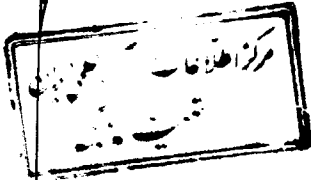


۶۵۱۵۹



دانشگاه فردوسی مشهد  
دانشکده علوم - بخش شیمی



پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان:

اندازه گیری پارامترهای سینتیکی فعالسازی چرخشی و  
انتالپی پیوند هیدروژنی در مشتق استیله - ۳ - آمینو -  
۶ - برم - ۱ و ۲ و ۴ - تری آزین - ۵ - (۴H) - اون

اساتید راهنما:

دکتر سید جلال شخص امامپور و دکتر مجید هروی

نگارش:

۱۲۸۴۸/۲

بهرام قاسم زاده

تابستان ۷۷

۲۵۸۵۹

بَابِي أَنْتُمْ وَأَجِي

مِنْكُمْ لِلدَّيْنِ كَلِيْلًا

بَابِي أَنْتُمْ وَأَجِي  
مِنْكُمْ لِلدَّيْنِ كَلِيْلًا

بَابِي أَنْتُمْ وَأَجِي  
مِنْكُمْ لِلدَّيْنِ كَلِيْلًا

فَمَا أَحْلَى أَسْمَاءَ كُرَى

**تقديم به:**

پدر بزرگوار و مادر عزيزم

که همه موفقیتهم را مدیون آنها بوده و زحمات بی دریغشان را می ستایم

**تقديم به:**

خواهران عزيز و مهربانم

که همواره مورد لطف و حمایت بی دریغشان قرار داشته ام

## تشکر و قدردانی

در اینجا لازم می‌دانم از اساتید محترم راهنما جناب آقای دکتر سید جلال شخص امامپور و جناب آقای دکتر مجید هروی بخاطر نظارت مستمر در اجرای کلیه مراحل پروژه و راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان و رفع مشکلات و محدودیتها کمال تشکر و قدردانی را بعمل آورده و همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر فریدون میلانی نژاد، جناب آقای دکتر فرامرز طیبیاری، جناب آقای دکتر محمد رحیمی زاده، جناب آقای دکتر محمدرضا حسین دخت، جناب آقای دکتر محمد انتظاری که هر یک به نحوی در کمک و راهنمایی اینجانب کوتاهی ننموده‌اند کمال تشکر و قدردانی داشته و نیز از آقایان جناب پرویز خسروفر و جناب غلامرضا ذبیحی کارشناسان و مسئولان محترم آزمایشگاه شیمی آلی که اینجانب را در این امر کمک و یاری نمودند قدردانی می‌نمایم.

همچنین لازم می‌دانم از زحمات آقای داودنیا دانشجو دکترا شیمی آلی و دانشجویانی که بنحوی اینجانب را در کار و در حاشیه آن کمک کرده و مجال نام بردن تک تک آنها در اینجا نمی‌باشد تشکر و قدردانی بنمایم.

## بسمه تعالی

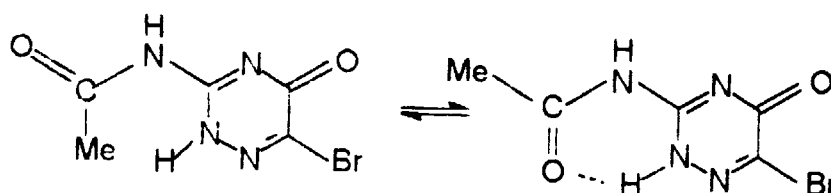
## چکیده:

یکی از موارد مهم شیمی ترکیبات هتروسیکل بررسی خواص ترکیبات می باشد. بررسی وضعیت تعادلات تاتومری و ایزومری یکی از جنبه های این تحقیقات است. تأثیر پارامترهای مختلف همچون دما، PH و حلال بر روی این تعادلات اهمیت خاص دارد و بینش ما را در مورد عوامل مؤثر بر پیوندهای هیدروژنی ملکولهای بیولوژیک نظیر پلی پپتیدها و کربوکسیلیک اسیدها، وسعت می بخشد.

در این کار، تأثیر دما روی تعادلات ایزومری مشتق استیل<sup>۲</sup> ترکیب ۳-آمینو-۶-برمو-۴،۲،۱-تری آزین-۵-(۴H)-اون، مورد بررسی قرار گرفت و سد انرژی فعالسازی چرخشی و انرژی پیوند هیدروژنی اندازه گیری شد. در این بررسی از روش طیف سنجی NMR و تکنیک دینامیک NMR، استفاده گردیده است.

ماطیف های ترکیب فوق را در دماهای ۳۰۰K، ۳۰۸K، ۳۱۲K، ۳۱۸K، ۳۲۳K، ۳۲۸K و ۳۳۳K بررسی کردیم.

در ناحیه ۱۱/۵-۱۲/۷ ppm، پیک دوشاخه مشاهده می شود که مربوط به N-H، شرکت کرده در پیوند هیدروژنی است. این دو پیک با افزایش دما به یکدیگر نزدیکتر شده و در انتها در هم ادغام می گردند و در دمای ۳۳۳K بطور کلی بصورت یک پیک تک دیده می شود. این پدیده نشانگر تعادلی است که بصورت زیر نشان داده می شود.



پیکه‌های مجزای NH، نشان دهندهٔ دو ایزومر فوق است. سرعت تبدیل این دو ایزومر با افزایش دما، افزایش یافته و بالاخره در دمای هم‌آمیختگی، آنقدر سرعت تبدیل دو ایزومر به یکدیگر زیاد می‌شود که تکنیک NMR قادر به تشخیص هر پیک بطور جداگانه نبوده و یک پیک معادل که مکان آن جایی بین دو پیک اولیه است، بدست می‌دهد. ما از دمای هم‌آمیختگی و وابستگی دمائی جابجائی‌های شیمیائی پیکها نسبت به دما می‌توانیم پارامترهای سینتیکی فعالسازی را برای این تعادل محاسبه کنیم. البته غلظت‌های این دو ایزومر با دما تغییر می‌کند و از این طریق می‌توان ثابتهای تعادل ترمودینامیکی را در دماهای مختلف بدست آورده و از رسم تغییرات لگاریتم ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی بر حسب دما می‌توانیم پارامتر ترمودینامیکی آنتالپی را برای تفاوت پایداری دو ایزومر بدست آوریم. از طرفی می‌دانیم که تفاوت پایداری دو ایزومر در واقع بخاطر وجود پیوند هیدروژنی در ایزومر پایدارتر و فقدان پیوند هیدروژنی در ایزومر دیگر است بنابراین پارامتر ترمودینامیکی آنتالپی در واقع بیانگر میزان قدرت پیوند هیدروژنی نیز می‌باشد که به این ترتیب ما می‌توانیم تخمینی از انرژی پیوند هیدروژنی را نیز برآورد کنیم.

## فهرست مندرجات

فصل اول: شیوهی گروه آمید	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ ساختار مولکولی	۲
۳-۱ رزونانس مغناطیس هسته	۷
۱-۳-۱ جابه‌جایی‌های شیمیایی	۸
۴-۱ کنفورماسیون‌های آمیدهای استخلاف شده در نیتروژن	۱۴
۱-۴-۱ ارجحیت کنفورمرهای سیس - ترانس در N-الکیل آمیدها	۱۴
۵-۱ پیوند C-N	۲۲
۶-۱ پیوندهای N-C( $\alpha$ ) و C-C	۲۸
<b>فصل دوم: پیوند هیدروژنی</b>	<b>۳۳</b>
۱-۲ پیوند هیدروژنی	۳۴
۲-۲ تئوری پیوند هیدروژنی	۳۴
۳-۲ تابع انرژی پتانسیل پیوند هیدروژنی	۳۷
۴-۲ شرایط هندسی تشکیل پیوند هیدروژنی	۴۰
۵-۲ دسته بندی پیوندهای هیدروژنی	۴۲



- ۴۷ ..... ۶-۲ روشهای مطالعه پیوند هیدروژنی
- ۴۸ ..... ۶-۲-۱ طیف سنجی «ماوراء بنفش» در سیستمهای پیوند هیدروژنی
- ۴۹ ..... ۶-۲-۲ طیف سنجی (IR) در سیستمهای پیوند هیدروژنی
- ۵۲ ..... ۶-۲-۷ روابط تئوری و تجربی در پیوندهای هیدروژنی
- ۵۴ ..... ۶-۲-۸ طیف سنجی (NMR) در سیستمهای پیوند هیدروژنی

### ۵۶ ..... فصل سوم: دینامیک NMR

- ۵۷ ..... ۳-۱ مقدمه
- ۵۹ ..... ۳-۲ فرآیندهای سرعت و اصل عدم قطعیت
- ۶۰ ..... ۳-۳ جابجایی شیمیایی و سرعتهای تبادل
- ۶۴ ..... ۳-۴ سرعتهای تبادل و حثت شدن اسپین
- ۶۵ ..... ۳-۵ ریخت خط (شکل نوار) و سرعتهای تبادل
- ۶۸ ..... ۳-۶ مدلهای آسایشی و سرعتهای تبادل
- ۶۸ ..... ۳-۷ انرژی فعالسازی
- ۶۹ ..... ۳-۸ معادلات آرنیوس و ایرینگ

### ۷۵ ..... فصل چهارم: بخش تجربی

- ۷۶ ..... ۴-۱ سنتز

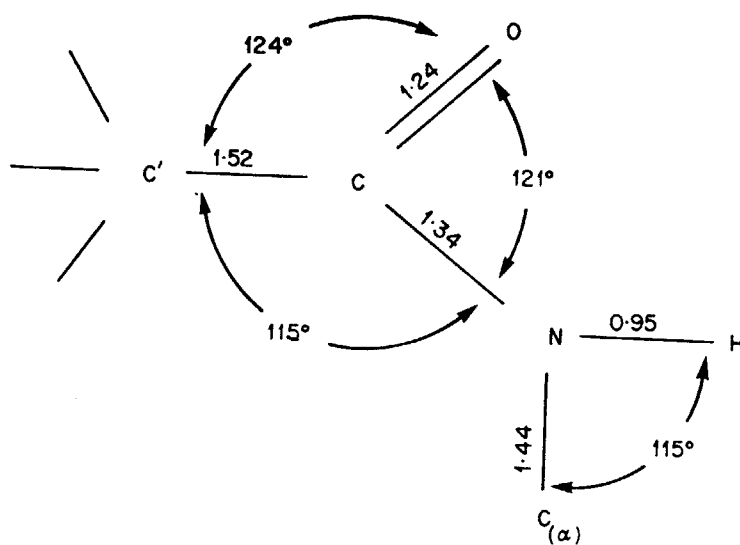
---

۷۷	۲-۴ بررسیهای محاسباتی
۸۰	۳-۴ تفسیر نتایج
۸۲	۴-۴ ضمیمه

# فصل ۱: شیمی گروه آمید

## ۱-۱- مقدمه:

دانش ما از ساختمانهای دارای گروه آمید از نتایج حاصل از آنالیزهای x-ray پخش الکترونی و روشهای اسپکتروسکوپی معمولی مانند nmr, Ir, uv, میکروویو و نتایج حاصل از محاسبات کوانتومی ab initio بدست آمده است.



شکل ۱: متوسط طول پیوندها و زوایای پیوندی در گروه آمید در حالت کریستالین.

از آنجا که گروه آمید بطور ضعیف در پلی پپتیدها وارد برهمکنش می شود، در بسیاری از موارد مانند گروههای، ایزوله رفتار می کند، بنابراین مطالعه گروههای آمیدهای منومر مورد علاقه می باشد. بهر حال جنبه پپتیدی آمیدها اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است. [۱-۳]

## ۲-۱- ساختار مولکولی

آنالیز x-ray از تعداد زیادی از آمیدها، یک ساختار هندسی واضح را برای گروه آمید

بدست می‌دهد. مقادیری که در شکل بالا آمده است، از این طریق محاسبه شده‌اند. آمیدها در حالت گازی دارای طول پیوند  $C=O$  برابر  $1/19-1/21A$  و طول پیوند  $C-N$ :  $1/36A-1/37A$  و زوایای پیوندی  $C-C-N$  حدود  $117^\circ-113^\circ$  می‌باشند ترسیمی از طول پیوند  $C=O$  بر حسب طول پیوند  $C-N$ ، در تعدادی از آمیدها چه در حالت گازی و چه در حالت جامد، وابستگی متقابلی را نشان می‌دهد. کوچکترین طول پیوند  $C=O$  بیشترین طول پیوند  $C-N$  را دارد.

۱- فرمامید (کریستالین)

۲- سوبرآمید

۳- آئرومایسین

۴- ترانس اکسامید

۵- بنزآمید

۶- دی کتوپیرازین

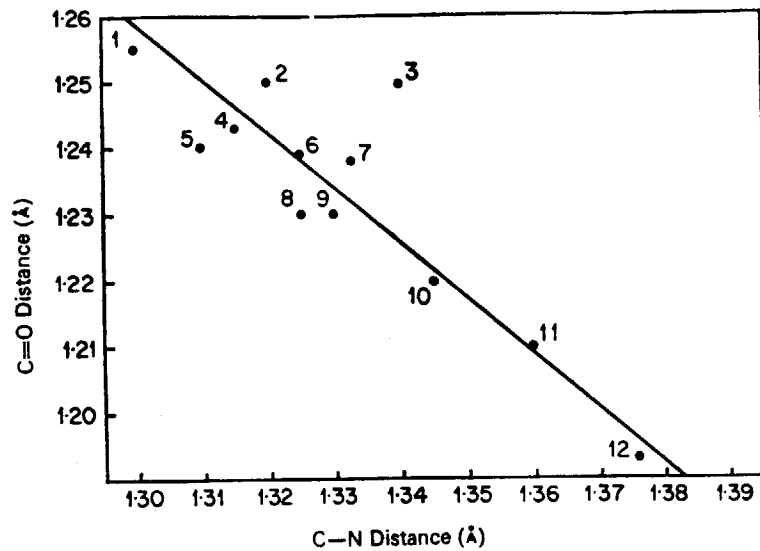
۷- سوکسینامید

۸-  $N,N,N,N$ -تترامتیل- $\alpha$  و  $\alpha'$ -دی برموسوکسینامید

۹- کلرو استامید

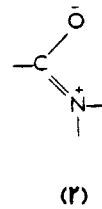
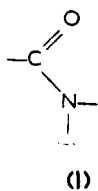
۱۰- استامید (گاز)

۱۱- فرمامید (گاز)



شکل ۲ ترسیم طول پیوند C=O در برابر طول پیوند C-N در تعدادی از آمیدها

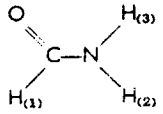
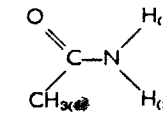
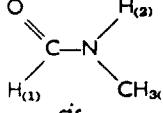
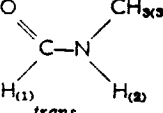
در مطالعات تئوری از گروه آمید فرض می‌شود تمام اتمهای شرکت کرده در ساختار آمید، در یک سطح هستند. عملاً طیف‌های ماکروویو از فراماید در حالت گازی نشان می‌دهند که این مطلب کاملاً صحت ندارد، بدلیل اینکه هیدروژن‌های  $\text{NH}_2$  حدود  $0.15\text{\AA}$  خارج از صفحه N-C-O هستند [۴]. چنین به نظر می‌رسد که ساختمان دی‌کتوپیرازین شبیه به حالت آنیلین باشد، در نتیجه پیش بینی می‌شود که پیوند  $\pi$  الکترونی آمید دارای هیبریداسیون  $\text{SP}^2$  بوده و اتم نیتروژن یک ساختمان کنژوگه مسطح داشته باشد. در واقع پی برده شده که هیبریداسیون بین  $\text{SP}^2 - \text{SP}^3$  می‌باشد و بخش آمیدی  $26^\circ$  خارج از صفحه حلقه فنیل چرخیده است. ارتباط بین طول پیوندهای C=O و C-N بوسیله مشارکت در ساختمانهای پیوند والانسهای (۱) و (۲)، توضیح داده می‌شود.



با افزایش مقدار ساختمان شماره (۲)، طول پیوند کوتاهتر را برای C-N و طول پیوند بلندتر را برای C=O خواهیم داشت. در واقع در فرامید طول پیوند C-N حدود ۱/۳۷Å حد فاصل بین پیوند یگان C-N ۱/۴۴Å و دوگانه C=N ۱/۲۴Å می باشد. بهر حال این بحث سطحی به نظر می رسد، چون که طول پیوند C=O حدود ۱/۱۹Å بوده و درست همان مقداری است که برای پیوند دوگانه C=O انتظار می رود و این باعث می شود که ما نتوانیم یک توضیح ساده از ارتباط داده شده در شکل (۲) را ارائه دهیم. در تأیید وجود ساختمان (۲) Meighan [۵]، حضور مقادیر قابل اندازه گیری از دیبل معانهای آمیدها را گزارش دادند. بطور مثال دیبل معان ۳/۸۲D را برای N-متیل فرامید، ۳/۸۰D را برای N، N-دی متیل استامید و ۳/۵۹D را برای N-متیل پروپانامید به روش میکروویو در دمای ۱۱۰°C محاسبه کردند. جنبه دیگر آمیدها امکان ایزومری هندسی در حول پیوند C-C، C-N، می باشد که به این موضوع در بخش بعد اشاره شده است. [۶]

## جدول (۱): ساختار ملکولی و الکترونی گروه آمید

## 1. Molecular and electronic structure of the amide group

Entry no.	Compound	Solvent	$J_{1H-1H}^a$	$J_{15N-1H}$	Ref.
1		neat	$^1H_{(1)}-^1H_{(2)}$ , +2.1 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , +13.3 $^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , +2.1		27
		H <sub>2</sub> O		$^{15}N-^1H_{(1)}$ , -19.0 $^{15}N-^1H_{(2)}$ , -91.9 $^{15}N-^1H_{(3)}$ , -95.4	28
2		H <sub>2</sub> O	$^1H_{(1)}-^1H_{(2)}$ , <0.2 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , <0.2 $^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , 2.4		29
		H <sub>2</sub> O		$^{15}N-^1H_{(2)}$ , -89 $^{15}N-^1H_{(3)}$ , -89	30
3a		neat H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , 4.5 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , 0.9		31
3b		neat	$^1H_{(1)}-^1H_{(2)}$ , +1.8 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , -0.9 $^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , +5.0		31, 32
		H <sub>2</sub> O	$^1H_{(1)}-^1H_{(2)}$ , 2.3 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , 0.8 $^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , 5.0	$^{15}N-^1H_{(1)}$ , -14.1 $^{15}N-^1H_{(2)}$ , -93.6 $^{15}N-^1H_{(3)}$ , +1.4	28,30-32
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$^1H_{(1)}-^1H_{(2)}$ , 5.0 $^1H_{(1)}-^1H_{(3)}$ , 1.3 $^1H_{(2)}-^1H_{(3)}$ , 5.6		31