

۲۴۹.۹



دانشکده علوم - بخش شیمی

۱۳۷۸ / ۴ / ۲۰

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی

موضوع:

**بررسی پیوند هیدروژنی در
 α - β آمینوکتونهای غیر اشباعی**

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری

و

جناب آقای دکتر فریدون میلانی نژاد

نگارش:

عباس برومندفر

تیرماه ۱۳۷۷

۲۴۹۰۹

۱۸۷۵/۲

۱-

مرکز اسناد و کتابخانه ملی
تعمیرات

تقدیم به :

بارگاہ ملکوتی ثامن الحجج ، علی بن موسی الرضا علیہ السلام.

تقدیم به :

پدر و مادر مهربانم

که وجودشان برایم همه عشق است و وجودم برایشان همه رنج ، توانشان رفت تا به توانایی رسم و وهایشان سپیدی گرفت تا روی سپید بمانم .

آنانکه فروغ نگاهشان ، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرهایه جاودانی زندگی من است در برابر وجود گراهیشان زانوی ادب به زمین می نهیم و با دلی هالامال از عشق و محبت بردستانشان بوسه می زنم .

تشکر و قدردانی

اکنون که این مختصر به خواست خداوند منان ، بعنوان پایان نامه تحصیلی اینجانب در دوره کارشناسی ارشد شیمی به اتمام رسیده است ، بر خود لازم می دانم از تمام بزرگوارانی که اینجانب را در انجام این پروژه یاری نمودند ، سپاسگزاری نمایم .

ابتدا از اساتید محترم و بزرگوارم ، **جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری و جناب آقای فریدون میلانی نژاد** که راهنمایی و مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند ، کمال تشکر و قدردانی را دارم . سپس از دوستان عزیزم آقایان حیدر رئیسی و مصطفی فضلی که از همکاریها و رهنمودهای بی شائبه آنها استفاده نمودم ، صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم .

همچنین از سرکار خانم دکتر الهه گوهر شادی بخاطر دقت فراوان در امر مطالعه و داوری این پایان نامه ، خالصانه تشکر و قدردانی می نمایم .

عباس برومندفر

تیرماه ۱۳۷۷

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده ۱

فصل اول : کلیات تئوری پیوند هیدروژنی

۲	۱-۱) مقدمه
۲	۱-۲) پیوند هیدروژنی
۵	۱-۳) پدیده‌های مرتبط با پیوند هیدروژنی
۶	۱-۴) تئوری و مکانیسم پیوند هیدروژنی
۸	۱-۵) شرایط هندسی پیوند هیدروژنی
۱۰	۱-۶) الگوهای پیوند هیدروژنی
۱۲	۱-۷) پیوندهای هیدروژنی متقارن و نامتقارن
۱۳	۱-۸) انتقال پروتون در پیوند هیدروژنی
۱۴	۱-۹) طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی از نظر قدرت
۱۶	۱-۱۰) روشهای مطالعه پیوند هیدروژنی
۱۶	۱-۱۰-۱) روشهای ترمودینامیکی
۱۶	۱-۱۰-۲) روشهای پراش
۱۸	۱-۱۰-۳) روشهای طیف سنجی
۲۰	۱-۱۰-۳-۱) طیف سنجی جذب الکترون
۲۰	۱-۱۰-۳-۲) طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته
۲۱	۱-۱۰-۳-۳) طیف سنجی مادون قرمز
۲۳	۱-۱۰-۳-۴) طیف سنجی رامان

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
۱-۱۱) بررسی سیستم‌های پیوند هیدروژنی به روش مادون قرمز	۲۳
۱-۱۲) توابع انرژی پتانسیل پیوندهای هیدروژنی	۲۴
۱-۱۳) نوع و منشأ تغییرات طیف مادون قرمز سیستم‌های پیوند هیدروژنی	۲۷
۱-۱۴) خصوصیات مدهای ارتعاشی	۲۸
۱-۱۵) اثرات ایزوتوپی بر روی پیوند هیدروژنی	۲۹

فصل دوم : تئوری روشهای کوانتومی

۲-۱) مقدمه	۳۳
۲-۲) طبقه‌بندی روشهای مختلف کوانتومی	۳۳
۲-۳) روشهای ab initio	۳۴
۲-۴) توابع پایه	۳۵
۲-۵) انواع روشهای نیمه تجربی	۳۹

فصل سوم : β -آمینو کتونهای غیر اشباعی α - β .

۳-۱) مقدمه	۴۳
۳-۲) ایزومری در β -آمینو کتونهای غیر اشباعی α - β	۴۳
۳-۳) تاتومری در β -آمینو کتونهای غیر اشباعی α - β	۴۴
۳-۴) مطالعات اسپکتروسکوپی در β -آمینو کتونهای غیر اشباعی α - β	۴۵
۳-۴-۱) کریستالوگرافی	۴۵
۳-۴-۲) ماوراء بنفش - مرئی	۴۵
۳-۴-۳) رزونانس مغناطیسی هسته	۴۶
۳-۴-۴) مادون قرمز	۴۷

صفحهعنوان**فصل چهارم : بخش تجربی**

۵۳ (۴-۱) آزمایشات
۵۳ (۴-۱-۱) تهیه PhABOI
۵۴ (۴-۱-۲) تهیه $(\text{PhABOI})_2\text{Cu}$
۵۴ (۴-۱-۳) دئوتره کردن PhABOI
۵۴ (۴-۲) محاسبات تئوری

فصل پنجم : تعیین شیوه‌های ارتعاشی

۵۶ (۵-۱) نحوه تشخیص شیوه‌های ارتعاشی
۵۹ (۵-۲) فرکانسهای ارتعاشی گروه متیل
۶۱ (۵-۳) فرکانسهای ارتعاشی گروه فنیل
۶۹ (۵-۴) فرکانسهای ارتعاشی گروه آلیل
۷۰ (۵-۵) فرکانسهای ارتعاشی گروه آمینو
۷۳ (۵-۶) فرکانسهای ارتعاشی حلقه کیلیتی پیوند هیدروژنی

فصل ششم : نتیجه‌گیری

۷۶ (۶-۱) نتایج طیف سنجی ارتعاشی
۷۶ (۶-۲) نتایج محاسبات ab initio
۷۸ (۶-۳) نتایج جایگزینی ایزوتوپی

فصل هفتم : ضمائم

۸۱-۹۳ (۷-۱) طیف‌ها
۹۴-۱۰۴ (۷-۲) جداول
۱۰۵-۱۴۹ (۷-۳) اشکال
۱۵۰ (۷-۴) مراجع

چکیده:

ترکیب ۱-فنیل ۳-آمینو ۲-بوتن ۱-ون و کمپلکس مس (II) آن تهیه و خالص شده‌اند. همچنین ترکیب فوق در موقعیت‌های آمینو و آلیلی دوتره شده است. سپس طیف‌های ارتعاشی مادون قرمز و رامان این ترکیبات تفسیر شده‌اند. علاوه بر این با استفاده از محاسبات *ab initio* در سطح HF/6-31G* ساختمان ترکیب فوق و ایزومر ساختمانی آن، ۴-فنیل ۴-آمینو ۳-بوتن ۲-ون، در دو طرف چاه پتانسیل هیدروژن کمینه و فرکانسهای ارتعاشی آنها محاسبه شده است. سپس با استفاده از این محاسبات شیوه‌های ارتعاشی این ترکیبات رسم شده است. بالاخره با بررسی طیف‌های ارتعاشی مادون قرمز و رامان این ترکیبات، شیوه‌های ارتعاشی آنها و نتایج محاسبات *ab initio* استنباط شده که در این ترکیبات پیوند هیدروژنی درون مولکولی متوسط با چاه پتانسیل جفت کمینه‌ای نامتقارن وجود دارد.



فصل اول

کلیات تئوری پیوند هیدروژنی

۱-۱) مقدمه

پیوند هیدروژنی در بسیاری از پدیده‌های مهم طبیعی از جمله در علوم زیست‌شناختی و بیوشیمی نقش اساسی دارد، وجود پیوند هیدروژنی در اسیدهای آمینه و پروتئینها که سازنده اصلی آنزیمها، غشای سلولها، DNA و RNA هستند، اهمیت این پیوند را نشان می‌دهد. بعنوان مثال جهش‌های ژنتیکی ناشی از شکستن زنجیره‌های مولکول DNA و RNA و اتصال مجدد آنها با پاره‌ای از تغییرات است که در این مورد ارتباط مستقیم با انرژی پیوند هیدروژنی دارد. همچنین انتقال پروتون (توسط پدیده تونل زنی) به زنجیر دیگر تغییراتی در این مولکولهای حیاتی ایجاد می‌کند [۱].

موضوع پیوند هیدروژنی به دلیل اهمیت فوق‌العاده آن، بالطبع عنوان بسیاری از تحقیقات پیگیر و روز افزون را، خواه مستقیم و خواه غیر مستقیم به خود اختصاص داده است. انواع مختلف این پیوند را می‌توان با تکنیک‌های پراش، از نظر آرایش هندسی پیوند، ابعاد و زوایا - و با روش اسپکتروسکوپی UV و IR، از نظر وضعیت سطوح انرژی و منحنی‌های پتانسیل حاکم بر حرکت هیدروژن و بالاخره با روش NMR، از نظر وضعیت محیط شیمیایی و تجمع الکترون روی اتم هیدروژن، مورد مطالعه قرار داد.

در این پژوهش پیوند هیدروژنی در ترکیبات آمینوکتونهای غیر اشباعی $\alpha\text{-}\beta$ ، توسط طیف سنجی ارتعاش IR، رامان و محاسبات ab initio براساس مجموعه پایه $6\text{-}31\text{G}^*$ و در سطح HF مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲) پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی برهم کنش بین یک اتم هیدروژن با کمبود الکترون و ناحیه‌ای با دانسیته الکترونی بالا می‌باشد، در واقع جاذبه ضعیفی که بین مولکول A-H با پیوند کووالانسی و اتم یا مولکول B بوجود می‌آید را پیوند هیدروژنی می‌نامند، که چون ضعیفتر از پیوند کووالانسی است معمولاً بصورت خط نقطه چین نشان داده می‌شود. دلیل وجود چنین پیوندی برای اولین

بار از بررسی مولکول حیاتی آب بدست آمده است. آب به دلیل جرم مولکولی کم قاعداً بایستی بصورت گازی باشد، اما دیده می‌شود که نقطه جوش آن 100°C است. بنابراین پیشنهاد گردید که مولکول آب بایستی مجتمع باشد و علت تجمع آن پیوندی موسوم به پیوند هیدروژنی است [۲].

پیوند هیدروژنی می‌تواند در هر سیستمی که دارای یک گروه دهنده پروتون (A-H) و یک گروه گیرنده پروتون (B) باشد ایجاد شود. در صورتیکه اربیتال s پروتون بتواند بطور مؤثری اربیتال P و یا π گروه گیرنده را بپوشاند. اتمهای A و B الکترونگاتیو بوده و اتم B دارای یک زوج الکترون آزاد می‌باشد. گروههای عادی دهنده پروتون در مولکولهای آلی عبارتند از: اکسیژن، ازت و هالوژنها، گروههای غیر اشباع مانند پیوندهای اتیلنی نیز می‌توانند بعنوان گیرنده پروتون عمل کنند.

اولین مقاله قطعی درباره پیوند هیدروژنی توسط لاتیمر و رود بوش در سال ۱۹۲۰ منتشر شد [۳]. آنها پیوند هیدروژنی را برای توجیه تجمع مولکولهای آب بکار بردند و هیگینز از همان آزمایشگاه ایده پیوند هیدروژنی را تصدیق کرد. هر سه در آزمایشگاه لوئیس کار می‌کردند و لوئیس در کتاب کلاسیک خود درباره والانس بیان کرد که: "به نظر من مهمترین افزایش بر تئوری والانس حدسی بود که سبب شناختن پیوند هیدروژنی شد" [۴]. ایده پیوند هیدروژنی ابتدا توسط هیگینز حدس زده شد و همچنین توسط لاتیمر و رود بوش بسط داده شد [۵]. پیوندهای هیدروژنی می‌توانند هم بین مولکولی و هم درون مولکولی باشند. در جدول (۱-۱) مثالهایی از انواع مختلف پیوندهای هیدروژنی ذکر شده است، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی جور (خود تجمعی) و ناجور (دگر تجمعی) می‌شوند.

جدول (۱-۱) : انواع پیوندهای هیدروژنی

(۱) بدون مولکولی

الف) خود تجمعی

حلقوی $(RCOOH)_{2,3}$

حلقوی یا خطی $(ROH)_{2,3,4}$

ب) دگر تجمعی

$C_6H_5OH \dots N(C_2H_5)_3$

$(C_2H_5)_2O \dots HCl$

(۲) درون مولکولی

۲- کلروفنول

β -دی کتونها

پیروئیک اسید

۳-۱) پدیده‌های مرتبط با پیوند هیدروژنی

در فاز متراکم، مولکولهایی که حاوی گروه‌های عاملی مشخصی (برای مثال یک گروه هیدروکسیل) هستند می‌توانند توسط یک پیوند هیدروژنی با یکدیگر مجتمع شوند. مثالهایی از این ترکیبات حاوی چنین پیوندهای ضعیف که بخوبی شناخته شده‌اند آب و اسید اگزالیک می‌باشند.

پیوندهای هیدروژنی مسئول تعدادی پدیده‌های فیزیکی جالب هستند، از قبیل نقاط جوش بالا و ذوب عجیب آب در مقایسه با سولفید هیدروژن، همچنین پیوند هیدروژنی وجود دو نوع ساختمان کریستالیزه اسید اگزالیک α و β را بسته به چگونگی اتصال مولکولها را توجیه می‌کند [۶].

پیوند هیدروژنی بعنوان یک عنصر کلیدی تشخیص بیومولکولی در جفت شدن اصلی DNA، نگهداری پروتئین و کاتالیزورهای آنزیمی شناخته شده است [۸،۹]. بخصوص پیوند

هیدروژنی یک عامل مهم در تعیین قدرت پیوند مولکولهای دارو با هدف‌های آنها می‌باشد، و توانائی در توصیف کمی این پیوند در شیمی دارویی با ارزش می‌باشد [۱۰]. پیوند هیدروژنی عموماً ضرورت الکترواستاتیکی در طبیعت در نظر گرفته می‌شود.

بعنوان مثال عمل تونل‌زنی در پیوند هیدروژنی بین دو باز مزدوج در دی اکسید ریبونوکلیتیک اسید، که اساس تولید مثل ژنتیکی به شمار می‌رود، سبب انتقال هیدروژنی از یک محل تعادلی به محل دیگر می‌شود که این انتقال باعث ایجاد خطا در کدهای ژنتیکی می‌گردد و در نتیجه تغییرات اساسی در وضعیت ژنتیکی یک موجود زنده پدید می‌آید. این فرآیند که جهش نامیده می‌شود با پیوند هیدروژنی ارتباط مستقیم دارد [۱].

نظیر این نمونه در طبیعت بسیار یافت می‌شود که ذکر همه آنها نه ممکن است و نه لازم، لذا تنها به ذکر یک نمونه دیگر اکتفا می‌کنیم.

براساس یک فرضیه، اختلاف بین شدت شیرینی قندهای مختلف، می‌تواند به اختلاف بین طبیعت پیوند هیدروژنی در مولکولهای آنها نسبت داده شود [۱۱]. بنابراین از شیرینی قند، تا تغییرات ژنتیکی که در اثر تغییر و تحول تنها یک پیوند هیدروژنی در بازهای مزدوج سازنده دی اکسی ریبونوکلیتیک اسید به وجود می‌آیند، همه نمونه‌های بارزی از نقش اساسی این پیوند هستند که در طبیعت ایفا می‌گردد.

بخصوص پیوندهای هیدروژنی بین N و O مسئول پایداری مارپیچ دوتایی α تشکیل شده توسط پلی‌پپتیدها هستند و در مولکولهای پروتئین یافت شده‌اند، که این نوع پیوند هیدروژنی بیشتر موضوع پژوهش این پایان نامه می‌باشد.

۴-۱) تئوری و مکانیسم پیوند هیدروژنی

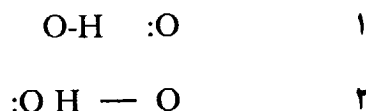
براساس تئوری پیوند ظرفیت بطور ساده یک اتم هیدروژن بایستی فقط قادر به تشکیل یک پیوند شیمیایی باشد. با وجود این در اکثر موارد هیدروژن دو ظرفیتی عمل می‌کند و موجب تشکیل یک پیوند اضافی می‌شود که این پیوند اضافی همان پیوند هیدروژنی است.

در بیشتر پیوندهای هیدروژنی پیوند را با یک مکانیسم الکترواستاتیک ساده می‌توان توضیح داد. در پیوند هیدروژنی به فرم $B \dots A-H \dots A-H$ قسمت $A-H$ را گروه دهنده پروتون و قسمت B را گروه پذیرنده پروتون می‌نامند و لزوماً بایستی A یک عنصر الکترونگاتیو و پیوند $A-H$ دارای یک ممان دو قطبی بصورت $^{\delta-}A-H^{\delta+}$ باشد. البته بایستی B دارای یک بار منفی یا یک جفت الکترون آزاد نیز باشد. بنابراین پیوند هیدروژنی نمونه‌ای از نیروی دو قطبی - دو قطبی است که به دلیل کوچکی اتم هیدروژن میدان الکتریکی شدیدی اطراف هسته آن وجود دارد، بطوریکه در مورد مولکولهای قطبی به این صورت نیست و نتیجتاً نیروی جاذبه بطور خاصی بزرگ است. پائولینگ [۱۲] معتقد بود که هیدروژن قادر است فقط یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد پیوند ثانویه موسوم به پیوند هیدروژنی بایستی در نتیجه برهم کنش یونی بین هیدروژن با بار جزئی مثبت و جفت الکترون آزاد روی مولکول مجاور بوجود بیاید. اتمهایی که الکترونگاتیویته بیشتری از هیدروژن دارند و از طرفی حاوی یک جفت الکترون آزاد روی گروه پذیرنده پروتون باشند، ظرفیت و توانائی تشکیل پیوندهای هیدروژنی را دارند. اما به دلیل ضعیف بودن پیوند هیدروژنی در مقابل پیوندهای یونی و کووالانسی، اکثراً آن دسته از پیوندهای هیدروژنی که اتم هیدروژن با اتمهای الکترونگاتیو قوی مثل F و O و N تشکیل می‌دهد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. هر چند که پیوندهای هیدروژنی شامل عناصر C, P, S, Cl, Se, Br, I و نیز شناخته شده‌اند.

پیوند هیدروژنی π شامل یک برهم کنش بین یک اتم هیدروژن با بار جزئی مثبت و الکترونهاي موجود در پیوندهای دوگانه و سه گانه می‌شود.

در کریستالهای مولکولی دلایل تجربی برای داشتن پیوند هیدروژنی نزدیک بودن یک اتم هیدروژن در یک مولکول به یک اتم الکترونگاتیو X در مولکول دیگر است. بطوریکه این فاصله به مقدار زیادی نزدیکتر از مجموع شعاعهای اندروالسی X و H باشد [۳]. یک مثال در این مورد یخ است که فاصله $X \dots H$ ، $1/75 \text{ \AA}$ است که خیلی کمتر از مجموع شعاعهای اندروالسی $(2/6 \text{ \AA})$ می‌باشد.

طبق تئوری پیوند ظرفیت دو فرمول مولکولی ۱ و ۲ را برای پیوند هیدروژنی می‌توان نوشت.



در این فرمولها تا حدودی عدم استقرار الکترونی وجود دارد که از طریق انرژی پیوند هیدروژنی باعث افزایش پایداری سیستم می‌شوند، فرمول واقعی، ترکیبی از ۱ و ۲ است.

در پیوندهای هیدروژنی بلند و ضعیف، رزونانس بین ۱ و ۲ قادر نیست که سهم مهمی در پیوند ایجاد کند. باید تأکید کرد که شرط لازم برای رزونانس ایجاب می‌کند که مکان هسته‌های اتمی در تمام فرمهای سهم یکسان باشد. در چنین پیوندهائی پروتون به یک اتم اکسیژن نزدیکتر است، بنابراین ۲ انرژی بیشتری از ۱ دارد زیرا طول پیوند H-O در آن بیشتر است و فاصله H با اکسیژن پیوند نداده کمتر است، لذا فرم ۲ سهم کوچکتری در رزونانس با ۱ دارد و عدم استقرار ۴ الکترون مورد نظر اهمیت کمتری خواهد داشت و پیوند اساساً نتیجه جاذبه الکترواستاتیک خواهد بود.

برای پیوندهای کوتاهتر موقعیت تغییر می‌کند و پروتون تقریباً در مرکز فاصله O...O قرار می‌گیرد و در حد به یک پیوند متقارن می‌رسیم که پروتون در مرکز آن قرار می‌گیرد. در چنین حالتی پایداری حاصل از عدم استقرار الکترون بسیار زیادتر شده، غیر مستقر شدن الکترونها اهمیت بیشتری در پیوندهای هیدروژنی کوتاه خواهد داشت [۱۳].

محاسبات مکانیک کوانتومی دقیق روی سیستم‌های پیوند هیدروژنی مشکل است، اما با روشهای تقریبی می‌توان محاسبات مفید را روی سیستم‌های مدل انجام داد. این روشها اهمیت غیر مستقر بودن الکترونها را در پیوندهای O-H...O کوتاه اثبات می‌کند [۱۴].

۵-۱) شرایط هندسی پیوند هیدروژنی

یک پیوند هیدروژنی مناسب زمانی تشکیل می‌شود که اتم A و B الکترونگاتیویته زیادی