





عنوان پایان نامه:

بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی مشتقات
متیل استواسات با استفاده از طیف بینی ارتعاشی و
محاسبات کوانتومی

مؤلف:

علی رضا برنجی

ارائه شده جهت اخذ درجه دکتری در رشته شیمی فیزیک

استاد راهنما:

دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور:

دکتر محمد رحیمی زاده

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم به:

مادر و پدر عزیزم

تقدیر و تشکر

اینک که با یاری خداوند متعال و در سایه الطاف امام رضا (ع)، از پایان نامه دکتری تخصصی خود دفاع نموده‌ام، بر خود واجب می‌دانم از زحمات خانواده عزیزم، به ویژه مادر و پدر مهربانم که بی شک موجبات آسایش و آرامش مرا فراهم نمودند، تشکر نموده و این پایان نامه را به ایشان تقدیم نمایم. اما اگر تجربه و راهنمایی‌های بی‌نظیر استاد ارجمند، جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری نمی‌بود، موفقیت و پیشرفت کنونی محقق نمی‌شد. همچنین بر خود لازم می‌دانم از جناب آقای دکتر محمد رحیمی‌زاده، استاد مشاور این پروژه و ریاست محترم دانشکده علوم که با مشاوره دلسوزانه و حکیمانه خود، موجبات ارتقا کیفیت این رساله را فراهم آوردند، تشکر نمایم. بی‌شک، تلمذ در محضر این چهره ماندگار کشور از مواهب الهی بود که نصیب این حقیر گردید. با عرض ارادت و تشکر ویژه، موفقیت و سلامتی این دو استاد ارجمند را از خداوند متعال مسألت می‌نمایم.

در ادامه باید از خواهر و برادر مهربانم که با تجارب علمی و دانشگاهی ارزشمند و همکاری بی‌نظیر، موجبات تسهیل در کارهای اینجانب را فراهم نمودند، تشکر و تقدیر نمایم. در ادامه باید از مشاوره و همکاری استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسین عشقی، و دوستان عزیزم جناب آقای دکتر محمد و کیلی و جناب آقای دکتر علی شیری تشکر نمایم. مسلماً، بدون راهنمایی‌های این عزیزان، موفقیت کنونی هرگز به دست نمی‌آمد. اما باید اعتراف نمایم که اگر همکاری و دلسوزی استاد ارجمند و برادر عزیزم، جناب آقای دکتر امیر لکزیان (گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی) نبود، امکان ادامه تحصیل در این مقطع امکانپذیر نمی‌شد. همچنین، لازم به ذکر است که به آسانی نمی‌توانم از همکاری‌های بی‌بدیل و سخاوتمندانه این عزیزان چشم‌پوشی نمایم: جناب آقای دکتر مهرداد مهری (مدیر پژوهشی دانشگاه فردوسی)، جناب آقای دکتر علی ابراهیمی (استاد شیمی فیزیک دانشگاه سیستان و بلوچستان)، جناب آقای دکتر محمدرضا جلیلیان حسن‌پور (استاد شیمی فیزیک دانشگاه الزهرا (س))، سرکار خانم دکتر الهه گوهرشادی (استاد راهنمای مقطع کارشناسی ارشد اینجانب که حضور من در این مقطع با عنوان دانشجوی استعداد درخشان مقطع کارشناسی ارشد، به واسطه زحمات ایشان است)، جناب آقای دکتر شاه‌طهماسبی (استاد گروه فیزیک دانشکده علوم)، جناب آقای دکتر سید جلال شخص امام‌پور، جناب آقای دکتر محمدرضا حسین‌دخت و جناب آقای دکتر محمدحسن انتظاری (اساتید محترم شیمی فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد)، جناب آقای حسنعلی میرشاهی (مسئول آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده علوم)، جناب آقای دکتر کریم‌پور (معاون پژوهشی دانشکده علوم)، جناب آقای دکتر بهنام رحیمی (معاون آموزشی دانشکده علوم)، جناب آقای دکتر محمدحسن ارباب زوار، جناب آقای دکتر مهدی بکاولی، جناب آقای دکتر سید محمد سیدی، جناب آقای دکتر حسین عشقی (مدیران گروه شیمی در ادوار مختلف)، جناب آقای دکتر غلامحسین ظهوری، سرکار خانم دکتر راضیه جلال و جناب آقای سید احمد ضیافتی (معاونان محترم گروه شیمی در ادوار مختلف)، سرکار خانم کنگرلو، سرکار خانم پسند، جناب آقای غفوریان، جناب آقای جواهری، سرکار خانم زهرا لاری (مسئولین اداره آموزش دانشکده علوم در ادوار مختلف)، جناب آقای کوچک‌زاده و جناب آقای سید هادی حسینی اول (مسئول قبلی و فعلی امور عمومی دانشکده علوم)، جناب آقای پیله‌چیان (مسئول حسابداری دانشکده علوم)، سرکار خانم زیبا غلامی، سرکار خانم مهرانه

عبدالشاهی و سرکار خانم طاهره صادق‌النجاه (مسئولین امور پژوهشی دانشکده علوم)، جناب آقای علی تقی‌زاده، جناب آقای مهندس جعفر پوریزدیان، سرکار خانم سکینه حبیبی، جناب آقای احمد سلیمی، جناب آقای محمدحسین قندهاری‌زاد، جناب آقای دهقان (کارمندان آموزش دانشکده علوم در ادوار مختلف)، جناب آقای احمد درودی (امین اموال دانشکده علوم)، جناب آقای مرتضی اسدزاده هروی (مسئول دفتر ریاست دانشکده علوم)، جناب آقای مهندس محمدرضا کلانی، جناب آقای مهندس کاهانی، جناب آقای مهندس علیرضا اعتضادی، جناب آقای مهندس مهدی برفرزا، سرکار خانم مهندس ثقفی (پشتیبانی رایانه دانشکده علوم در ادوار مختلف)، جناب آقای قاسم‌پور، سرکار خانم بهنام، جناب آقای نظام‌دوست، سرکار خانم پروین مهاجرنیا، سرکار خانم نفیسه دهستانی، سرکار خانم نرجس خاتون ظهوریان و جناب آقای ابراهیم امام‌دوست (کتابخانه دانشکده علوم)، جناب آقای عباسعلی اصغرزاده و جناب آقای محسن معصومی (کارپردازی دانشکده علوم)، جناب آقای صفرعلی باوندی و جناب آقای فرشاد فرشید (حسابداری دانشکده علوم)، جناب آقای علی-اکبر تقوی (تکنسین آزمایشگاه شیمی تجزیه)، جناب آقای جناب آقای صادق قیاسی (تکنسین آزمایشگاه شیمی معدنی و آلی)، جناب آقای حسینی صالح (کارمند بخش انتظامات و حفاظت فیزیکی دانشکده علوم)، جناب آقای داوودی‌کیا، سرکار خانم لیلا اسدا...زاده و سرکار خانم زهرا غلامیان حسن‌آبادی (دبیرخانه دانشکده علوم)، جناب آقای محمد نخعی (مسئول سمعی-بصری دانشکده علوم)، جناب آقای حمیدرضا فنودی (انتشارات دانشکده علوم)، سرکار خانم سیده پروین بینش و جناب آقای محمد کهن (تلفن‌خانه دانشکده علوم)، سرکار خانم طاهره ضیائی سیستانی و سرکار خانم معصومه طهماسبی (کارشناسان آزمایشگاه شیمی فیزیک)، جناب آقای سید حسن کاظمی و حسن طاهری (مسئولین انبار شیمی در ادوار مختلف)، جناب آقای معصوم‌زو (خدمات گروه شیمی) و سرکار خانم بیدوئی و سرکار خانم مژگان شجاعی (مسئولین قبلی و فعلی امور دفتری گروه شیمی). وجود این عزیزان، نقطه اتکای اینجانب و موجب آرامش من در این راه سخت بود.

در پایان از کلیه دوستان و همکاران عزیزم، به ویژه سرکار خانم دکتر مینا جامی الاحمدی، جناب آقای دکتر عبدالرضا نکوئی، جناب آقای دکتر علیرضا سلیمی، جناب آقای دکتر مسعود میرزایی، سرکار خانم دکتر سمیه لاله، سرکار خانم راهله افضلی، سرکار خانم ملیحه غفاری ابرده، سرکار خانم سمیه شعبانی انداد، سرکار خانم نشاط خورشیدی، جناب آقای سید جلیل مهدی‌زاده، تمامی دانشجویان آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی فیزیک و شیمی آلی و تمامی اعضای محترم هیأت علمی و پرسنل محترم گروه شیمی، مسئولین و کارمندان محترم گروه شیمی، دانشکده علوم، دفتر تحصیلات تکمیلی، حوزه پژوهشی دانشگاه، سازمان مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد و تمامی کسانی که مرا در انجام این تحقیق یاری نموده‌اند، قدردانی نموده و سلامتی و موفقیت آنان را از خدای بزرگ مسألت می‌نمایم.

با تشکر فراوان - علیرضا برنجی

بهمن ۱۳۹۱

چکیده

بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی مشتقات

متیل استواسات با استفاده از طیف بینی ارتعاشی و محاسبات کوانتومی

مؤلف:

علی رضا برنجی

هدف از این پژوهش، بررسی ساختار و طیف‌های ارتعاشی (زیرقرمز و رامان) و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بعضی از مشتقات متیل استواسات از خانواده β -نامینون‌ها است. بنابراین دو ماده متیل-۳-آمینو-۲-بوتنات (MAB) و متیل-۳-(متیل‌آمینو)-۲-بوتنات (MMAB) و مشتقات دوتره آنها تهیه و طیف‌های زیر قرمز (IR) و رامان جامد و محلول آنها در تترا کلرید کربن (CCl_4) ثبت گردید. بلور MMAB تهیه و از آن بلورنگاری پرتوی ایکس (X) به عمل آمد. از سطح B3LYP/6-311++G(d,p) برای بهینه‌سازی ساختار و محاسبه طیف‌های ارتعاشی استفاده شد. همچنین، پارامترهای ساختاری در سطح MP2/6-311++G(d,p) نیز محاسبه گردیدند. عددموجهای ناهماهنگ در سطح B3LYP/6-311G(d,p) محاسبه شدند تا اختلاف بین عددموجهای نظری و تجربی کاهش یابد. مدل پیوستار قطبش پذیر (PCM) برای محاسبات میدان واکنش خودسازگار (SCRF) محلولهای CCl_4 انتخاب شد. برای پیش‌گویی اثرات حلال بر ساختار و عددموجهای ارتعاشی هماهنگ، محاسبات SCRF در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) و به کمک مدل PCM انجام شدند. انتساب عددموجهای تجربی به ارتعاشات مختلف بر مبنای عددموج نوارها و شدتهایشان در طیف‌های IR و رامان، با استفاده از مرتبط کردن عددموجهای تجربی و محاسباتی تأیید شدند. چگالی الکترونی در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی مطابق با نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) در سطح MP2/6-311++G(d,p) محاسبه شد.

نتایج حاصل از این محاسبات توافق خوبی با نتایج تجربی داشت. به خصوص با جایگزینی گروه متوکسی در موقعیت β ، قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی MAB و MMAB در مقایسه با ۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اون (APO) به شدت کاهش می‌یابد که محاسبات، به خوبی این نکته را پیش‌گویی می‌کنند. دلیل آن، قرارگیری گروه متوکسی در موقعیت β است که باعث کاهش عدم استقرار الکترون‌های π در حلقه کی‌لیتی می‌شود. همچنین، قرارگیری گروه متیل به جای هیدروژن بیرونی NH_2 ، باعث افزایش اندک عدم استقرار الکترون‌های π و به دنبال آن، افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌شود.

محاسبات ساختاری نشان داد که هیدروژن‌های گروه NH_2 در MAB در صفحه مولکول قرار ندارند که این به کاهش عدم استقرار الکترون‌های π و رزونانس و به دنبال آن کاهش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌انجامد.

از مقایسه طیف‌های جامد و محلول MAB مشخص شد که در این ترکیب هم پیوند هیدروژنی درون مولکولی و هم برون مولکولی وجود دارد. تغییر غلظت محلول‌های این ماده در CCl_4 بر روی پیوند هیدروژنی بین مولکولی اثر گذاشته و موجب جابه‌جایی نوار مربوطه و همچنین تغییر شکل آن می‌شود.

نتایج حاصل از AIM همراه نتایج حاصل از نظریه تابعی چگالی (DFT)، به لحاظ کیفی، در تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ارزشمند هستند. این محاسبات مشخص نمودند که قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی MAB و MMAB در حد متوسط و در گستره $5/5-7/2$ کیلوکالری بر مول است.

فهرست

موضوع	صفحه
XII.....فهرست جدول‌ها	
XIIIفهرست شکل‌ها	
فصل ۱.....	۱
مقدمه.....	۱
۱-۱ پیوند هیدروژنی.....	۱
۱-۱-۱ پیشینه پیوند هیدروژنی.....	۱
۱-۱-۱-۱ تعریف پیوند هیدروژنی.....	۴
۱-۱-۲ پارامترهای هندسی و تعریف آنها.....	۵
۱-۲-۱-۱ فاصله‌ها و زوایا.....	۵
۲-۲-۱-۱ موقعیت اتم هیدروژن.....	۷
۳-۲-۱-۱ پیوند هیدروژنی برهم‌کنشی جفت-گروهی.....	۸
۳-۱-۱ پارامترهای مرتبط با انرژی و تعریف آنها.....	۹
۲-۱ طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی.....	۱۱
۳-۱ روشهای مطالعه پیوندهای هیدروژنی.....	۱۴
۱-۳-۱ تجزیه و تحلیل ساختمان بلور.....	۱۴
۲-۳-۱ طیف‌بینی ارتعاشی.....	۱۴
۱-۲-۳-۱ طیف‌بینی زیرقرمز (IR).....	۱۶
۲-۲-۳-۱ طیف‌بینی رامان.....	۲۰
۳-۳-۱ طیف‌بینی چرخشی فاز گازی.....	۲۲
۴-۳-۱ محاسبات.....	۲۳
۴-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی.....	۲۴
۱-۴-۱ β -دی‌کتون‌ها.....	۲۴
۱-۴-۱-۱ متیل استواستات.....	۲۷
۵-۱ هدف از این تحقیق.....	۲۸
فصل ۲ مروری کوتاه بر β -انامینون‌ها.....	۲۹
۱-۲ طبقه‌بندی β -انامینونها.....	۲۹
۲-۲ بررسی متون.....	۳۳
فصل ۳ مبانی محاسبات کوانتومی.....	۳۶
۱-۳ شیمی کوانتومی.....	۳۶
۲-۳ مبانی مکانیک کوانتومی.....	۳۷
۳-۳ محاسبات مکانیک کوانتومی.....	۳۷

۳۸ ۴-۳ توابع پایه
۳۹ ۱-۴-۳ توابع پایه حداثلی
۳۹ ۲-۴-۳ توابع پایه زتای دوگانه
۳۹ ۳-۴-۳ توابع پایه زتای سه‌گانه
۴۰ ۴-۴-۳ توابع پایه ظرفیت-شکافته
۴۰ ۵-۴-۳ توابع پایه قطبیده
۴۰ ۶-۴-۳ توابع پایه پخشی
۴۱ ۶-۳ نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM)
۴۲ ۷-۳ بهینه کردن ساختار
۴۳ ۸-۳ بسامدهای ارتعاشی مولکولی
۴۴ ۹-۳ روش PCM برای محاسبه اثرات حلال
۴۴ ۱۰-۳ نظریه اختلال مولر-پلست (MP)
۴۵ ۱۱-۳ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۴۶ ۱-۱۱-۳ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۴۶ ۲-۱۱-۳ تقریب چگالی اسپین موضعی (LDSA)
۴۸ فصل ۴ مواد و روش‌ها
۴۸ ۱-۴ مواد
۴۸ ۱-۱-۴ متیل-۳-آمینو-۲-بوتنات
۴۸ ۲-۱-۴ مشابه دوتره MAB
۴۸ ۳-۱-۴ متیل-۳-(متیل‌آمینو)-۲-بوتنات
۴۹ ۴-۱-۴ مشابه دوتره MMAB
۴۹ ۲-۴ دستگاه‌ها
۴۹ ۱-۲-۴ طیف‌سنج FT-IR
۴۹ ۲-۲-۴ طیف‌سنج Far-IR
۴۹ ۳-۲-۴ طیف‌سنج FT-Raman
۴۹ ۴-۲-۴ طیف‌سنج FT-NMR
۵۰ ۵-۲-۴ بلورنگار پرتوی X
۵۰ ۳-۴ روش‌های نظری
۵۲ فصل ۵ نتایج و بحث
۵۲ ۱-۵ MAB
۵۲ ۱-۱-۵ ساختار مولکولی و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۵۴ ۲-۱-۵ تجزیه و تحلیل طیف‌های ارتعاشی
۵۵ ۱-۲-۱-۵ ناحیه $3500-1700\text{ cm}^{-1}$
۵۶ ۲-۲-۱-۵ ناحیه $1700-1000\text{ cm}^{-1}$
۵۷ ۳-۲-۱-۵ ناحیه زیر 1000 cm^{-1}
۷۰ ۲-۵ MMAB
۷۰ ۱-۲-۵ بلورنگاری پرتوی X

۷۰ ساختار مولکولی و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۷۲ تجزیه و تحلیل طیفهای ارتعاشی
۷۲ ناحیه $1-3-2-5$ $3500-1700 \text{ cm}^{-1}$
۷۳ ناحیه $2-3-2-5$ $1700-1000 \text{ cm}^{-1}$
۷۵ ناحیه زیر $3-3-2-5$ 1000 cm^{-1}
۸۹ فصل ۶ نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۸۹ ۱-۶ نتیجه‌گیری
۹۰ ۲-۶ پیشنهادهایی برای کارهای پژوهشی آینده
90 پیوست ۱
۹۴ مراجع
۱۰۶ مقاله مستخرج از پایان نامه
۱۱۵ چکیده (انگلیسی)

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱). الکترونگاتیوی عناصر ۳
- جدول (۲-۱). طول پیوندهای X-H در ساختار بلورها حاصل از پرتو X (زیروند X) و نوترونی (زیروند n) α -
گلايسين، فواصل بين اتم H در اين ساختارها (Δ) و زواياي بين جهت‌های X-H (δ) ۸
- جدول (۳-۱). بعضی از خواص پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف ۱۱
- جدول (۴-۱). بعضی از خواص پیوندهای هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف ۱۲
- جدول (۱-۵). پارامترهای ساختاری، نتایج AIM، و گشتاور دوقطبی MAB و APO محاسبه شده با روش-
های B3LYP و MP2 و با تابع پایه 6-311++G(d,p) ۶۶
- جدول (۲-۵). عدد موجهای ارتعاشی تجربی و محاسباتی MAB ۶۷
- جدول (۳-۵). عدد موجهای ارتعاشی تجربی و محاسباتی D₃MAB ۶۸
- جدول (۴-۵). داده‌های بلورنگاری مربوط به MMAB ۸۳
- جدول (۵-۵). پارامترهای ساختاری، نتایج AIM، و گشتاور دوقطبی MMAB محاسبه شده با روش‌های
B3LYP و MP2 و با تابع پایه 6-311++G(d,p) به همراه اطلاعات ساختاری از بلورنگاری
MMAB، MeAPO و APO ۸۴
- جدول (۶-۵). عدد موجهای ارتعاشی تجربی و محاسباتی MMAB ۸۵
- جدول (۷-۵). عدد موجهای ارتعاشی تجربی و محاسباتی D₂MMAB ۸۶

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱). پیوندهای هیدروژنی مختلفی که توسط پیشگامان مطالعه شده‌اند. ۳.....
- شکل (۲-۱). تعریف پارامترهای هندسی d , D , r , θ و ϕ برای پیوند هیدروژنی. ۶.....
- شکل (۳-۱). پیوند هیدروژنی دو شاخه، (الف) پارامترهای هندسی، (ب) دهنده دو شاخه (چپ) و پذیرنده دو شاخه (راست) ۷.....
- شکل (۴-۱). نمودار تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله برای پیوند هیدروژنی ۹.....
- شکل (۵-۱). نواحی طیف الکترومغناطیسی ۱۵.....
- شکل (۶-۱). سطوح انرژی نوسانگر ناهماهنگ ۱۷.....
- شکل (۷-۱). ارتعاشات خمشی داخل و خارج صفحه ۱۸.....
- شکل (۸-۱). خلاصه‌ای از روش‌های نمونه‌گیری در طیف‌بینی IR ۱۹.....
- شکل (۹-۱). الف) پخش نور توسط نمونه. ب) نمودار سطوح انرژی برای نمایش انتقالات انجام شده در پخش خود به خود رامن ۲۰.....
- شکل (۱۰-۱). چهار صورت‌بندی ممکن β -دی‌کتون‌ها ۲۵.....
- شکل (۱۱-۱). گونه قطبی β -دی‌کتون‌ها ۲۵.....
- شکل (۱۲-۱). یکی از ساختارهای انولی متیل استواستات ۲۷.....
- شکل (۱-۲). تبدیل شدن توتومرهای آمینوکتون و ایمینوانول به یکدیگر ۲۹.....
- شکل (۲-۲). طبقه‌بندی β -انامینون‌ها ۳۰.....

شکل (۵-۱). صورت‌بندی‌های پایدار نظری MAB (انرژی‌های نسبی بر حسب کیلوژول بر مول) و روش نامگذاری اتم‌ها ۵۸

شکل (۵-۲). اثر گروه متوکسی در تشکیل یک آمینوکتون از یک ایمینوکتون ۵۹

شکل (۵-۳). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب MAB ۶۰

شکل (۵-۴). اثر رقیق کردن بر طیف محلول CCl_4 ماده MAB و طیف IR جامد آن در گستره cm^{-1} ۳۱۹۰-۳۵۵۰ ۶۱

شکل (۵-۵). طیف‌های رامان MAB (____) و D_3MAB (.....) در ناحیه cm^{-1} ۲۲۰۰-۳۴۰۰ ۶۲

شکل (۵-۶). طیف‌های رامان MAB (____) و D_3MAB (.....) در ناحیه cm^{-1} ۳۰۰-۱۷۰۰ ۶۳

شکل (۵-۷). طیف‌های زیرقرمز MAB و D_3MAB در ناحیه cm^{-1} ۸۳۰-۱۷۰۰ ۶۴

شکل (۵-۸). طیف‌های زیرقرمز MAB و D_3MAB در ناحیه cm^{-1} ۷۰-۶۰۰ ۶۵

شکل (۵-۹). شمای ORTEP واحد بی تقارن ترکیب MMAB ۷۵

شکل (۵-۱۰). صورت‌بندی‌های پایدار نظری MMAB (انرژی‌های نسبی بر حسب کیلوژول بر مول) و روش نامگذاری اتم‌ها ۷۶

شکل (۵-۱۱). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب MMAB ۷۷

شکل (۵-۱۲). طیف IR جامد و محلول MMAB در گستره cm^{-1} ۲۸۶۰-۳۴۰۰ ۷۸

شکل (۵-۱۳). طیف‌های رامان MMAB (____) و D_2MMAB (.....) در ناحیه cm^{-1} ۲۲۰۰-۳۳۵۰ ۷۹

شکل (۵-۱۴). طیف‌های رامان MMAB (____) و محلول D₂MMAB در CCl₄ (.....) در ناحیه^{-۱}
۸۰ ۱۷۰۰-۳۲۰ cm

شکل (۵-۱۵). طیف‌های زیرقرمز MMAB و D₂MMAB در ناحیه^{-۱} ۱۷۰۰-۸۱۰ cm ۸۱

شکل (۵-۱۶). طیف‌های زیرقرمز MMAB و D₂MMAB در ناحیه^{-۱} ۶۰۰-۷۰ cm ۸۲

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی، پدیده‌ای بی‌همتا در شیمی و بیوشیمی است. اهمیت بنیادین آن به علت نقش این پیوند در تجمع مولکول‌ها در کنار یکدیگر است. اهمیت عملی آن، هم دلایل ترمودینامیکی و هم دلایل سینتیکی دارد. در شیمی ابرمولکول‌ها^۱، پیوند هیدروژنی به علت قدرت و جهت‌گیری مناسب، توانایی تنظیم و هدایت ساختار پیکربندی‌های مختلف مولکولی را دارد. با توجه به اینکه گستره انرژی پیوند هیدروژنی بین برهم‌کنش‌های^۲ و اندروالسی^۳ و پیوندهای کووالانسی^۴ قرار دارد، از اهمیت حیاتی در زیست‌شناسی برخوردار است. این گستره انرژی موجب می‌شود پیوندهای هیدروژنی در دمای محیط به سرعت ایجاد و شکسته شوند. این قابلیت دوگانه، برهم‌کنش مشخصی را به وجود می‌آورد که لازمه واکنش‌های بیوشیمیایی است. به دلایل ذکر شده، موضوع پیوندهای هیدروژنی از اهمیت خاصی برخوردار است و در هر پژوهشی در زمینه شیمی و بیوشیمی دیده می‌شود [۱].

۱-۱-۱ پیشینه پیوند هیدروژنی

اولین مرجعی که می‌توان برای پیشینه مفهومی که امروزه به آن پیوندهای هیدروژنی گفته می‌شود بیان کرد در متون آلمانی قرار دارد. ورنر^۵ [۲] (در ۱۹۰۲ میلادی) و هانتش^۶ [۳] (در ۱۹۱۰)، از واژه‌ای به نام ظرفیت دوم^۷ استفاده کردند که موقعیت پیوند در نمکهای آمونیاک،^۸ را توصیف می‌کند (شکل ۱-۱). در مقاله ارائه شده توسط فایفر^۹ [۴] در سال ۱۹۱۳، به عنوان دلیل کاهش واکنش‌پذیری مواد دارای گروه‌های C=O و OH همجوار با آمین‌ها و هیدروکسیدها، ساختار شماره ۲ (شکل ۱-۱) مطرح شد. وی برای توصیف چنین

^۱ Supramolecular chemistry

^۲ Interactions

^۳ van der Waals

^۴ Covalent

^۵ Werner

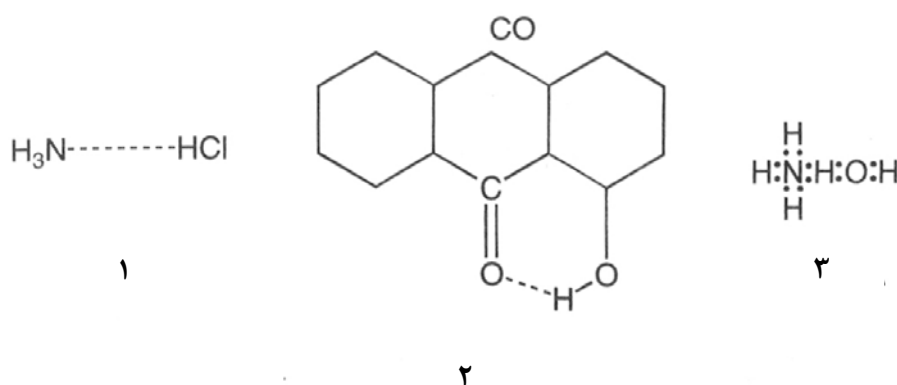
^۶ Hantzsch

^۷ Nebenvalenz

^۸ Pfeiffer

پدیده‌های از واژه‌های آلمانی^۱ بهره گرفت. این مقاله ممکن است اولین گزارش از پیوند هیدروژنی در مواد آلی باشد. در ۱۹۱۲، مور^۲ و وینمیل^۳ [۵]، برای توصیف خواص بازی ضعیف‌تر تری اتیل آمونیوم هیدروکسید نسبت به تترا متیل آمونیوم هیدروکسید، از واژه‌ی «اتحاد ضعیف»^۴ استفاده کردند. لاتیمر^۵ و رودبوش^۶ [۶] برای بحث در مورد ساختار ۳ (شکل ۱-۱) پیشنهاد کردند که "یکی از جفت الکترون‌های آزاد مولکول آب، ممکن است به هیدروژن‌هایی از مولکول دیگر نیرو وارد کند و موجب اتصال دو مولکول شود" و در ادامه مطرح کردند که "هسته هیدروژنی که بین دو اتم با لایه ظرفیت هشت‌تایی^۷ قرار دارد، پیوندی ضعیف ایجاد می‌کند".

اما با توسعه مطالعات در مورد پیوندهای خیلی قوی‌تر کووالانسی، یونی و فلزی در سال‌های بعد، علاقه به این موضوع کاهش یافت. احتمالاً درک مفهوم کووالانسی، شیمیدانان را مجبور کرد تا به نقص قاعده هشت‌تایی توجه نشان دهند.



شکل (۱-۱). پیوندهای هیدروژنی مختلفی که توسط پیشگامان مطالعه شده‌اند.

در میانه دهه ۱۹۳۰ میلادی، تغییرات مهمی مشاهده شد. جفری^۸ [۷]، چهار مقاله چاپ شده طی ۱۹۳۵-۳۶ میلادی را به عنوان «تعیین کننده»^۹ معرفی کرده است. مهمترین آن‌ها، مقاله پاولینگ^{۱۰} [۸] در ۱۹۳۵ بود که از عبارت «پیوند هیدروژنی» برای اولین بار استفاده کرد تا انتروپی باقیمانده^{۱۱} یخ را به حساب آورد. در مقالات دیگر در مورد دی‌کتوپیرازین^{۱۲} [۹] و گلیسین^{۱۳} [۱۰] هم عبارت پیوند هیدروژنی ذکر شده بود؛ درحالی‌که در مقاله سنتی^{۱۴} و هارکر^{۱۵} [۱۱] از عبارت «پل‌های^{۱۶} N-H-O» برای استامید^{۱۷} استفاده شده

^۱ Innere Komplexsalzbildung ^۲ Moore ^۳ Winmill ^۴ Weak union ^۵ Latimer

^۶ Rodebush ^۷ Octets ^۸ Jeffrey ^۹ Definitive ^{۱۰} Pauling ^{۱۱} Residual entropy

^{۱۲} diketopiperazine ^{۱۳} Glycine ^{۱۴} Senti ^{۱۵} Harker ^{۱۶} Bridges ^{۱۷} Acetamide

بود. واژه «پل» از کار هاگینز^۱ [۱۲] برگرفته شده بود و استفاده از معادل‌های آلمانی آن^۲ تا کنون ادامه دارد. این عبارات حاوی مطالب جالبی است. آنها ممکن است بیان‌کننده طبیعت پیچیده برهم‌کنش پیوند هیدروژنی باشند و همچنین بیان‌کننده برداشت‌های غلطی که از کلمه «پیوند» به ذهن‌خطور می‌کند.

اما پاولینگ در فصلی راجع به پیوند هیدروژنی در یکی از کتاب‌های خود به نام ماهیت پیوند شیمیایی [۱۳]، موضوع پیوند هیدروژنی را به عنوان یکی از مطالب مورد بحث در علم شیمی مطرح کرد. وی واژه پیوند را به وضوح و بدون ابهام به کار می‌برد "تحت شرایط خاصی، اتم هیدروژن توسط نیروهایی که به نسبت قوی هستند به سوی دو اتم دیگر، نه فقط به سوی یکی از آنها، جذب می‌شود به طوری که به نظر می‌رسد بین آنها پیوند ایجاد شده است". همانطور که از متن برداشت می‌شود، کلمه پیوند بیشتر برای رساندن مفهوم لغوی به کار برده شده است، اما مفهوم شیمیایی آن به خوبی نمایان است. در موقعیتی مانند $X-H\cdots A$ ، اتم هیدروژن است که به عنوان جایگاه پیوند مطرح می‌شود نه وجود $H\cdots A$. با توجه به چنین تفسیری، استفاده کردن از واژه‌ی پل به سختی قابل اعتراض است و بحث بر سر اینکه آیا چنین برهم‌کنشی پیوند هیدروژنی است ضروری به نظر نمی‌رسد. در نهایت، اگر اتم H به عنوان عامل پل‌ساز یا پیونددهنده بین عناصر X و A شناخته شود، تعریف خوبی برای پیوند هیدروژنی خواهد بود.

جدول (۱-۱). الکترونگاتیوی^۳ عناصر [۱۳]

H					
2.1					
Li	B	C	N	O	F
1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5

دومین نکته‌ای که از نظر پاولینگ بر می‌آید این است که پیوند هیدروژنی برهم‌کنشی الکترواستاتیکی^۴ است. او اظهار می‌کند: "اکنون مشخص شده است که اتم هیدروژن که دارای یک اربیتال پایدار است (اربیتال ۱s)،

^۱ Huggins ^۲ Wasserstoffbrückenbindung و Wasserstoffbrücke ^۳ Electronegativity ^۴ Electrostatic

تنها توانایی برقراری یک پیوند کووالانسی را دارد، و پیوند هیدروژنی تا حد زیادی خصلت یونی دارد و تنها بین الکترونگاتیوترین اتم‌ها ایجاد می‌شود.^۱ چنین توصیف‌هایی از پیوند هیدروژنی به شدت مورد تحقیق و بحث قرار گرفته است. طبیعت الکترواستاتیکی پیوند هیدروژنی و در حقیقت توانایی منحصر به فرد اتم H در ایجاد چنین تجمعی، از این حقیقت نشأت می‌گیرد که تک الکترون اتم H در بازه‌های زمانی مختلف در بین H و X قرار دارد و با افزایش الکترونگاتیوی X، اتم H به طور فزاینده‌ای نپوشیده^۱ می‌شود. پاولینگ فرض کرد که اگر فقط X و A خیلی الکترونگاتیو باشند، بدون پوشش شدن H و به نوبه خود، جاذبه الکترواستاتیکی بین H و A به اندازه‌ای زیاد خواهد شد که در این حالت چنین برهم‌کنشی را می‌توان پیوند هیدروژنی نامید. در شرایط عملی، مفهوم این سخن آن است که پدیده پیوند هیدروژنی به برهم‌کنش X-H...A خاصی محدود می‌شود که در آن X و A می‌توانند هر یک از عناصر F، O، Cl، N، Br و I باشند.

۱-۱-۱-۱ تعریف پیوند هیدروژنی

ایده‌هایی برای تعریف پیوند هیدروژنی ارائه شده بود که توسط پیمنتل^۲ و مک‌کلان^۳ [۱۴] تصحیح شدند. این اولین تعریف نوین برای معرفی این پدیده بود: پیوند هیدروژنی هنگامی وجود دارد که (۱) شاهدهی بر وجود پیوند موجود باشد، و (۲) شاهدهی یافت شود که این پیوند بطور فضایی شامل اتم هیدروژنی می‌شود که تقریباً به اتم دیگری متصل شده است. نکته مهم در تعریف پیمنتل و مک‌کلان این است که در آن هیچ فرضیه‌ای راجع به ماهیت X و A وجود ندارد و همچنین ارزیابی پیوند هیدروژنی گروه‌هایی مثل C-H، P-H و AS-H و همچنین پذیرنده‌های π ^۴ را امکان‌پذیر می‌نماید. به علت اینکه تک الکترون اتم هیدروژن درگیر پیوند کووالانسی X-H است، این اتم همواره بدون پوشش است. این پوشش‌زدایی صرف نظر از ماهیت اتم X است. اما آیا معنی جملات قبلی این است که همواره گروه X-H بالقوه دهنده پیوند هیدروژنی است، حتی زمانی که هیچ تجمع چگالی الکترونی بر روی اتم X یافت نمی‌شود؟ در سال ۱۹۹۱ میلادی، جفری و سائنگر [۱۵]، این سؤال را مطرح کردند: "آیا باید برهم‌کنش C-H...O=C را یک پیوند هیدروژنی در نظر گرفت، با وجود اینکه اتم کربن الکترونگاتیو نیست و حتی ممکن است بار مثبت روی آن قرار داشته باشد؟ با تعریف پاولینگ، جواب منفی و با تعریف پیمنتل و مک‌کلان، جواب مثبت است."^۵ تصحیح تعریف اخیر توسط اشتاینر^۵ و سائنگر^۶ [۱۶] به تعریف جدیدی منجر شد. آنها پیوند هیدروژنی را به این حالت در نظر گرفتند: "هر نوع برهم‌کنش

^۱ Deshielded ^۲ Pimentel ^۳ McClellan ^۴ π -acceptors ^۵ Steiner ^۶ Saenger

چسباننده^۱ $X-H \cdots A$ که در آن H حامل بار مثبت و A حامل بار منفی (بطور جزئی یا کامل) باشد و بار روی X منفی تر از بار روی H باشد". باید به این نکته توجه کنیم که بار مثبت روی اتم X، مزاحمتی ایجاد نمی‌کند. این تعریف کامل نیست و فقط جنبه الکترواستاتیکی پیوندهای هیدروژنی را برجسته می‌نماید و در مواردی محدودیت ایجاد می‌کند. با این همه، هنوز می‌توان از این تعریف برای انواع مختلف پیوندهای هیدروژنی که امروزه مطالعه می‌شوند استفاده کرد.

چندین کتاب تک‌موضوعی^۲ درباره پیوند هیدروژنی به چاپ رسیده است. مهمترین آنها، کتاب معتبر پیوند هیدروژنی در ساختارهای زیستی است که توسط جفری و سائنگر [۱۵] نگاشته شده است. عمومی‌ترین و کاربردی‌ترین مطالب این کتاب به طور خلاصه و مبسوط در کتابی از جفری [۷] به نام مقدمه‌ای بر پیوند هیدروژنی ارائه شده است. در سال ۱۹۹۷ میلادی، کتابی توسط شاینر^۳ [۱۷] با عنوان پیوند هیدروژنی. از دیدگاه نظری به موقع مطالبی در مورد نتایج محاسباتی ارائه کرد که در آن مقطع زمانی، از کارهای تجربی خیلی سریع‌تر بود. در زمینه پیوندهای هیدروژنی ضعیف هم کتابی با عنوان برهم‌کنش CH/π توسط نیشیو^۴، هیروتا^۵ و یومزاوا^۶ [۱۸] به چاپ رسیده است که یک برهم‌کنش خاص با گستره‌ای از فنون مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد. اما کتابی قدیمی‌تر به نام پیوندهای هیدروژنی حاصل از گروه‌های C-H وجود دارد که توسط گرین^۷ [۱۹] نوشته شده است و به طور عمده بر روش طیف‌بینی تاکید دارد. علت نام‌بردن از این کتاب این است که برای سالیان متمادی، تنها کتابی بود که به طور خاص به پیوندهای هیدروژنی ضعیف اختصاص یافته بود.

۱-۱-۲ پارامترهای هندسی و تعریف آنها

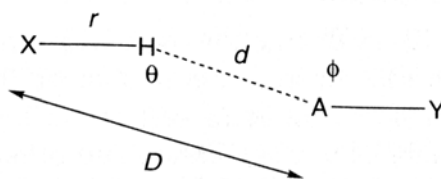
مفاهیم نوین درباره پیوند هیدروژنی هم به مباحث ساختاری و هم به انرژی آن توجه دارد. در این بخش، در مورد توصیف هندسی پیوندهای هیدروژنی مطالبی ارائه خواهد شد.

۱-۱-۲-۱ فاصله‌ها و زوایا

پیوند هیدروژنی معمولاً بین یک دهنده X-H و یک گیرنده A تشکیل می‌شود، و در این تحقیق به شکل $X-H \cdots A$ مطرح می‌شود. همانطور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است، این پیوند ممکن است بر حسب

^۱ Cohesive interaction ^۲ Monograph ^۳ Scheiner ^۴ Nishio ^۵ Hirota ^۶ Umezawa ^۷ Green

d , D , θ و r توصیف شود. واضح است که سه تا از این پارامترها مستقل هستند. در متون قدیمی، تمرکز بر فاصله اتم سنگین تر D بود زیرا مکان اتم H قابل تعیین نبود. امروزه معمولاً سه پارامتری که با اتم H مرتبط هستند، یعنی d , θ و r به عنوان پارامترهای مستقل در نظر گرفته می‌شوند و D یک پارامتر کمکی است. اگر پیوند هیدروژنی به سمت گیرنده توسعه یابد، $X-H \cdots A-Y$ ، زاویه‌ی گیرنده ϕ ، یعنی زاویه $H \cdots A-Y$ ، ممکن است ارائه شود. توصیف دقیقی از هندسه پیوند هیدروژنی، مستلزم استفاده از پارامترهای مستقل بیشتری است که تعداد و ماهیت آنها به همان سیستم بستگی دارد. برای توصیف کاملی از جفت مولکول دو اتمی که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است، با در نظر گرفتن زاویه پیش‌چس حول $H \cdots A$ ، تعداد پارامترها به عدد پنج می‌رسد. در پذیرنده‌های چند اتمی، برای تعریف مکان A ، وضع کردن قراردادهای دیگری هم مورد نیاز است. در پیوند سه‌گانه، فواصل از مرکز پیوند اندازه‌گیری می‌شوند (M)، و در حلقه‌های فنیلی، مرکز حلقه به عنوان نقطه مرجع انتخاب می‌شود.



شکل (۲-۱). تعریف پارامترهای هندسی d , D , r , θ و ϕ برای پیوند هیدروژنی

به دلیل اینکه پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش‌هایی از نوع برد بلند هستند، گروه $X-H$ در آن واحد می‌تواند به بیش از یک پذیرنده A متصل شود. اگر دو پذیرنده A_1 و A_2 وجود داشته باشد، به آن پیوند هیدروژنی دو شاخه^۱ (A_1, A_2) $X-H$ گفته می‌شود (شکل (۲-۱)). به همین ترتیب، پیوندهای هیدروژنی که دارای سه پذیرنده هستند را سه شاخه^۲ می‌نامند. پیوندهای هیدروژنی دو شاخه با فواصل d_1 و d_2 و زوایای θ_1 ، θ_2 و θ_3 مشخص می‌شوند.

به نظر جفری و سائنگر [۱۵] واژه «دو شاخه» نامناسب است و استفاده از کلمه «سه‌مرکزی» بهتر است زیرا اتم H به سه اتم دیگر متصل می‌شود. اما دسیراجو^۳ و اشتاینر [۱] معتقدند که «دو شاخه» برتری دارد؛ زیرا

^۱ Bifurcated ^۲ Trifurcated ^۳ Desiraju