

رسالة محمد



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان:

استفاده از روشهای شوستر ، میانگین و کنفورمرهای وابسته در محاسبات قدرت پیوند
هیدروژنی ترکیبات β -دی کربونیل

استاد راهنما:

دکتر سیروس سالمی

استاد مشاور:

دکتر سید جواد حسینی

نگارش:

میلاذ خداهشاهی

زمستان ۱۳۸۹



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

SHAHROOD BRANCH

Faculty of Science-Department of Chemistry

(M.Sc) Thesis

On Physical Chemistry

Subject:

Using of Shuster Procedures, Average and Depending Conformers in
Strong Calculations of β -D Carbonyl Hydrogen Band

Thesis Advisor:

Dr.S.Salemi

Consulting Advisor:

Dr.J.Hoseini

By:

Milad Khodashahi

Winter 2011



بسمه تعالی

تعهد نامه اصالت رساله پایان نامه

اینجانب میلاد خداهشاهی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته در رشته شیمی فیزیک که در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۲۰ از پایان نامه خود تحت عنوان "استفاده از روشهای شوستر، میانگین و گنفرمرهای وابسته در محاسبات قدرت پیوند هیدروژنی ترکیبات β -دی کربونیل" با کسب نمره ۱۷ و درجه عالی دفاع نموده ام بدین وسیله متعهد می شوم:

۱) این پایان نامه / رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و...) استفاده نموده ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده ام.

۲) این پایان نامه/ رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

۳) چنانچه بعد از فراغت تحصیل، قصد استفاده و هر گونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و... از این پایان نامه داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

۴) چنانچه در هر مقطعی زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با این جانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

میلاد خداهشاهی

امضاء و تاریخ

سپاسگزارم ؛

خدای بی همتا را که در لحظه لحظه زندگی ، وجودش را با تمام وجودم حس کردم و در تمام طول حیاتم از او یاری طلبیده و می طلبم از او می خواهم به من اراده ای توانا دهد ، تا تمام وجودم را وقف مستمندان و نیازمندان سازم .

از او می خواهم مرا همیشه یاری کند تا خدمتگزار خوبی برای تمام نیازمندان جامعه باشم .

او خود حافظ و هادی همگان می باشد و بس

با تشکر و سپاس بی پایان از زحمات ارزشمند اساتید گرانقدرم

جناب آقای دکتر سیروس سالمی

جناب آقای دکتر سید جواد حسینی

جناب آقای دکتر زاهدی مدیر گروه محترم

و سایر اساتیدی که در دوره تحصیل مرا یاری نمودند .

باشد که سایه پر فروغ این اساتید فرزانه همواره روشنائی بخش جامعه علمی باشد .

سپاس

سپاس فراوان نثار دو تندیس عشق و فداکاری می کنم

آری با تو هستم ای پدر

توی که سالهای مرارت کارکردن را با بستن امیدت به

آینده روشنم بر شانه های خسته ات تحمل کردی و دم نزدی.

که وجودم، همه برایش رنج بود و رنج وجودش برای همه عشق بود و عشق

و با تو هستم ای مادرم

فرشته مهربانی که تمام مرارت ها را به جان خرید، همواره پشتیبان من در تمام مراحل زندگیم بوده است و به من درس پایداری آموخت، مادر عزیزم لحظه لحظه زندگیم اکنده از مهربانی ها و محبت های بی دریغ توست.

این تقدیم بی ارجحی است از ذره به خورشید.

فهرست مطالب

صفحه	عناوین
۱	چکیده
فصل اول : روش های جدید برای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی	
۳	۱-۱- مقدمه -----
۴	۲-۱- تعریف و تاریخچه -----
۵	۳-۱- قدرت پیوند هیدروژنی -----
۶	۴-۱- پیوند هیدروژنی کی لیتی -----
۷	۵-۱- تقسیم بندی پیوندهای هیدروژنی -----
۷	۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی -----
۷	۲-۵-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی -----
۷	۶-۱- روش های مطالعه پیوند هیدروژنی -----
۸	۱-۶-۱ روش های ترمودینامیکی -----
۸	۲-۶-۱ روش های طیف سنجی -----
۸	۳-۶-۱ روش های پراش -----
۸	۱-۶-۱ روش های ترمودینامیکی -----
۸	۲-۶-۱ روش های طیف سنجی -----
۱۱	۳-۶-۱ روش های پراش -----

- ۷-۱- توابع انرژی پتانسیل در پیوندهای هیدروژنی----- ۱۲
- ۸-۱- اهمیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ----- ۱۳
- ۹-۱- قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی----- ۱۳
- ۱۰-۱- سنجش قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از پارامترهای ساختمانی----- ۱۴
- ۱۱-۱- استفاده از روش های نظری و محاسباتی برای اندازه گیری قدرت پیوند هیدروژنی
----- ۱۵
- ۱۲-۱- روش های جدید برای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی----- ۱۶
- ۱۲-۱-۲- روش میانگین ----- ۱۷
- ۱۲-۱-۳- روش کنفورمرهای وابسته----- ۱۹

فصل دوم : β - دی کربونیل ها

- ۱-۲- β -دی کربونیل ها----- ۱۹
- ۲-۲- طبقه بندی β - دی کربونیل ها ----- ۱۹
- ۳-۲- توتومری در β - دی کربونیل ها----- ۲۱
- ۴-۲- انتقال پروتون در تعادل $Enol \leftrightarrow Keto$ ----- ۲۳
- ۴-۲-۱- درصد انول در حالت تعادل ----- ۲۴
- سایر گونه های حل شونده ----- ۲۶

فصل سوم: روش های محاسبات کوانتومی

- ۱-۳- روش های کوانتومی ----- ۳۱
- ۲-۳- طبقه بندی روش های کوانتومی ----- ۳۲

۳-۳- توابع پایه ----- ۳۴

فصل چهارم : محاسبات و نتایج

۱-۴- معرفی اجمالی پروژه ----- ۳۷

۲-۴- روش شوستر ----- ۳۸

۳-۴- روش میانگین ----- ۶۹

۴-۴- روش کنفورمرهای وابسته ----- ۸۹

نتیجه گیری ----- ۹۵

منابع لاتین ----- ۹۸

چکیده -----
انگلیسی

۱۰۲

فهرست جداول

صفحه	عناوین
۲۵ -	جدول (۱-۲). اثر درجه حرارت بر روی تعادل $Enol \leftrightarrow Keto$ برای AA و D_2AA .
۲۷	جدول ۲-۲- اثر استخلافات α بر روی درصد تاتومر در ترکیب استون (MeCOCHXCOMe) -----
۲۸	جدول (۳-۲). اثر استخلاف β بر روی تاتومر انول "R'COCH ₂ COR" -----
۶۰	جدول (۱-۴) محاسبه و نتایج بدست آمده برای قدرت پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختمانی در روش شوستر در B3LYP/6-31G(d,p) -----
۶۳	جدول (۲-۴) محاسبه و نتایج بدست آمده برای قدرت پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختمانی در روش شوستر در B3LYP/6-311G(d,p) -----
۶۶	جدول (۳-۴) محاسبه و نتایج بدست آمده برای قدرت پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختمانی در روش شوستر در MP2/6-311G(d,P) -----
۸۵	جدول (۴-۴) محاسبه و نتایج بدست آمده برای قدرت پیوند هیدروژنی و پارامترهای ساختمانی در روش میانگین در B3LYP/6-31G(d,p) -----
۹۴	جدول (۵-۴) مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی ۱۴ ترکیب در سه روش محاسبه شده -----

فهرست اشکال

صفحه	عناوین
۵	شکل (۱-۱). ساده ترین آرایش های پیوند هیدروژنی
۲۵	شکل (۱-۲). تاتومری در β - دی کتون ها
۲۶	شکل (۲-۲). کنفورمرهای مختلف انولی و کتونی در β -دی کربونیل ها
۴۲	شکل (۱-۴). فرم کلی ترکیبات انولی مولکول های محاسبه شده در روش شوستر
۷۰	شکل (۲-۴). کنفورمرهای مختلف انولی مولکول (AA)
۹۰	شکل (۳-۴). مربع ترمودینامیکی مربوط به روتا مدلهای وابسته مالونالدئید

چکیده:

در این پروژه سعی شده است قدرت پیوند هیدروژنی را در ترکیبات β -دی کربونیل به روشهای مختلف محاسبه کنیم.

اولین روش، روش شوستر است که برای بدست آوردن قدرت پیوند هیدروژنی اختلاف انرژی بین کنفورمر داری پیوند هیدروژنی درون مولکولی و کنفورمر مرجع که فاقد پیوند هیدروژنی است بدست می آید. یا به عبارتی اختلاف انرژی بین فرم بسته و باز ترکیب (Open و Close).

دومین روش، روش میانگین است. این روش برای حالتی است که مطالعات کنفورمری انجام می شود. در این روش سعی کردیم تمامی کنفورمرهای سیستم را به صورت کامل از نظر انرژی بهینه کنیم و سپس کنفورمرهای درگیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی را بر حسب نوع پیوند جدا نموده و در آخر انرژی کنفورمرهای مختلف فاقد پیوند هیدروژنی را میانگین می گیریم.

سومین روش روش کنفورمرهای وابسته است. در این روش سعی شده با استفاده از تعدادی کنفورمرهای وابسته قدرت پیوند هیدروژنی و انرژی آن محاسبه گردد. در این روش سه روتامر وابسته و کنفورمر درگیر در پیوند هیدروژنی یک مربع ترمودینامیکی را تشکیل می دهند که در این مربع دو مسیر برای محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی وجود دارد.

سطوح و پایه های که در این محاسبات استفاده شده عبارتند از :

MP2/6-311G(d,p) , B3LYP/ 6-311G(d,p) , B3LYP/6-31G(d,p)

فصل اول :

روش های جدید برای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۱-۱- مقدمه

زندگی بر روی کره زمین در شکل کنونی، بدون آب و خواص جادویی که به دلیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های آن است غیر ممکن است.

پیوند هیدروژنی یکی از با ارزش ترین کنش های متقابلی می باشد که خصوصیات فیزیکی یک ترکیب را تغییر می دهد و همچنین نقش اساسی در بسیاری از پدیده های مهم طبیعی از جمله علوم مختلف فیزیک، شیمی، زیست شناسی و بیوشیمی ایفا می کند.

و یکی دیگر از نقش های مهمی که پیوند هیدروژنی درون مولکولی ایفا می کند. در توضیح الگوهای ساختمانی پروتئین ها و مکانیسم جهش ژنتیکی می باشد.

به عنوان مثال جهش ژنتیکی ناشی از شکستن زنجیره های مولکول DNA و RNA و اتصال مجدد آنها که ارتباط مستقیمی با انرژی پیوند هیدروژنی دارد. و همچنین لودین^۱ اظهار داشت انتقال پروتون (توسط پدیده تونلی زنی) به زنجیره دیگر تغییراتی در این مولکول های حیاتی ایجاد می کند.

پیوندهای هیدروژنی در β -دی کربونیل ها به دلیل نقش مهمی که در فهم فعالیت های بیولوژیکی دارد مورد توجه شیمیدان ها بوده است. به همین علت در این پروژه سعی در بررسی طبیعت پیوند هیدروژنی در این ترکیبات شده است.

^۱ - Lowdin

۲-۱- تعریف و تاریخچه

از دید تاریخی اولین بار پیوند هیدروژنی توسط ورنر^۱ در سال ۱۹۰۲ در بررسی ساختمان NH_4OH کشف شد .

بعد از ورنر ، مور^۲ در سال ۱۹۱۲ علت قوی بودن خصلت بازی تترا متیل آمونیوم هیدروکسید که در حد هیدروکسید پتاسیم بود و همچنین علت ضعیف بودن خصلت بازی آمونیاک ، متیل آمین و دی متیل آمین را از طریق بررسی پیوند هیدروژنی توضیح داد .

اولین بار لاتیمر و رودبوش^۳ دو شیمیدان آمریکایی کلمه پیوند هیدروژنی را ارائه دادند .

و این دو با بررسی خواص آب بیان کردند که جفت الکترون هایی که روی مولکول آب قرار دارند می توانند نیرویی را بر هیدروژن مولکول مجاور خود وارد کنند که نتیجه این نیرو اتصال دو مولکول آب به یکدیگر است . به طوری که مایع تشکیل شده از توده نسبتاً بزرگی از مولکول هایی است که در اثر تحریکات گرمایی به طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل دوباره هستند [۱].

قاعدتاً پیوند هیدروژنی بین مولکول ها یا یون ها (مثبت ، منفی) در فاز گازی ، یا در فازهای فوق بحرانی^۴ می تواند تشکیل شود . که پیوند هیدروژنی می تواند ساده (شامل فقط یک دهنده و گیرنده) ، دو شاخه (سه مرکزی) یا سه شاخه (چهار مرکزی) باشد .

عمومی ترین و ساده ترین آرایش ها که می توان برای پیوند هیدروژنی به خود گیرد در شکل ۱-۱ نشان داده شده است . در شکل ۱-۱ آشکار است که $r(\text{H}\dots\text{B})$ بزرگتر از $r(\text{H}-\text{A})$ می باشد . که عنصر B به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی و دارای یک جفت الکترون آزاد است . مثالی از گیرنده های پیوند هیدروژنی می توان به هالوژن ، نیتروژن ، سولفور ، فلزات واسطه ، آلکن ها ، الکنین اشاره کرد . که همه عناصر یاد شده دارای مراکز با دانسیته الکترونی بالا هستند .

از عناصر دهنده پیوند هیدروژنی می توان گوگرد ، کربن ، سلیکون ، اکسیژن و فسفر که دارای اثر کشندگی دانسیته الکترونی از اتم هیدروژن می باشد را می توان نام برد . امروزه

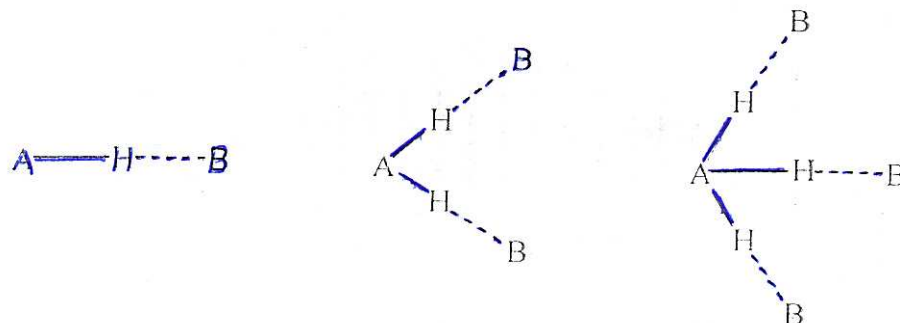
¹ - Werner

² - Moore

³ - Ltimer and Rodbush

⁴ - Super cretical

معلوم شده است که برای تشکیل پیوند هیدروژنی وجود عنصر هیدروژنی اساسی نیست و عنصر لیتیم نیز می تواند پیوندهای چند مرکزی تشکیل دهد که مشابه پیوند هیدروژنی می باشد [۲]



شکل (۱-۱). ساده ترین آرایش های پیوند هیدروژنی

۳-۱- قدرت پیوند هیدروژنی

قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول های خنثی در گستره ۶۵-۱۰ KJ/mol می باشد. اگرچه از برهم کنش های واندروالسی قوی تر است، اما از پیوند کووالانسی ضعیف تر می باشد. آلن^۱ برای فهم بیشتر ماهیت پیوند هیدروژنی و تخمین قدرت آن رابطه ساده ای را ارائه داد.

$$E = K\mu_{HA} \frac{(\Delta I)}{R}$$

که در این رابطه μ_{HA} ممان دو قطبی پیوند، ΔI انرژی یونیزاسیون الکترون دهنده (B) و R فاصله پیوند می باشد.

اگر یکی از اجزاء تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی، یون باشد قدرت پیوند در گستره ۱۹۰-۴۰ KJ/mol قرار می گیرد.

¹ - Allen

پیوندهای هیدروژنی از لحاظ تقسیم بندی قدرت - بر اساس روش های طیف نگاری - به ۳ دسته تقسیم می شوند [۳].

الف - پیوندهای هیدروژنی قوی که دارای پیک پهن در ناحیه $700-2700\text{ cm}^{-1}$ هستند .

ب- پیوندهای هیدروژنی متوسط که دارای پیک پهن در ناحیه 2800 تا 3100 cm^{-1} هستند .

ج- پیوندهای هیدروژنی ضعیف که دارای پیک پهن در ناحیه بالاتر از 3200 cm^{-1} هستند .

بر اساس روش پراش از نظر قدرت پیوندهای هیدروژنی بر پایه فاصله بین دو اتم اکسیژن به سه دسته تقسیم می شوند [۳].

الف - پیوندهای هیدروژنی ضعیف : پیوندهایی که فاصله دو اکسیژن در آنها بیشتر از $2/7\text{ \AA}$ باشد .

ب- پیوندهای هیدروژنی متوسط : پیوندهایی که فاصله دو اکسیژن در آنها بین $2/7\text{ \AA}$ - $2/6\text{ \AA}$ باشد .

ج- پیوندهای هیدروژنی قوی : پیوندهایی که فاصله دو اکسیژن در آنها بین $2/6\text{ \AA}$ - $2/4\text{ \AA}$ باشد .

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی که دارای گروه های پیوندی یکسان هستند ، وقتی که ایجاد حلقه شش ضلعی کنند به مراتب از وقتی که به تشکیل حلقه کوچک منجر شوند ، قوی ترند .

عواملی که بر روی قدرت پیوند هیدروژنی می توانند مؤثر باشند .

۱. کشش حلقه ۲. تشکیل هندسی مولکولی ۳. قدرت اسیدی و بازی نسبی گروه های دهنده و گیرنده پروتون .

۴-۱- پیوند هیدروژنی کی لیتی

نوع خاصی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی است که در آنها رزونانس وجود دارد و این رزونانس باعث پایداری مولکول می شود. پایداری حاصل از رزونانس باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می شود.

و سبب جابجایی فرکانس کششی OH تا حدود 2700 cm^{-1} می شود. برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی در این گونه سیستم ها اختلاف پایداری بین شکل کی لیت و باز آن را به دست می آوریم که البته به سطح و تابع پایه انتخاب شده بستگی دارد.

۵-۱- تقسیم بندی پیوندهای هیدروژنی

پیوند هیدروژنی به دو دسته کلی تقسیم می شود.

۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی :

اگر طرز قرار گرفتن اتم ها در مولکول به گونه ای باشد که گروه های پذیرنده و دهنده پروتون در یک مولکول واحد و قسمتی از یک مولکول باشند امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود خواهد داشت. تأثیر دما و غلظت بر قدرت پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی یکسان نیست.

۲-۵-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی :

بیشتر پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی خطی هستند. پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی تابع شرایط محیطی می باشد به بیان دیگر این نوع پیوند یک اثر محیطی است، بدین معنی که معمولاً در غلظت های پایین، فاز گازی و در حلال های غیر قطبی ناپدید می شود.

۶-۱- روش های مطالعه پیوند هیدروژنی

روش های زیادی برای مطالعه خواص مولکول ها وجود دارد که بیشتر این روش ها برای بررسی پیوند هیدروژنی مناسب می باشد، که این روش ها به سه دسته تقسیم می شوند که عبارتند از :

۱-۶-۱ روش های ترمودینامیکی [۴] ،

۲-۶-۱ روش های طیف سنجی

۳-۶-۱ روش های پراش

۱-۶-۱ روش های ترمودینامیکی

روش های ترمودینامیکی بیشتر برای تعیین قدرت پیوند هیدروژنی و تعیین انرژی تفکیک پیوند با اندازه گیری آنتالپی به کار می رود .

برای اندازه گیری قدرت پیوند هیدروژنی بهترین و مطمئن ترین روش کالریمتری می باشد [۵ و ۶] . که این روش گرمای حاصل از اختلاط دو نمونه B و AH در فاز گاز و مایع اندازه گیری می شود .

برای این اندازه گیری سه روش وجود دارد .

الف – روش استفاده از حلال قطبی

ب- روش باز خالص^۱ [۷]

ج – روش حلال بی اثر^۲

این اندازه گیری ها با دقت زیاد انرژی تشکیل پیوند هیدروژنی را تعیین می کنند .

۲-۶-۱ روش های طیف سنجی

روش های مختلف طیف سنجی برای مطالعه پیوند هیدروژنی بکار می رود . که مهمترین آنها از قرار زیر است .

الف: طیف سنجی رزونانسی مغناطیسی هسته (NMR)

ب: طیف سنجی ارتعاشی

ج: طیف سنجی ماوراء بنفش

¹ - Net Base

² - Inter Solvent

الف: طیف سنجی رزونانسی مغناطیسی هسته (NMR)

این روش در بررسی پیوند هیدروژنی از اهمیت زیادی برخوردار است که تاکنون چند مقاله راجع به اساس روش و کاربرد NMR¹ در بررسی پیوند هیدروژنی منتشر شده است. به خاطر اینکه پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی مهمترین عضو سیستم است. بیشتر مطالعات به کمک H-NMR انجام می شود.

¹⁹F-NMR و ¹⁵N-NMR و ¹⁷O-NMR روش هایی هستند که در درجه دوم اهمیت قرار دارند. استفاده از این روش ها در صورتی قابل قبول است که یک و یا هر دو جزء A و B حاوی عنصر مورد نظر باشند [۸ و ۹].

تغییراتی در طیف H-NMR با تشکیل پیوند هیدروژنی به وجود می آید. میزان این تغییرات به نوع حلال، دما و غلظت و حالت نمونه بستگی دارد.

اگر پیوند هیدروژنی از نوع O-H...O باشد تغییراتی که ایجاد می شود.

۱. برای پروتون فقط یک علامت رزونانس مشاهده می شود.
 ۲. همچین جفت شدن اسپین - اسپین^۲ بعضی مواقع مشاهده می شود [۱۰].
 ۳. بر اثر تشکیل پیوند هیدروژنی علامت^۳ رزونانسی OH به سمت میدان های کم جابجا می شود.
- اگر پروتون AH درگیر در پیوند هیدروژنی به سمت میدان پایین جابجا می شود باعث کاهش دانسیته الکترونی پروتون می شود که در نتیجه منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی می شود.
- پوپل^۴ جا به جایی شیمیایی مشاهده شده را با توسط به تئوری الکترواستاتیکی، توسط دو اثر زیر توجیه نمود [۱۱].

۱. قطبی شدن AH توسط B

۲. جریان آنیزوتروپی

این زمانی که مولکول B یک میدان الکتریکی قوی در نزدیک A-H ایجاد کند.

¹ - Nuclear Magnetic Resonance

² - Spin – Spin coupling

³ - Signal

⁴ - Pople