نشان دهنده جریان حلقه

جدول 4. پارامترهای NMR برای اتم‌های تئوفیلین در غیاب ناتولوله بور نیترید

No.	Isotropic	Anisotropy	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\Delta\sigma$	δ	η	Ω	κ
1 N	114.079	108.650	23.231	132.494	186.512	108.650	-90.848	0.595	163.281	0.338
2 C	61.677	95.532	-0.487	60.154	125.366	95.533	63.689	0.952	125.853	-0.036
3 N	19.710	327.660	-154.106	–24.914	238.150	327.660	218.440	0.591	392.256	-0.341
4 C	49.349	109.302	–6.957	32.787	122.217	109.302	72.868	0.545	129.174	-0.385
5 N	136.393	66.731	73.184	155.114	180.880	66.731	-63.209	0.408	107.696	0.521
6 C	161.193	39.674	140.097	155.840	187.642	39.674	26.449	0.595	47.545	-0.338
7 C	47.801	58.006	-25.169	82.100	86.472	58.007	-72.970	0.060	111.641	0.922
8 O	23.019	457.619	-193.198	-65.843	328.099	457.620	305.080	0.417	521.297	-0.511
9 N	97.820	85.800	28.223	110.217	155.020	85.800	-69.597	0.644	126.797	0.293
10 C	161.844	32.023	139.357	162.982	183.193	32.024	-22.487	0.899	43.836	0.078
11 C	44.833	86.330	-37.262	69.374	102.386	86.330	-82.095	0.402	139.648	0.527
12 O	-17.041	558.363	-305.655	-100.668	355.201	558.363	372.242	0.551	660.856	-0.380
13 C	86.471	84.367	47.519	69.178	142.715	84.367	56.244	0.385	95.196	-0.545
14 H	24.314	7.932	18.305	25.034	29.602	7.933	-6.009	0.760	11.297	0.191
15 H	25.112	4.814	21.371	25.643	28.321	4.814	-3.741	0.716	6.950	0.229
16 H	27.928	6.502	22.113	29.407	32.262	6.502	-5.815	0.491	10.149	0.437
17 H	29.267	9.805	24.938	27.059	35.804	9.806	6.537	0.324	10.866	-0.610
18 H	29.199	9.545	24.712	27.322	35.562	9.545	6.363	0.410	10.850	-0.519
19 H	28.084	6.403	22.289	29.610	32.352	6.403	-5.795	0.473	10.063	0.455
20 H	29.550	9.413	25.126	27.699	35.826	9.414	6.276	0.410	10.700	-0.519
21 H	29.546	9.378	25.125	27.716	35.798	9.378	6.252	0.414	10.673	-0.514

دیاتروپیک القاء شده (آروماتیسیته) می‌باشد و مقدار مثبت (NICS) نشان‌دهنده جریان حلقه پاراتروپیک (آنتی آروماتیسیته) و مقدار (NICS) نزدیک به صفر متعلق به گونه‌های غیر آروماتیک می‌باشد [11 و12].

محاسبات NMR در سطح نظری GIAO-B3LYP/6-31G* انجام شد و مقادیر تانسور پوشانندگی مغناطیسی (σ_{iso}) برای اتم‌های فرضی قرار گرفته در مرکز حلقه‌ها محاسبه شد.

نتایج مقادیر (NICS) در مرکز حلقه‌های 5 و 6 عضوی تئوفیلین به تنهایی و تئوفیلین در حضور نانولوله بور نیترید (جدول 6) نشان می‌دهد که در مولکول تئوفیلین قبل از واکنش با نانولوله بور نیترید، مقدار (NICS) در مرکز حلقه 5 عضوی تئوفیلین 12/68 ppm- و پس از قرارگیری در میدان نانولوله بور نیترید، مقدار (NICS) در مرکز حلقه 5 عضوی تئوفیلین 13/82 ppm- می‌باشد. به عبارتی با قرار گرفتن تئوفیلین در میدان نانولوله، حلقه پنج عضوی آروماتیک‌تر و پایدارتر شده است. این روند در مورد حلقه شش عضوی نیز صادق است.

آنالیز NMR نانو لوله بور نیترید (8,8) با طول 5 آنگستروم

پارامترهای پوشش شیمیایی همسانگرد σ_{iso} در سطح 40 هسته B و 40 هسته N در نانو لوله (8,8) با طول 5 آنگستروم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. در نتیجه، پارامتر پوشش شیمیایی همسانگرد در نانولوله مورد نظر محاسبه و نتایج بدست آمده در جدول 7 ذکر شده است. نکته حایز اهمیت این است که در این آنالیز، هسته از لحاظ محیط الکتروستاتیکی به 5 لایه تقسیم می‌شود که در هر لایه مقدار σ_{iso} برای

جدول 5. پارامترهای NMR برای اتم‌های تئوفیلین در حضور نانولوله بور نیترید

No.	Isotropic	Anisotropy	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\Delta\sigma$	δ	η	Ω	κ
113 N	115.241	110.045	22.721	134.397	188.604	110.045	-92.520	0.586	165.883	0.346
114 C	62.037	99.542	0.575	57.137	128.398	99.542	66.361	0.852	127.823	-0.115
115 N	24.737	24.737	-145.931	-17.204	237.345	318.913	212.608	0.605	383.276	-0.328
116 C	50.157	110.394	-8.643	35.360	123.752	110.394	73.595	0.598	132.395	-0.335
117 N	135.985	67.996	68.009	158.631	181.316	67.996	-67.976	0.334	113.307	0.600
118 C	159.528	36.922	139.801	154.639	184.142	36.922	24.614	0.603	44.341	-0.331
119 C	48.554	61.186	-24.203	80.520	89.344	61.186	-72.757	0.121	113.547	0.845
120 O	10.912	474.269	-224.246	-70.108	327.092	474.269	316.180	0.488	551.338	-0.441
121 N	98.407	87.559	29.182	109.260	156.780	87.559	-69.225	0.686	127.598	0.255
122 C	161.555	28.606	140.419	163.621	180.626	28.606	-21.136	0.805	40.207	0.154
123 C	44.680	90.199	-37.282	66.509	104.812	90.199	-81.962	0.467	142.094	0.461
124 O	-7.336	535.922	-282.885	-89.068	349.945	535.922	357.281	0.542	632.830	-0.387
125 C	88.038	85.896	46.914	71.898	145.302	85.896	57.264	0.436	98.388	-0.492
126 H	25.750	9.494	19.258	25.913	32.080	9.495	-6.492	0.950	12.822	0.038
127 H	26.562	6.649	21.521	27.170	30.995	6.650	-5.041	0.759	9.474	0.193
128 H	29.184	6.949	24.735	29.000	33.817	6.950	4.633	0.921	9.082	-0.061
129 H	28.941	10.626	22.837	27.961	36.024	10.625	7.083	0.723	13.187	-0.223
130 H	29.579	11.107	24.143	27.611	36.984	11.107	7.405	0.468	12.841	-0.460
131 H	28.582	8.267	23.690	27.962	34.093	8.267	5.511	0.775	10.403	-0.179
132 H	29.602	8.198	25.161	28.577	35.068	8.199	5.466	0.625	9.907	-0.310
133 H	29.900	9.300	25.832	27.768	36.100	9.300	6.200	0.312	10.268	-0.623

جدول 6. مقادیر (NICS) در مرکز حلقه‌های تئوفیلین به تنهایی و در حضور نانولوله بور نیترید

Nucleus-independent chemical shifts values (ppm) at B3LYP/6-31g*		
Compounds	5-member ring	6-member ring
Theophylline	-12.68	-2.76
Theophylline-BNNT	-13.82	-4.28

جدول 7. پارامترهای جابه جایی شیمیایی و پوشش شیمیایی همسانگرد نانو لوله به تنهایی

(8,8) Boron nitride nano-tube isotropic chemical shielding (ppm)		
Layers	^{11}B	^{15}N
Layer 1	81	151
Layer 2	84	141
Layer 3	83	142
Layer 4	84	141
Layer 5	81	151

جدول 8. توزیع بار اتمی مولیکن محاسبه شده برای تئوفیلین به تنهایی و در حضور نانولوله بور نیترید

Mulliken atomic charge/B3LYP/6-31G*			
Within (Theophylline)		Within (Theophylline te) in BNNT-Theophylline	
1 N	-0.654	113 N	-0.661
2 C	0.239	114 C	0.248
3 N	-0.499	115 N	-0.516
4 C	0.48	116 C	0.496
5 N	-0.593	117 N	-0.591
6 C	-0.325	118 C	-0.345
7 C	0.785	119 C	0.79
8 O	-0.523	120 O	-0.525
9 N	-0.569	121 N	-0.572
10 C	-0.315	122 C	-0.33
11 C	0.625	123 C	0.634
12 O	-0.532	124 O	-0.534
13 C	0.228	125 C	0.225
14 H	0.358	126 H	0.365
15 H	0.177	127 H	0.19
16 H	0.207	128 H	0.186
17 H	0.178	129 H	0.203
18 H	0.179	130 H	0.185
19 H	0.199	131 H	0.204
20 H	0.178	132 H	0.181
21 H	0.178	133 H	0.178

هسته‌های آن تقریبا یکسان است.

با نگاهی دقیق‌تر، جدول 7 نشان می‌دهد که لایه‌های 1 و 5 دقیقاً در لبه‌های نانولوله قرار دارند و هسته‌های بور در این لایه‌ها از محیط الکتروستاتیکی مشابهی، σ_{iso} = ppm 7/81 برخوردارند. به طور کلی، در مکان‌های متقارن در نانولوله بور نیترید مورد نظر، مقادیر یکسانی از پوشش شیمیایی همسانگرد در سطح هسته‌های بور مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، در هر جفت لایه (5,1) و (4,2)، هسته‌های بور دارای مقادیر σ_{iso} یکسانی می‌باشند. پر واضح است که در لایه (4,2) هسته اتم‌های بور بیشترین σ_{iso} را دارد که بدین مفهوم است که هسته‌های بور در این لایه از بیشترین پوشیدگی توسط الکترون‌ها برخوردار است، در حالی که این مقدار در لبه‌های نانو لوله، حداقل می‌باشد.

علاوه بر این، در این آنالیز، پوشش شیمیایی همسانگرد σ_{iso} در سطح هسته‌های نیتروژن نیز بررسی شد که به دنبال آن، هسته‌های نیتروژن همانند هسته‌های بور در قالب 5 لایه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همانطور که آشکار است، آنچه که جایگزینی نانو لوله بور نیترید به جای نانو لوله کربنی را پر اهمیت می‌سازد، این است که مجموع اعداد اتمی بور و نیتروژن برابر مجموع اعداد اتمی دو اتم کربن می‌باشد و بدین ترتیب تعداد هسته های بور و نیتروژن در اغلب موارد در نانولوله بور نیترید با هم برابر می‌باشد. با این وجود، اما تفاوت اصلی در مورد اتم‌های بور و نیتروژن وجود زوج الکترون غیر پیوندی در لایه ظرفیت نیتروژن است. این در حالی است که کمبود الکترون در لایه ظرفیت اتم بور ملموس می‌باشد. در نتیجه، این عامل به بور، خاصیت اسیدی و به نیتروژن کمی خاصیت بازی می‌بخشد که سبب تفاوت رفتارهای این دو هسته در نانو لوله بور نیترید می‌شود.

با استناد به دلیلی که در قبل ذکر شد، این طور استنباط می‌شود که هسته های نیتروژن در لایه های لبه ای (5,1)، بیشترین مقدار پوشش شیمیایی همسانگردσ_{iso} را دارا می‌باشند. در حالیکهσ_{iso} برای اتم‌های بور در لبه لایه، کمترین مقدار را به خود اختصاص داده است. هم چنین،σ_{iso} برای هسته های نیتروژن لایه (4,2) کمترین مقدار را دارا می‌باشد، در حالیکه این پارامتر برای اتم‌های بور در لایه (4,2) دارای کمترین مقدار می‌باشد و نتیجه اینکه به نحوی به خاصیت اسیدی و بازی بور و نیتروژن منتهی می‌شود.

توزیع بار اتمی مولیکن

در نتایج حاصل از تحلیل NBO با انجام محاسبات در سطح نظری B3LYP/6-31G*، میزان توزیع بار اتمی مولیکن بر روی تئوفیلین و نانولوله بور نیترید به تنهایی و در حضور ی=کدیگر با استفاده از محاسبات در سطح نظری محاسبه و نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دانسیته بار بر روی اتم‌های درگیر واکنش تغییر می‌کند.

پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول

یکی از ویژگی‌های مفید برای مطالعه واکنش‌پذیری، تعیین پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) می‌باشد که نشان می‌دهد که ناحیه با بیشترین بار منفی، به رنگ قرمز بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول الکترون دوست می‌باشد. همچنین ناحیه با بیشترین بار مثبت، به رنگ آبی بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول هسته دوست می‌باشد.MEP از این نظر حائز اهمیت است که به منظور نشان دادن اندازه مولکول، شکل مولکول به صورت مراکز با پتانسیل الکتروستاتیکی منفی و مثبت، به صورت یک محدوده رنگی به کار می‌رود. به طور کلی، مکان‌های هسته دوست و الکترون دوست در یک مولکول توسط (MEP) مشخص می‌شود و می‌توان مکان‌های فعال برای شرکت در واکنش را پیش بینی نمود. در کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید، دانسیته بار مثبت بر روی اتم‌های نیتروژن نانولوله بورنیترید و دانسیته بار منفی بر روی اتم‌های اکسیژن تئوفیلین غالب است و به این ترتیب مراکز واکنش‌پذیر در این کمپلکس مشخص می‌شود.

در شکل 3 خطوط عرضی نشان می‌دهد که در نانو کپسوله کردن تئوفیلین، در چه بخشی از تئوفیلین و نانولوله بورنیترید، برهمکنش و رزونانس الکترونی در حال انجام است.

اندیس‌های واکنش‌پذیری مولکول

روش DFT روش مفیدی برای بررسی ویژگی‌های ساختارهای شیمیایی براساس اندیس واکنش‌پذیری مولکول‌ها می‌باشد. برای یک سیستم n الکترونی با انرژی کل (E) و پتانسیل شیمیایی خارجی v(r)، میزان سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیتی (w)، الکترونگاتیوی (χ)، نرمی شیمیایی (S)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ) و میزان انتقال بار الکترونی(ΔN_{max}) در حالت تعادل در دمای (T) براساس معادلات ذیل محاسبه می‌شود:

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r),T} = -\mu \qquad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r),T} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r),T} \qquad (3)$$

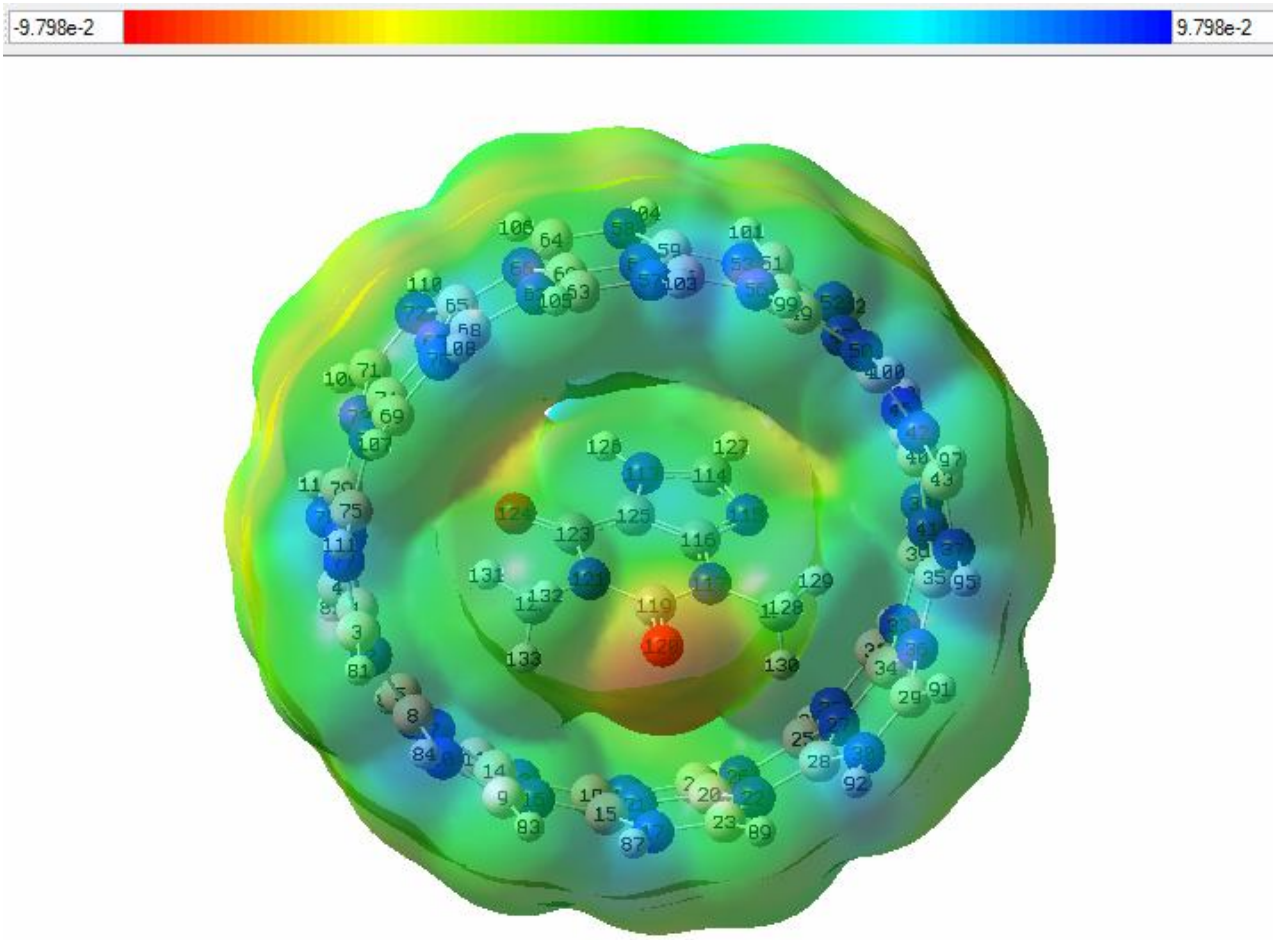
$$S = -\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v(r),T} \qquad (4)$$

طبق نظریه پائولینگ، مفهوم الکترونگاتیویته (χ) به عنوان توانایی یک اتم در مولکول برای جذب الکترون و الکتروفیلیسیته (w) به عنوان مقیاسی از قدرت الکتروندوستی مولکول‌ها بیان می‌شود. پتانسیل شیمیایی (μ) مولکول توسط تئوری Koopmans محاسبه می‌شود. معادله‌های 5 تا 7 به ترتیب از معادله‌های 2 تا 4 بدست آمده است .

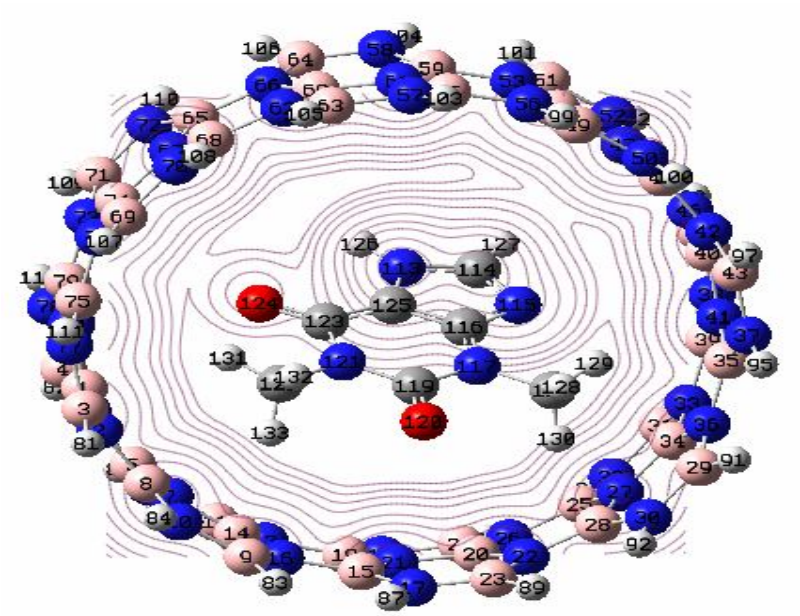
$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} = -\chi \qquad (5)$$

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \qquad (6)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \qquad (7)$$



شکل 2. پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) محاسبه شده توسط تئوری میدان خودسازگار (SCF) کمپلکس تئوفیلین- نانو لوله بور نیترید، سیستمی با 113 اتم و 606 الکترون، به فرم خنثی و در حالت پایه.



شکل 3. خطوط عرضی کانتور نشان‌دهنده محدوده اتم‌های درگیر در رزونانس الکترونی در نانوکپسوله کردن تئوفیلین توسط نانولوله بور نیترید 8 و8 با طول 5 آنگستروم است.

جدول 9. اندیس‌های واکنش‌پذیری برای تئوفیلین، نانولوله بور نیترید و کمپلکس تئوفیلین-نانولوله بور نیترید

Property/B3LYP/6-31g*	Compounds		
	Theophylline	BNNT	Theophylline-BNNT
EHOMO (eV)	-6.085	-6.379	-6.21
ELUMO (eV)	-0.954	-0.138	-1.107
Energy gap (Eg) (eV)	5.131	6.241	5.102
Ionization potential (EI) (eV)	6.085	6.379	6.21
Electron affinity (EA) (eV)	0.954	0.138	1.107
Electronegativity (χ) (eV)	3.519	3.259	3.658
Global hardness (η) (eV)	2.566	3.12	2.551
Chemical potential (μ) (eV)	-3.519	-3.259	-3.658
Global electrophilicity (ω) (eV)	2.414	1.702	2.623
Chemical softness (S) (eV^{-1})	0.195	0.16	0.196
Dipole moment (Debye)	3.508	0	2.681
ΔN_{max}	-	-	1.434

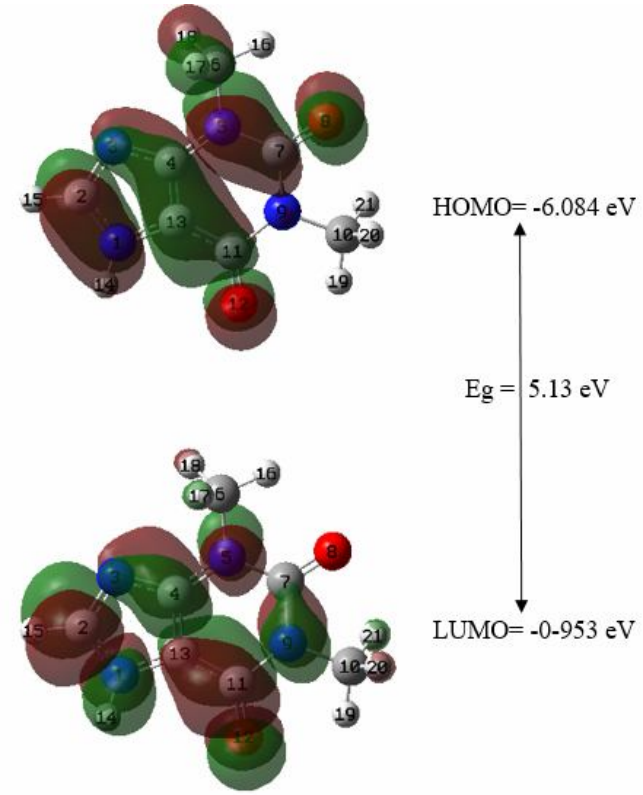
$$w = \left(\frac{\mu^2}{2\eta}\right) \quad (8)$$

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (9)$$

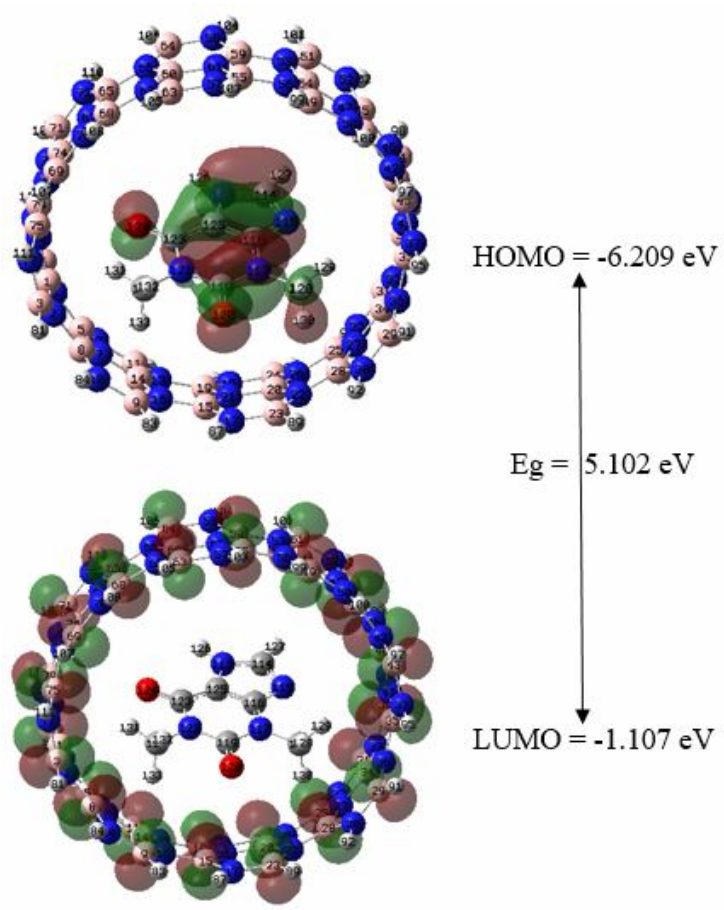
$$EI = -E_{HOMO} \quad (10)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (11)$$

میزان گشتاور دوقطبی (برحسب دبای)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیته (w)، الکترونگاتیویته (χ) و نرمی شیمیایی (S)، میزان انتقال بار الکترونی (ΔN_{max})، شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی (E_{LUMO} - E_{HOMO})، انرژی الکترونخواهی (EA) و انرژی یونش (EI) برحسب الکترون ولت به روش DFT/B3LYP در سطح نظری B3LYP/6-31g* محاسبه و نتایج در جدول 9 آورده شده است. همچنین، کمیت (ΔN) میزان انتقال بار در سیستم را نشان می دهد. اگر (ΔN > 0) و مثبت باشد، حاکی از انتقال الکترون از نانولوله (B) به مولکول مورد نظر (A) و اگر (ΔN < 0) و منفی باشد، حاکی از انتقال الکترون از مولکول (A) به نانولوله (B) می‌باشد. میزان کمیت انتقال بار در سیستم کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید، 1/434 است. که این نشان‌دهنده جریان الکترون‌ها از سمت نانولوله بور نیترید به سمت



شکل 4. نمودار اوربیتال مولکولی تئوفیلین.



شکل 5. نمودار اوربیتال مولکولی تئوفیلین- نانولوله بور نیترید.

تئوفیلین می‌باشد.

نتایج حاصل از محاسبات نشان می‌دهد که شکاف انرژی در کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید نسبت به تئوفیلین کاهش یافته است. از طرفی واکنش‌پذیری یک مولکول به شکاف انرژی آن مرتبط است. همچنین، در کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید، با کاهش شکاف انرژی E_g، میزان پارامتر سختی کاهش و پارامتر نرمی و الکتروفیلیسیته افزایش یافته است.

شکاف انرژی اوربیتال‌ها ($E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) و سختی شیمیایی نشان می‌دهد که یک مولکول نرم شکاف انرژی کوچک و یک مولکول سخت شکاف انرژی بزرگی دارد. برهمکنش‌های اوربیتالی پایدارکننده با کاهش سطح انرژی اوربیتال پذیرنده الکترون و افزایش سطح انرژی اوربیتال دهنده الکترون، افزایش می یابد.

شکل‌های 4 و 5 میزان شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO را نشان می‌دهد. در بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی تئوفیلین، مشاهده می‌شود که اوربیتالهای HOMO بر روی کل ساختار تئوفیلین ولی اوربیتالهایLUMO بر روی کل ساختار تئوفیلین به جز قسمت متیل گسترده شده است. پیش‌بینی می‌شود امکان واکنش با گونه‌های الکترون‌دوست در قسمتی است که توزیع اوربیتال‌های HOMO بیشتر است و امکان واکنش با گونه‌های هسته‌دوست در سمتی است که اوربیتال‌های LUMO توزیع بیشتری دارد. در بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس تئوفیلین- نانولوله بور نیترید مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های HOMO بر روی کل ساختار تئوفیلین و اوربیتال‌های LUMO بر روی کل ساختار نانولوله گسترده شده که این نشان‌دهنده جریان الکترون‌ها از سمت نانولوله بور نیترید به سمت تئوفیلین می‌باشد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از بهینه‌کردن تئوفیلین و نانولوله بور نیترید به تنهایی و همچنین در حضور یکدیگر در کمپلکس، با استفاده از محاسبات در سطح نظری B3LYP/6–31G* برای تعیین پارامترهای NMR، Freq و NBO استفاده شده است.

نتایج حاصل از آنالیز طیف NMR نشان می‌دهد با نانو کپسوله کردن تئوفیلین ناهمسان‌گردی مغناطیسی نانولوله بور نیترید دارای پوشش کمتری شده و در (δ) یا جابه‌جایی شیمیایی بالاتری نسبت به اتم‌های مشابه در تئوفیلین به تنهایی ظاهر می‌شوند.

نتایج حاصل از آنالیز طیف NMR برای نانولوله بور نیترید نشان می‌دهد در حالت مقایسه‌ای، لایه‌ای که پوشش شیمیایی همسانگرد آن در سطح هسته بور از لایه قبلی بیشتر است، پوشش شیمیایی همسانگرد در سطح هسته نیتروژن در همان لایه از لایه قبلی کمتر است. این پدیده به نقش متفاوت بور و نیتروژن در نانولوله بور نیترید اشاره دارد. به طور کلی، از بررسی پارامترهای محاسبه شده در لایه‌های مختلف، می‌توان استنتاج نمود که ناهمگن بودن محیط الکتروستاتیکی در طول نانولوله بخصوص در دو لبه وجود دارد، در حالی‌که هسته‌های موجود در یک لایه، دارای محیط الکتروستاتیکی یکسانی می‌باشند.

براساس نتایج حاصل از محاسبات NBO، ممان دوقطبی کمپلکس تئوفیلین– نانولوله بورنیترید (2/681 دی‌بای) کوچکتر از ممان دوقطبی تئوفیلین (3/507 دی‌بای) و بزرگتر از ممان دو قطبی نانولوله بورنیترید (صفر 3/507 دی‌بای) می‌باشد. این مسأله با استفاده از اثرات رزونانسي ناشي از عدم استقرار الکترونی از نانولوله بور نیترید به مولکول تئوفیلین و بالعکس در کمپلکس تئوفیلین– نانولوله قابل توجیه مي باشد.

منابع و مراجع

1) A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, Phys. Rev. B. 49 (1994) 5081.
2) N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, Science 296 (1995) 966.
3) M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09. Revision A.1, Inc.: Wallingford CT, 2009.
4) J.O.C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Robles, M. Solà, J. Organometall. Chem. 691 (2006) 4359.
5) R.G. Pearson, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys. 68 (1978) 3801.
6) N. Sundaraganesan, G. Elango, C. Meganathan, B. Karthikeyan, M. Kurt, J. Mole. Simulation 35 (2009) 705.
7) A. Stanger, J. Org. Chem. 71 (2006) 883.
8) P.V.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.v.E. Hommes, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6317.
9) R. Gershoni-Poranne, C.M. Gibson, P.W. Fowler, A. Stanger, J. Org. Chem. 78 (2013) 7544.
10) T. Krygowski, M. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A.R. Katritzky, Tetrahedron 56 (2000) 1783.
11) N.S. Mills, K.B. Llagostera, J. Org. Chem. 72 (2007) 9163.
12) K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 8251.