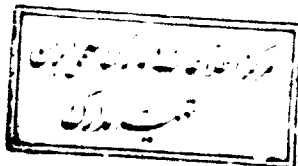


ای کریمی که بخشنده عطایی، و ای حکیمی که پوشنده خطایی، و ای  
صمدی که از ادراک خلق جدایی، و ای احدی که در ذات و صفات  
بی‌همتایی، و ای خالق که راهنمایی، و ای قادری که خدایی را سزایی، که جان  
ما را صفای خود ده، و دل ما را هوای خود ده، و چشم ما را ضیای خود ده، و  
ما را آن ده که آن به، و مگذار ما را به که و مه

۲۰۹۴۹

۱۳۷۸ / ۴ / ۲۰

دانشگاه فردوسی مشهد  
دانشکده علوم



گروه شیمی

پایان نامه جهت دریافت کارشناسی ارشد

موضوع:

مطالعه طیف سنجی ارتعاشی پیوند هیدروژنی ترکیب  
۴- آمینو-۳-پنتن-۲-ون

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر فریدون میلانی نژاد

نگارش:

۱۳۱۴۸/۲

حمیده احمدی

زمستان ۷۵

۲۵۹۴۹

**تقدیم بہ پدرم:**

جلوہ تلاش و صداقت

**تقدیم بہ مادرم:**

بہ پاس و پیر بی کرانہ اش

**تقدیم بہ خواہران و برادرانم:**

با آرزوی توفیق افزونتر

## تشکر و قدردانی

اکنون که این مختصر به یاری ایزد منان به عنوان پایان‌نامه کارشناسی ارشد به اتمام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم که از تمامی بزرگوارانی که مرا در این دوره مورد لطف و راهنمایی خود قرار داده‌اند، سپاسگزاری نمایم.

۱- جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری که به عنوان استاد راهنما در طول این دوره از توصیه‌های علمی ایشان بهره فراوان برده‌ام.

۲- جناب آقای دکتر فریدون میلانی نژاد که افتخار شاگردیشان را داشته و به عنوان استاد مشاور مرا یاری نموده‌اند.

۳- اساتید محترم آقایان دکتر هدایت‌ا... راحمی و دکتر سید جلال شخص امام‌پور که به عنوان استاد مدعو قبول زحمت فرمودند.

۴- کلیه مسئولین آزمایشگاه شیمی فیزیک و همچنین آقای مصطفی فضلی دانشجوی دوره دکتری به خاطر همکاری‌شان در طول این دوره.

# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده

## فصل اول: کلیات تئوری پیوند هیدروژنی

۱	مقدمه
۱-۱-۱	تعریف و تاریخچه
۱-۲	قدرت پیوند هیدروژنی
۱-۳	شرایط هندسی پیوند هیدروژنی
۱-۴	دسته بندی پیوندهای هیدروژنی
۱-۵	روشهای مطالعه پیوند هیدروژنی
۱-۵-۱	روشهای ترمودینامیکی
۱-۵-۲	روشهای طیف سنجی
۱-۵-۲-۱	تکنیک پراش
۱-۵-۲-۲	طیف سنجی جذب الکترون
۱-۵-۲-۳	طیف سنجی رزنانس مغناطیسی هسته (NMR)
۱-۵-۲-۴	طیف سنجی ارتعاشی
۱-۶	توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی

## فصل دوم: $\beta$ -آمینو - کربونیل های غیراشباعی - $\alpha$ و $\beta$

۲۲	مقدمه
۲۲-۱	مکانیسم تراکم $\beta$ - دی کتونها با آمینها

۲۴	۲-۲- مکانیسم هیدرولیز.
۲۷	۲-۳- ایزومری فضایی
۲۸	۲-۴- طیف سنجی
۲۸	۲-۴-۱- مادون قرمز.
۳۴	۲-۴-۲- رزنانس مغناطیسی هسته.
۵۲	۲-۴-۳- فرابنفش - مرئی
۵۳	۲-۴-۴- اشعه X

### فصل سوم: بخش تجربی

۵۷	۳-۱- دستگاههای مورد استفاده.
۵۷	۳-۲- خشک کردن حلالها.
۵۷	۳-۲-۱- کلروفرم، تتراکلریدکربن، استونیتریل و سولفورکربن
۵۸	۳-۲-۲- اتر.
۵۸	۳-۲-۲-۱- تعیین وجود و حذف پراکسید.
۵۹	۳-۳- روشهای تهیه ترکیب ۴- آمینو - ۳- پنتن - ۲- ون (Apo).
	۳-۴- تهیه کمپلکس بیس - (۴- آمینو - ۳- پنتن - ۲- ونو) نیکل
۶۰	(NiApo) (II)
	۳-۵- تهیه کمپلکس بیس - (۴- آمینو - ۳- پنتن - ۲- ونو) مس
۶۱	(CuApo) (II)

### فصل چهارم: تجزیه و تحلیل طیف‌های ارتعاشی

۶۳	مقدمه.
----	--------

۱۰۶	۴-۱- بررسی ناحیه $1700-3600\text{cm}^{-1}$
۱۰۶	۴-۱-۱- ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه $\text{CH}_3$
۱۰۸	۴-۱-۲- ارتعاش کششی N-H
۱۱۳	۴-۱-۳- فرکانس کششی C-H در موقعیت $\alpha$
۱۱۴	۴-۲- بررسی ناحیه $1500-1700\text{cm}^{-1}$
۱۱۹	۴-۳- بررسی ناحیه $1300-1500\text{cm}^{-1}$
۱۲۱	۴-۴- بررسی ناحیه $1000-1300\text{cm}^{-1}$
۱۲۴	۴-۵- بررسی ناحیه $400-1000\text{cm}^{-1}$
۱۲۶	۴-۶- بررسی طیف‌های $^1\text{HNMR}$ ترکیبات Apo و NiApo
۱۲۸	مراجع

## چکیده

طیف‌های IR ترکیبات Apo، NiApo و CuApo مورد بررسی قرار گرفته و تفسیر تقریبی از ارتعاشات اصلی ارائه شده است. محاسبات ab initio با استفاده از HF/6-31g\* جهت بدست آوردن شیوه‌های ارتعاشی ترکیب Apo انجام شده است. طیف‌های ارتعاشی نیز شاهدهی برای ایزومر سیس و ساختار کتو-آمین به جای انول -آمین این ترکیب فراهم می‌سازند.

پیوند هیدروژنی درون مولکولی در Apo به طور قابل ملاحظه‌ای از پیوند هیدروژنی در استیل استون ضعیف‌تر است.



# فصل اول

کلیات تئوری پیوند هیدروژنی

## مقدمه:

زندگی بر روی کره زمین در شکل کنونی آن بدون آب و خواص جادویی آن که بدلیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آن است، غیر ممکن است. پیوند هیدروژنی نقش اساسی را در علوم مختلف فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی و بیوشیمی ایفا می‌کند. خواص مواد محتوی این پیوند به قدرت، تقارن و قطبیت آن وابسته است.

پیوند هیدروژنی همچنین در توضیح الگوهای ساختمانی پروتئین‌ها و مکانیسم جهش‌های ژنتیکی نقش مهمی دارد. بر پایه اهمیت این برهم‌کنش خاص در ساختار مولکول DNA لودین<sup>(۱)</sup> اظهار داشت مبادله پروتون توسط پدیده تونل‌زنی در هنگام فرایند رونوشت برداری این مولکول مسئول ایجاد اشتباهاتی در کدهای ژنتیکی (موتاسیون) است [۱].

از اینرو تاکنون تحقیقات وسیعی روی این پدیده شگرف صورت گرفته است. در میان انواع پیوندهای هیدروژنی پیوند در  $\beta$  - آمینو - کربونیل‌های غیر اشباعی  $\alpha$  - و  $\beta$  به سبب نقش مهمی که در فعالیت‌های بیولوژیکی دارند، مورد توجه شیمیدانها بوده است. به همین علت در این پروژه بررسی طبیعت پیوند هیدروژنی ۴ - آمینو - ۳ پنتن - ۲ - ون ساده‌ترین عضو این خانواده مدنظر قرار گرفته است.

## ۱-۱: تعریف و تاریخچه

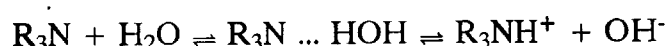
از نظر تاریخی پیوند هیدروژنی اولین بار توسط ورنر<sup>(۲)</sup> در سال ۱۹۰۲ در بررسی ساختمان  $\text{NH}_4\text{OH}$  کشف شد. پس از آن در سال ۱۹۱۲ مور<sup>(۳)</sup> از پیوند هیدروژنی جهت توضیح علت ضعیف بودن خصلت بازی آمونیاک، متیل آمین و دی متیل آمین و خصلت بازی قابل توجه

1- Lowdin

2- Werner

3- Moore

تترا متیل آمونیوم هیدروکسید که در حد هیدروکسید پتاسیم است، استفاده کرد. او پیشنهاد نمود که آمونیاک یا هر یک از محصولات استخلافی آن می توانند نوع خاصی پیوند را با آب تشکیل دهند و کمپلکس حاصله قادر است به طور جزئی در آب به کاتیون و آنیون هیدروکسید تفکیک شود.



در حالیکه یون  $R_4N^+$  دارای هیدروژن متصل به نیتروژن نیست پس قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی نخواهد بود. تترامتیل آمونیوم هیدروکسید در محلول آبی بطور کامل تفکیک می شود [۲].

لاتیمر و رودبوش<sup>(۱)</sup> در ۱۹۲۰ ضمن بررسی خواص آب بیان داشتند:

«جفت الکترونها روی مولکول آب قادرند نیروی کافی را بر هیدروژن مولکول همسایه اعمال کنند. نتیجه این عمل اتصال دو مولکول آب به یکدیگر است به طوری که مایع متشکل از توده بزرگی از مولکولهاست که در اثر تحریکات گرمایی بطور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد هستند.» [۳]

این توصیف باعث ایجاد ابهاماتی در فرمولاسیون لوئیس<sup>(۲)</sup> شد. در سال ۱۹۳۹ به این برهم کنش پیوند اطلاق شد.

پائولینگ در ۱۹۴۰ با انتشار کتاب خود تحت عنوان "طبیعت پیوند شیمیایی"<sup>(۳)</sup> این پیوند را به صورت زیر توصیف نمود.

«تحت شرایط معینی اتم هیدروژن بوسیله نیروی قوی به دو اتم به عوض یک اتم متصل

1- Latimer and Rodbush

2- Lewis

3- The Nature of the Hydrogen bond

می شود. بطوریکه بنظر می رسد پیوندی بین آنها برقرار شده به چنین پیوندی "پیوند هیدروژنی" اطلاق می شود.»

وی بر پایه مکانیک کوانتومی اظهار نمود که اتم هیدروژن با فقط یک اربیتال قادر به تشکیل بیش از یک پیوند کووالنت نیست. و اگر بر هم کنشی به نام پیوند هیدروژنی دیده می شود بایستی از نیروهای یونی ناشی شده باشد.

بر این اساس پیوند هیدروژنی فقط بین اتم های با بیشترین الکترونگاتیویته تشکیل می شود و اگر چه پیوندی قوی و محکم نیست اما اهمیت قابل توجهی در تعیین خواص مواد دارد [۴]. پیمنتل<sup>(۱)</sup> تعریف جامع تری برای این پیوند در کتاب خود در ۱۹۶۰ ارائه داد.

«پیوند هیدروژنی بین عامل های AH و B زمانی ایجاد می شود که a شاهدهی برای تشکیل پیوند وجود داشته باشد (تجمع یا کمی لیت شدن) b نشانه ای یافت شود که اتصال جدید AH و B را به هم از طریق هیدروژن اثبات نماید.» [۵]

این تعریف امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه های با الکترونگاتیویته پایین، برقرار می سازد. نتایج تئوری و تجربی نشان دادند که این تعریف صحیح تر است.

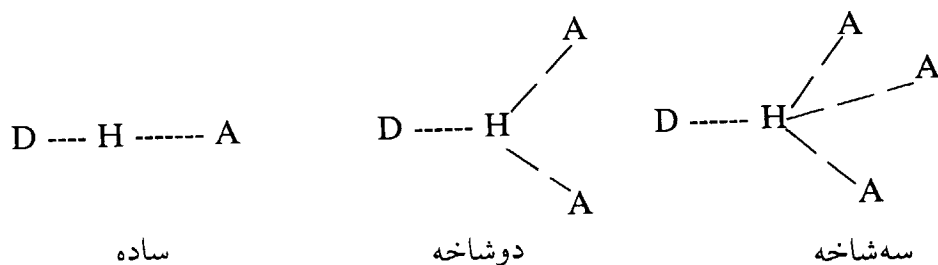
اصولاً پیوند هیدروژنی بین اتم ها، مولکولها یا یونها (مثبت، منفی) در فازگازی یا حتی در فازهای فوق بحرانی<sup>(۲)</sup> تشکیل می شود. این پیوند می تواند ساده (شامل فقط یک دهنده و گیرنده)، دو شاخه (سه مرکزی) یا سه شاخه ای (چهار مرکزی) باشد. ساده ترین و عمومی ترین آرایش ها برای پیوند هیدروژنی در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. در این شکل واضح است که I(D-H) کوتاه تر از I(H ... A) است. عنصر A که به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی عمل می کند دارای یک جفت الکترون آزاد است. از گیرنده های پیوند هیدروژنی می توان اکسیژن، نیتروژن، هالوژن، سولفور، فلزات واسطه (اربیتال  $dz^2$  اشغال

شده)، الکن‌ها، الکنین‌ها و ابرهای الکترونی در آروماتیک را نام برد. همگی دارای مراکز با دانسیته الکترونی بالا هستند. از دهنده‌های پیوند هیدروژنی کربن، سلیکون، فسفر که دارای اثر کشندگی دانسیته الکترونی از اتم هیدروژن هستند، را می‌توان نام برد. در حال حاضر مشخص شده که حتی هیدروژن برای تشکیل پیوند هیدروژنی اساسی نیست و لیتیم نیز می‌تواند پیوندهای چند مرکزی تشکیل دهد که به عنوان پیوند هیدروژنی!! تلقی می‌شوند [۶].

سرانجام در ۱۹۹۱ زیگر - هویسکین<sup>(۱)</sup> تعریفی برای این پدیده بر مبنای تحقیقات انجام شده تاکنون ارائه دادند.

«برهم کنش‌های ویژه‌ای یافت می‌شوند که باعث ایجاد پیوستگی‌های جهت‌دار و با برد کوتاه می‌شوند. این امر سبب تضعیف یکی از پیوندهای شیمیایی دو جزء پیوند یافته می‌گردد. پیوند هیدروژنی نوع خاصی از این برهم کنش‌هاست که پیوند ضعیف شده شامل اتم هیدروژن و اتم با الکترونگاتیویته بالاست.» [۷]

در همه توصیفات بالا به این پیوند به صورت پیوندی که از نظر ترمودینامیکی ضعیف و اساساً طبیعت یونی دارد، نگاه می‌شود. گرچه تعدادی از پیوندهای هیدروژنی در این حوزه قرار می‌گیرند. اما در تعدادی از پیوندهای هیدروژنی ضعیف از قبیل  $C - H \cdots O$  علاوه بر سهم الکترواستاتیکی، بایستی سهم کوالانسی را نیز در نظر گرفت.



شکل (۱-۱) عمومی ترین آرایش های پیوند هیدروژنی

## ۱-۲: قدرت پیوند هیدروژنی

قدرت ترمودینامیکی این پیوند به مقدار زیادی متغیر است [۸-۶]. در مولکولهای خنثی قدرت این پیوند در گستره  $۱۰-۶۵ \text{ kJ mol}^{-1}$  قرار می گیرد. گرچه از برهم کنش های واندروالسی قوی تر است. اما از پیوند کووالانسی ضعیف تر می باشد. آلن<sup>(۱)</sup> جهت فهم ماهیت پیوند هیدروژنی و تخمین قدرت آن رابطه ساده زیر را ارائه نمود.

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

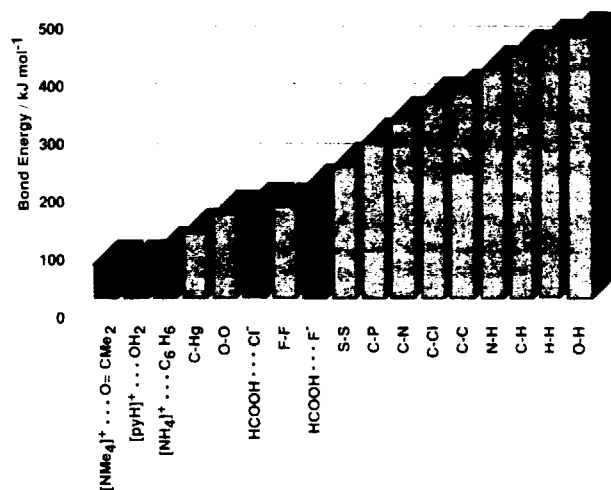
$\mu_{\text{HA}}$ : ممان دو قطبی پیوند

$\Delta I$ : انرژی یونیزاسیون الکترون دهنده

R: فاصله پیوند

معادله هنگامی که یکی از اجزاء پیوند هیدروژنی یون باشد. قدرت این پیوند در گستره  $۱۹۰-۴۰ \text{ kJ mol}^{-1}$  قرار می گیرد. مقایسه بین قدرت تعدادی محدودی از پیوندهای هیدروژنی با پیوندهای کووالانسی در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.

از شکل (۱-۲) روشن می شود که پیوند هیدروژنی که از نظر انرژی قوی است می تواند معادل پیوند کووالانسی ضعیف در نظر گرفته شود [۶].



شکل (۱-۲) انرژیهای پیوندی تعدادی از پیوندهای سیگما

در مقایسه با بعضی پیوندهای هیدروژنی قوی

۱-۳: شرایط هندسی پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی بین عاملهای AH و B را در نظر بگیرید.



واضح است که پیوند قوی زمانی بین این دو جزء تشکیل می‌گردد که جفت الکترونیهای B در جهت اربیتال S اتم هیدروژن قرار گیرد. بدین معنی که پیوندی تشکیل نمی‌شود مگر اینکه زاویه تجمع به  $180^\circ$  برسد. حتی در مواردی فشارهای مربوط به انباشتگی بلور و عوامل هندسی امکان ایجاد پیوند خطی را فراهم نمی‌سازند چنین برهم کنشی دیده شده است مشروط بر اینکه انحراف از حالت خطی زیاد از حد نباشد [۹]. در صورتیکه A و B قسمتی از یک مولکول بزرگتر باشند در این صورت استرئوشیمی اهمیت پیدا می‌کند چون جهت‌گیری نقاطی از AH به سمت B با مشکل مواجه می‌شود. اگر از نظر استرئوشیمی امکان جهت‌گیری برای جفت الکترون آزاد B به سمت هیدروژن وجود داشته باشد، پیوند هیدروژنی مطلوبتر