

# ارزیابی اثر استخلاف‌های طبیعی بر قدرت پیوندهای هیدروژنی بین جفت باز آدنین-تیمین

فهیمة اکبری، علیرضا نوروزی\*، علی ابراهیمی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

**چکیده:** در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی، آنالیز اتم‌ها در مولکول‌ها و آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی، قدرت پیوندهای هیدروژنی منفرد و انرژی برهمکنش کل، در جفت باز آدنین-تیمین (AT) همراه با استخلافات داکسی ریبوز ( $d$ ) و فسفات ( $p$ )، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های انرژی‌های الکترونی مطلق نشان می‌دهد که ساختارهای دارای استخلاف از جفت باز مادر AT، پایدارتر هستند. علاوه بر این بر طبق نتیجه‌های انرژی پیوند هیدروژنی، اتصال داکسی ریبوز از سمت آدنین نسبت به تیمین، باعث افزایش بیشتر قدرت پیوند هیدروژنی کل شده است. در همه ساختارها، اتصال داکسی ریبوز باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی  $N-H...N$  و کاهش قدرت  $N-H...O$  می‌شود. در حالی که اتصال فسفات باعث تعدیل اثر افزایشی استخلاف داکسی ریبوز بر روی قدرت پیوند هیدروژنی می‌شود. جالب است بدانیم که پیوند  $C-H...O$  نسبت به دو پیوند هیدروژنی دیگر ضعیف‌تر است، ولی استخلافات بالا این پیوند هیدروژنی را بیش‌تر از دیگران تحت تأثیر قرار می‌دهد. از سویی پیوند هیدروژنی  $N-H...N$  قوی‌تر از دو پیوند دیگر است و بیش‌ترین مقدار انرژی این پیوند متعلق به ساختار  $d-AT$  است. همچنین این ساختار بالاترین انرژی کل پیوند هیدروژنی را داراست. بر طبق نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها می‌توان قدرت پیوندهای هیدروژنی در جفت باز AT با استخلافات متفاوت را متوسط در نظر گرفت. همچنین معادله خطی خوب بین انرژی کل پیوندهای هیدروژنی با مجموع چگالی الکترونی در پیوندهای هیدروژنی  $X-H...Y$ ، مجموع تغییرات فاصله  $X-H$ ، مجموع عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی  $X-H$  و مجموع تغییرهای فرکانس ارتعاش کششی  $X-H$  مشاهده شد. این معادله‌های خطی خوب نشان می‌دهد، این پارامترها، توصیفگرهای مناسبی برای قدرت پیوندهای هیدروژنی منفرد و انرژی کل این پیوندها در سامانه‌های در دست مطالعه هستند.

**واژگان کلیدی:** پیوند هیدروژنی منفرد، جفت باز آدنین-تیمین، نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها، نظریه اوربیتال‌های اتمی طبیعی.

**KEYWORDS:** Adenine-thymine base pair, Atoms in molecules theory, Individual hydrogen bonding, natural bonding orbital theory.

## مقدمه

همچون تشخیص مولکولی، تاخوردگی پروتئین، نظم ساختاری اسید نوکلئیک‌ها و ترکیب‌هایشان، بسته‌های پلیمری، شیمی

پیوند هیدروژنی به عنوان مهم‌ترین برهمکنش غیرکووالانسی، نقش برجسته‌ای در زمینه‌های گوناگون علمی

\*Email: anowroozi@chem.usb.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

قدرت پیوند هیدروژنی منفرد پیشنهاد کرد [۲۰]. ولی کارهای نظری بکر<sup>۲</sup> و پولای<sup>۳</sup> نشان دادند که ثابت انطباق، توصیفگر مناسبی برای انرژی پیوند هیدروژنی منفرد نیست [۲۱]. به تازگی شینر<sup>۵</sup> پیشنهاد کرد که قدرت پیوند هیدروژنی منفرد را می‌توان با استفاده از انرژی ساختار اولیه و ساختاری که هیدروژن‌های درگیر در پیوند هیدروژنی، توسط گروه‌های دیگر جابه‌جا شده است را به‌دست آورد [۲۲]. آقای لی<sup>۶</sup> و همکارانش جابه‌جایی یک اتم ساده را برای ارزیابی قدرت هر پیوند هیدروژنی در مولکول‌های دارای چند پیوند هیدروژنی پیشنهاد کردند. این دیدگاه مشابه دیدگاه شینر با کاربردهای بیشتر است. قدرت پیوند هیدروژنی به‌دست آمده از این روش با نتیجه‌های به‌دست آمده از کارهای دنسبرگ<sup>۷</sup> متفاوت است [۲۳].

اخیرا چندین مطالعه نظری از اثرهای استخلاف بر روی انرژی پیوند هیدروژنی بین جفت بازهای اسید نوکلئیک توسط کوه‌هارا<sup>۸</sup> و همکارانش انجام شده است [۲۴، ۲۵]. این پژوهشگران اثرهای چهار استخلاف دارای هایپرگانژوگه بالا را مورد مطالعه قرار دادند و برای گروه‌های هیدروکسیل و نیترو به عنوان گروه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده، نتیجه‌های متفاوتی را گزارش کردند. همچنین گروه آسنسیو<sup>۹</sup> [۱۹] اثر افزایشی پیوند هیدروژنی را در جفت باز TA را ارزیابی کردند. آن‌ها گزارش کردند که گروه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده، باعث تغییر انرژی پیوندهای هیدروژنی در جفت باز TA می‌شوند. اگرچه مطالعه‌های نظری زیادی بر روی پیوند هیدروژنی کل از جفت بازهای واتسون-کریک به ویژه در آدنین-تیمین [۲۶، ۲۷] و تأثیر استخلاف بر روی پیوندهای هیدروژنی انجام شده است [۲۸، ۲۹]، اما هیچ‌گونه مطالعه‌ای به تأثیر استخلافات واقعی در DNA دو رشته‌ای بر روی پیوند هیدروژنی کل و منفرد انجام نشده است.

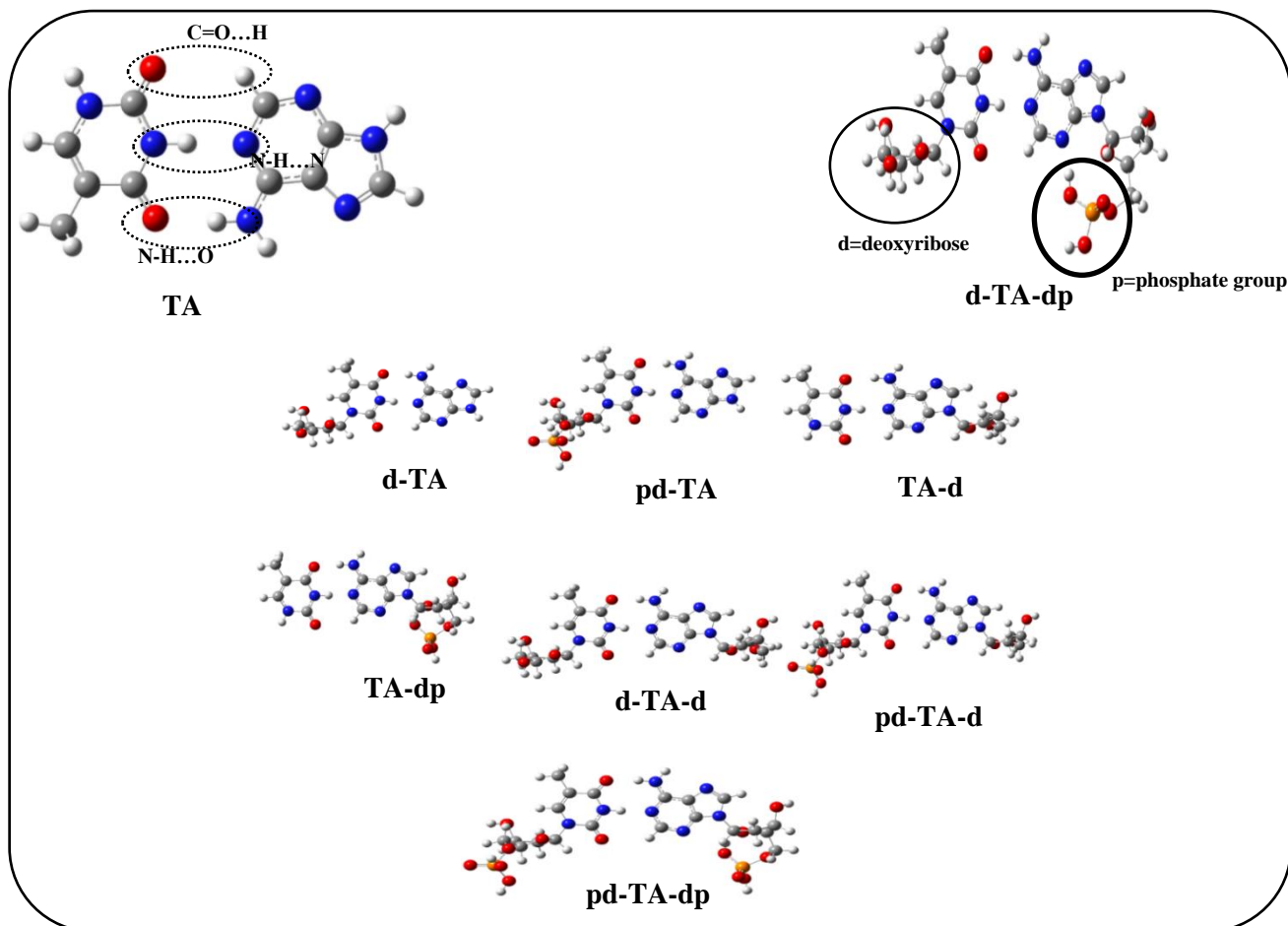
از این رو در این پژوهش با استفاده از روش DFT، به بررسی اثر استخلافات واقعی نظیر داکسی ریبوز و فسفات بر روی انرژی تشکیل کمپلکس، انرژی پیوندهای هیدروژنی منفرد و انرژی پیوند هیدروژنی کل جفت باز آدنین-تیمین پرداخته شده است. استخلافات داکسی ریبوز و فسفات دقیقاً در موقعیت‌های واقعی DNA دو رشته‌ای بر روی جفت باز TA قرار گرفته‌اند. برای بررسی اثر این استخلافات در جفت باز TA، که در شکل ۱ آورده شده است،

درشت مولکول‌ها، علم مواد، شیمی حالت جامد، نظریه مایع‌های یونی و حلالیت بازی می‌کند [۱۱-۱]. یکی از کاربردهای مهم پیوند هیدروژنی در مولکول‌های زیستی شامل پایداری ساختار ثانویه پروتئین، تشکیل کمپلکس پروتئین - DNA و جفت بازهای نیتروژن‌دار در مارپیچ دوگانه DNA است [۱۳، ۱۴]. در فرایندهای رونویسی و ترجمه DNA دو رشته‌ای، بازهای اسید نوکلئیک مکمل باید در موقعیت‌های مشخص، برهمکنش‌های بین و درون مولکولی ضعیف و قوی آن‌ها شکسته شوند. این برهمکنش‌ها شامل پیوندهای هیدروژنی بین دو رشته و برهمکنش‌های استکینگ در یک رشته است [۱۳، ۱۴]. وجود این برهمکنش‌های مشخص اغلب با پایداری و هندسه ساختاری DNA دو رشته‌ای مرتبط است. از این رو تشخیص دقیق پیوند هیدروژنی بین بازهای مکمل در جفت بازهای رشته DNA، باعث تعیین دقیق ساختار سه بعدی و تشخیص ویژگی‌های فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی آن می‌شود. به همین دلیل کارهای نظری چشمگیری برای کشف طبیعت و قدرت برهمکنش هیدروژنی در مولکول‌های زیستی DNA و RNA انجام شده است [۱۶].

ارزیابی قدرت پیوند هیدروژنی منفرد، به طراحی استراتژی جدیدی از تشخیص مولکولی، مونتاژ و یا به فهم دقیق انرژی پیوند کل بین اجزا در DNA، کمک شایانی می‌کند. اگر چه پیشرفت‌های زیادی در تعیین ویژگی‌های ساختاری پیوندهای هیدروژنی به‌وسیله NMR و اشعه x انجام شده است [۱۷-۱۸]، ولی هنوز تخمین مستقیم انرژی پیوندهای در سامانه‌های پیچیده همچون پروتئین و DNA مطالعه نشده است. دنسبرگ<sup>۱</sup> پیشنهاد کرد، برای محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی منفرد بین جفت بازهای DNA، لازم است که تنها یک پیوند هیدروژنی بین دو باز برقرار شود و سایر پیوندهای هیدروژنی با چرخش حول محور تنها پیوند باقیمانده حذف شوند. در این صورت انرژی تشکیل کمپلکس به‌دست آمده فقط شامل یک پیوند هیدروژنی است [۱۹]. اگرچه این سیاست در بعضی موارد مفید است اما به صورت کلی قابل استفاده نیست. به عنوان مثال برای کمپلکس‌هایی با ساختار پیچیده، چرخاندن ساختار با ممانعت فضایی و برهمکنش‌های دیگر همراه است. گرونبرگ<sup>۲</sup> ثابت انطباق را به عنوان توصیفگر

(۱) Dannenberg  
(۳) Baker  
(۵) Schiener  
(۷) Dannenberg  
(۹) Asensio

(۲) Grauenberg  
(۴) Pulay  
(۶) Li  
(۸) Kawahara



شکل ۱ - ساختارهای بهینه شده از جفت بازهای واتسون-کریک آدنین-تیمین

$$\Delta E_{\text{comp.}} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

برای تصحیح انرژی برهمکنش در مولکول‌ها، خطای انطباق مجموعه پایه به وسیله فناوری کانتورپواز صورت گرفت [۳۷]. آنالیز فرکانس بر روی ساختارهای بهینه شده در همان سطح نظری برای تایید نتیجه‌ها انجام شد. برای بررسی طبیعت برهمکنش بین دو باز از نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها، برای محاسبه چگالی الکترونی  $\rho(r)$  و لاپلاسین چگالی بار،  $\nabla^2\rho(r)$ ، به کار برده شد. آنالیز چگالی الکترونی با استفاده از بسته نرم افزاری AIM2000 بر روی تابع موج در سطح ذکر شده انجام شد [۳۸]. برای محاسبه انتقال بار در اوربیتال‌های برهمکنش کننده پیوند هیدروژنی، از آنالیز NBO استفاده شد [۳۹، ۴۰]. بر طبق آنالیز NBO، تابع موج الکترونی به عنوان یک سری از اوربیتال‌های محلی لوییس اشغال شده و اوربیتال‌های محلی غیر لوییس اشغال نشده تفسیر می‌شود. در این کار، انرژی پیوند هیدروژنی منفرد بین جفت باز آدنین-تیمین توسط روش اسپینوزا [۴۱] با استفاده از دانسیته انرژی پتانسیل الکترونی

۹ مولکول مورد بررسی قرار گرفته است و نتیجه‌های آن به صورت دسته‌بندی شده به ترتیب شامل ساختار هندسی، انرژی، NBO، AIM و طیف سنجی آورده شده است.

## بخش نظری

ساختار مولکولی جفت باز معروف TA و ۸ ساختار متفاوت این جفت باز همراه با استخلاف‌های داکسی ریبوز و فسفات توسط نظریه تابعی چگالی با استفاده از بسته گوسین ۰۹ [۳۰] بهینه شدند. بهینه سازی این ساختارها در فاز گازی بدون هیچگونه محدودیتی با استفاده از سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) انجام شد [۳۱، ۳۲]. روش کوانتوم مکانیک قابل قبولی برای مدل سازی مولکول‌های زیستی محتوی حلقه‌ای ریبوز است [۳۶-۳۴] که در آن، سه پارامتر به وسیله انطباق با داده‌های تجربی به دست می‌آیند. انرژی پایداری سامانه‌ها به صورت اختلاف انرژی کمپلکس و مجموع منومرها تعریف شده است.

جدول ۱ - پارامترهای ساختاری فاصله پیوند (Å) و زاویه X-H...Y (deg) در جفت بازهای آدنین-تیمین

Systems	N-H...O				N-H...N				C-H...O			
	N-H	H...O	N...O	∠(N-H...O)	N-H	H...N	N...N	∠(N-H...N)	C-H	H...O	C...O	∠(C-H...O)
TA	۱/۰۲۰	۱/۹۲۷	۲/۹۴۳	۱۷۳/۵۰۱	۱/۰۴۵	۱/۸۴۱	۲/۸۸۵	۱۷۸/۸۱۰	۱/۰۸۶	۲/۸۸۸	۳/۷۰۷	۱۳۲/۳۵۳
d-TA	۱/۰۲۱	۱/۹۱۴	۲/۹۳۱	۱۷۳/۹۰۷	۱/۰۴۳	۱/۸۵۴	۲/۸۹۶	۱۷۸/۲۶۹	۱/۰۸۶	۲/۸۶۳	۳/۶۷۹	۱۳۱/۹۵۰
pd-TA	۱/۰۲۱	۱/۹۱۴	۲/۹۳۱	۱۷۳/۹۰۱	۱/۰۴۳	۱/۸۵۲	۲/۸۹۵	۱۷۸/۳۸۲	۱/۰۸۶	۲/۸۶۵	۳/۶۸۰	۱۳۱/۹۳۴
TA-d	۱/۰۲۰	۱/۹۳۷	۲/۹۵۱	۱۷۳/۱۸۰	۱/۰۴۷	۱/۸۳۲	۲/۸۷۸	۱۷۸/۹۸۰	۱/۰۸۶	۲/۸۷۳	۳/۶۹۴	۱۳۲/۴۵۸
TA-dp	۱/۰۲۰	۱/۹۲۸	۲/۹۴۴	۱۷۳/۵۹۳	۱/۰۴۵	۱/۸۴۱	۲/۸۸۶	۱۷۸/۷۸۷	۱/۰۸۶	۲/۸۸۹	۳/۷۰۶	۱۳۲/۱۰۸
d-TA-d	۱/۰۲۰	۱/۹۲۲	۲/۹۳	۱۷۳/۵۵۶	۱/۰۴۵	۱/۸۴۴	۲/۸۸۹	۱۷۸/۵۶۰	۱/۰۸۶	۲/۸۵۱	۳/۶۶۸	۱۳۲/۰۵۰
pd-TA-d	۱/۰۲۰	۱/۹۲۵	۲/۹۴۱	۱۷۳/۴۸۱	۱/۰۴۵	۱/۸۴۱	۲/۸۸۶	۱۷۸/۶۵۵	۱/۰۸۶	۲/۸۴۲	۳/۶۶۰	۱۳۲/۱۸۲
d-TA-dp	۱/۰۲۲	۱/۹۰۴	۲/۹۲۳	۱۷۴/۲۹۴	۱/۰۴۱	۱/۸۶۲	۲/۹۰۳	۱۷۸/۲۱۶	۱/۰۸۶	۲/۸۷۶	۳/۶۸۵	۱۳۱/۴۱۶
pd-TA-dp	۱/۰۲۱	۱/۹۱۶	۲/۹۳۳	۱۷۳/۸۹۱	۱/۰۴۳	۱/۸۵۱	۲/۸۹۴	۱۷۸/۳۱۹	۱/۰۸۶	۲/۸۶۰	۳/۶۷۴	۱۳۱/۸۰۳

با استفاده از ثابت نیرو مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های درون مولکولی بسیاری در هر کدام از بازها و بین بازها با قدرتهای متفاوت دیدند که بر انرژی الکترونی سامانه‌ها تأثیر مستقیم می‌گذارند. بنابراین به علت وجود سهم‌های مربوط به تغییر شکل ساختار و تشکیل برهمکنش‌ها و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در انرژی الکترونی، ترتیب انرژی تشکیل کمپلکس با قدرت پیوند هیدروژنی کل همخوانی ندارد. بر طبق نتیجه‌های انرژی پیوند هیدروژنی، ساختار TA-d بیش‌ترین انرژی پیوند هیدروژنی کل را داراست. همچنین، این ساختار کم‌ترین فاصله H...N در پیوند هیدروژنی N-H...N و بیش‌ترین فاصله H...O در پیوند هیدروژنی N-H...O و کم‌ترین زاویه X-H...Y در پیوند هیدروژنی N-H...O را دارد. این نتیجه‌ها نشان داد که پیوند N-H...N بیش‌ترین تأثیر را روی پایداری کل دارد که با نتیجه‌های گروه گرونیبرگ و گروه لی در توافق است. گروه گرونیبرگ با استفاده از داده‌های ثابت انطباق در سطح‌های نظری متفاوت تخمین زدند که پیوند هیدروژنی N-H...N قوی‌تر از پیوند هیدروژنی N-H...O است. همچنین گروه لی مقدهارهای پیوندهای هیدروژنی N-H...N، N-H...O و C-H...O در جفت باز آدنین-تیمین را به ترتیب ۸/۴۶-، ۵/۵۸- و ۱/۷۵- کیلوکالری بر مول گزارش دادند. آن‌ها برهمکنش N-H...N را به عنوان قوی‌ترین پیوند هیدروژنی در جفت باز TA معرفی کردند. از سوی دیگر، گروه فسفات باعث افزایش انرژی پیوند هیدروژنی N-H...O شده است. در حالی که این استخلاف انرژی پیوند هیدروژنی N-H...N را کاهش می‌دهد. پارامترهای ساختاری برای پیوندهای هیدروژنی در جفت باز TA در جدول ۱

در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی  $E_{HB} \approx \frac{V(r)^{BCP}}{2}$  و روش تجربی آیوگنسن [۴۲، ۴۳]  $E_{AH...B} = 0.33\sqrt{\Delta\theta_{AH} - 40}$  تخمین زده شد.

### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش تأثیر استخلافات داکسی ریبوز و فسفات بر روی قدرت پیوندهای هیدروژنی بین جفت باز واتسون-کریک TA با استفاده از پارامترهای انرژی، ساختاری، مکان شناسی، آنالیز NBO و طیف سنجی مورد بررسی قرار گرفته است که در بخش‌های بعد مورد تحلیل قرار می‌گیرد.

### پارامترهای انرژی و هندسی

جفت باز TA توسط سه پیوند هیدروژنی N-H...N، N-H...O و C-H...O به هم متصل شده است. در نتیجه بررسی پارامترهای ساختاری آن‌ها نظیر فاصله‌ها و زاویه این پیوندها می‌تواند به تحلیل ویژگی‌ها و قدرت این نوع از برهمکنش‌ها کمک شایانی کند. ساختارهای بهینه شده و مسطح تمامی ۹ جفت باز بدون محدودیت هندسی<sup>۱</sup> در شکل ۱ آورده شده است. در جدول ۲، انرژی‌های تشکیل کمپلکس‌ها و مقدهارهای اصلاح شده آن همراه با انرژی پیوند هیدروژنی کل به‌دست آمده از روش چگالی انرژی پتانسیل محلی اسپینوزا<sup>۲</sup> و روش تجربی آیوگنسن<sup>۳</sup> آورده شده است. بازه انرژی تشکیل کمپلکس از ۱۰/۵۰۷ تا ۱۱/۰۷۹ کیلوکالری بر مول است. طبق نتیجه‌های جدول ۲، همه ساختارهای استخلاف‌دار شده جفت باز TA پایدارتر از ساختارهای بدون استخلاف می‌باشد. گروه بکر و پولای نتیجه‌های گرونیبرگ را در جفت بازهای TA را

(۱) Geometry

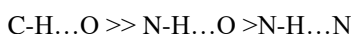
(۲) Spinosa

(۳) Iogansen

جدول ۲ - انرژی تشکیل کمپلکس و انرژی کل پیوندهای هیدروژنی جفت بازهای آدینین- تیمین بر حسب کیلوکالری بر مول

Systems	$\Delta E_{\text{complex}}$	$\Delta E_{\text{complex}}^{\text{(BSSE)}}$	(فرمول اسپینوزا) $-\sum E_{\text{H...B}}$	(فرمول آیوگنسن) $-\sum E_{\text{H...B}}$
TA	-۱۱/۳۷۵	-۱۰/۴۷۹	۱۶/۴۰۱	۱۳/۸۴۵
d-TA	-۱۱/۸۲۰	-۱۱/۰۷۹	۱۶/۲۵۷	۱۳/۷۹۹
dp-TA	-۱۱/۲۵۸	-۱۰/۵۰۷	۱۶/۳۲	۱۳/۸۳۰
TA-d	-۱۱/۵۹۳	-۱۰/۸۵۴	۱۶/۵۴۲	۱۳/۸۷۴
TA-dp	-۱۱/۴۰۴	-۱۰/۶۶۵	۱۶/۳۷۲	۱۳/۷۹۱
d-TA-d	-۱۱/۴۲۱	-۱۰/۶۵۷	۱۶/۴۳۶	۱۳/۸۷۰
dp-TA-d	-۱۱/۴۳۷	-۱۰/۶۷۸	۱۶/۵۰۵	۱۳/۸۸۱
d-TA-dp	-۱۱/۶۷۰	-۱۰/۷۸۷	۱۶/۱۶۱	۱۳/۵۹۱
pd-TA-dp	-۱۱/۴۵۹	-۱۰/۶۸۸	۱۶/۳۳۲	۱۳/۷۸۰

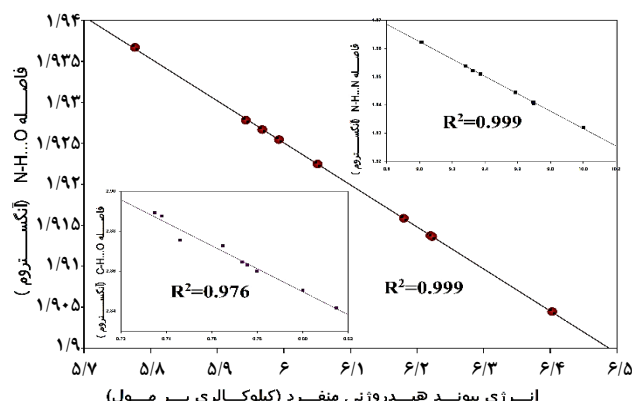
H...N در پیوند هیدروژنی N-H...N در همه ساختارها به جز ساختار TA-d نسبت به جفت باز مادر افزایش یافته است. همچنین فاصله پیوند هیدروژنی H...O در پیوند هیدروژنی C-H...O در همه ساختارها نسبت به جفت باز مادر کاهش یافته است. مقدار فاصله پیوند هیدروژنی H...Y در کمپلکس‌ها به صورت زیر است:



کمترین و بیشترین زاویه X-H...Y به ترتیب مربوط به کمترین و بیشترین زاویه پیوند هیدروژنی X-H...Y با N-H...N و C-H...O است. اندازه زاویه پیوند هیدروژنی X-H...Y با فاصله پیوند هیدروژنی H...Y معادله عکس دارد. از آن جایی که فاصله پیوند هیدروژنی H...Y در واحد N-H...N نسبت به سایر پیوندها کوتاه‌تر بوده و زاویه N-H...N آن خطی‌تر است، در نتیجه بالاترین انرژی برهمکنش و بیشترین تأثیر را بر پایداری ساختارها دارد. فاصله پیوند هیدروژنی H...Y در پیوند هیدروژنی C-H...O کاهش بیشتری نسبت به دو پیوند هیدروژنی دیگر داشته است. ولی به علت غیرخطی بودن زاویه پیوند هیدروژنی C-H...O نسبت به سایر پیوندهای هیدروژنی، تأثیر کمتری بر روی پایداری سامانه‌ها دارد. شکل (۲) معادله خطی انرژی پیوند هیدروژنی با فاصله H...Y و شکل (۳) معادله خطی انرژی کل پیوندهای هیدروژنی با مجموع تغییرات فاصله X-H را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده شد که ساختارهای TA-d و TA-dp انرژی پیوند هیدروژنی بالاتری نسبت به ساختارهای d-TA و pd-TA دارند. در هر دو روش اسپینوزا و آیوگنسن، بیشترین و کمترین انرژی پیوند هیدروژنی کل به ترتیب مربوط به کمپلکس‌های TA-d و d-TA-dp است.

#### پارامترهای توپولوژیکی اتم‌ها در مولکول

نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) که بر مبنای چگالی الکترونی است، بهترین ابزار برای تشخیص پیوند هیدروژنی



شکل ۲ - ارتباط بین انرژی پیوند هیدروژنی منفرد با فاصله پیوند هیدروژنی H...Y

گزارش شده است. با توجه به جدول ۱، استخلاف داکسی ریبوز از سر آدینین باعث افزایش فاصله H...O در پیوند هیدروژنی N-H...O و کاهش فاصله H...N در پیوند هیدروژنی N-H...N شده است. در حالی که اتصال این استخلاف از سر تیمین اثر عکس بر روی این فاصله‌ها دارد. فسفات باعث کم شدن اثر استخلاف داکسی ریبوز بر روی پارامترهای هندسی شده است. در همه ساختارها، همزمان با کاهش فاصله پیوند هیدروژنی H...Y، فاصله پیوند X-H افزایش و فاصله X-H...Y کاهش یافته و زاویه X-H...Y خطی‌تر شده است.

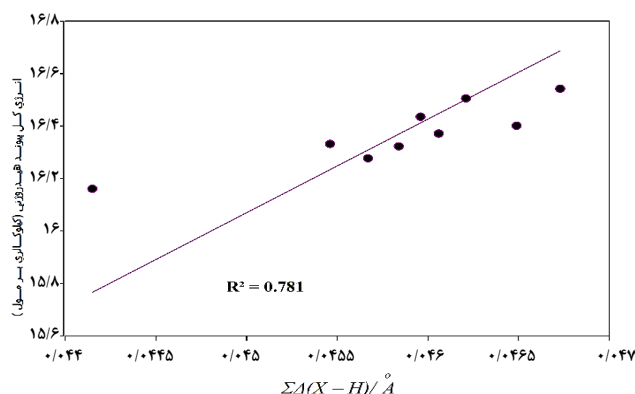
این تغییرها با قدرت پیوند هیدروژنی متناسب است. تغییرات فاصله H...Y در پیوندهای هیدروژنی N-H...O، N-H...N و C-H...O در ساختارهای دارای استخلاف نسبت به جفت باز TA به ترتیب برابر ۰/۰۱، ۰/۰۲۱ و ۰/۰۴۶ آنگستروم است. فاصله H...O در پیوند هیدروژنی N-H...O، در همه ساختارها به جز کمپلکس TA-d نسبت به جفت باز مادر کاهش یافته است. در حالی که فاصله

جدول ۳ - چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی H...Y، لاپلاسیان الکترونی  $\nabla^2\rho(r)$  و چگالی انرژی کل بر حسب au، عبارت  $G(r)/V(r)$  و انرژی پیوندهای هیدروژنی منفردی H...Y بر حسب کیلوکالری بر مول

Systems	N-H...O					N-H...N					C-H...O				
	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	H(r)	G/V	-E <sub>HB</sub>	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	H(r)	G/V	-E <sub>HB</sub>	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	H(r)	G/V	-E <sub>HB</sub>
TA	۰/۰۲۵۸	۰/۰۹۲۴	۰/۰۰۲۰	-۱/۱۰۸	۵/۹۶۷	۰/۰۳۹۶	۰/۰۹۲۹	-۰/۰۰۳۸	-۰/۸۷۶	۹/۶۹۶	۰/۰۰۴۲	۰/۰۱۳۸	۰/۰۲۰۶	-۰/۱۲۴	۰/۷۳۸
d-TA	۰/۰۲۶۶	۰/۰۹۴۷	۰/۰۰۱۹	-۱/۰۹۷	۶/۲۲۰	۰/۰۳۸۳	۰/۰۹۲۳	-۰/۰۰۳۳	-۰/۸۹۰	۹/۲۸۱	۰/۰۰۴۳	۰/۰۱۴۶	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۳۶	۰/۷۷۶
pd-TA	۰/۰۲۶۶	۰/۰۹۴۸	۰/۰۰۱۹	-۱/۰۹۸	۶/۲۲۳	۰/۰۳۸۵	۰/۰۹۲۳	-۰/۰۰۳۳	-۰/۸۸۸	۹/۳۲۷	۰/۰۰۴۳	۰/۰۱۴۵	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۳۷	۰/۷۷۳
TA-d	۰/۰۲۵۲	۰/۰۹۰۶	۰/۰۰۲۱	-۱/۱۱۵	۵/۷۷۶	۰/۰۴۰۴	۰/۰۹۳۳	-۰/۰۰۴۳	-۰/۸۶۶	۱۰/۰۰۱	۰/۰۰۴۳	۰/۰۱۴۲	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۲۹	۰/۷۶۵
TA-dp	۰/۰۲۵۷	۰/۰۹۲۱	۰/۰۰۲۰	-۱/۱۰۸	۵/۹۴۳	۰/۰۳۹۵	۰/۰۹۳۰	-۰/۰۰۳۸	-۰/۸۷۶	۹/۶۹۴	۰/۰۰۴۱	۰/۰۱۳۸	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۳۸	۰/۷۳۵
d-TA-d	۰/۰۲۶۱	۰/۰۹۳۲	۰/۰۰۲۰	-۱/۱۰۴	۶/۰۵۱	۰/۰۳۹۲	۰/۰۹۲۷	-۰/۰۰۳۷	-۰/۸۷۹	۹/۵۸۵	۰/۰۰۴۵	۰/۰۱۴۹	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۳۰	۰/۸۰۰
pd-TA-d	۰/۰۲۵۹	۰/۰۹۲۶	۰/۰۰۲۰	-۱/۱۰۷	۵/۹۹۲	۰/۰۳۹۶	۰/۰۹۲۹	-۰/۰۰۳۸	-۰/۸۷۶	۹/۶۹۸	۰/۰۰۴۵	۰/۰۱۵۱	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۲۷	۰/۸۱۵
d-TA-dp	۰/۰۲۷۲	۰/۰۹۶۲	۰/۰۰۱۸	-۱/۰۸۹	۶/۴۰۳	۰/۰۳۷۴	۰/۰۹۲۴	-۰/۰۰۲۸	-۰/۹۰۲	۹/۰۱۲	۰/۰۰۴۲	۰/۰۱۴۲	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۴۷	۰/۷۴۶
pd-TA-dp	۰/۰۲۶۵	۰/۰۹۴۳	۰/۰۰۱۹	-۱/۰۹۸	۶/۱۸۰	۰/۰۳۸۶	۰/۰۹۲۵	-۰/۰۰۳۴	-۰/۸۸۷	۹/۳۷۱	۰/۰۰۴۴	۰/۰۱۴۶	۰/۰۰۰۶	-۱/۲۳۶	۰/۷۸۰

بر طبق نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها، شرایط لازم برای وجود پیوند بین دو اتم، وجود نقطه بحرانی و مسیر پیوند در ساختار بهینه شده است. گروه بیکله‌پیت<sup>۴</sup> ادعا کردند با وجود این که وجود نقطه بحرانی و مسیر پیوند نشان‌دهنده تماس بین دو هسته است، ولی می‌تواند باعث پایداری یا ناپایداری آن‌ها شود [۵۲]. همچنین گروه سیوسلوسکی<sup>۵</sup> گزارش کردند که وجود مسیر پیوند بین دو جفت هسته همیشه نشان‌دهنده برهمکنش پیوندی بین آن‌ها نیست [۵۳]. بلکه باید سایر برهمکنش‌ها مانند برهمکنش دافعه و یا غیر پیوندی را نیز بررسی کرد. به همین دلیل باید در تفسیر پارامترهای توپولوژیکی دقت شود.

بازه چگالی الکترونی در نقطه بحرانی برای پیوند هیدروژنی متوسط بین ۰/۰۰۲ au تا ۰/۰۰۴ au است [۴۸]. بازه چگالی در نقطه بحرانی برای هر سه پیوند هیدروژنی مورد مطالعه در جفت باز TA، بین ۰/۰۰۴۱ au تا ۰/۰۴۰۴ au است. بیش‌ترین و کم‌ترین چگالی الکترونی در نقطه بحرانی به ترتیب مربوط به پیوندهای N-H...N و C-H...O است. ساختارهای TA-d، d-TA-dp و pd-TA-d به ترتیب بیش‌ترین چگالی پیوندهای N-H...N، N-H...O و C-H...O را دارند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که وابستگی خطی خوبی بین چگالی الکترونی در نقطه بحرانی و فاصله پیوند هیدروژنی وجود دارد. همچنین چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند در توافق با زاویه پیوند X-H...Y است. بیش‌ترین مجموع چگالی الکترونی این سه نقطه بحرانی مربوط به ساختارهای TA-d و pd-TA-d است که با نتیجه‌های انرژی تشکیل کمپلکس و انرژی پیوند هیدروژنی



شکل ۳ - ارتباط بین انرژی کل پیوند‌های هیدروژنی با مجموع تغییرات فاصله X-H در پیوند هیدروژنی X-H...Y

از دیدگاه نظری است [۴۴-۴۶]. ابتدا این نظریه توسط بدر<sup>۱</sup> برای تعیین پیوند هیدروژنی و قدرت آن به کار برده شد [۴۷]. سپس کوچ<sup>۲</sup> و پاپلییر<sup>۳</sup> معیارهای گوناگونی را بر مبنای نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها برای تعریف پیوند هیدروژنی معرفی کردند [۴۸]. در این پژوهش با استفاده از توابع موج به دست آمده در سطح کوانتومی ذکر شده، به بررسی ویژگی‌های توپولوژیکی و انرژی پیوند هیدروژنی ساختارها پرداخته شد. ویژگی‌های توپولوژیکی مورد تحلیل قرار گرفته در نقطه بحرانی پیوند به ترتیب شامل چگالی الکترونی، لاپلاسیان چگالی الکترونی، چگالی انرژی پتانسیل الکترونی، چگالی انرژی جنبشی الکترونی، چگالی انرژی کل، G/V و انرژی پیوندهای هیدروژنی منفرد می‌باشد و در جدول ۳ آورده شده است. همه پارامترهای ذکر شده را هم می‌توان به صورت تجربی اندازه‌گیری کرد [۴۹-۵۱].

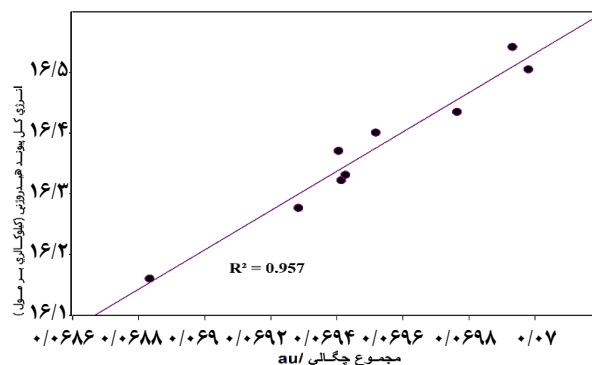
(۱) Bader  
(۳) Popelier  
(۵) Cioslowski

(۲) Koch  
(۶) Bickelhaupt

نشان می‌دهد. بر طبق جدول ۳، در ساختار TA-d، مقدار چگالی الکترونی و لاپلاسیان چگالی الکترونی در نقطه بحرانی برای در پیوند هیدروژنی N-H...O و N-H...N نسبت به جفت باز مادر، به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. در حالی که در ساختار TA-d، این مقادیر در پیوند هیدروژنی N-H...O و N-H...N نسبت به جفت باز مادر، به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های انرژی پیوند هیدروژنی در توافق است. همچنین نکته قابل ذکر این است که استخلافات داکسی ریبوز و فسفات باعث قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی C-H...O شده است. پیوند هیدروژنی C-H...O ضعیف‌ترین پیوند هیدروژنی این جفت باز است. گروه پروواترس<sup>۲</sup> در سال ۲۰۱۳ میلادی، به علت اهمیت این برهمکنش در ساختارهای زیستی مانند DNA و پروتئین، به بررسی این برهمکنش پرداخته‌اند [۳۵]. آن‌ها گزارش کردند که این پیوند غیر مشابه با پیوندهای دافعه الکتروستاتیک و ضد پیوند هیدروژنی است که می‌توان آن را به عنوان پیوند هیدروژنی و عامل پایدارکننده جفت بازهای اسید نوکلئیک شناخت.

#### آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)

هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی X-H...Y، فاصله پیوندی X-H افزایش و فرکانس ارتعاش کششی این پیوند کاهش می‌یابد. این جابه‌جایی به سمت فرکانس‌های کم‌تر را جابه‌جایی قرمز می‌نامند. آنالیز AIM نمی‌تواند علت جابه‌جایی قرمز را مشخص کند. به همین دلیل از آنالیز NBO استفاده می‌شود. آنالیز NBO اوربیتال‌های مولکولی هارتری فاک استقرار نیافته را به اوربیتال‌های استقرار یافته تبدیل می‌کند که کاملاً وابسته به مفاهیم پیوند شیمیایی است. آنالیز NBO جابه‌جایی چگالی الکترونی مولکول را نشان می‌دهد. جدول (۴) داده‌های به‌دست آمده از آنالیز NBO شامل بیش‌ترین انرژی پایداری، عدد اشغال اوربیتال ضدپیوندی X-H، عدد اشغال اوربیتال Y و گپ انرژی بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده را نشان می‌دهد. *آلویاگین*<sup>۳</sup> و همکارانش گزارش کردند که تغییر طول پیوند X-H شرکت‌کننده در پیوند هیدروژنی X-H...Y، به دو عامل هایپرکانژوگه و هیبریداسیون دوباره وابسته است [۵۵]. هایپرکانژوگه از روش انتقال بار از جفت الکترون تنهای اتم Y به اوربیتال ضدپیوندی X-H باعث افزایش طول پیوند می‌شود. در حالی که هیبریداسیون دوباره باعث دوباره پلاریزاسیون شدن پیوند X-H و کوتاه شدن این پیوند می‌شود.



شکل ۴ - ارتباط بین مجموع چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی H...Y و انرژی کل پیوند هیدروژنی جفت باز

در توافق است. شکل ۴ معادله خطی انرژی کل پیوند هیدروژنی را با مجموعه چگالی الکترونی پیوندهای هیدروژنی H...Y را نشان می‌دهد. همچنین سه پیوند هیدروژنی در این ساختارها را می‌توان توسط لاپلاسیان چگالی الکترونی مورد ارزیابی قرار داد. طبق جدول ۳، برای همه ساختار لاپلاسیان چگالی الکترونی مثبت است. برای پیوند هیدروژنی N-H...O و C-H...O هم لاپلاسیان چگالی الکترونی و هم چگالی انرژی الکترونی مثبت است. در حالی که در پیوند هیدروژنی N-H...N، چگالی انرژی الکترونی منفی و لاپلاسیان چگالی الکترونی مثبت است که نشان‌دهنده خصلت کووالانسی جزئی این پیوند است. همچنین از عبارت  $G/V$  برای بررسی ماهیت پیوندها استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که کم‌ترین مقدار  $G/V$  مربوط به پیوند N-H...N است که در توافق با نتیجه‌های پیش است. برای اطمینان از مقادیرهای به‌دست آمده توسط روش اتم‌ها در مولکول‌ها، مقدار انرژی جنبشی الکترونی ساختارها با استفاده از بیان آبرامو<sup>۱</sup> در نقطه بحرانی پیوند به‌دست آمد [۵۴].

$$G(r) = 0.3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(r) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r)$$

بازه درصد اختلاف  $G(r)$  محاسبه شده توسط دو روش نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها و روش آبرامو بین ۰/۰۲۹٪ تا ۰/۱۶۱٪ برای جفت بازهای گوناگون است. همچنین معادله خطی بین چگالی نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی H...Y و انرژی جنبشی و پتانسیل الکترونی در جفت باز TA وجود دارد. چگالی انرژی الکترونی برای همه ساختارها به‌تقریب صفر است که پیوند هیدروژنی متوسط را

(۱) Abramov  
(۳) Alabugin

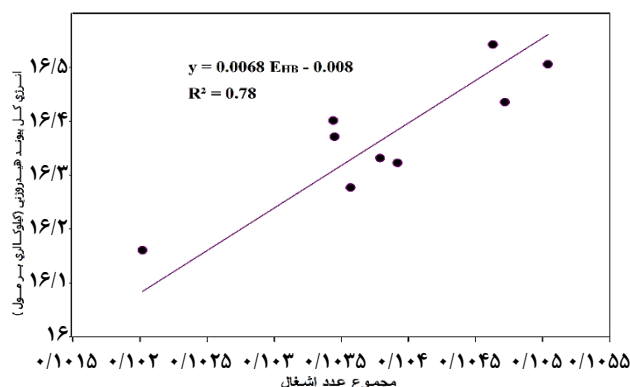
(۲) Brovarets



جدول ۴ - تحلیل NBO از جفت بازهای آدنین- تیمین. انرژی پایداری (کیلوکالری بر مول)، اختلاف انرژی و عدد اشغال اوربیتال‌های الکترون‌های غیر پیوندی و اوربیتال ضد پیوندی X-H

Systems	N-H...O					N-H...N				C-H...O				
	E <sub>CT</sub>	ΔE	ON <sub>LP1(O)</sub>	ON <sub>LP2(O)</sub>	ON <sub>σ*(N-H)</sub>	E <sub>CT</sub>	ΔE	ON <sub>LP(N)</sub>	ON <sub>σ*(N-H)</sub>	E <sub>CT</sub>	ΔE	ON <sub>LP1(O)</sub>	ON <sub>LP2(O)</sub>	ON <sub>σ*(C-H)</sub>
TA	۹/۱۱	-۰/۲۳	۱/۹۷۰	۱/۸۷۱	-۰/۳۲	۲۳/۵۹	۰/۷۴	۱/۸۶۹	-۰/۷۲	-۰/۴۶	۱/۶۵	۱/۹۷۹	۱/۸۴۶	-۰/۲۸
d-TA	۱۱/۶۹	۱/۸۳	۱/۹۶۹	۱/۸۷۲	-۰/۳۳	۲۳/۶۰	۰/۷۶	۱/۸۷۱	-۰/۷۰	-۰/۶۰	۱/۱۴	۱/۹۷۸	۱/۸۴۵	-۰/۲۸
pd-TA	۱۱/۶۸	۱/۸۳	۱/۹۶۹	۱/۸۷۲	-۰/۳۳	۲۳/۵۹	۰/۷۶	۱/۹۱۰	-۰/۷۱	-۰/۳۳	۱/۸۲	۱/۹۷۸	۱/۸۴۵	-۰/۲۸
TA-d	۱۰/۵۲	۱/۸۵	۱/۹۷۰	۱/۸۷۱	-۰/۳۱	۲۸/۳۱	۰/۶۶	۱/۸۶۸	-۰/۷۴	-۰/۳۲	۱/۸۸	۱/۹۷۹	۱/۸۴۶	-۰/۲۸
TA-dp	۱۰/۱۵	۲/۰۱	۱/۹۷۰	۱/۸۷۱	-۰/۳۲	۲۲/۵۹	۰/۷۴	۱/۸۷۰	-۰/۷۲	-۰/۳۸	۱/۹۲	۱/۹۷۹	۱/۸۴۶	-۰/۲۸
d-TA-d	۱۱/۲۱	۱/۸۴	۱/۹۷۰	۱/۸۷۲	-۰/۳۲	۲۴/۷۴	۰/۷۴	۱/۸۷۰	-۰/۷۲	-۰/۳۶	۱/۸۲	۱/۹۷۸	۱/۸۴۵	-۰/۲۸
pd-TA-d	۱۱/۵۴	۱/۷۹	۱/۹۷۰	۱/۸۷۲	-۰/۳۲	۲۴/۶۲	۰/۷۵	۱/۸۶۹	-۰/۷۳	-۰/۴۵	۱/۶۰	۱/۹۷۸	۱/۸۴۵	-۰/۲۸
d-TA-dp	۱۲/۲۲	۱/۸۲	۱/۹۶۹	۱/۸۷۱	-۰/۳۵	۲۲/۴۷	۰/۷۶	۱/۸۷۳	-۰/۶۷	-۰/۳۴	۱/۸۰	۱/۹۷۸	۱/۸۴۵	-۰/۲۶
pd-TA-dp	۱۱/۵۸	۱/۸۳	۱/۹۶۹	۱/۸۷۲	-۰/۳۳	۲۳/۶۸	۰/۷۶	۱/۸۷۱	-۰/۷۱	-۰/۳۴	۱/۸۲	۱/۹۷۸	۱/۸۴۴	-۰/۲۸

بر مول است. بازه انرژی انتقال بار پیوندهای هیدروژنی N-H...O، برای ساختارهای استخلاف‌دار شده، به ترتیب ۱۵/۲۲-۱۰/۱۲، ۲۲/۲۸-۲۸/۳۱ و ۲۲/۶۰-۰/۳۲ کیلوکالری بر مول است. میزان تفاوت انتقال بار بین نوکلئوباز آدنین و تیمین با حضور استخلافات واقعی داکسی ریبوز و فسفات در بازه ۰/۰۴- تا ۵/۹۹+ است که بیش‌ترین میزان مجموع انرژی انتقال بار مربوط به ساختار TA-d است. بنابراین پیوند هیدروژنی N-H...N نسبت به سایر پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر است و تأثیر بیشتری بر روی انرژی کل پیوند هیدروژنی و پایداری دارد. بیش‌ترین مقدار انرژی انتقال بار و کم‌ترین اختلاف انرژی، در پیوند هیدروژنی N-H...N مربوط به ساختار TA-d است که کم‌ترین انرژی تشکیل کمپلکس و پیوند هیدروژنی را دارد. گروه‌های وینیل و [۵۸-۵۶] و بیکلپات [۵۹،۶۰] نشان دادند که پیوند هیدروژنی بین دو جز، بدون حضور برهمکنش اوربیتال دهنده-گیرنده تشکیل نمی‌شود. به عبارت دیگر آن‌ها بیان کردند، انتقال بار بین دو اوربیتال نقش مهمی در تشکیل پیوند هیدروژنی و قدرت آن دارد. به همین دلیل عدد اشغال مربوط به الکترون‌های تنها در اوربیتال اتمی Y و عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H مورد تحلیل قرار گرفت. بر طبق جدول (۴)، بازه عدد اشغال در پیوندهای هیدروژنی N-H...O، N-H...N و C-H...O به ترتیب ۰/۰۳۵-۰/۰۳۲، ۰/۰۷۴-۰/۰۶۷ و ۰/۰۲۸-۰/۰۲۶ است. بیش‌ترین عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H مربوط به پیوند هیدروژنی N-H...N است که در توافقی با نتیجه‌های چگالی الکترونی و قدرت بیش‌تر پیوند هیدروژنی است. شکل ۵ معادله خطی انرژی کل پیوندهای هیدروژنی و مجموع عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H



شکل ۵ - ارتباط انرژی کل پیوندهای هیدروژنی و مجموع عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H

طول پیوند X-H وابسته به رقابت بین این دو عامل است. بر طبق جدول ۱، طول پیوند N-H در باز آدنین ۱/۰۰۶ آنگستروم است که این فاصله با تشکیل پیوند هیدروژنی N-H...O در ساختارهای گوناگون، به‌طور متوسط ۱/۰۲۰ آنگستروم افزایش می‌یابد. طول پیوند N-H در باز تیمین، از ۱/۰۱۳ به میانگین ۱/۰۴۰ آنگستروم در حین تشکیل پیوند هیدروژنی N-H...N افزایش و طول پیوند C-H افزایش ناچیزی در حین تشکیل پیوند هیدروژنی C-H...O داشته است. در همه موارد اثر هایپرکانژوگه غالب شده است و طول پیوند X-H افزایش یافته است. انرژی انتقال بار E<sub>CT</sub> به عنوان مهم‌ترین پارامتر در توصیف پیوند هیدروژنی استفاده می‌شود. مجموع انرژی انتقال بار هر سه پیوند هیدروژنی در جفت باز آدنین - تیمین بدون استخلاف برابر با ۳۳/۱۶ کیلوکالری بر مول است. علاوه بر این بازه مجموع انرژی انتقال بار برای ساختارهای استخلاف‌دار شده از ۳۳/۱۲ تا ۳۹/۱۵ کیلوکالری

(۱) Bickelhaupt



جدول ۵ - تحلیل طیف سنجی جفت بازهای آدنین-تیمین. فرکانس ارتعاش کششی X-H، اختلاف فرکانس ارتعاش کششی X-H، فرکانس خمشی برون صفحه‌ای ( $\text{cm}^{-1}$ ) و جابه‌جایی شیمیایی پروتون (ppm)

Systems	N-H...O				N-H...N				C-H...O			
	$\nu_{\text{NH}}$	$\Delta\nu_{\text{NH}}$	$\gamma_{\text{NH}}$	$\text{NH}\delta$	$\nu_{\text{NH}}$	$\Delta\nu_{\text{NH}}$	$\gamma_{\text{NH}}$	$\text{NH}\delta$	$\nu_{\text{CH}}$	$\Delta\nu_{\text{CH}}$	$\gamma_{\text{CH}}$	$\text{CH}\delta$
TA	۳۴۰۷/۱۴	-۲۰۲/۰۶	۷۳۶/۱۴	۹/۵۲۲۵	۳۰۰۱/۰۰	-۵۹۴/۹۶	۹۸۵/۶۲	۱۴/۹۹۸۱	۳۱۷۲/۰۱	۴/۹۹	۹۹۴/۶۱	۸/۹۵۱۶
d-TA	۳۳۸۹/۳۳	-۲۱۹/۸۷	۷۴۹/۳۳	۹/۷۱۶۰	۳۰۳۳/۷۶	-۵۶۲/۹۷	۹۸۵/۲۰	۱۴/۷۷۹۲	۳۱۷۳/۷۶	۵/۳۳	۹۹۴/۴۶	۹/۰۵۵۷
pd-TA	۳۳۹۱/۶۸	-۲۱۷/۵۲	۷۴۵/۹۱	۹/۷۲۹۰	۳۰۲۶/۶۲	-۵۶۹/۸۱	۹۸۵/۳۴	۱۴/۷۵۰۵	۳۱۷۳/۳۹	۶/۳۷	۹۹۴/۲۶	۹/۰۲۶۰
TA-d	۳۴۱۷/۸۳	-۱۸۴/۴۲	۷۲۵/۶۰	۹/۳۶۶۴	۲۹۷۳/۸۳	-۶۲۲/۱۳	۹۹۷/۳۰	۱۵/۲۵۹۷	۳۱۷۲/۳۵	۶/۳۰	۹۸۶/۷۸	۹/۰۱۲۵
TA-dp	۳۴۰۶/۹۷	-۱۹۷/۱۲	۷۳۸/۷۹	۹/۴۶۶۹	۳۰۰۰/۴۵	-۵۹۵/۵۱	۹۸۲/۴۴	۱۵/۰۷۲۳	۳۱۷۴/۱۰	۳/۸۲	۹۹۳/۱۵	۹/۰۲۸۵
d-TA-d	۳۴۰۲/۰۱	-۲۰۰/۲۴	۷۳۸/۲۹	۹/۵۶۱۰	۳۰۰۴/۲۹	-۵۹۲/۴۴	۹۹۵/۹۲	۱۵/۰۲۳۴	۳۱۷۲/۷۳	۶/۶۸	۹۸۷/۲۸	۹/۰۵۹۱
pd-TA-d	۳۴۰۳/۶۵	-۱۹۸/۶۰	۷۳۱/۴۲	۹/۵۱۶۵	۲۹۹۸/۴۰	-۵۹۸/۰۳	۹۹۴/۹۰	۱۵/۰۶۷۳	۳۱۷۳/۰۲	۶/۹۷	۹۸۶/۵۶	۹/۰۷۱۵
d-TA-dp	۳۳۷۳/۹۳	-۲۳۰/۱۶	۷۵۷/۳۷	۹/۹۴۳۳	۳۰۶۰/۸۵	-۵۳۵/۸۸	۹۷۲/۴۱	۱۴/۴۷۶۲	۳۱۷۴/۶۱	۴/۳۳	۹۹۰/۰۵	۹/۰۰۴۹
pd-TA-dp	۳۳۹۲/۷۱	-۲۱۱/۳۸	۷۴۴/۳۸	۹/۶۸۹۸	۳۰۲۷/۳۶	-۵۶۹/۰۷	۹۸۴/۶۸	۱۴/۸۴۹۹	۳۱۷۴/۴۸	۴/۲۰	۹۹۳/۶۹	۹/۰۹۴۳

بر طبق جدول ۵، مقدار جابه‌جایی قرمز پیوند X-H در پیوند هیدروژنی N-H...N بیشتر از N-H...O است. بنابراین با توجه به نتیجه‌های بخش‌های پیش، قدرت پیوند هیدروژنی N-H...N بیش‌تر از پیوند هیدروژنی N-H...O است. بیش‌ترین جابه‌جایی قرمز پیوند X-H در پیوند هیدروژنی N-H...N مربوط به ساختار TA-d و بیش‌ترین جابه‌جایی قرمز پیوند X-H در پیوند هیدروژنی N-H...O مربوط به ساختار d-TA-dp است. از آن جایی که بالاترین انرژی پیوند هیدروژنی مربوط به ساختار TA-d است می‌توان گفت پیوند هیدروژنی N-H...N تأثیر بیشتری در انرژی پیوند هیدروژنی ساختار نسبت به پیوند هیدروژنی N-H...O دارد. همچنین بازه مجموع جابه‌جایی قرمز ( $\Delta\nu_{\text{N-H}}$ )  $812/85 \text{ cm}^{-1}$  -  $770/37$  است. ساختار TA-d بیش‌ترین مقدار مجموع جابه‌جایی قرمز در پیوند N-H را دارد. پارامترهای جابه‌جایی شیمیایی پروتون و خمش برون صفحه‌ای در توافق با نتیجه‌های اختلاف فرکانس ارتعاش کششی پیوند X-H است. نتیجه‌ها نشان داد، ساختار TA-d بیش‌ترین مقدار مجموع جابه‌جایی قرمز، بیش‌ترین جابه‌جایی شیمیایی پروتون و خمش برون صفحه‌ای را دارد که در توافق با نتیجه‌های انرژی تشکیل کمپلکس و انرژی کل پیوندهای هیدروژنی است. شکل ۶ ارتباط خطی مجموع  $\Delta\nu_{\text{N-H}}$  با انرژی کل پیوندهای هیدروژنی را نشان می‌دهد. علاوه بر این ارتباط خطی خوبی بین  $\Delta\nu_{\text{N-H}}$  با فاصله پیوند هیدروژنی H...Y در پیوندهای هیدروژنی N-H...O و N-H...N و  $\Delta\nu_{\text{N-H}}$  با چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی H...Y در پیوندهای هیدروژنی N-H...O و N-H...N وجود دارد. به دلیل ارتباط خطی فاصله پیوند هیدروژنی H...Y با چگالی الکترونی در نقطه بحرانی H...Y،

را نشان می‌دهد. همچنین ارتباط خطی عالی بین چگالی الکترونی و عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H در پیوند هیدروژنی X-H...Y وجود دارد. این نتیجه‌ها در توافق با نتیجه‌های انرژی و تحلیل ساختاری و نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها است. همچنین تأثیر استخلافات داکسی ریبوز و فسفات بر روی داده‌های اوربیتال پیوندی طبیعی ساختارها مانند بخش‌های پیش است.

#### پارامترهای طیف سنجی

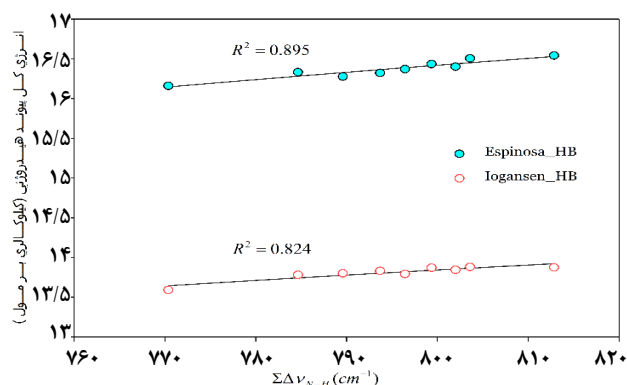
افزون بر تحلیل داده‌های انرژی و ساختاری، از روش‌های گوناگون طیف سنجی نیز برای بررسی پیوند هیدروژنی در ساختارها گوناگون استفاده می‌شود. در بین روش‌های طیف سنجی، طیف سنجی فروسخ (IR) و اندازه‌گیری رزونانس مغناطیس هسته (NMR) اغلب برای بررسی سامانه‌های دارای پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶۴-۶۱]. جدول ۵، داده‌های طیف سنجی شامل فرکانس ارتعاشی کششی X-H، اختلاف فرکانس ارتعاش کششی X-H، ارتعاش خمشی بیرون صفحه‌ای و جابه‌جایی شیمیایی پروتون را نشان می‌دهد. به علت انتقال بار  $\sigma^*_{\text{X-H}} \rightarrow \text{LP } \gamma$ ، طول پیوند X-H و عدد اشغال اوربیتال‌های ضدپیوندی X-H در پیوندهای هیدروژنی N-H...O و N-H...N، افزایش یافته است که با نتیجه‌های مدهای ارتعاش کششی متقارن در توافق است. مد ارتعاش کششی X-H در پیوندهای هیدروژنی N-H...O و H...N، جابه‌جایی قرمز دارد. در حالی که مد ارتعاش کششی X-H در پیوندهای هیدروژنی C-H...O اندکی جابه‌جایی آبی نشان می‌دهد که در توافق با نتیجه‌های گروه بروراتس است. با توجه داده‌های دست‌آمده می‌توان از تأثیر این پیوند هیدروژنی در انرژی کل پیوند هیدروژنی، در مقابل دو پیوند هیدروژنی دیگر چشم‌پوشی کرد.

انرژی پیوند هیدروژنی منفرد، فاصله H...Y، ویژگی‌های چگالی انرژی، عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H و تغییرات فرکانس ارتعاش کششی X-H وجود دارد. به‌طور خلاصه مطالعه‌های کوانتومی ما نشان داد که ساختارها با استخلافات واقعی داکسی ریبوز و گروه فسفات از ساختارهای بدون استخلاف جفت باز آدنین- تیمین، دارای انرژی الکترونی کم‌تر و پایدارتر هستند. بر طبق نتیجه‌های انرژی الکترونی، متصل شدن استخلاف‌های داکسی ریبوز و فسفات به باز آدنین نتیجه‌های متفاوتی را نسبت به اتصال این استخلاف‌ها به باز تیمین در جفت باز TA می‌دهد. همچنین متصل کردن داکسی ریبوز باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی N-H...N و کاهش قدرت پیوند هیدروژنی N-H...O شده است. به‌طور کل اتصال داکسی ریبوز از سر آدنین باعث افزایش بیشتر قدرت پیوند هیدروژنی کل شده است. گروه فسفات باعث تعدیل اثر افزایشی استخلاف داکسی ریبوز بر روی قدرت پیوند هیدروژنی شده است. تغییرات فاصله H...Y در پیوند هیدروژنی C-H...O نسبت به پیوندهای هیدروژنی دیگر در ساختارهای استخلاف‌دار نسبت به ساختار مادر بیش‌تر است. ولی این پیوند به علت غیر خطی بودن زاویه X-H...Y، کم‌ترین انرژی پیوند هیدروژنی را دارد. همچنین نتیجه‌های جابه‌جایی قرمز پیوند X-H در پیوند هیدروژنی X-H...Y، انرژی انتقال بار و عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H، چگالی الکترونی و لاپلاسیان چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند نشان داد که پیوند هیدروژنی N-H...N قوی‌تر از دو پیوند هیدروژنی دیگر است. بیش‌ترین مقدار انرژی این پیوند هیدروژنی متعلق به ساختار TA-d است و مشاهده شد که این ساختار بالاترین انرژی تشکیل کمپلکس و انرژی کل پیوندهای هیدروژنی را دارد. محاسبه‌ها پیشنهاد می‌کند که برای همه پیوندهای هیدروژنی در جفت باز TA با استخلافات متفاوت، مقدار  $G(r)$  و  $V(r)$  تقریباً با هم برابر است که نشان‌دهنده قدرت پیوند هیدروژنی متوسط است.

### قردانی

نویسندگان از دانشگاه سیستان و بلوچستان بابت حمایت مالی دوره پسادکتری (۹۸۲/۲۰۰/۲۱۲۲۰۰۴) تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۳۰



شکل ۶- ارتباط بین مجموع  $\Delta\nu_{N-H}$  و انرژی کل پیوندهای هیدروژنی

ارتباط خطی بین  $\Delta\nu_{N-H}$  با چگالی الکترونی در نقطه بحرانی H...Y نیز وجود دارد. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که اتصال استخلافات داکسی ریبوز و فسفات به بازهای گوناگون تأثیر متفاوت بر روی پیوندهای هیدروژنی منفرد بین جفت باز مورد مطالعه گذاشته است. متصل کردن گروه داکسی ریبوز به باز آدنین در جفت باز TA باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی منفرد N-H...N و متصل کردن آن به باز تیمین در جفت باز TA باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی منفرد N-H...O می‌شود.

### نتیجه‌گیری

در این کار به بررسی و مقایسه انرژی پیوندهای هیدروژنی منفرد و انرژی کل پیوندهای هیدروژنی در جفت باز TA پرداخته شد. برای این منظور از روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(d,p) برای بهینه‌سازی سامانه دارای جفت باز TA بدون استخلاف و با استخلافات واقعی داکسی ریبوز و فسفات، استفاده شد. توصیفگرهای گوناگون برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی مورد ارزیابی قرار گرفت. توصیفگرهای مورد تحلیل شامل پارامترهای هندسی و انرژی، پارامترهای مکان‌شناسی AIM، تجزیه و تحلیل NBO و اندازه‌گیری‌های طیف سنجی می‌باشد. برای به‌دست آوردن دید کلی از قدرت پیوندهای هیدروژنی بین جفت بازها، همبستگی خطی بین توصیفگرهای گوناگون مورد تحلیل قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که معادله خطی خوب بین انرژی کل پیوند هیدروژنی با مجموع چگالی الکترونی در پیوند هیدروژنی X-H...Y، مجموع تغییرات فاصله X-H، مجموع عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی X-H و مجموع تغییرات فرکانس ارتعاش کششی X-H وجود دارد. علاوه بر این همبستگی عالی بین چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی با پارامترهای

## مراجع

- [1] Akbari F., Foroutan M., [Microarrays with a Pillared Patterned Double-Layer Graphene Substrate: A Molecular Dynamics Simulation Approach](#). *Appl. Surf. Sci.*, **479**: 1068–1088 (2019).
- [2] Harding S.E., Channell G., Phillips-Jones M.K., [The Discovery of Hydrogen Bonds in DNA and a Re-Evaluation of the 1948 Creeth Two-Chain Model for Its Structure](#). *Biochem. Soc. Trans.*, **46(5)**: 1171–1182 (2018).
- [3] Acosta-Reyes F.J., Alechaga E., Subirana J.A., Campos J.L., [Structure of the DNA Duplex d\(ATTAAT\) 2 with Hoogsteen Hydrogen Bonds](#). *PLoS One*, **10(3)**: e0120241 (2015).
- [4] Akbari F., Foroutan M., [Molecular Investigation of Evaporation of Biodroplets Containing Single Strand DNA on Graphene Surface](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20(7)**: 4936–4952 (2018).
- [5] Park T., Zimmerman S.C., [Interplay of Fidelity, Binding Strength, and Structure in Supramolecular Polymers](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **128(44)**: 14236–14237 (2006).
- [6] Yurenko Y.P., Zhurakivsky R.O., Ghomi M., Samijlenko S.P., Hovorun D.M., [Ab Initio Comprehensive Conformational Analysis of 2'-Deoxyuridine, the Biologically Significant DNA Minor Nucleoside, and Reconstruction of Its Low-Temperature Matrix Infrared Spectrum](#). *J. Phys. Chem.*, **112(4)**: 1240–1250 (2008).
- [7] Riley K. E., Hobza P., [Noncovalent Interactions in Biochemistry](#). *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **1(1)**: 3–17 (2011).
- [8] Yurenko Y.P., Zhurakivsky R.O., Samijlenko S.P., Hovorun D.M., [Intramolecular CH... O Hydrogen Bonds in the AI and BI DNA-like Conformers of Canonical Nucleosides and Their Watson-Crick Pairs. Quantum Chemical and AIM Analysis](#). *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **29(1)**: 51–65 (2011).
- [9] Brovarets O.O., Yurenko Y. P., Dubey I. Y., Hovorun D.M., [Can DNA-Binding Proteins of Replisome Tautomerize Nucleotide Bases Ab Initio Model Study](#), *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **29(6)**: 1101–1109 (2012).
- [10] Samijlenko S.P., Yurenko Y.P., Stepanyugin A.V., Hovorun D.M., [Tautomeric Equilibrium of Uracil and Thymine in Model Protein– Nucleic Acid Contacts. Spectroscopic and Quantum Chemical Approach](#). *J. Phys. Chem. B*, **114(3)**: 1454–1461 (2010).
- [11] Yurenko Y.P., Zhurakivsky R.O., Ghomi M., Samijlenko S.P., Hovorun D.M., [How Many Conformers Determine the Thymidine Low-Temperature Matrix Infrared Spectrum? DFT and MP2 Quantum Chemical Study](#). *J. Phys. Chem. B*, **111(32)**: 9655–9663 (2007).
- [12] Lu H., Wang Y., Wu Y., Yang P., Li L., Li S., [Hydrogen-Bond Network and Local Structure of Liquid Water: An Atoms-in-Molecules Perspective](#). *J. Chem. Phys.*, **129(12)**: 124512 (2008).
- [13] Poole P.H., Sciortino F., Grande T., Stanley H.E., Angell C.A., [Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water](#). *Phys. Rev. Lett.*, **73(12)**: 1632–1635 (1994).
- [14] Méndez J., Stillman B., [Perpetuating the Double Helix: Molecular Machines at Eukaryotic DNA Replication Origins](#). *Bioessays*, **25(12)**: 1158–1167 (2003).

- [15] Rohs R., West S.M., Sosinsky A., Liu P., Mann R.S., Honig B., [The Role of DNA Shape in Protein–DNA Recognition](#). *Nature*, **461(7268)**: 1248–1253 (2009).
- [16] Hobza P., Šponer J., [Structure, Energetics, and Dynamics of the Nucleic Acid Base Pairs: Nonempirical Ab Initio Calculations](#). *Chem. Rev.*, **99(11)**: 3247–3276 (1999).
- [17] Isaacs E.D., Shukla A., Platzman P.M., Hamann D.R., Barbiellini B., Tulk C.A., [Covalency of the Hydrogen Bond in Ice: A Direct X-Ray Measurement](#). *Phys. Rev. Lett.*, **82(3)**: 600 (1999).
- [18] Ragot S., Gillet J.-M., Becker P.J., [Interpreting Compton Anisotropy of Ice I h: A Cluster Partitioning Method](#). *Phys. Rev. B*, **65(23)**: 235115 (2002).
- [19] Asensio A., Kobko N., Dannenberg J.J., [Cooperative Hydrogen-Bonding in Adenine–Thymine and Guanine–Cytosine Base Pairs. Density Functional Theory and Møller–Plesset Molecular Orbital Study](#). *J. Phys. Chem. A*, **107(33)**: 6441–6443 (2003).
- [20] Grunenberg J., [Direct Assessment of Interresidue Forces in Watson–Crick Base Pairs using Theoretical Compliance Constants](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **126(50)**: 16310–16311 (2004).
- [21] Baker J., Pulay P., [The Interpretation of Compliance Constants and Their Suitability for Characterizing Hydrogen Bonds and Other Weak Interactions](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **128(35)**: 11324–11325 (2006).
- [22] Scheiner S., [Contributions of NH...O and CH...O Hydrogen Bonds to the Stability of  \$\beta\$ -Sheets in Proteins](#). *J. Phys. Chem. B*, **110(37)**: 18670–18679 (2006).
- [23] Dong H., Hua W., Li S., [Estimation on the Individual Hydrogen-Bond Strength in Molecules with Multiple Hydrogen Bonds](#). *J. Phys. Chem. A*, **111(15)**: 2941–2945 (2007).
- [24] Kawahara S., Uchimar T., Taira K., Sekine M., [An Ab Initio Study of the Hydrogen Bond Energy of Base Pairs Formed between Substituted 9-Methylguanine Derivatives and 1-Methylcytosine](#). *J. Phys. Chem. A*, **106(13)**: 3207–3212 (2002).
- [25] Kawahara S., Uchimar T., Taira K., Sekine M., [Ab Initio Evaluation of the Substitution Effect of the Hydrogen Bond Energy of the Watson–Crick Type Base Pair between 1-Methyluracil and Substituted 9-Methyladenine Derivatives](#). *J. Phys. Chem. A*, **105(15)**: 3894–3898 (2001).
- [26] Šponer J., Hobza P., [Interaction Energies of Hydrogen-Bonded Formamide Dimer, Formamidine Dimer, and Selected DNA Base Pairs Obtained with Large Basis Sets of Atomic Orbitals](#). *J. Phys. Chem. A*, **104(19)**: 4592–4597 (2000).
- [27] Šponer J., Leszczyński J., Hobza P., [Nature of Nucleic Acid–Base Stacking: Nonempirical Ab Initio and Empirical Potential Characterization of 10 Stacked Base Dimers. Comparison of Stacked and H-Bonded Base Pairs](#). *J. Phys. Chem.*, **100(13)**: 5590–5596 (1996).
- [28] Meng F., Liu C., Xu W., [Substituent Effects of R \(R= CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, F and NO<sub>2</sub>\) on the A: T and C: G Base Pairs: A Theoretical Study](#). *Chem. Phys. Lett.*, **373(1–2)**: 72–78 (2003).
- [29] Meng F., Wang H., Xu W., Liu C., [Theoretical Study of GC+/GC Base Pair Derivatives](#). *Chem. Phys.*, **308(1–2)**: 117–123(2005).

- [30] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb Ma., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A.,” *Gaussian 09*”, Revision D. 01, *Gaussian. Inc. Wallingford, CT* **201** (2009).
- [31] Becke A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange* *J. Chem. Phys.*, **98(7)**: 5648 (1993).
- [32] Ziegler T., *Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics. Chem. Rev.*, **91(5)**: 651–667 (1991).
- [33] Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A.,” *Ab initio Mol. orbital theory* “, John Wiley; New York 63–101(1986).
- [34] Štrajbl M., Florián J., *Density Functional Calculations of the Pseudorotational Flexibility of Tetrahydrofuran. Theor. Chem. Acc.*, **99(3)**: 166–170 (1998).
- [35] Brovarets O.O., Yurenko Y.P., Hovorun D.M., *Intermolecular CH... O/N H-Bonds in the Biologically Important Pairs of Natural Nucleobases: A Thorough Quantum-Chemical Study. J. Biomol. Struct. Dyn.*, **32(6)**: 993–1022 (2014).
- [36] Lozynski M., Rusinska-Rozzak D., Mack H.-G., *Hydrogen Bonding and Density Functional Calculations: The B3LYP Approach as the Shortest Way to MP2 Results. J. Phys. Chem. A*, **102(17)**: 2899–2903 (1998).
- [37] Boys S.F., Bernardi F., *The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. Mol. Phys.*, **19(4)**: 553–566 (1970).
- [38] Biegler Konig F.W., Schonbohm J., Bayles D., *Software News and Updates AIM2000. J Comput Chem*, **22(5)**: 545–559 (2001).
- [39] Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F., *NBO*, Version 3.1; University of Wisconsin: Madison, WI. (1992).
- [40] Popelier P.L.A., Aicken F.M., O’Brien S.E., *Chemical Modelling: Applications and Theory. R. Soc. Chem. Spec. Period. Rep.*, **1**: 143–198 (2000).
- [41] Espinosa E., Molins E., *Retrieving Interaction Potentials from the Topology of the Electron Density Distribution: The Case of Hydrogen Bonds. J. Chem. Phys.*, **113(14)**: 5686–5694 (2000).
- [42] Iogansen A.V., *Direct Proportionality of the Hydrogen Bonding Energy and the Intensification of the Stretching  $\nu$  (XH) Vibration in Infrared Spectra. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **55(7–8)**: 1585–1612 (1999).
- [43] Rozenberg M., Jung C., Shoham G., *Low-Temperature FTIR Spectra and Hydrogen Bonds in Polycrystalline Adenosine and Uridine. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **61(4)**: 733–741 (2005).
- [44] Bader R.F.W., *A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. J. Phys. Chem. A*, **102(37)**: 7314–7323 (1998).
- [45] Bader R.F.W., *A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. Chem. Rev.*, **91(5)**: 893–928 (1991).

- [46] Becke A., "The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design"; *John Wiley & Sons*, (2007).
- [47] Bader R.F.W., *A Quantum Theory of molecular structure and its applications*, *Chem. Rev.*, **91(5)**: 893-928 (1991).
- [48] Koch U., Popelier P.L.A., *Characterization of CHO Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density*. *J. Phys. Chem.*, **99(24)**: 9747-9754 (1995).
- [49] Koritsanszky T.S., Coppens P., *Chemical Applications of X-Ray Charge-Density Analysis*. *Chem. Rev.*, **101(6)**: 1583-1628 (2001).
- [50] Stash A.I., Tsirelson V.G., *Modern Possibilities for Calculating Some Properties of Molecules and Crystals from the Experimental Electron Density*. *Crystallogr. Reports.*, **50(2)**: 177-184 (2005).
- [51] Ranganathan A., Kulkarni G.U., Rao C.N.R., *Probing the Hydrogen Bond through Experimental Charge Densities*. *J. Mol. Struct.*, **656(1-3)**: 249-263 (2003).
- [52] Poater J., Visser R., Sola M., Bickelhaupt *Hydrogen-Hydrogen Bonding in Planar Biphenyl, Predicted by Atoms-In-Molecules Theory, Does Not Exist*, *FM. Chem. Eur. J.*, **12(10)**: 2889-2895 (2006).
- [53] Cioslowski J., Mixon S.T., Fleischmann E.D., *Electronic Structures of Trifluoro-, Tricyano-, and Trinitromethane and Their Conjugate Bases*. *J. Am. Chem. Soc.*, **113(13)**: 4751-4755 (1991).
- [54] Abramov Y.A., *On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution*. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, **53(3)**: 264-272 (1997).
- [55] Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F., *Electronic Basis of Improper Hydrogen Bonding: A Subtle Balance of Hyperconjugation and Rehybridization*. *J. Am. Chem. Soc.*, **125(19)**: 5973-5987 (2003).
- [56] Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.a., Pochatko D.J., *Natural Bond Orbital Analysis of Molecular Interactions: Theoretical Studies of Binary Complexes of Hydrogen Fluoride, Water, Ammonia, Molecular Nitrogen, Molecular Oxygen, Carbon Monoxide, and Carbon Dioxide with Hydrogen Fluoride, Water, and Ammonia*. *J. Chem. Phys.*, **84(10)**: 5687-5705 (1986).
- [57] Curtiss L.A., Pochatko D.J., Reed A.E., Weinhold F., *Investigation of the Differences in Stability of the OC... HF and CO... HF Complexes*. *J. Chem. Phys.*, **82(6)**: 2679-2687 (1985).
- [58] Weinhold F., Reed AE., Curtiss LA., Weinhold F., *For a Deeper Discussion of This Approach*, *Chem. Rev.*, **88**: 899 (1988).
- [59] Fonseca Guerra C., Bickelhaupt F.M., *Charge Transfer and Environment Effects Responsible for Characteristics of DNA Base Pairing*. *Angew. Chemie. Int. Ed.*, **38(19)**: 2942-2945 (1999).
- [60] van der Wijst T., Guerra C.F., Swart M., Bickelhaupt F.M., *Performance of Various Density Functionals for the Hydrogen Bonds in DNA Base Pairs*. *Chem. Phys. Lett.*, **426(4-6)**: 415-421 (2006).
- [61] Ida R., De Clerk M., Wu G., *Influence of N-H...O and C-H...O Hydrogen Bonds on the 17O NMR Tensors in Crystalline Uracil: Computational Study*. *J. Phys. Chem. A*, **110(3)**: 1065-1071 (2006).

[62] Torrent M., Mansour D., Day E.P., Morokuma K., [Quantum Chemical Study on Oxygen-17 and Nitrogen-14 Nuclear Quadrupole Coupling Parameters of Peptide Bonds in  \$\alpha\$ -Helix and  \$\beta\$ -Sheet Proteins](#). *J. Phys. Chem. A*, **105(18)**: 4546–4557 (2001).

[۶۳] گلوی ثانی م.، بهلولی م.، غفاری مقدم م.، خرسندی خ.، شهرکی س.، [برهمکنش DNA با رنگ زرد دایرکت ۴۲ توسط روش‌های طیف سنجی](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، (۳): ۳۸ تا ۲۰۱ تا ۲۰۹ (۱۳۹۸).

[۶۴] اسمعیل زایی ز.، صبوری ع.ا.، منصوری ترشیزی ح.، سعیدی فر م.، دیوسالار ع.، [مطالعه برهمکنش کمپلکس‌های نیکل \(II\) دارای لیگاندهای آروماتیک مسطح با DNA غده تیموس](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، (۲): ۳۲ تا ۱ تا ۱۳ (۱۳۹۲).