

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

به نام خداوند جان و خرد
کزین برتر اندیشه بر نگذرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک ، کوشش خویش و بهره گیری از دانش استادان و سرمایه‌های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه‌ای از دانش و خرد گردآورده‌ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می‌کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می‌گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می‌بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و همنوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می‌خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مباینت دارد دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می‌بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجودان بیدار خویش و ملت سرافراز ، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی و امضای دانشجو
فرشته گلی شغل آباد

بسمه تعالیٰ

تأییدیه صحت و اصالت نتایج

اینجانب فرشته گلی شغل آباد به شماره دانشجویی ۹۰۱۳۹۵۱۰۱۵ رشته شیمی فیزیک مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایم که کلیه نتایج این پایان نامه حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف و موارد نسخه برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مولفان و مصنفان). قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی ضوابط و مقررات آموزشی پژوهشی و انصباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض در خصوص احراق حقوق مکتب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی: فرشته گلی شغل آباد تاریخ و امضاء:

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنمای شرح زیر تعیین می‌شود بلامانع است:

- بهره‌برداری از این پایان‌نامه برای همگان بلامانع است
- بهره‌برداری از این پایان‌نامه با اخذ مجوز از استاد راهنمای بلامانع است
- بهره‌برداری از این پایان‌نامه تا تاریخ ممنوع است.

استاد راهنما : دکتر سیروس سالمی

تاریخ :

امضاء:



دانشگاه علم و تکنیک
شهروردی

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان پایان نامه:

تجزیه و تحلیل کنفورمری، قدرت پیوند هیدروژنی و بررسی اثرات

استخلاف در کنفورمرهای ترکیب دی متیل ۲- متیل مالونات

استاد راهنما:

دکتر سیروس سالمی

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل رضایی سرشت

پژوهشگر:

فرشته گلی شغل آباد

۱۳۹۲ مهر

الهی!

نه من آنم که ز فیض نگهت چشم بپوشم

نه تو آنی که گدا را ننوازی به نگاهی.

در اگر باز نگردد، نروم باز به جایی.

پشت دیوار نشینم، چو گدا بر سر راهی.

کس به غیر از تو نخواهم، چه بخواهی چه نخواهی.

باز کن در، که جز این خانه مرا نیست پناهی.

بر خود لازم می دانم از زحمات استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر سالمی که با همکاری ایشان این کار انجام گرفت سپاسگزاری نمایم. از جناب آقای دکتر رضایی سرشناس است که زحمت مشاوره این پایان نامه را به عهده گرفته و کمال تشکر را دارد. از تمامی استادیان فرهیخته دوران کارشناسی و کارشناسی ارشد که در راه کسب علم و معرفت مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی می نمایم. از دوستانم خانم ها برومند جلیلی، ناطقی که هریک به نوعی با همدلی و همکاری یاریم دادند تشکر می کنم. و در پایان از دوستان گرامی که نامشان در این فهرست از قلم افتاده است ولی در پیشبرد این پایان نامه یاری ام داده اند از صمیم قلب سپاسگزارم و برایشان بهترین آرزوها را دارم.



فرم چکیده پایان نامه دوره تحصیلات تكمیلی

دفتر مدیریت تحصیلات تكمیلی

دانشگاه علوم پزشکی
گلستان

شماره دانشجویی: ۹۰۱۳۹۵۱۰۱۵	نام: فرشته	نام خانوادگی دانشجو: گلی شغل آباد
استاد مشاور: دکتر اسماعیل رضایی سرشت		استاد راهنمای: دکتر سیروس سالمی
گرایش: شیمی فیزیک	رشته: شیمی	دانشکده: علوم پایه
تعداد صفحات:	تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۷/۸	قطعه: کارشناسی ارشد
عنوان پایان نامه: تجزیه و تحلیل کنفورمر، قدرت پیوند هیدروژنی و بررسی اثرات استخلاف در کنفورمرهای ترکیب دی متیل ۲_متیل مالونات کلیدواژه‌ها: پیوند هیدروژنی درون مولکولی - β -دی کربونیل-دی متیل ۲- متیل مالونات - قدرت پیوند هیدروژنی - پایداری کنفورماتیونی		

چکیده:

تجزیه و تحلیل تمامی پیکربندی‌های مولکول دی متیل ۲_متیل مالونات (DMMA) با محاسبات نظریه تابع چگال و در سطح محاسباتی B3LYP و با تابع پایه $G^{**-311++6}$ به طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تمامی پیکربندی‌های کتو نیز در همین سطح مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج محاسبات با مولکول دی متیل اگزالوستات (DMOA) و دی متیل مالونات (DMM) مقایسه گردید. مقایسه پارامترهای ساختاری (DMMA) با (DMOA) و (DMM) نشان می‌دهد که قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در DMMA نسبت به DMM و DMOA قوی تر است. E1 پایدارترین پیکربندی اولی DMMA می‌باشد که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی برای DMMA برابر $79/38 \text{ kJ/mol}$ است. همچنین محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی نیز برای این فرم پیکربندی در سطح محاسباتی B3LYP با تابع پایه $G^{**-311++6}$ انجام شده است.

امضا استاد راهنمای

تقدیم به:

ساحت مقدس امام رضا (ع)

تقدیم به:

چشمه های جوشان محبت

جلوه های مهر و عطوفت الهی

لبخندهای پر مهر زندگیم

پدر و مادر عزیزم

که در تمام مراحل زندگی، به من راه و رسم درست زیستن را
آموختند.

فهرست مطالب

صفحه

عناوین

فصل اول : بررسی پیوند هیدرورژنی	
۱	-۱-۱- مقدمه
۲	-۱-۲- تعریف و تاریخچه
۳	-۱-۳- انواع برهmekش ها
۴	-۱-۴- طبقه بندی های مختلف پیوند هیدرورژنی
۵	-۱-۴-۱- قدرت پیوند هیدرورژنی
۶	-۱-۴-۲- الگوهای پیوند هیدرورژنی
۷	-۱-۴-۳- پیوند هیدرورژنی درون مولکولی
۸	-۱-۴-۴- پیوند هیدرورژنی بروون مولکولی
۹	-۱-۴-۵- روش های مطالعه پیوند هیدرورژنی
۱۰	-۱-۵-۱- روش های ترمودینامیکی
۱۱	-۱-۵-۲- روش های طیف بینی
۱۲	-۱-۵-۳- طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته
۱۳	-۱-۵-۴- طیف بینی ارتعاشی
۱۴	-۱-۵-۵- طیف بینی رامان
۱۵	-۱-۶-۱- هندسه ای پیوند هیدرورژنی
۱۶	-۱-۶-۲- فاصله ها و زوایا
۱۷	-۱-۶-۳- موقعیت اتم H
۱۸	-۱-۷- توابع انرژی پتانسیل در پیوند های هیدرورژنی
۱۹	-۱-۸- اثرات ایزوتوپی در پیوند هیدرورژنی
۲۰	-۱-۹- اهمیت پیوند هیدرورژنی درون مولکولی

۱۰- طبیعت پیوند هیدروژنی درون مولکولی	۱۸
۱۱- قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی	۱۸
۱۲- استفاده از روش های نظری و محاسباتی برای اندازه گیری قدرت پیوند هیدروژنی	۱۸
۱۳- روش های کوانتمومی	۱۹
۱۴-۱- طبقه بندی روش های کوانتمومی	۲۰
۱۴-۲- نظریه ای تابعی - چگال (DFT)	۲۱

فصل دوم : β - دی کربونیل ها

۱-۱- β - دی کربونیل ها	۲۲
۱-۲- طبقه بندی β - دی کربونیل ها	۲۳
۲-۱- تاتومری در β - دی کربونیل ها	۲۴
۲-۲- انتقال پروتون در تعادل Enol \leftrightarrow Keto	۲۵
۲-۳- اثر پارامترهای مختلف بر درصد شکل انولی	۲۵
۲-۴- علامت HNMR برای تاتومرهای سیس انول	۳۱

فصل سوم : محاسبات و نتایج

۱-۱- مقدمه	۳۳
۱-۲- روش محاسبات	۳۵
۱-۳- پیکربندی و پایداری نسبی	۳۵
۱-۴- تبدیلات کنفورمری	۴۲
۱-۵- پارامترهای ساختاری	۴۵
۱-۶- بررسی پارامترهای ساختاری DMMA	۴۷
۱-۷- بررسی جانشینی در موقعیت α کنفورمر پایدار DMMA	۵۰
۱-۸- تجزیه و تحلیل فرکانسهای ارتعاشی	۵۳
نتیجه گیری	۵۷
منابع	۵۸
چکیده انگلیسی	۶۱

فهرست جداول

صفحه

عنوانین

جدول (۱-۱) ویژگیهای پیوند هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف.....	۶
جدول (۱-۲) اثر حلال بر غلظت شکل انول و سیس و جابجایی شیمیایی پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی	۲۷
جدول (۲-۱) اثر درجه حرارت بر روی تعادل Keto \leftrightarrow Enol برای AA و D ₂ AA	۲۸
جدول (۳-۱) اثر استخلافات α بر روی درصد تاتومر در ترکیب استیل استون (MeCOCHXCOMe)	۳۰
جدول (۱-۳) انرژی های الکترونی بر حسب هارتی برای پیکربندی های DMMA که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، E _{HB} و ΔE بر حسب کیلوژول بر مول .	۳۹
جدول (۲-۳) پارامترهای هندسی محاسبه شده برای پیکربندی E1 در سطوح مختلف.....	۴۶
جدول (۳-۳) پارامترهای جیلی محاسبه شده برای DMM و DMOA و DMMA	۴۸
جدول (۴-۳) مقایسه پارامترهای گوناگون وابسته به قدرت پیوند هیدروژنی..... برای DMM و DMOA و DMMA . پارامترهای نظری در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**	۴۹
جدول (۵-۳) مقایسه پارامترهای ساختاری بتادی کتون های ۱،۲،۳،۴ (محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**).....	۵۱
جدول (۸-۳) انتساب فرکانس های ارتعاشی برای مولکول DMMA	۵۴

فهرست اشکال

	عنوان
صفحه	
۷	شكل(۱-۱) پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۸	شكل(۲-۱) پیوند هیدروژنی برون مولکولی
۱۴	شكل(۳-۱) فاصله و زوایا
۲۴	شكل (۱-۲) ساختمان کنفورمرهای مختلف انولی و کتونی در β -دی کربونیل ها
۳۴	شكل (۱-۳) تعادل تاتومری انول - کتو در β -دی کربونیل ها
۳۶	شكل (۲-۳) شماره گذاری پیکربندی های پایدار سیس انول (I) و ترانس انول (II) مولکول DMMA، انرژی نسبی آن ها بر حسب کیلوژول بر مول محاسبه شده در سطح B3LYP با تابع پایه $6-311++G^{**}$
۴۰	شكل (۳-۳) شماره گذاری پیکربندی های کتونی ممکن برای DMMA انرژی نسبی آن ها بر حسب کیلوژول بر مول محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۴۲	شكل (۴-۳) نمودارهای مربوط به تبدیلات کنفورمری
۴۵	شكل (۵-۳) پایدارترین پیکربندی انولی DMMA و سیستم شماره گذاری اتم ها
۵۰	شكل (۶-۳) جایگزینی استخلاف به جای $X=CH_3$ در موقعیت α
۵۳	شكل (۷-۳) طیف ارتعاشی پایدارترین کنفورمر ترکیب DMMA در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**

فهرست علائم و نشانه ها

K	فاکتور مقیاس انرژی
μ_{HA}	ممان دوقطبی پیوند
I	انرژی یونیزاسیون الکترون دهنده
R	فاصله پیوند
E_{HB}	انرژی پیوند هیدروژنی
HF	انرژی مطلق بر حسب هارتی
ΔE	انرژی نسبی
I	پیکربندی سیس
II	پیکربندی ترانس
Φ	زاویه دی هدرال
Θ	زاویه پیوندی
q_1	پارامتر جیلی
q_2	پارامتر جیلی
Q	پارامتر جیلی
λ	پارامتر جیلی
v	کشش
δ	خمش داخل صفحه
γ	خمش خارج صفحه
Δ	تغییر شکل حلقه داخل صفحه
Γ	تغییر شکل حلقه خارج صفحه
ρ	روش ارتعاشی گهواره ای (Rocking) داخل صفحه
π	روش ارتعاشی گهواره ای خارج صفحه
ω	روش ارتعاشی جنبانه ای (Wagging)
t	روش ارتعاشی رقصکی (Twisting)
S	روش ارتعاشی قیچی وار (Scissoring)
τ	پیچش

متقارن

نامتقارن

s

a

ح

فصل اول :

بررسی پیوند هیدرولوژی

۱-۱- مقدمه

اندرکنش‌های بین مولکولی و به ویژه پیوند هیدروژنی در تنویر فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی نقش اساسی دارند. این پیوندها ضعیفتر از پیوندهای یونی و کووالانسی هستند اما قویتر از پیوندهای واندروالسی هستند. پیوند هیدروژنی نقش اساسی را در شیمی، زیست‌شناسی و بیوشیمی ایفا می‌کند. پیوند هیدروژنی گونه‌ای از نیروهای ثانویه ضعیف ولی دارای جهت گیری است و به سهولت می‌توان واحدهای قابل تشخیص و مجزایی را برای آن تشخیص داد. پیوند هیدروژنی در بسیاری از پدیده‌های مهم طبیعی مانند توزیع پروتئین‌ها و مکانیسم جهش‌های ژنتیکی نقش مهمی دارد. تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث پیچش در این درشت مولکول‌ها شده و شکل خاصی به مولکول می‌دهد. به دلیل ارتباط مستقیم پیوند هیدروژنی با DNA لودین^۱ بیان کرد تبادل پروتون در اثر پدیده تونل زنی باعث اشتباهاست در کدهای ژنتیکی می‌شود (۱).

پیوند هیدروژنی همچنین در توضیح الگوهای ساختمانی پروتئینها و مکانیسم جهش‌های ژنتیکی DNA نقش مهمی دارد. اجزای مارپیچ آلفا در ساختار پروتئین‌ها و اجزای مارپیچ دوگانه در ساختار توسط پیوند هیدروژنی بهم می‌پیونددند.

در میان انواع پیوند هیدروژنی پیوند در β -دی‌کربونیل‌ها به دلیل نقش مهمی که در درک فعالیت‌های بیولوژیکی دارند مورد توجه شیمیدان‌ها بوده است. به دلیل اهمیت فوق العاده‌ی آن

¹ - Lowdin

بالطبع عنوان بسیاری از تحقیقات پیگیر و روزافرون را خواه مستقیم و خواه غیرمستقیم به خود اختصاص داده است.

۱-۲- تعریف و تاریخچه

در آغاز این دیدگاه وجود داشت که پیوند هیدروژنی نتیجه دو پیوند کووالانس توسط اتم هیدروژن است. از نظر تاریخی پیوند هیدروژنی اولین بار توسط ورنر^۲ در سال ۱۹۰۲ در بررسی ساختمان NH_4OH کشف شد و پیشنهاد کرد که بهتر است آمونیوم هیدروکسید به صورت H-O...NH_3 نوشته شود. او این برهمکنش را پیوند ثانویه نامید. در سال ۱۹۱۰ هانتزچ^۳ حضور یک چنین پیوندی را در استواتیک استر توصیف کرد. پس از آن مور^۴ (۳) در سال ۱۹۱۲ از پیوند مذبور برای توضیح خاصیت بازی قابل توجه تترامتیل آمونیوم هیدروکسید که در حد هیدروکسید پتانسیم است استفاده کرد. او پیشنهاد کرد که آمونیاک یا هریک از محصولات استخلافی آن می‌توانند نوع خاصی پیوند را با آب تشکیل دهند و کمپلکس حاصله قادر است به طور جزئی در آب به کاتیون و آئیون هیدروکسیل تفکیک شود.



در حالیکه یون R_4N^+ دارای هیدروژن متصل به نیتروژن نیست پس قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی نخواهد بود. تترامتیل آمونیوم هیدروکسید در محلول آبی به طور کامل تفکیک می‌شود^(۴). در سال ۱۹۲۰ لاتیمر و روڈبوش^۵ دو شیمیدان امریکایی مفهوم پیوند هیدروژنی را ضمن بررسی مایعات بسیار متجمع مانند آب با ثابت دی الکتریک بالا بیان داشتند: (جفت الکترون‌های روی مولکول آب قادر هستند نیروی کافی بر هیدروژن مولکول مجاور وارد کنند. نتیجه این عمل اتصال دو مولکول آب به یکدیگر است. که در اثر آن مایع متشکل از توده بزرگی از مولکول‌ها ایجاد می‌شود که در اثر تحریکات گرمایی به طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد هستند).

² - Werner

³ - Hantzsch

⁴ - Moor

⁵ - Rodebush

در سال ۱۹۲۲ هاگینز^۶ در مقاله ای تحت عنوان " ساختمان الکترونی اتم ها " چنین اظهار داشت: ذرهای مانند H^+ در لایه والانس خود هیچ الکترونی ندارد بنابراین می تواند با ذره دیگری که دارای جفت الکترون تنهاست یک پیوند ضعیف بسازد.

شیمیدان انگلیسی از جمله سیدویک اثرات پیوند هیدروژنی برون مولکولی را تجمع و درون مولکولی را کیلیت شدن نامیدند.

پائولینگ^۷ در سال ۱۹۴۰ با انتشار کتاب خود تحت عنوان " طبیعت پیوند شیمیایی " این پیوند را به صورت زیر توصیف نمود :

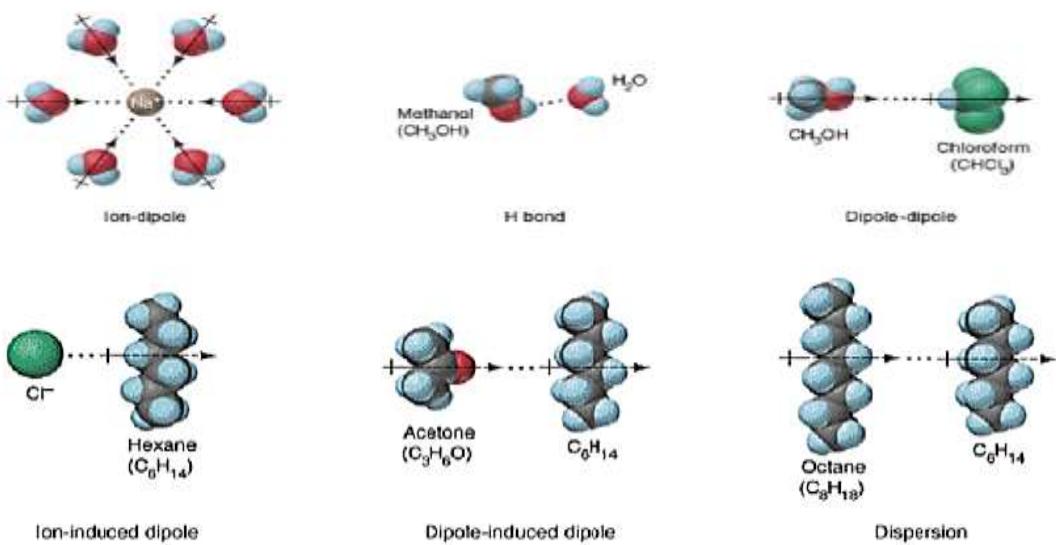
تحت شرایط معینی اتم هیدروژن بوسیله نیروی قوی به دو اتم به جای یک اتم متصل می شود به طوری که به نظر می رسد پیوندی بین آنها برقرار شده است. به چنین پیوندی " پیوند هیدروژنی " اطلاق می شود.

۱-۳- انواع برهمکنش ها:

دوقطبی القایی - دوقطبی القایی <دوقطبی-دوقطبی القایی> یون - دوقطبی <نیروی جاذبه بین یونی> پیوند هیدروژنی نوعی برهمکنش دوقطبی - دوقطبی قوی است.

⁶ - Huggins

⁷ - Pauling



۱-۴-طبقه بندی های مختلف پیوند هیدروژنی:

۱-۴-۱-قدرت پیوند هیدروژنی:

تاکنون طبقه بندی های گوناگونی برای پیوند هیدروژنی ارائه شده است. اما معمولی ترین آن طبقه بندی بر حسب انرژی پیوند هیدروژنی است(۵).

۱- پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی بالانرژی kJ/mol

۲- پیوندهای هیدروژنی متوسط با انرژی kJ/mol

۳- پیوندهای هیدروژنی ضعیف بالانرژی kJ/mol

بر اساس پراش اشعه X میزان قدرت این پیوند با توجه به فاصله $\text{O}\cdots\text{O}$ در سه دسته طبقه

بندی شده است(۶).

۴- پیوند ضعیف : در گستره $2/8-3/2 \text{ \AA}$

۵- پیوند متوسط : در گستره $2/6-2/8 \text{ \AA}$

۶- پیوند قوی : در گستره $2/4-2/6 \text{ \AA}$

عواملی مانند کشش حلقه، شکل هندسی مولکول و قدرت نسبی اسیدی و بازی گروههای دهنده و پذیرنده پروتون بر روی قدرت پیوند هیدروژنی موثر است.

جدول ۱-۱ ویژگی‌های پیوند هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف

ضعیف	متوسط	قوی	
یونی	غالباً یونی	غالباً کووالانس	A-H...B
$A-H \leq H \dots B$	$A-H < H \dots B$	$A-H \approx H \dots B$	طول پیوندها
۲.۲-۳.۲	~۱.۵-۲.۲	~۱.۲-۱.۵	$^1H \dots B(A^0)$
۳.۲-۴	۲.۵-۳.۲	۲.۲-۲.۵	$A \dots B(A^0)$
۹۰-۱۵۰	۱۳۰-۱۸۰	۱۷۰-۱۸۰	زوایای پیوند
<۱۶.۷۳۶	۱۶۷.۷۳۶-۶۲.۷۶	۵۸.۵۷۶-۱۶۷.۳۶	انرژی پیوند(کیلوژول برمول)*
<%۱۰	۱۰-%۲۵	%۲۵	جابجایی نسبی فرکانس ارتعاش کششی زیر قرمز**
---	<۱۴	۱۴-۲۲	جابجایی شیمیایی میدان بطرف H ¹ (PPM) پایین

* در سال ۱۹۸۰ توسط امسلی پیشنهاد شد.

** فرکانس ارتعاش کششی مشاهده شده نسبت به ارتعاش کششی X-H بدون پیوند هیدروژنی.