بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان

بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در تروپولون و ۳-هیدروکسی-۴-پیرون

استاد راهنما

سرکار خانم دکتر منصوره زاهدی

استاد مشاور

سرکار خانم دکتر غیاثی

ارائه دهنده

مهدیه عابدی

شهریور ماه ۱۳۹۱

کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به

دانشگاه الزهرا(س) است.

شکر و سپاس ایزد یکتا را که همواره و به ویژه در این دوره سرنوشت ساز تحصیلی مطمئن ترین و موثرترین تکیه گاه من در رویارویی با طوفان مسایل و مشکلات بود، تنها اوست که تمامی مشکلات را بر من آسان می سازد و تنها اوست که مرا از گرداب حوادث رهایی می بخشد.

استاد گرانقدر سرکار خانم دکتر زاهدی

به خاطر فرصتی که به من اعطا کردید تا در خدمت شما مشغول کسب علم و درس زندگی باشم بسیار قدردانی می کنم و محبت ها و مساعدت های ارزنده شما استاد گرامی را ارج می نهم.

همچنین از استاد مشاور خود، سرکار خانم دکتر غیاثی که افتخار شاگردی ایشان را داشته ام، بسیار سپاس گزاری می کنم.

از خدمت سرکار خانم دکتر حسین نژاد و سرکار خانم دکتر موسوی که منت نهاده و داوری این پایان نامه را قبول فرمودند، تشکر فراوان دارم.

فراوان ترین سپاس خود را نثار پدر و مادر عزیزم می کنم که انگیزه و شوق آموختن را در من شعله ور ساختند و از خانواده ام به ویژه خاله عزیزم که مرا در این راه یاری نمودند متشکرم.

در پایان از تمامی دوستانم که وقت گران بهایشان را در اختیار بنده قرار دادند کمال تشکر را دارم.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم به پاس حمایت های بی دریغشان

و

خواهر و برادرانم به پاس همه خوبی هایشان

چکیده

مطالعه نظری تابعی چگالی (DFT) ، برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی تروپولون (۲-هیدروکسی-۲و۴و۶-سیکلو هپتا تری ان-۱-اون) و ۳-هیدروکسی-۴-پیرون، انجام شد. بهینه سازی کامل ساختار مولکولی، تفاوت بین انرژی پیوند هیدروژنی و بدون آن، جابجایی شیمیایی پروتون، طیف ارتعاشی و طیف دوتره آنها مورد بررسی قرارگرفت.

انتساب شیوه های ارتعاشی مولکول تروپولون و مشابه دوتره آن نیز بر اساس طیف تجربی انجام شد.

علاوه بر این به منظور بررسی مرتبه پیوند، دانسیته الکترون و عدم استقرار الکترون، محاسبه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) ، نیز انجام گرفت.

سطوح بکار برده شده در این پژوهش عبارتند از:B۳LYP ، MP۲ با توابع پایه **۶-۳۱G ، cc-PVDZ ، cc-PVTZ وaug-cc-PVDZ .

با مقایسه این پارامترها، مشخص شد قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی تروپولون، در مقایسه با ۳-هیدروکسی-۴-پیرون بیشتر است.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، تروپولون، ۳-هیدروکسی-۴-پیرون، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، اوربیتال پیوندی طبیعی

فصل اول : پیوند هیدروژنی .....

۱-۱ مقدمه ۱

۱- ۲ تاریخچه پیوند هیدروژنی ۲

۱-۳ نقش پیوندهای هیدروژنی در سیستم های زنده ۴

۱- ۴ ویژگی های پیوند هیدروژنی ۶

۱- ۵ ویژگی های ماده با پیوند هیدروژنی ۸

۱-۶ پیوند هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی ۱۲

۱-۷ طبقه بندی پیوند های هیدروژنی بر اساس انرژی ۱۶

۱-۷-۱ پیوند های هیدروژنی قوی ۱۶

۱-۷-۲ پیوند های هیدروژنی متوسط ۱۷

۱-۷-۳ پیوند های هیدروژنی ضعیف ۱۷

۱-۸ توابع انرژی پتانسیل در پیوند های هیدروژنی ۱۸

۱-۹ جایگزینی ایزوتوپی H/D درپیوند هیدروژنی ۲۱

۱- ۱۰ روش های مطالعه پیوند هیدروژنی ۲۲

۱-۱۰-۱ اندازه گیری های ترمودینامیکی ۲۲

۱-۱۰-۲ روش های طیف سنجی ۲۳

۱-۱۰-۲-۱ طیف سنجی ارتعاشی مادون قرمز و رامان ۲۳

۱-۱۰-۲-۱-۱ ویژگی های طیف ارتعاشی ۲۵

۱-۱۰-۲-۱-۲ ارتعاش کششی متقارن ۲۶

۱-۱۰-۲-۱-۳ ارتعاش کششی نامتقارن ۲۶

۱-۱۰-۲-۱-۴ ارتعاش خمشی داخل صفحه ۲۷

۱-۱۰-۲-۱-۵ ارتعاش خمشی خارج از صفحه ۲۷

۱-۱۰-۲-۲ طیف سنجی NMR ۲۷

۱-۱۰-۲-۳ طیف سنجی مایکرو ویو ۲۸

۱-۱۰-۲-۴ *طیف سنجی جذب الکترون* ۲۹
۱-۱۰-۲-۵ *روش های مدرن* ۳۰
۱-۱۰-۳ روش های پراش ۳۱
۱-۱۰-۴ روش های محاسباتی و نظری ۳۲

فصل دوم : شیمی محاسباتی .....

۲-۱ مقدمه ۳۴

۲-۲ روش محاسباتی ۳۵

۲-۲-۱ مکانیک مولکولی ۳۵
۲-۲-۲ روش های ساختار الکترونی ۳۶
۲-۲-۲-۱ *روش های نیمه تجربی* ۳۸
۲-۲-۲-۲ *روش های آغازین* ۳۹
۲-۲-۲-۳ نظریه تابعی چگالی ۴۰

۲-۳ توابع پایه ۴۵

۲-۳-۱ اوربیتال های اسلیتری ۴۵
۲-۳-۲ اوربیتال های گوسینی ۴۶
۲-۳-۳ طبقه بندی سری های پایه ۴۷

۲-۴ اوربیتال های پیوندی طبیعی ۵۰

۲-۴-۱تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی ۵۲
۲-۴-۲ برنامه NBO ۵۶

فصل سوم : تروپولون .....

۳-۱ مولکول تروپولون ۵۹

۳-۲ انتقال پروتون در تروپولون ۶۱

۳-۳ مشتقات تروپولون ۶۲

۳-۴ پیشینه ی پژوهشی ۶۴

۳-۵ مولکول تروپولون و ۳-هیدروکسی-۴-پیرون ۷۱

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری.....

۴-۱ مقدمه ۷۴

۴-۲ هدف و خلاصه ی پژوهش ۷۴

۴-۳ بررسی ساختار مولکولی..... ۷۵

۴-۴ انرژی پیوند هیدروژنی..... ۷۹

۴-۵ طیف بینی ^{1}H-NMR ۷۹

۴-۶ طیف ارتعاشی ۸۰

۴-۷ بررسی طیف ارتعاشی مولکول تروپولون و انتساب شیوه های فرکانسی ۸۲

۴-۸ محاسبات NBO..... ۸۴

۴-۸-۱ بررسی بار طبیعی ۸۴

۴-۸-۲ تحلیل انرژی نظریه ی اختلال ۸۵

۴-۸-۳ تحلیل اوربیتال های مولکولی مستقر طبیعی (NLMO) ۸۷

۴-۹ نتیجه گیری ۸۸

فصل اول .....

شکل ۱-۱ واکنش کلی پیوند هیدروژنی ۱

شکل ۱-۲ ساختار بخشی ازDNA ۴

شکل ۱-۳ پیوند هیدروژنی بین ژئونین و سیتوزین ۵

شکل ۱-۴ ساختار پیوند هیدروژنی ۷

شکل ۱-۵ پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب ۹

شکل ۱-۶ تغییرات نقطه جوش در عناصر گروه های ۵، ۶ و ۷ ..... ۱۰

شکل ۱-۷ ساختار هگزاگونال کریستال یخ ۱۱

شکل ۱-۸ پیوند هیدروژنی در میان پلیمرها..... ۱۲

شکل ۱-۹ شمایی از یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی ۱۳

شکل ۱-۱۰ پیوند هیدروژنی درون مولکولی در استیل استون ۱۴

شکل ۱-۱۱ ناحیه OH کششی – (۱) OH با پیوند هیدروژنی(مایع خالص) - (۲) OH آزاد و با پیوند هیدروژنی (محلول رقیق) - (۳)OH آزاد (محلول خیلی رقیق) ۱۵

شکل ۱-۱۲ مسیر واکنش برهم کنش انتقال پروتون..... ۱۹

شکل۱-۱۳ شکل کیفی مسیر واکنش انتقال پروتون بر اساس قدرت های متفاوت پیوند هیدروژنی ۲۱

فصل دوم.....

شکل ۲-۱ تقریب یک اوربیتال اسلیتری با چندین اوربیتال گوسینی ۴۷

شکل ۲-۲ برهم کنش دهنده-پذیرنده ی اختلالی که شامل اوربیتال پرشده Σ و اوربیتال پرنشده Σ^* می باشد ۵۵

فصل سوم .....

شکل ۳-۱ ۲-هیدروکسی-۲،۴،۶-سیکلو هپتا تری ان-۱-اون (تروپولون) ۵۹

شکل ۳-۲ برهم کنش تاتومری تروپولون.....۶۲

شکل ۳-۳ ساختار تعادلی (I وIII) و ساختار(II) با انرژی ماکزیمم تروپولون ۶۲

شکل ۳-۴ هیبرید رزونانس تروپولون.....۶۹

شکل ۳-۵ انتقال پروتون درون مولکولی و بین مولکولی در مولکول تروپولون.....۷۰

شکل ۳-۶ تروپولون و ۳-هیدروکسی-۴-پیرون..... ۷۲

فصل چهارم.....

شکل ۴-۱ ۲-هیدروکسی-۲و۴و۶-سیکلو هپتا تری ان-۱-اون (تروپولون) ۷۵

شکل ۴-۲ ۳-هیدروکسی-۴-پیرون (PYR)..... ۷۵

فصل دوم.....

جدول ۲-۱ خلاصه ای از روشهای DFT ۴۴

فصل چهارم.....

جدول ۴-۱ پارامترهای ساختاری مولکول تروپولون ۷۷

جدول ۴-۲ برخی از طول پیوندهای مرتبط با پیوند هیدروژنی ۷۸

جدول ۴-۳ برخی از زوایای پیوندی مرتبط با پیوند هیدروژنی ۷۸

جدول ۴-۴ انرژی های پیوند هیدروژنی ۷۹

جدول ۴-۵ جابجایی شیمیایی گروه هیدروکسیل ۸۰

جدول ۴-۶ برخی از ارتعاش های مرتبط با پیوند هیدروژنی ۸۱

جدول ۴-۷ نسبت فرکانس های ارتعاشی..... ۸۲

جدول ۴-۸ بارهای طبیعی برخی از اتم های TRN و PYR..... ۸۵

جدول ۴-۹ برهم کنشهای مرتبط با پیوند هیدروژنی مولکول تروپولون ۸۶

جدول ۴-۱۰ برهم کنش های مرتبط با پیوند هیدروژنی مولکول ۳-هیدروکسی-۴-پیرون ۸۶

جدول ۴-۱۱مجموع انرژی های فضایی تفکیک اوربیتال های مولکولی مستقر طبیعی (KCAL/MOL) ۸۷

پیوست .....

جدول ۳-۴-۱ فرکانسهای ارتعاشی تجربی مولکول تروپولون و انتساب شیوه های ارتعاشی آن ۸۹

جدول ۴-۳-۱ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (طول پیوندها) برای مولکول تروپولون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ..... ۹۱

جدول ۴-۳-۲ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (طول پیوندها) برای مولکول تروپولون در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G وCC-PVDZ ۹۲

جدول ۴-۳-۳ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (زوایای پیوندی) برای مولکول تروپولون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ..... ۹۳

جدول ۴-۳-۴ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (زوایای پیوندی) برای مولکول تروپولون در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ..... ۹۴

جدول ۴-۳-۵ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (طول پیوندها) برای مولکول۳-هیدروکسی-۴-پیرون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ..... ۹۵

جدول ۴-۳-۶ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (طول پیوندها) برای مولکول۳-هیدروکسی-۴-پیرون در سطح نظریMP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ..... ۹۶

جدول ۴-۳-۷ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (زوایای پیوندی) برای مولکول۳-هیدروکسی-۴-پیرون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ..... ۹۷

جدول ۴-۳-۸ پارامترهای ساختاری محاسبه شده (زوایای پیوندی) برای مولکول۳-هیدروکسی-۴-پیرون در سطح نظریMP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ..... ۹۸

جدول ۴-۶-۱ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ۹۹

جدول ۴-۶-۲ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی AUG-CC-PVDZ و CC-PVTZ..... ۱۰۱

جدول ۴-۶-۳ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ۱۰۳

جدول ۴-۶-۴ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون دوتره شده در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ..... ۱۰۵

جدول ۴-۶-۵ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون دوتره شده در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی AUG-CC-PVDZ و CC-PVTZ..... ۱۰۷

جدول ۴-۶-۶ انتساب شیوه های فرکانس ارتعاشی مولکول تروپولون دوتره شده در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ۱۰۹

جدول ۴-۸-۲-۱ برخی از برهم کنش های NBO های دهنده و پذیرنده مولکول تروپولون و مقدار انرژی اختلال مرتبه دوم (KCAL/MOL) در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G ، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ ۱۱۱

جدول ۴-۸-۲-۲ برخی از برهم کنش های NBO های دهنده و پذیرنده مولکول تروپولون و مقدار انرژی اختلال مرتبه دوم (KCAL/MOL) در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ۱۱۲

جدول ۴-۸-۲-۳ برخی از برهم کنش های NBO های دهنده و پذیرنده مولکول ۳-هیدروکسی-۴-پیرون و مقدار انرژی اختلال مرتبه دوم (KCAL/MOL) در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G ، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ ۱۱۳

جدول ۴-۸-۲-۴ برخی از برهم کنش های NBO های دهنده و پذیرنده مولکول ۳-هیدروکسی-۴-پیرون و مقدار انرژی اختلال مرتبه دوم (KCAL/MOL) در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ...۱۱۴

جدول ۴-۸-۳-۱ برخی از برهم کنش های بین اوربیتال های مولکولی مستقر مولکول تروپولون و مقدار DE(I , J) بر حسب (KCAL/MOL) در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G ، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ ۱۱۵

جدول ۴-۸-۳-۲ برخی از برهم کنش های بین اوربیتال های مولکولی مستقر مولکول تروپولون و مقدار DE(I , J) بر حسب (KCAL/MOL) در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ ۱۱۶

جدول ۴-۸-۳-۳ برخی از برهم کنش های بین اوربیتال های مولکولی مستقر مولکول ۳-هیدروکسی-۴-پیرون و مقدار DE(I , J) بر حسب (KCAL/MOL) در سطح نظری B۳LYP و با سری های پایه ی **۶-۳۱G ، CC-PVDZ ، AUG-CC-PVDZ ، CC-PVTZ ۱۱۷

جدول ۴-۸-۳-۴ برخی از برهم کنش های بین اوربیتال های مولکولی مستقر مولکول ۳-هیدروکسی-۴-پیرون و مقدار DE(I , J) بر حسب (KCAL/MOL) در سطح نظری MP۲ و با سری های پایه ی **۶-۳۱G و CC-PVDZ .. ۱۱۸

فصل اول

پیوند هیدروژنی

فصل دوم

شیمی محاسباتی

فصل سوم

تروپولون

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

پیوست

مراجع