بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اياك نعبد واياك نستعين اهدنا الصراط المستقيم
صراط الذين انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

۱۳۳۸۹۶

دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی پیوند هیدروژنی SHO و مطالعه طیف سنجی ارتعاشی و پیوند هیدروژنی در ترکیب ۴-اتیل آمینو - پنت-۳-ان-۲-اُن

استاد راهنما:

دکتر حیدر رئیسی

استاد مشاور:

دکتر محمد سعید حسینی

نگارش:

حمیده غیاثی بزدی

مرکز اطلاعات و مدارک علمی دانشگاه
ثبت و مدارک
۱۳۸۸/۱۲/۲۶

شهریور

۱۳۸۷

۱۳۳۸۹۶

نام خدا

فرم شماره ۵

دانشگاه بیرجند
مدیریت تحصیلات تکمیلی

تاریخ : .....
شماره : .....
پیوست : .....

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد **خانم حمیده غیاثی یزدی**

به شماره دانشجویی: ۸۵۱۳۱۰۹۱۳۴ رشته: **شیمی** گرایش: **شیمی فیزیک** دانشکده: **علوم** دانشگاه بیرجند

تحت عنوان :

"بررسی پیوند هیدروژنی SHO و مطالعه طیف سنجی ارتعاشی و پیوند هیدروژنی در ترکیب ۴ - اتیل آمینو- پنت -۳- ان- ۲ - ان"

به ارزش: **۸** واحد درساعت: **۱۱** روز: **چهارشنبه** مورخ: **۸۷/۶/۱۳**

با حضور اعضای محترم جلسه دفع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	**جناب آقای دکتر حیدر رئیسی**	**استادیار**	
استاد مشاور	**آقای دکترمحمد سعید حسینی**	**دانشیار**	
داور اول	**آقای دکتر حسین فرسی**	**استادیار**	
داور دوم	**آقای دکتر علی نیک اختر**	**استادیار**	
نماینده تحصیلات تکمیلی	**آقای دکتر محمد علی ناصری**	**استادیار**	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

☒ قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۲۰) ☐ دفاع مجدد ☐ مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸) ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹ - ۱۶) ۳- خوب (۱۵/۹۹ - ۱۴) ۴- قابل قبول (۱۳/۹۹ - ۱۰)

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه،اقتباس و ... از این
پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ است.
نقل مطالب با ذکر منبع بلا مانع است.

تقدیم به

پدر و مادرم

آنانکه همواره دستها و دلهایشان پشتوانه زندگیم

و دعاهایشان تکیه گاه زندگیم است

تشکر و قدردانی

پایان نامه حاضر محصول راهنمایی استاد بزرگوار جناب آقای دکتر رئیسی است انسان بزرگواری که در طول پژوهش از راهنمایی‌هایشان نهایت استفاده را کردم و یاد و نام این بزرگوار نه تنها وظیفه و حکم ادب که اعتباری بر کوشش نگارنده است

از اساتید گرامی جناب آقای دکترحسینی، دکتر سبحانی و دکتر ناصری بواسطه راهنمایی‌های ارزشمندشان کمال تشکر و قدردانی خویش را ابراز می‌دارم .

از اساتید محترم جناب آقای دکترنیک اختر و دکتر فرسی که زحمت مطالعه پایان نامه‌ام را پذیرفته‌اند و به عنوان اساتید مدعو در هیات داوران حضور داشته‌اند بی-نهایت متشکرم.

چکیده

پیوند هیدروژنی درون مولکولی،ساختار وفرکانس ارتعاشی ارتعاشی۴ - اتیل آمینو – پنت-۳-اِن-۲-اُن با استفاده از یک سری محاسبات تئوری تابعی چگالی و محاسبات سری آغازین در سطح MP۲ انجام شد.

مسأله مهم دیگر در ترکیب ۴ - اتیل آمینو – پنت-۳-اِن-۲-اُن چرخش گروه های متیل و اتیل می باشد. در این بررسی گروه های متیل و اتیل نسبت به یکدیگر چرخانده شدند و در نتیجه انرژی های بهینه شده بدست آمد و آرایش پایدارشان نسبت به آرایش های مختلف ترکیب پایدار مقایسه شد. هم چنین در این پایان نامه، ساختار مولکولی و انرژی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۲۰ صورت بندی ۳-هیدروکسی پروپن تیال در سطح B۳LYP با مجموعه پایه **G++ ۳۱۱-۶ بررسی شد. محاسبات برای همه صورت بندی ها در محلول آب و تتراکلریدکربن در همان سطح انجام شد. پارامترهای ساختاری و تجزیه و تحلیل صورت بندی ها در فاز گاز نشان می دهد که صورت بندی های دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدارت از بقیه صورت بندی ها هستند. انرژی پیوند هیدروژنی برای صورت بندی های دارای پیوند هیدروژنی با استفاده از روش RRM به دست آمد و ماهیت پیوند هیدروژنی با استفاده از نظریه اتم ها در مولکول که بر اساس خواص توپولوژیکی چگالی الکترونی است بررسی شد. هم چنین قدرت پیوند هیدروژنی ۳- هیدروکسی پروپن تیال(HPT) و مشتقات کلر، برم، فلوئور و متیل آن در سطح B۳LYP با مجموعه پایه **G++۳۱۱-۶ بررسی شد. محاسبات برای HPT و مشتقاتش در محلول نیز انجام شد. ماهیت پیوند هیدروژنی در HPT و مشتقاتش به وسیله تجزیه و تحلیل AIM و NBO بررسی شد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : پیوند هیدروزنی

۱-۱ مقدمه ۲

۱-۲ نظریه و مکانیسم پیوند هیدروژنی ۳

۱-۳ طبقه بندی پیوند هیدروژنی ۳

۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی ۴

۱-۳-۱-۱ مشخصات هندسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۵

۱-۳-۲ پیوند هیدروژنی خطی و خمیده ۵

۱-۳-۳ طبقه بندی بر اساس نوع تابع پتانسیل ۶

۱-۳-۳-۱ تابع پتانسیل تک کمینه ای نا متقارن ۷

۱-۳-۳-۲ تابع پتانسیل دو کمینه ای نا متقارن ۷

۱-۳-۳-۳ توابع تک کمینه ای متقارن ۷

۱-۳-۳-۴ تابع دو کمینه ای متقارن ۷

۱-۳-۴ طبقه بندی پیوند هیدروژنی بر اساس پارامترهای مرتبط با قدرت ۸

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۱-۴ روش های مطالعه پیوند هیدروژنی ۸

۱-۴-۱ طیف سنجی ارتعاشی ۹

۱-۴-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ۱۰

فصل دوم : شیمی محاسباتی

۲-۱ مقدمه ۱۲

۲-۲ انواع روشهای محاسباتی ۱۳

۲-۲-۱ روش های آغازین ۱۳

۲-۲-۱-۱ روش هارتری-فاک ۱۴

۲-۳ مجموعه پایه ۱۵

۲-۳-۱ مجموعه پایه قطبیده ۱۷

۲-۳-۲ مجموعه پایه شکافت ظرفیت ۱۸

۲-۳-۳ سری پایه نفوذی ۱۸

۲-۳-۴ سری پایه کمینه ۱۹

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۲-۳-۵ سری پایه STO-NG ۱۹

۲-۳-۶ سری پایه زتای – دوتایی ۱۹

۲-۲-۲ روش های نیمه تجربی ۱۹

۲-۲-۲-۱ روش های نیمه تجربی الکترون های π ۲۰

۲-۲-۲-۱-۱ روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد ۲۰

۲-۲-۲-۱-۲ روش اوربیتال مولکولی هوکل ۲۱

۲-۲-۲-۱-۳ روش پاریز-پار- پوپل ۲۳

۲-۲-۲-۲ روش های نیمه تجربی تمام الکترون های ظرفیتی ۲۴

۲-۲-۲-۲-۱ روش گسترده هوکل ۲۴

۲-۲-۲-۲-۲ روش ابقاء جزئی همپوشانی دیفرانسیلی دو اتمی: PRDDO ۲۵

۲-۲-۲-۲-۳ روش اندرکنش پیکر بندی اختلالی با استفاده از اوربیتال های متمرکز PCILO ۲۵

۲-۲-۲-۲-۴ روش های CNDO و INDO و NDDO ۲۶

۲-۲-۲-۲-۵ روش های MINDO، MNDO، AM۱ ..... ۲۷

فهرست مطالب

صفحه | عنوان

۲-۲-۳ نظریه تابعی چگالی ۲۹

۲-۴ روش های اصلاحی گرادیان ۳۲

۲-۵ روش MP ۳۳

۲-۶ نظریهٔ اتم‌ها در مولکول ها (AIM) ۳۵

۲-۶-۱ مقدمه ۳۵

۲-۶-۲ تشخیص پیوند هیدروژنی به کمک نظریهٔ AIM ۳۹

۲-۷ نظریه اربیتال پیوندی طبیعی (NBO) ۳۹

۲-۷-۱ مقدمه ۳۹

۲-۷-۲ اوربیتال های طبیعی (NO) ۴۰

۲-۷-۳ اوربیتال های اتمی طبیعی (NAO'S) ۴۰

۲-۷-۴ اوربیتال های پیوندی طبیعی ($NBO'S$) ۴۱

۲-۷-۵ اوربیتال های پیوندی طبیعی هیبریدی (NHBO'S) ۴۱

۲-۷-۶ اربیتال های مولکولی مستقر شده طبیعی (NLMO'S) ۴۲

فهرست مطالب

عنوان صفحه

۲-۷-۷ برخی از اطلاعات فایل خروجی NBO ۴۴

فصل سوم : آمینو کتون ها

۳-۱ مقدمه ۴۶

۳-۲ بتا آمینو کتون های غیر اشباعی آلفا و بتا ۴۶

۳-۳ بتا آمینو کتون های غیراشباعی ۴۶

۳-۴ مطالعات طیف سنجی β-آمینو کتون های غیر اشباعی α و β ۴۸

۳-۴-۱ طیف سنجی مادون قرمز ۴۸

۳-۴-۲ طیف سنجی NMR ۴۸

فصل چهارم : آزمایشات

۴-۱ طرز تهیه ۵۱

۴-۲ طیف سنجی ۵۱

۴-۲-۱ طیف‌سنجی NMR ۵۱

۴-۲-۲ طیف سنجی IR ۵۱

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۴-۲-۳ طیف‌سنجی رامان ۵۲

فصل پنجم : بررسی صورت بندی های ۳-هیدروکسی پروپن تیال

۵-۱ مقدمه ۵۴

۵-۲ محاسبات کوانتومی ۵۴

۵-۳ بررسی ساختار مولکولی و صورت بندی های مختلف ترکیب ۳-هیدروکسی پروپن تیال (HPT) ۵۴

۵-۴ بررسی تاتومری های مختلف ترکیب ۳-هیدروکسی پروپن تیال (HPT) ۵۶

۵-۴-۱ گروه تیو انول ۵۶

۵-۴-۱-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۵۸

۵-۴-۲ گروه کتو تیو ۵۹

۵-۴-۳ گروه کتو تیول ۶۰

۵-۴-۳-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۶۲

۵-۵ بررسی ساختمان و پایداری صورت بندی های مختلف ۳-هیدروکسی پروپن تیال در محلول ۶۳

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۵-۵-۱ بررسی ساختمان و پایداری صورت بندی های مختلف ۳-هیدروکسی پروپن تیال در حلال آب ۶۳

۵-۵-۲ بررسی ساختمان و پایداری صورت بندی های مختلف ۳-هیدروکسی پروپن تیال در حلال تتراکلرید کربن ۶۴

فصل ششم : بررسی اثر استخلاف روی قدرت پیوند هیدروژنی HPT

۶-۱ مقدمه ۶۷

۶-۲ روش محاسبات ۶۷

۶-۳ بررسی ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی در مشتقات مختلف ۳-هیدروکسی پروپن تیال ۶۸

۶-۳-۱ ترکیب ۲-فلوئورو ۳-هیدروکسی پروپن تیال (۲-Fluoro-۳-hydroxy-propenthial) ۶۸

۶-۳-۱-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۶۹

۶-۳-۱-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۷۰

۶-۳-۲ ترکیب ۳-هیدروکسی ۲-متیل-پروپن تیال(۳-Hydroxy -۲-methyl-propenethial) ۷۱

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۶-۳-۲-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۷۱

۶-۳-۲-۲ تجزیه و تحلیل نتایج NBO ۷۲

۶-۳-۳ ترکیب ۲-کلرو ۳-هیدروکسی پروپن تیال(۲-Choloro-۳-hydroxy-propenethial) ۷۳

۶-۳-۳-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۷۳

۶-۳-۳-۲ تجزیه و تحلیل نتایج NBO ۷۵

۶-۳-۴ ترکیب ۲-برمو ۳-هیدروکسی پروپن تیال(۲-Bromo-۳-hydroxy-propenthial) ۷۵

۶-۳-۴-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۷۶

۶-۳-۴-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۷۷

۶-۳-۵ ترکیب ۳-فلوئورو ۳-هیدروکسی پروپن تیال(۳-Fluoro-۳-hydroxy-propenethial) ۷۷

۶-۳-۵-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۷۸

۶-۳-۵-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۷۹

فهرست مطالب

صفحه | عنوان

۶-۳-۶ ترکیب ۳-کلرو۳-هیدروکسی پروپن تیال (۳-Chloro-۳-hydroxy-propenthial) ... ۷۹

۶-۳-۶-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۰

۶-۳-۶-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۱

۶-۳-۷ ترکیب۳ -هیدروکسی-بوت-۲-ان تیال (۳-Hydroxy-but-۲-enethial) ۸۲

۶-۳-۷-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۲

۶-۳-۷-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۳

۶-۳-۸ ترکیب ۳-برمو-۳-هیدروکسی پروپن تیال (۳-Bromo-۳-hydroxy-propenthial) ۸۳

۶-۳-۸-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۴

۶-۳-۸-۲تجزیه و تحلیل NBO ۸۴

۶-۳-۹ ترکیب ۳-هیدروکسی -تیو اکریلوئیل کلرید (۳-Hydroxy-thioacryloyl chloride)

..... ۸۵

۶-۳-۹-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۵

۶-۳-۹-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۶

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۶-۳-۱۰ ترکیب ۳-هیدروکسی تیو اکریلوئیل فلورید (3-Hydroxy-thioacryloyl fluoride) ۸۶

۶-۳-۱۰-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۷

۶-۳-۱۰-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۷

۶-۳-۱۱ ترکیب ۳-هیدروکسی تیو اکریلوئیل برمید (3-Hydroxy-thioacryloyl bromide) ۸۷

۶-۳-۱۱-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۸

۶-۳-۱۱-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۸

۶-۵-۱۲ ترکیب ۴-هیدروکسی بوت ۳-ان ۲- تیون ((4-Hydroxy-but-3-ene-2-thione) ۸۹

۶-۳-۱۲-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۸۹

۶-۳-۱۲-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۸۹

۶-۴ بررسی و مقایسه اثرات استخلاف روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۹۰

فهرست مطالب

عنوان صفحه

۶-۵ بررسی ساختمان مشتقات مختلف ۳-هیدروکسی پروپن تیال در حلال آب ۹۱

۶-۵-۱ ترکیب ۳-کلرو۳-هیدروکسی پروپن تیال(۳-Chloro-۳-hydroxy-propenethial)

..... ۹۱

۶-۵-۲ ترکیب ۳-فلوئورو ۳-هیدروکسی پروپن تیال (۳-Fluoro-۳-hydroxy-propenethial)

..... ۹۲

۶-۵-۳ ترکیب ۳-برمو ۳-هیدروکسی پروپن تیال (۳-Bromo-۳-hydroxy-propenethial)

..... ۹۳

۶-۵-۴ ترکیب۳ -هیدروکسی-بوت-۲-ان تیال (۳-Hydroxy-but-۲-enethial)..... ۹۴

۶-۵-۵ ترکیب ۲-فلوئورو ۳-هیدروکسی پروپن تیال (۲-Fluoro-۳-hydroxy-propenthial)

..... ۹۴

۶-۵-۶ ترکیب ۲-کلرو ۳ -هیدروکسی پروپن تیال(۲-Chloro-۳-hydroxy-propenethial)

..... ۹۵

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۶-۵-۷ ترکیب ۲-برمو ۳-هیدروکسی پروپن تیال ((۲-Bromo-۳-hydroxy-propenthial) ۹۶

۶-۵-۸ ترکیب ۳-هیدروکسی ۲-متیل پروپن تیال (۳- Hydroxy -۲-methyl-propenethial) ۹۶

۶-۵-۹ ترکیب ۳-هیدروکسی –تیو اکریلوئیل کلرید (۳- Hydroxy-thioacryloyl chloride) ... ۹۶

۶-۵-۱۰ ترکیب ۳-هیدروکسی تیو اکریلوئیل فلورید (۳- Hydroxy-thioacryloyl fluoride ... ۹۷

۶-۵-۱۱ ترکیب ۴-هیدروکسی بوت ۳-ان-۲-تیون (۴- Hydroxy-but-۳-ene-۲-thione) ۹۷

۶-۵-۱۲ ترکیب ۳-هیدروکسی تیو اکریلوئیل برمید - ۳ Hydroxy-thioacryloyl bromide ۹۸

فصل هفتم : بررسی ساختار، پیوند هیدروژنی و طیف سنجی ارتعاشی ۴-اتیل آمینو پنت ۳-ان ۲-أن

۷-۱ مقدمه ۱۰۰

۷-۲ روش محاسبات ۱۰۰

۷-۳ بررسی ساختار مولکولی ترکیب ۴-اتیل آمینو – پنت-۳-ان-۲-أن ۱۰۱

۷-۳-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۱۰۳

۷-۳-۲ تجزیه و تحلیل NBO ۱۰۴

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۷-۴ بررسی ساختمان ترکیب۴-اتیل آمینو – پنت-۳-ان-۲-اُن در حلال آب ۱۰۵

۷-۴-۱ تجزیه و تحلیل AIM ۱۰۵

۷-۵ بررسی سد چرخشی ۱۰۶

۷-۶ تجزیه و تحلیل طیف های ارتعاشی ۱۰۷

۷-۶-۱ بررسی ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۳۶۰۰ ..... ۱۰۸

۷-۶-۲ بررسی ناحیه cm^{-1} ۱۰۰۰-۱۷۰۰ ..... ۱۰۹

۷-۶-۳ بررسی ناحیه زیر cm^{-1} ۱۰۰۰ ..... ۱۱۱

۷-۷ نتیجه گیری ۱۱۲