

مطالعه توتومری $\text{NH}_2\text{NO} (\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3)_{n=1,2,3}$ در فاز گاز/حلال با استفاده از محاسبات

کوانتومی

علی محبوبی فر^۱، معصومه ایقایی^{۲*}، سید امیر سیادتی^۳^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه شیمی، شاهرود، ایران^۲ دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، آزمایشگاه شبیه سازی مولکولی، تبریز، ایران^۳ باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۳/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۲

چکیده

در این تحقیق تعادلات توتومری نیتروز آمین و حالت گذار حاصل از انتقال $1\text{و}3$ اتم هیدروژن با استفاده از محاسبات کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت. تعادلات در حضور یک تا سه مولکول (آب و آمونیاک) و به صورت دایمر و تریمر نیز انجام شد. بدین منظور انرژی و ساختارهای بهینه با استفاده از نظریه تابعیت چگال با استفاده از تابعیت $B3LYP$ و سری پایه $6-311++G(d,P)$ در فاز گاز بدست آمدند. توسط محاسبات فرکانسی، توابع نرمودینامیکی و سینتیکی استخراج شده و نتایج حاکی از آن است که در حضور دو مولکول تعادلات، کمترین سد انرژی را دارند و کاهش ثابت دی الکتریک، باعث تسهیل فرآیند توتومری می شود.

واژگان کلیدی: توتومری، نظریه تابعیت چگال، حالت گذار، نیتروز آمین

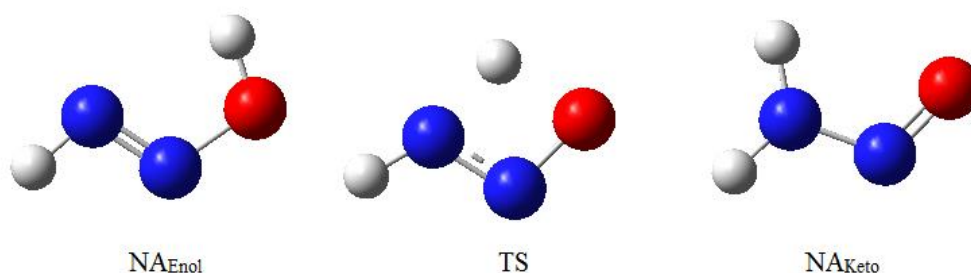
۱- مقدمه:

مفهوم توتومری را می توان ورای شکل های انول - کتو بسط داد. از ترکیب نیترات با اسید های آمینه نیتروز آمین تشکیل می شود. نیتروز آمین ها، ترکیبات سرطان زا را تشکیل می دهند [۱و۲] که می تواند تومور را وادار به فعال شدن کرده و در نتیجه باعث سرطان شود [۳] و از یک مجموعه گوناگون از ترکیبات نیتروژنی و نیتریتها یا مشتقات آن تشکیل می شوند [۴و۵]. نیتروز آمین ها در گروه های مختلف غذایی از جمله عرقیات، روغن های نباتی [۹-۶]، پنیر [۱۰]، آب آشامیدنی [۱۱]، آب جو [۱۲و۱۳]، ماهی شور و دریایی [۱۴و۱۵]، و غذاهایی که توسط گاز طبیعی یا ظروف الکتریکی پخته می شوند [۱۶-۱۸] وجود دارد و همچنین در شیمی اتمسفری (جوی) مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۹]. ساختار نیتروز آمین (NA) به گونه ای است که با وجود دو عامل NH_2 و NO می توان پیوند هیدروژنی با مولکول هایی مثل آب و آمونیاک تشکیل بدهند و از آنجایی که NA و آب هردو در بدن وجود دارند، تأثیرات آن را می توان بررسی کرد تا بیشتر به واقعیت نزدیک باشد. از جمله کارهای انجام شده می توان به مطالعه Ab Initio برای مکانیسم N-nitrosamine در سال ۱۹۸۴

[۲۰] و محاسبات توتومری به صورت دیمر نیز اشاره کرد [۲۱]. در فاز حلال نیتروز آمین از برهمکنش یون آمونیوم با یون نیتريت تشکیل می شود [۲۲]. مکانیسم شیمیایی سرطان زایی با استفاده از نیتروز آمین به روش تئوری آغازین مورد بررسی قرار گرفت [۲۳] که در ادامه این کار ساختار لوئیس برای ۹ ایزومر از نیتروز آمین به روش شیمی کوانتومی انجام شد [۲۴]. بررسی طیف های IR برای فرم های مختلف نیتروز آمین از قبیل NH_2NO ، NH_2NO^+ و NNOH^+ به روش B3LYP/cc-PVTZ نیز صورت گرفت [۲۵]. در این تحقیق فرآیند توتومری در حالت های مختلف از شبیه سازی تا رسیدن به نتیجه مطلوب انجام گرفت.

۲- بحث و نتیجه گیری:

ساختار بهینه نیتروز آمین در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- فرم ساده توتومری نیتروز آمین (ماده اولیه - محصول و حالت گذار)

پس از بهینه سازی فرم ساده نیتروز آمین به روش B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,P)، محاسبات فرکانسی و حالت گذار آنها محاسبه و مقادیر ترمودینامیکی و سنیتیکی نیز استخراج شد. انرژی ها در جدول ۱ آمده و نشان می دهد که فرم NA_{Keto} با انرژی $185/912 \text{ kcal/mol}$ پایدارتر از فرم NA_{Enol} با انرژی $185/908 \text{ kcal/mol}$ است.

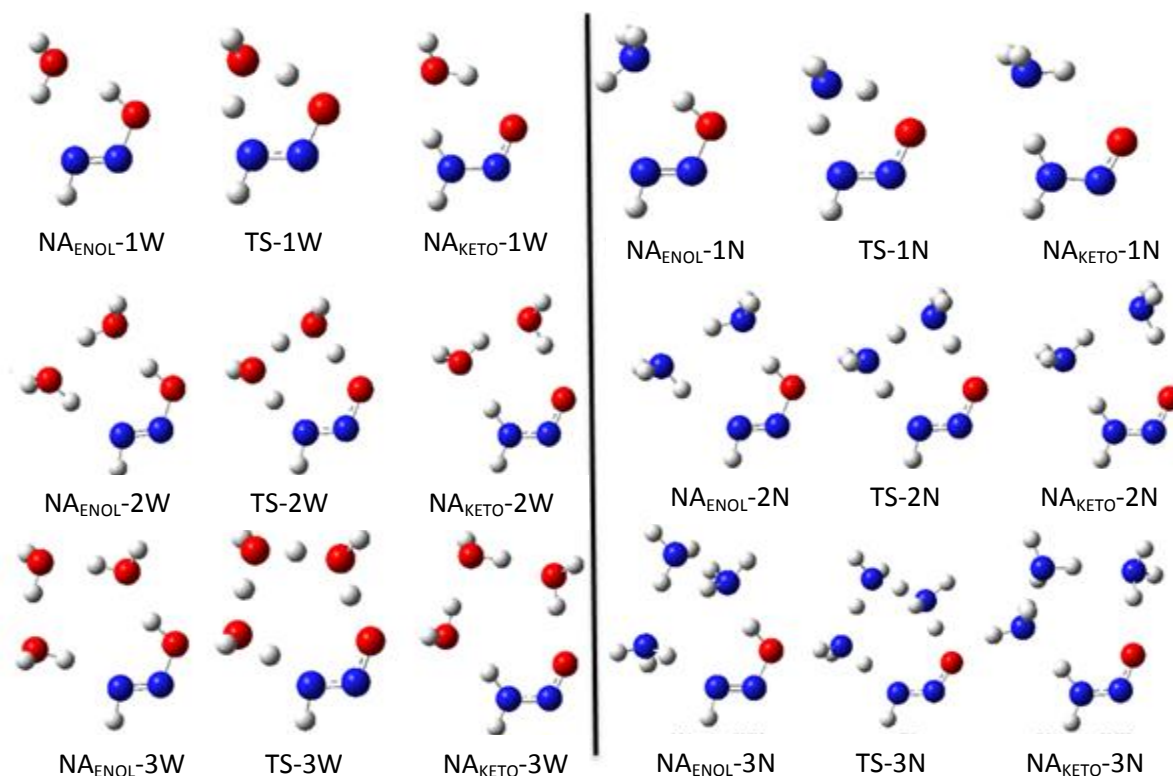
جدول ۱- انرژی محاسبه شده توتومر های (فرم کتو/فرم انول) نیتروز آمین (kcal/mol).

	ϵ_0 Enol	ϵ_0 Keto		ϵ_0 Enol	ϵ_0 Keto
NA	-۱۸۵/۹۰۸	-۱۸۵/۹۱۲	NA-NW	-۳۱۸/۹۷۸	-۳۱۸/۹۸۲
NA-1W	-۲۶۲/۳۷۹	-۲۶۲/۳۸۴	NA-WN	-۳۱۸/۹۷۸	-۳۱۸/۹۸۴
NA-2W	-۳۳۸/۸۵۵	-۳۳۸/۶۰۸	NA-Dimer	۳۷۱/۸۳۱	-۳۷۱/۸۴۱
NA-3W	-۴۱۵/۳۲۸	-۴۱۵/۳۳۵	NA-Trimer	-۵۵۷/۷۴۳	-۵۵۷/۷۶۶
NA-1N	-۲۴۲/۵۰۵	-۲۴۲/۵۰۸	NA-Solv _{Water}	-۱۸۵/۹۱۵	-۱۸۵/۹۲۳
NA-2N	-۲۹۹/۰۹۸	-۲۹۹/۱۰۲	NA-Solv _{Methanol}	-۱۸۵/۹۱۴	-۱۸۵/۹۲۲
NA-3N	-۳۵۵/۶۸۹	-۳۵۵/۶۹۳	NA-Solv _{Ethanol}	-۱۸۵/۹۱۴	-۱۸۵/۹۲۲

در ادامه نیتروز آمین با عبارت مختصر NA و مدل های در حضور مولکول های آب و آمونیاک به ترتیب با عبارت مختصر NA-nN و NA-nW، که n تعداد مولکول و W و N به ترتیب مولکول های آب و آمونیاک می باشند انتخاب و بکار برده شده

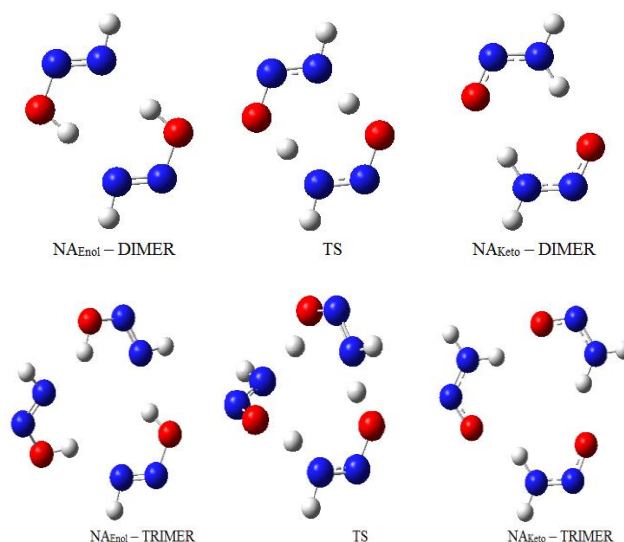
است. انرژی های حالت کتو و انول برای همه مدل های توتومری در این تحقیق در جدول ۱ حاکی از آن است که فرم کتو پایدارتر از فرم انولی خودش است که خود تأییدی بر پایداری کتو نسبت به انول می باشد.

محاسبات در فاز گاز و در حضور یک تا سه مولکول (آب و آمونیاک) ادامه یافت و پس از استخراج انرژی ها نتایج در (جدول ۲) آورده شده است. پس از بهینه سازی تمام ساختارها در حضور مولکول های آب و آمونیاک (شکل ۲)، حالت گذار آنها نیز با دو روش QST2 و QST3 مورد بررسی قرار گرفت و طبق جدول ۲ نتایج نشان می دهد که کمترین سد انرژی در حضور دو مولکول آب و آمونیاک می باشد بطوری که برای توتومری شدن در حضور دو مولکول آب $NA-2H_2O$ برای مسیره های رفت و برگشت کمترین سد انرژی به ترتیب $۱۶/۳۴۰$ و $۱۲/۰۷۰$ کیلو کالری بر مول می باشد. همچنین برای $NA-2NH_3$ نیز به ترتیب $۱۶/۰۲۰$ و $۱۲/۹۹۵$ برای مسیره های رفت و برگشت می باشد که کمترین سد انرژی را دارند. طبق نمودار ۱ در تمام حالت ها فرایند توتومری به صورت $NA-nNH_3$ بهتر انجام می شود چون سد انرژی کمتری نسبت به $NA-nH_2O$ دارند و تبدیل فرم انول به کتو در حضور مولکول های آمونیاک راحت تر از تبدیل فرم انول به کتو در حضور مولکول آب است. طبق جدول ۲ اختلاف انرژی ΔG^\ddagger_f برابر با $۳۳/۴۸۴$ کیلوکالری بر مول است که بیشتر از مقدار خودش در ΔG^\ddagger_b که برابر با $۳۰/۳۲۹$ کیلوکالری بر مول است می باشد.



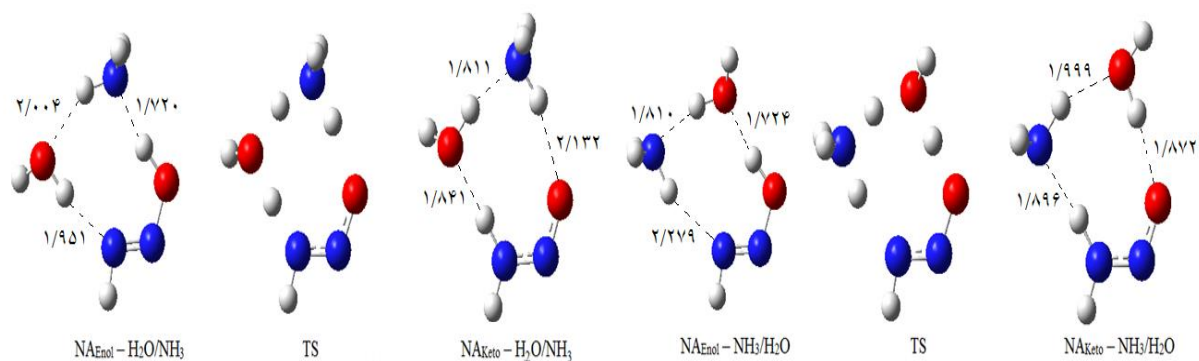
شکل ۲- توتومری نیتروز آمین در حضور یک تا سه مولکول (آب/آمونیاک).

در ادامه مدل دیگری از توتومری مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل فرآیند توتومری به صورت ساده و بصورت دایمر و تریمر انجام گرفت که فرم دایمری با سد انرژی ۵/۹۳۰ و ۱۳/۲۲۷ برای هر دو مسیر کمترین سد انرژی فعالسازی را دارند و باعث تسهیل واکنش می شوند. در این روش واکنش توسط اتم هیدروژن مربوط به مولکول هم نام خود به صورت دوتایی و سه تایی (شکل-۳) انجام می شود که در بین آنها فرم دایمری با کمترین انرژی بهترین حالت می باشد.



شکل ۳- توتومری نیتروز آمین به صورت دایمر و تریمر

در مدل دیگر (شکل ۴) مولکول آب و آمونیاک یک بار به صورت جور هسته $\text{O-H}\dots\text{N}$ و $\text{N-H}\dots\text{O}$ و بار دیگر به صورت ناجور هسته $\text{O-H}\dots\text{N}$ و $\text{N-H}\dots\text{O}$ بهینه شدند که نتایج جدول ۴ حاکی از آن است که فرم ناجور هسته در هر دو حالت کتو و انول پایدارتر از فرم جور هسته می باشد.



شکل ۴- توتومری نیتروز آمین همزمان با استفاده از مولکول های آب و آمونیاک.

در فرم جور هسته برای حالت کتو پیوند هیدروژنی $\text{O-H}\dots\text{N}$ و $\text{N-H}\dots\text{O}$ به ترتیب ۱/۸۹۶ و ۱/۸۷۲ آنگستروم می باشد و در فرم انولی جور هسته نیز به ترتیب مقادیر ۲/۲۷۹ و ۱/۷۲۴ آنگستروم می باشد که نتیجه می شود در فرم جور هسته

پیوند هیدروژنی O-H...O قوی تر از پیوند هیدروژنی N-H...N می باشد. پیوند هیدروژنی میان دو مولکول آب و آمونیاک هم بررسی شد که در آنها مقادیر ۱/۹۹۹ و ۱/۸۱۰ آنگستروم وجود دارد که نشان می دهد پیوند هیدروژنی O-H...N قویتر از پیوند هیدروژنی N-H...O می باشد.

جدول ۲- توابع ترمودینامیکی و سینتیکی توتومری نیتروز آمین: اختلاف انرژی kcal/mol، سرعت واکنش s^{-1} .

	NA	NA-1H ₂ O	NA-2H ₂ O	NA-3H ₂ O	NA-1NH ₃	NA-2NH ₃	NA-3NH ₃
ΔE	۲/۹۶۹	۳/۳۵۹	۳/۹۷۷	۴/۴۷۲	۱/۷۰۶	۲/۶۶۳	۲/۷۶۰
ΔH	۲/۷۱۰	۳/۱۲۴	۳/۷۴۴	۴/۲۸۲	۱/۶۵۶	۲/۴۲۶	۲/۴۹۹
ΔG	۳/۱۵۵	۳/۶۳۶	۴/۲۷۰	۴/۵۶۷	۱/۹۵۰	۳/۰۲۴	۳/۱۶۱
ΔS	-۱/۴۸۸	-۱/۷۱۵	-۱/۷۶۶	-۰/۹۵۸	-۰/۹۹۰	-۲/۰۰۵	-۲/۲۲۰
K_{eq}	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۴	۰/۰۳۷	۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
$\Delta G_f^\#$	۳۳/۴۸۴	۱۷/۱۸۹	۱۶/۳۴۰	۱۹/۵۲۱	۱۶/۶۱۴	۱۶/۰۲۰	۱۷/۳۶۹
$\Delta G_b^\#$	۳۰/۳۲۹	۱۳/۵۵۳	۱۲/۰۷۰	۱۴/۹۵۳	۱۴/۶۶۳	۱۲/۹۹۵	۱۵/۳۲۳
k_f	۱/۷۶۳×۱۰ ^{-۱۲}	۱/۵۵۵×۱۰ ^۰	۶/۵۱۹×۱۰ ^۰	۳/۰۳۵×۱۰ ^{-۲}	۴/۱۰۵×۱۰ ^۰	۱/۱۱۸×۱۰ ^{-۱}	۱/۱۴۷×۱۰ ^۰
k_b	۳/۶۲۳×۱۰ ^{-۱۰}	۷/۱۹۹×۱۰ ^{-۲}	۸/۷۹۹×۱۰ ^{-۳}	۶/۷۷۶×۱۰ ^{-۱}	۱/۱۰۵×۱۰ ^{-۲}	۱/۸۴۶×۱۰ ^{-۳}	۳/۶۲۸×۱۰ ^{-۱}

جدول ۳- توابع ترمودینامیکی و سینتیکی در حضور مولکول آب و آمونیاک: اختلاف انرژی kcal/mol، سرعت واکنش s^{-1} .

	NA-WN	NA-NW	NA-Trimer	NA-Dimer
ΔE	۲/۹۷۳	۳/۶۹۰	۱۴/۸۷۸	۶/۹۰۲
ΔH	۲/۶۶۶	۳/۵۰۰	۱۴/۳۸۱	۶/۵۶۱
ΔG	۳/۴۷۲	۳/۹۵۷	۱۵/۰۷۷	۷/۲۹۷
ΔS	-۲/۷۰۳	-۱/۵۳۷	-۲/۳۳۲	۲/۴۶۶
K_{eq}	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۸/۸۵۵×۱۰ ^{-۱۲}	۰/۰۰۰
$\Delta G_f^\#$	۱۴/۹۲۵	۱۴/۲۴۶	۲۹/۷۹۷	۵/۹۳۰
$\Delta G_b^\#$	۱۰/۱۹۸	۱۰/۲۸۸	۱۴/۷۲۰	۱۳/۲۲۷
k_f	۷/۱۰۴×۱۰ ^{-۱}	۲/۲۳۴×۱۰ ^{-۲}	۸/۸۹۰×۱۰ ^{-۱۰}	۲/۷۸۹×۱۰ ^{-۸}
k_b	۲/۰۷۳×۱۰ ^{-۵}	۱/۷۸۱×۱۰ ^{-۵}	۱/۰۰۴×۱۰ ^{-۲}	۱/۲۴۸×۱۰ ^{-۳}

پس از بررسی جدول ۳، توابع ترمودینامیکی و سینتیکی نشان می دهد که بیشترین اختلاف انرژی برای آب مربوط به NA-3H₂O می باشد که معادل ۴/۴۷۲ دارد و برای آمونیاک نیز NA-3NH₃ می باشد که اختلاف انرژی ۲/۷۶۰ دارد و این اختلاف با افزایش تعداد مولکول های آمونیاک و آب افزایش میابد. تغییرات آنتالپی که بیانگر گرمای مبادله شده واکنش است نشان می دهد که NA-1H₂O و NA-1NH₃ کمترین مقدار را در مدل آب پوشی و آمونیاک پوشی دارند و دارای کمترین گرمای آزاد شده می باشند که باعث خود بخودی بودن واکنش و پیشرفت بیشتر آن خواهد شد. ΔG واکنشی که مقدار انرژی قابل دسترس می باشد برای نیتروز آمین در حضور یک مولکول از آب و آمونیاک دارای منفی ترین انرژی می باشند که از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب هستند. مقدار ثابت تعادل نیز تایید کننده درستی تغییرات انرژی آزاد می باشد (جدول ۲). ثابت

سرعت واکنش که تابعی از ΔG^\ddagger واکنش می باشد از $1/763 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ در فرم ساده به $6/519 \text{ s}^{-1}$ و $1/118 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ به ترتیب در حضور دو مولکول آب و دو مولکول آمونیاک برای مسیر رفت افزایش می یابد که نشان می دهد انتقال اتم هیدروژن به کمک مولکول واسطه راحت تر از انتقال آن به صورت مستقیم می باشد و با سرعت بیشتری فرم کتو به انول تبدیل خواهد شد.

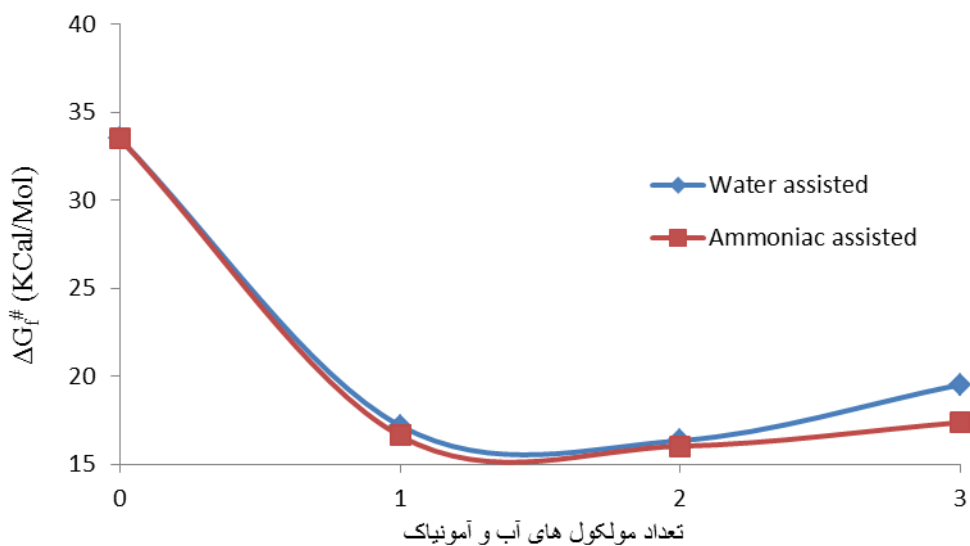
پس از اتمام محاسبات در فاز گاز، بررسی در فاز حلال ادامه یافت. دلیل استفاده از سه حلال مختلف (آب و اتانول و متانول) انتخاب شده این است که آب در بدن به فراوانی وجود دارد و بر روی نیتروز آمین به راحتی تأثیر می گذارد و وارد واکنش می شود. از طرفی به دلیل نوشیدن مشروبات الکلی مقدار زیادی از اتانول وارد بدن می شود و چون نیتروز آمین خود سرطان زا بوده لذا حل شدن آن در اتانول می تواند سرعت واکنش را کند یا سریع کند و از طرفی دیگر یک سری افراد سهواً یا عمدتاً از متانول استفاده می کنند که خود باعث نابینایی و حتی مرگ می شود. این امر باعث شد تا علاوه بر آب از دو الکل دیگر نیز به عنوان حلال در محاسبات استفاده شود تا تغییرات ثابت دی الکتریک آنها در انجام فرآیند توتومری مشخص شود. از حلال های نامبرده ثابت های دی الکتریک آب و متانول و اتانول هر کدام در دمای $298/15$ درجه کلون به ترتیب $78/32$ ، $32/6$ و $24/3$ و برای گاز (خلاء) هم یک است.

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی توتومری نیتروز آمین در فاز حلال (KCal/mol).

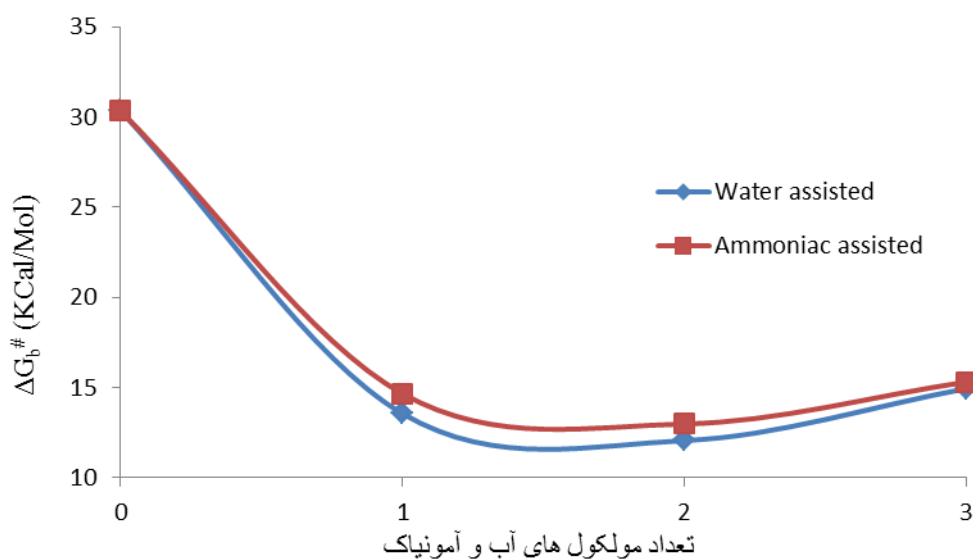
	Gas	Solv ^{Ethanol}	Solv ^{Methanol}	Solv ^{Water}
ΔE	2/969	5/250	5/133	5/176
ΔH	2/710	5/131	5/011	5/054
ΔG	3/155	5/304	5/187	5/230
ΔS	-1/488	-0/574	-0/590	-0/589
K_{eq}	0/004	0/0001	0/0001	0/0001
ΔG_f^\ddagger	33/484	35/583	35/477	35/517
ΔG_b^\ddagger	30/329	30/281	30/289	30/286
k_f	$1/763 \times 10^{-12}$	$5/099 \times 10^{-14}$	$6/098 \times 10^{-14}$	$5/700 \times 10^{-14}$
k_b	$3/623 \times 10^{-10}$	$3/929 \times 10^{-10}$	$3/876 \times 10^{-10}$	$3/896 \times 10^{-10}$

طبق نتایج جدول ۴ اختلاف انرژی با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، افزایش یافته است. آنتالپی واکنش با زیادتر شدن ثابت دی الکتریک حلال، مثبت تر شده و گرمای بیشتری آزاد می کند و ΔG واکنش نیز در فاز حلال که بیشترین ثابت دی الکتریک را دارد بیشترین سد انرژی را دارد که نتیجه می شود در فاز گاز فرآیند توتومری نیتروز آمین بهتر انجام می شود و به انرژی کمتری نیاز دارد. سد انرژی فعالسازی برای مسیر رفت فرم ساده توتومری با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، افزایش یافته و برای مسیر برگشت کاهش یافته است (نمودار ۳). از این رو چنین نتیجه می شود که برای مسیر رفت با کاهش ثابت

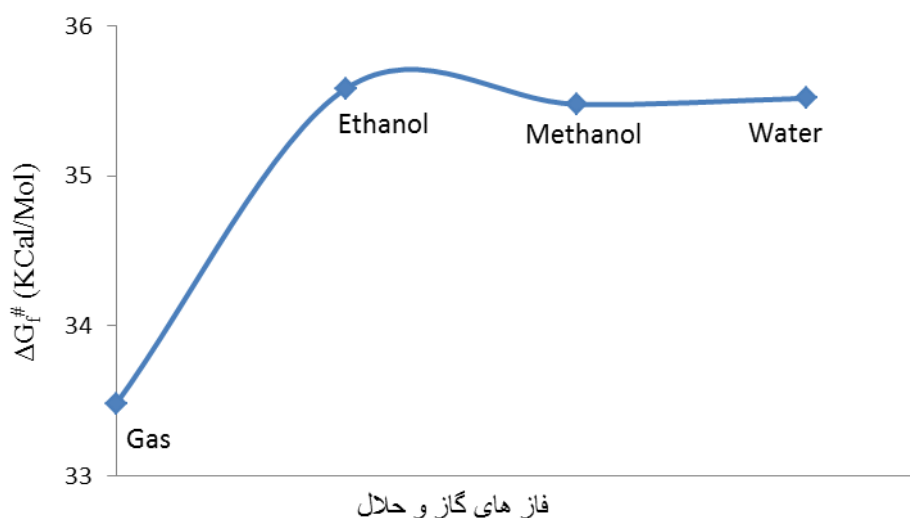
دی الکترونیک تبدیل فرم کتو به گذار بهتر است و همچنین در مسیر برگشت با افزایش ثابت دی الکترونیک تبدیل فرم انول به کتو راحت تر انجام می گیرد.



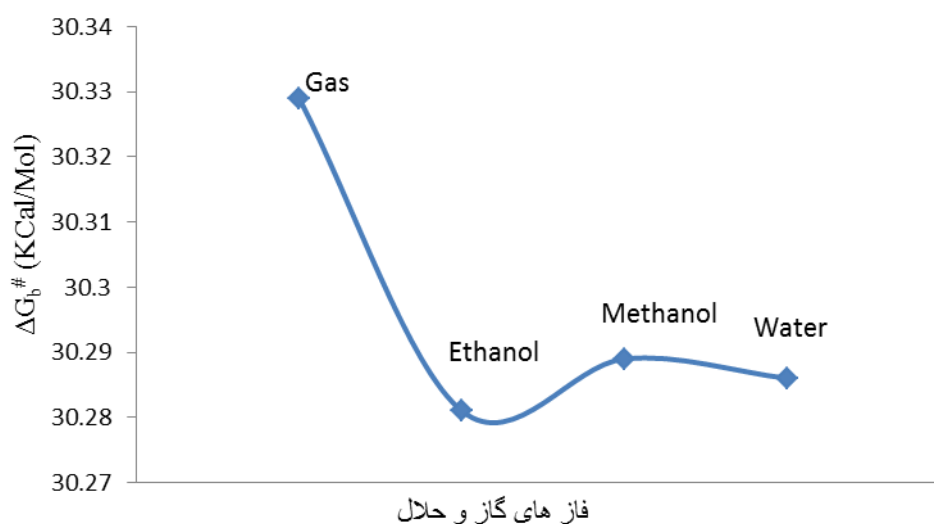
نمودار ۱- سد انرژی فعالسازی برای مسیر رفت در فاز گاز.



نمودار ۲- سد انرژی فعالسازی برای مسیر برگشت در فاز گاز.



نمودار ۳- سد انرژی فعالسازی برای مسیر رفت در فاز گاز و حلال.



نمودار ۳- سد انرژی فعالسازی برای مسیر برگشت در فاز گاز و حلال.

۳- نتیجه گیری:

در این تحقیق محاسبات بهینه سازی، انرژی، پایداری، فرکانس، انتقال هیدروژن، توابع ترمودینامیکی و سینتیکی نیتروز آمین انجام شده است. محاسبات با استفاده از روش DFT در سطح بالای 6-311++G(d,p) صورت پذیرفت. فرم کتو پایدارتر از فرم انولی خودش می باشد و توتومری در حضور دو مولکول (آب و آمونیاک) برای هر دو مسیر رفت و برگشت با سد انرژی کمتر و بهتر انجام می شود. اختلاف انرژی در فاز گاز و حلال چشم گیر نبوده ولی در مسیر رفت و برگشت متفاوت می باشد. در مسیر رفت اختلاف انرژی حلال نسبت به گاز، بیشتر از اختلاف انرژی در مسیر برگشت می باشد.

۴- مراجع:

- [1] D.F. Gadbois, E.M. Ravesi, R.C. Lundstrom, R.S. Maney, *J. Agric. Food Chem.* **23** (1975) 665.
- [2] N.P. Sen, L. Tessier, S.W. Seaman, P.A. Baddoo, *J. Agric. Food Chem.* **33** (1985) 264.
- [3] Banchob Wanno *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **766** (2006) 159–164.
- [4] F. Murad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1856.
- [5] P. Jiang, Q. Ximei, L. Chunhui, Q. Chunhua, W. Dianxun, *Chem. Phys. Lett.* **277** (1997) 508.
- [6] N.P. Sen, S. Seaman, *J. Agric. Food Chem.* **29** (1981) 787.
- [7] W. Fiddler, J.W. Pensabene, W.L. Kimoto, *J. Food Sci.* **46** (1981) 603.
- [8] L. Hedler, C. Schurp, P. Marquardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56** (1979) 681.
- [9] N.P. Sen, S. Seaman, *J. Assoc. Official Anal. Chem.* **64** (1981) 1238.
- [10] A. Dellisanti, G. Cerutti, L. Airoidi, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **57** (1996) 6.
- [11] N.P. Sen, S.W. Seaman, C. Begeson, R. Brousseau, *J. Agric. Food Chem.* **44** (1996) 1498.
- [12] H. Biaudet, T. Mavelle, G. Debry, *Food Chem. Toxicol.* **32** (1994) 417.
- [13] N.P. Sen, S. Seaman, *J. Assoc. Official Anal. Chem.* **64** (1981) 1238.
- [14] S. Yurchenko, U. Mo'lder, *Food Chem.* **89** (2005) 455.
- [15] T. Fazio, J.N. Damico, J.W. Howard, R.H. White, J.O. Watts, *J. Agric. Food Chem.* **19** (1971) 250.
- [16] D.F. Gadbois, E.M. Ravesi, R.C. Lundstrom, R.S. Maney, *J. Agric. Food Chem.* **23** (1975) 665.
- [17] N.P. Sen, L.A. Schwinghamer, B.A. Donaldson, W.F. Miles, *J. Agric. Food Chem.* **20** (1972) 1280.
- [18] S. Yurchenko, U. Mo'lder, *Chem. Food* **96** (2006) 325.
- [19] L.A. Baker, S. Su, *Chem. Phys.* **228** (1998) 9.
- [20] C. Reynolds, C. Thomson, *Int. J. Quantum. Chem.: Quant. Biol. Symp.* **11**(1984) 167.
- [21] Banchob Wanno, Vithaya Ruangpornvisuti *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* **2-3** (2006) 153.
- [22] D.A. Nguyen, M.A. Iwaniw, H.S. Fogler, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 4351.
- [23] C. Reynolds, C. Thomson, *Int. J. Quantum. Chem.: Quant. Biol. Symp.* **11** (1984) 167.
- [24] M.-J. Crawford, T.M. Klapp'cke, J.F. Liebman, *J. Fluor. Chem.* **102** (2000) 119.
- [25] M.E. Jacox, W.E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 1.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N.

Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

[27] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648.

[28] S. Lopes, L. Lapinski and R. Fausto, *phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 5952.

[29] C. Lee, W. Yang And R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37** (1988) 785.