

دانشگاه مشهد

بخش شیمی

۲/ 2676

پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

موضوع :

مطالعه طیف سنجی ارتعاشی پیوندهای هیدروژنی
در ترکیبات بنیادی کتون و مشتقات دوتره آن

به راهنمایی استاد ارجمند :

جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور :

جناب آقای دکتر فریدون میلانی نژاد

نگارش :

شهرام فرهنگ

زمستان ۱۳۷۵

بنام یزدان

مرا عهدیست با شادی که شادی آن من باشد

مرا قولیست با جانان که جانان جان من باشد

بخط خویشتن فرمان بدستم داد آن سلطان

که تا تختست و تا بختست او سلطان من باشد

اگر هوشیار اگر مستم نگیرد غیر او دستم

و گر من دست خود خستم همودرمان من باشد

حاصل این تلاش را به همه آنان که دوستشان دارم هدیه می‌کنم

تقریب به پیرم :

که وجودش چراغ راه بود بر تلاش و هستی‌ام

و

تقریب به مامم :

که در طول این مدت بارانی بود بر شعله‌های اضطراب

زندگی‌ام

که اگر خاری جانم را خلید مرهم شدند، و اگر سنگی پایم را

خراشید به مهر درمان کردند.



تقدیرم به خواهرم

که وجودش برایم سرشار از محبت است و مهربانی

و

تقدیرم به برادر عزیزم

که گرچه فلک با نهایت تلخی او را از من گرفت ولی

یادم از خاطراتش پر است و تلاشم را به همه

صمیمیت‌هایش هدیه می‌کنم.



تقدیر به همسر

که با مهربانیهایش دریچه تازه‌ای از زندگی برآیم

گشود.

و با تقدیر و سپاس از پدر و مادر همسر که در این راه

مرا یاری کرده‌اند و مهربانی را توشه راهم ساختند.

سپاس

حالا که پس از مدتها سعی و کوشش این پایان نامه تدوین شده و دفتر به پایان آمده است لازم می‌دانم که از تمام کسانی که اینجانب را در امر آماده سازی این پروژه یاری کرده‌اند تشکر و قدردانی کنم.

۱- استاد ارجمند جناب آقای دکتر طیاری که با عنوان استاد راهنما بر این کار نظارت کامل داشته و در تمام امور و مراحل مرا مورد لطف و راهنمایی خود قرار داده‌اند.

۲- استاد محترم جناب آقای دکتر فریدون میلانی‌نژاد (استاد مشاور) که از محبت‌ها و توصیه‌های علمی ایشان بهره‌ فراوان بردم.

۳- اساتید محترم جناب آقای دکتر سید جلال شخص امام پور و سرکار خانم دکتر الهه کفشدار گوهرشادی که بعنوان اساتید مدعو قبول زحمت فرمودند.

۴- همچنین با تشکر از مسوولین محترم آزمایشگاه شیمی فیزیک به خاطر همکاری‌هایشان در این مدت.

۵- آقای مجید زیبازاده برای دادن نمونه α -CN-AA و خانم بهنوش قلیچی برای دادن نمونه D-MAA و خانم سهیلا یزدی برای دادن نمونه TAM.

□ فصل اول : کلیات تئوری پیوند هیدروژنی

۲ پیوندها. (۱-۱)
۳ پیوند هیدروژنی (۱-۲)
۶ روشهای مطالعه پیوند هیدروژنی. (۱-۳)
۶ روش ترمودینامیکی (۱-۳-۱)
۸ پراکندگی غیر کشسان نوترونی (۱-۳-۲)
۹ روشهای پراش (۱-۳-۳)
۱۵ روشهای اسپکتروسکوپی (۱-۳-۴)
۱۵ طیف سنجی جذب الکترونی (۱-۳-۴-۱)
۱۵ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته. (۱-۳-۴-۲)
۱۶ طیف سنجی مادون قرمز. (۱-۳-۴-۳)
۱۷ طیف سنجی رامان (۱-۳-۴-۴)
۱۷ شرایط هندسی برای پیوند هیدروژنی (۱-۴)
۲۰ موقعیت هسته‌های هیدروژن در پیوند. (۱-۵)
۲۱ مکانیسم پیوند هیدروژنی. (۱-۶)
۲۲ پیوند هیدروژنی متقارن (۱-۷)
۲۳ منحنی‌های انرژی پتانسیل (۱-۸)
۲۶ ساختمان یخ در آب (۱-۹)

۲۹ (۱-۱۰) الگوهای ساده‌ای از پیوند هیدروژنی
۲۹ (۱-۱۰-۱) پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۲۹ (۱-۱۰-۲) پیوند هیدروژنی برون مولکولی
۳۰ (۱-۱۰-۳) آرایشهای سه بعدی
۳۱ (۱-۱۱) پیوندهای هیدروژنی در ارگانیزمهای زنده

□ فصل دوم : بتادی کربونیل‌ها

۳۳ (۲-۱) تاریخچه
۳۵ (۲-۲) تعادل توتومری در بتادی کربونیل‌ها
۳۹ (۲-۳) اثر تعادل انول - انول در جابجایی شیمیایی پروتون انولی
۴۰ (۲-۴) ترانس انول
۴۰ (۲-۵) پیوند هیدروژنی درون مولکولی در بتادی کربونیل‌ها
۴۱ (۲-۶) اثر استخلاف در تعادل توتومری کتو - انول در بتادی کتونها
۵۰ (۲-۶-۱) اثر استخلاف α در بتادی کتونها
۵۵ (۲-۶-۲) اثر استخلاف β در بتادی کتونها
۵۹ (۲-۷) اثر فاکتورهای ساختمانی و دما
۵۹ (۲-۸) اثر ایزوتوپی
۶۰ (۲-۹) اثرات حلال
۶۲ (۲-۹-۱) اثرات حلال در تعادل توتومری کتو - انول در بتادی کربونیل‌ها
۶۶ (۲-۱۰) بر همکنش پیوند هیدروژنی درون مولکولی با ابر π

□ فصل سوم : بررسی داده‌ها تجربی و تئوری

- ۳-۱) انرژی پیوند هیدروژنی و موفقیت روشهای تئوری در بررسی آن ۶۹
- ۳-۲) اثر ایزوتوپی و ارتباط آن با منحنی انرژی پتانسیل ۷۱
- ۳-۳) تغییر فرکانسهای جذبی زیر قرمز با تشکیل پیوند هیدروژنی ۷۳
- ۳-۴) شواهدی برای تشکیل پیوند هیدروژنی ۷۸
- ۳-۵) منحنیهای ارتباط ۷۹
- ۳-۶) بررسی ارتباط بین $d(O...O)$, $\delta(OH)$ یا $d(O...O)$, $\gamma(OH)$ ۸۲
- ۳-۷) عوامل مؤثر بر فاصله AB ۸۳
- ۳-۸) مقایسه مقادیر نسبی $(\nu OH)/\nu(OD)$ و $\gamma(OH)/\gamma(OD)$ ۸۳
- ۳-۹) تعیین انرژی پیوند هیدروژنی با استفاده از بعضی شیوه‌های ارتعاشی ۸۴
- ۳-۱۰) بررسی شیوه ارتعاش ظرفیتی گروه هیدروکسیل در بتادی کربونیل ها ۸۵
- ۳-۱۱) محاسبات اربیتال مولکولی شکل انولی بتادی کربونیل ها ۸۸
- ۳-۱۲) ارزیابی منحنی انرژی پتانسیل انتقال پروتون ۸۸
- ۳-۱۳) تقارن و منحنی انرژی پتانسیل ۹۲
- ۳-۱۴) تأثیر دوتره شده بر $\nu_{as}(OH)$ در بتادی کتونها ۹۲
- ۳-۱۵) تأثیر دوتره شدن بر شیوه تغییر شکل خارج از صفحه OH $\gamma(OH)$ ۹۵
- ۳-۱۶) تأثیر دوتره شدن بر شیوه‌های $\nu(C=O)$ و $\nu(C-O)$ ۹۵
- ۳-۱۷) تأثیر دوتره شدن بر شیوه‌های $\nu(C=C)$ و $\nu(C-C)$ ۹۶
- ۳-۱۸) جمع بندی رفتارهای اسپکتروسکوپی ۹۶

□ فصل چهارم : بررسی شیوه‌های ارتعاشی طاق فنیل و طاق کی لیتی

- ۴-۱) ارتعاشات حلقه فنیل ۹۸

۱۰۴	۴-۲) ارتعاشات حلقه کی لیت در بتادی کربونیل ها
۱۰۶	۴-۳) نواحی طیفی در بتادی کتونها
۱۰۶	۴-۳-۱) ناحیه $1700-3600\text{cm}^{-1}$
۱۰۶	۴-۳-۲) ناحیه $1500-1700\text{cm}^{-1}$
۱۰۷	۴-۳-۳) ناحیه $1300-1500\text{cm}^{-1}$
۱۰۷	۴-۳-۴) ناحیه $1100-1300\text{cm}^{-1}$
۱۰۸	۴-۳-۵) ناحیه $400-1000\text{cm}^{-1}$
۱۰۸	۴-۳-۶) ناحیه IR دور
۱۰۹	۴-۴) عکس العمل متقابل جفت شدن

□ فصل پنجم : نتایج تجربی و تعیین شیوره های ارتعاشی

۱۱۳	۵-۱) تکنیکهای دلخواه برای تفکیک نوار
۱۵۹	۵-۲) بررسی ناحیه $1700-3600\text{cm}^{-1}$
۱۵۹	۵-۲-۱) فرکانس کششی C - H در موقعیت α
۱۶۰	۵-۲-۲) ارتعاش کششی نامتقارن OH ($\nu_{as} OH$)
۱۶۴	۵-۲-۳) ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه CH_3
۱۶۶	۵-۲-۴) نوار مربوط به توتومری کتو
۱۶۸	۵-۳) بررسی ناحیه $1500-1700\text{cm}^{-1}$
۱۶۸	۵-۳-۱) ارتعاش کششی C = O حلقه کی لیت (Q_1)
۱۶۹	۵-۳-۲) ارتعاش کششی C = C حلقه کی لیت (Q_2)
۱۷۲	۵-۴) بررسی ناحیه $1300-1500\text{cm}^{-1}$
۱۷۲	۵-۴-۱) ارتعاش کششی C - O و ارتعاش خمشی داخل صفحه O ... H - O
۱۷۴	۵-۴-۲) ارتعاش خمشی پیوند C - H گروه متیل (δCH_3)
۱۷۵	۵-۵) بررسی ناحیه $1100-1300\text{cm}^{-1}$

۱۷۸ بررسی ناحیه $400-1000\text{cm}^{-1}$ (۵-۶)
۱۸۱ شیوه‌های ارتعاشی دیگر (۵-۷)

□ فصل ششم : منحنی‌های بستگی

۱۸۵ منحنی‌های بستگی در بتادی کتونها
-----	---------------------------------------

□ فصل هفتم : آزمایشات

۲۱۰ مواد مورد آزمایش (۷-۱)
۲۱۰ تهیه D_8AA , D_6AA , D_4AA (۷-۱-۱)
۲۱۰ تهیه $TFBA$, $TFBA$, BA و مشتقات دو تیره آنها (۷-۱-۲)
۲۱۰ تهیه $\alpha - Cl - AA$ (۷-۱-۳)
۲۱۰ تهیه مشتقات فنیل تیواستیل استنها (۷-۱-۴)
۲۱۱ تهیه فنیل تیواستیل استون (۷-۱-۵)
۲۱۱ تهیه $PMPAA$ (۷-۱-۶)
۲۱۲ دستگاه استفاده شده در این تحقیق (۷-۲)
۲۱۳ ضمیمه
۲۶۱ مراجع

مقاله

پهنا و موقعیت نوارهای ارتعاشی مربوط به حلقه کی لیت در شکل انولی تعدادی از بتا دی کتونها و مشتقات دوتره آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

با توجه به گزارشات منتشره ظاهراً با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی شدت نوارهای $\nu(OH)$ کاهش می‌یابد. از طرفی تناقضاتی نیز در تعیین موقعیت بعضی از این نوارها نظیر ارتعاش داخل صفحه OH گزارش شده است. به نظر می‌رسد این شیوه ارتعاشی در زیر سایر شیوه‌ها نظیر $\nu(C=O)$ یا $\nu(C=C)$ مخفی شده باشد.

ترکیبات بتادی کتون در شکل انولی، پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل می‌دهند. با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، پهنا و موقعیت مربوط به شیوه‌های داخلی حلقه کی لیت تغییر می‌کند.

اندازه‌گیری پهنا و موقعیت این فرکانسها با استفاده از نرم افزار *Genplot* انجام شده است. تابعی که برای *Fitting* طیفها استفاده شده است، ترکیبی از ۷۵٪ گوسین و ۲۵٪ لورنسین می‌باشد.

ابتدا داده‌های طیف *IR* به داده‌های جذبی تبدیل شد، سپس حدود موقعیت و پهنا و شدت نوارها به کامپیوتر داده شد و بر اساس روش حداقل مربعها منحنی‌های ترکیبی نوارهای جذبی، تفکیک گردید. نتایج با دقتی در حدود 10^{-4} تا 10^{-5} بدست آمده است.

نتیجه: تعیین تقریبی ارتعاشات بنیادی مربوط به شکل انولی چندین بتا دی کتون صورت گرفته است و فرکانس‌های برخی از نوارهای ارتعاشی بر حسب جابجایی شیمیایی *NMR* بحث شده است.

فصل اول

کلیات تئوری پیوند های پروتئسی

۱-۱ پیوندها

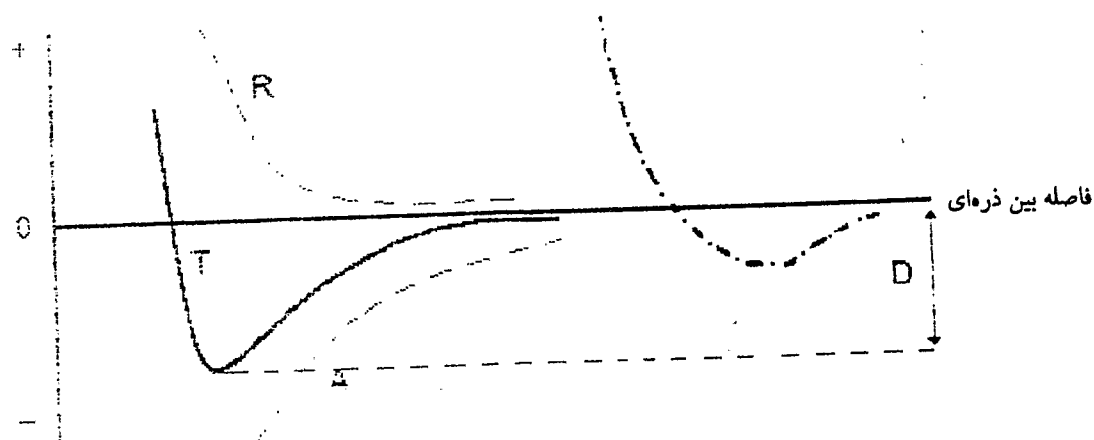
اساساً نیروهای حاکم بر پیوندهای شیمیایی ماهیت الکترواستاتیکی دارند. این نیروها را می توان به نیروهای اولیه و ثانویه دسته بندی نمود.

نیروهای اولیه اتمها را در مولکول و یونهای با بار مخالف را در نمکهای کریستالی در کنار هم نگه می دارد و انرژی تفکیکی آنها در حدود $600-200 \text{ KJ}$ است، در حالیکه نیروهای ثانویه بین دو مولکول عمل کرده و انرژی تفکیک در این مورد در حدود $50-10 \text{ KJ}$ می باشد. تفاوت عمده این دو نیرو در آن است که نیروهای ثانویه ضعیف و معمولاً فاقد جهتگیری می باشند.

پیوند هیدروژنی گونه ای از نیروهای ثانویه می باشد که ضعیف ولی دارای جهتگیری است و به سهولت می توان واحدهای قابل تشخیص و مجزایی را برای آن تشخیص داد.

علاوه بر نیروهای جاذبه نیروهای دافعه ای نیز وجود دارند که براساس فاصله بین هسته ای قابل توجیه می باشند شکل ۱-۱ منحنی انرژی پتانسیل را برای هر دو نیروی اولیه و ثانویه بطور نسبی نشان می دهد.

با توجه به منحنی های شکل ۱-۱ واضح است که با افزایش جاذبه، فاصله کاهش می یابد، تا به مقدار حداقل خود برسد و از آن پس غلبه نیروهای دافعه را خواهیم داشت. آنچه مسلم است فاصله بین ذره ای در نیروهای ثانویه بیشتر از نیروهای اولیه می باشد.



شکل ۱-۱ : منحنی انرژی پتانسیل برای پیوندهای اولیه و ثانویه

منحنی A مربوط به نیروهای جاذبه و منحنی R مربوط به نیروی دافعه می باشد.

منحنی T برآیند کلی نیروهای دافعه و جاذبه را نشان می دهد.

منحنی خط پر مربوط به نیروهای اولیه و منحنی خط - نقطه مربوط به نیروهای ثانویه می باشد.

۱-۱ پیوند هیدروژنی

عقیده قدیمی شیمی کلاسیک دربارهٔ هیدروژن بر این اصل استوار بود که اتم هیدروژن دارای

ظرفیت یک می باشد، اما تدریجاً شیمی دانها متوجه شده اند که گاهی اتم هیدروژن می تواند ظرفیت

دو نیز داشته باشد، و این اساسی برای مفهوم پیوند هیدروژنی است.

قدرت این پیوند بسیار ضعیفتر از پیوند کووالانسی $A-H$ است. (شکل ۱-۲)

یکی از شواهد معروف برای وجود این گونه پیوند، آب است که علی رغم جرم مولکولی کم در

100°C می جوشد. آب یک ماده مجتمع است که مولکولهای آن بصورت کلاستر به همدیگر متصل اند

و واحدهایی نظیر $(H_2O)_n$ را بوجود می آورند.

موارد مشابهی برای اتم هیدروژن متصل به O و N و F گزارش شده است. نام عمومی پیوند

هیدروژنی در سال ۱۹۲۰ بوسیله لایمر ورود بوش^(۱) بکار رفت. A و B ممکن است هر اتمی نظیر

$C, N, O, S, Se, Cl, F, Br, I$ باشد، همچنین B می تواند یک الکترون دهنده δ یا π

باشد. پیوند هیدروژنی بصورت آزاد می تواند خطی باشد اما ممکن است تحت فشارهای مربوط به

انباشتگی بلور و یا شکل هندسی از خطی شدن فاصله بگیرد. میزان این انحراف نباید زیاد باشد. در

اثر این انحراف معمولاً طول پیوند زیادتر و قدرت پیوند کمتر می شود [۱].

پیوند هیدروژنی شامل دو نوع درون مولکولی و برون مولکولی می باشد که معمولاً نوع درون

مولکولی آن خطی نیست ولی نوع برون مولکولی آن اغلب خطی می باشد. گاهی می توان پیوند

هیدروژنی را بصورت اسید و باز لوئیس در نظر بگیریم. در این سیستم اسید لوئیس یک اتم هیدروژن