۱۳۷۸۵۱

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»

گرایش:شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی پایداری وخواص ترمودینامیکی کنفورمرهای مختلف ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در فاز گازی وحلال با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

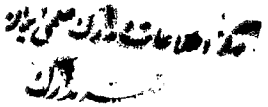
استاد راهنما:

دکتر بهزاد چهکندی

استاد مشاور:

دکتر مجید محمد حسینی

۱۳۸۹/۳/۱۷



نگارش:

محبوبه عبداللهی

پائیز ۱۳۸۷

۱۳۷۸۵۱

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»

گرایش:شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی پایداری وخواص ترمودینامیکی کنفورمرهای مختلف ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در فاز گازی وحلال با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

نگارش :

محبوبه عبداللهی

پاییز ۱۳۸۷

هیأت داوران :

۱- دکتر بهزاد چهکندی

۲-دکتر مجید محمد حسینی

۳-دکتر صفا علی عسگری

سپاسگزاری

اکنون که به لطف ایزد منان موفق به اتمام این مقطع از تحصیل گشته‌ام لازم است از کسانی که در این مسیر مرا راهنمایی نمودند تشکر و قدردانی نمایم.
ابتدا از راهنمایی‌های استاد ارجمندم جناب دکتر بهزاد چهکندی کمال تشکر را دارم.

از استاد گرامی جناب دکتر مجید محمد حسینی که زحمت مشاوره این پروژه را عهده‌دار بودند کمال سپاس و امتنان دارم.

از استاد گرامی جناب دکتر صفاعلی عسگری که زحمت داوری این پروژه را کشیدند کمال تشکر و قدردانی دارم.

تقدیم قطره‌ای آب به دریا

و شرارهٔ یک شمع به خورشید

تقدیم به :

دو عزیزتر از جانم، گرانقدرترین آموزگاران زندگیم

پدر و مادر عزیزم

که وجودشان برایم همه عشق است و وجودم برایشان همه رنج.

همسرم

که انگیزه وعشق حضورش،ادامه تحصیلاتم راسهل وآسان کرد...

برادرم

به خاطر مساعدت هاوهمکاری های صمیمانه وبی شائبه شان کمال تشکررادارم.

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

چکیده ۱

فصل اول:ساختمان سیکلوهگزان

۱-۱-مقدمه ۳

۱-۲-ساختمان سیکلوهگزان ۳

۱-۳-صورتبندی‌های سیکلوهگزان ۴

۱-۴-کنفورماسیون مشتقات سیکلوهگزان ۶

۱-۵-پیوندهای محوری واستوایی در سیکلوهگزان ۸

۱-۶-وارونگی صورتبندی (وارونگی حلقه) در سیکلوهگزان ۹

۱-۷-تحلیل صورتبندی سیکلوهگزان‌های تک استخلافی ۱۱

۱-۸-آنتالپی، انرژی آزاد و ثابت تعادل ۱۲

۱-۹-انعطاف پذیری صورتبندی سیکلوهگزان ۱۳

۱-۱۰-برتری کنفورماسیونی استخلاف ها ۱۷

۱-۱۱-کاربرد اختلاف انرژی آزاد کنفورماسیونی ۲۰

۱-۱۲-استرئوایزومری ترکیبات حلقوی – آنالیز کنفورماسیونی ۲۱

۱-۱۳-خواص فیزیکی آلکانهای حلقوی ۲۷

۱-۱۴-فعالیت یا واکنش‌پذیری آلکانها ۲۷

۱-۱۵-پایداری آلکانهای حلقوی ۲۸

۱-۱۶-استریو ایزومری در سیکلوهگزان ۳۰

۱-۱۷ –تفاوت بین حلقه سیکلوهگزان وسیکلوهگزانون ۳۱

۱-۱۸-سنتز سیکلوهگزانون ۳۲

ترکیبات گوگرددار

۱-۱۹-گروههای عاملی حاوی گوگرد ۳۳

۱-۲۰-ترکیبات مشابه اکسیژن ۳۳

۱-۲۱-مطالعه‌ی برخی از ترکیبات آلی گوگرددار ۳۴

۱-۲۳-سنتز مشتقات سیکلوهگزا تیون ۳۷

فصل دوم:مروری بر مطالعات تئوری وتجربی پیرامون سیکلوهگزاتیون وسیکلوهگزانون

۲-۱-مطالعات تئوری وتجربی پیرامون ۲-هالوسیکلوهگزاتیون ۳۹

فصل سوم:روشهای محاسبات کوانتومی

۳-۱-مقدمه ۵۲

۳-۲-روشهای مدلسازی کامپیوتری ۵۲

۳-۲-۱-مکانیک مولکولی ۵۴

۳-۲-۲ -کاربردهای مکانیک مولکولی ۵۵

۳-۲-۴-مکانیک کوانتومی ۵۶

۳-۲-۴- کاربردهای مکانیک کوانتومی ۵۸

۳-۲-۴-۱ — حل معادله شرودینگر الکترونی ۵۹

۳-۲-۴-۲-تقریب«بورن-آپنهایمر» ۶۲

۳-۲-۵- روش نیمه تجربی ۶۳

۳-۲-۵-۱- روشهای اوربیتال ملکول نیمه تجربی پیشرفتهMNDO ۶۳

۳-۲-۵-۲-روشهای نیمه تجربی مختلف ۶۴

۳-۲-۵-۳-تقریبهای اولیه MNDO: ۶۵

۳-۲-۵-۴-MNDO نظریه پایه ۶۶

۳-۲-۶-روش آغازین ۶۷

۳-۲-۶-۱-معادله‌های هارتری فاک ۶۷
۳-۲-۶-۲-روش برهم کنش آرایش «CI» ۷۰
۳-۲-۶-۲-۱-روش SCF چندپیکربندی ۷۱
۳-۲-۶-۲-۲-روش اوربیتالهای طبیعی ۷۲
۳-۲-۶-۳-همبستگی الکترون ۷۲
۳-۲-۶-۴-نظریه اختلال ۷۳
۳-۲-۶-۵-روش تابع چگال(DFT) ۷۵
۳-۲-۷-مجموعه پایه ۷۶
۳-۲-۷-۱-اوربیتالهای اسلیتری(STO) ۷۸
۳-۲-۷-۲-مجموعه‌های پایه گوسی(GTO) ۷۸
۳-۲-۷-۳-اوربیتالهای گوسی منطبق(CGTO) ۷۹
۳-۲-۷-۴-مجموعه‌های پایه‌ی مینیمال ۸۰
۳-۲-۷-۵-مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیتی مجزا ۸۰
۳-۲-۷-۶- مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده ۸۱
۳-۲-۷-۷-توابع پخش شده ۸۱
۳-۲-۸- محاسبات نیمه تجربی در مقابل محاسبات«آغازین» ۸۲
۳-۲-۸-۱-محاسبات میدان خودسازگارPPP ۸۲
۳-۲-۸-۲-انواع روشهای شیمی محاسباتی ۸۶
۳-۲-۹-گرماشیمی در گوسین ۸۷
۳-۲-۹-۱-انرژی الکترونی ۸۷
۳-۲-۹-۲-انرژی ارتعاش ۸۷
۳-۲-۹-۳-تصحیح انرژی کل ۸۸
۳-۲-۹-۴-تصحیح گرمایی انرژی داخلی ۸۸

۳-۲-۹-۵-آنتالپی ۸۹
۳-۲-۱۰-برنامه Gaussian 98 ..... ۸۹
۳-۲-۱۰-۱-فایل ورودی Gaussian ۹۱
۳-۲-۱۰-۲-انواع پیوندها ۹۱
۳-۲-۱۰-۳-کار Opt ۹۳
۳-۲-۱۰-۴-کار Freq ۹۳
۳-۲-۱۰-۵-فایل خروجی Gaussian ۹۴

فصل چهارم:نتایج محاسبات

۴-۱-مقدمه: ۹۶
۴-۲-انواع حلال ها ۹۷
۴-۳-مدلهای تئوری ۹۸
۴-۴- گشتاور قطبی الکتریکی μ دو بار با علامتهای متفاوت: ۹۸
۴-۵-قطبش‌پذیری :(α) ۹۹
۴-۶-نتایج محاسبات در فاز گاز: ۹۹
۴-۷-نتایج محاسبات در فاز محلول : ۱۱۴
۴-۸-بررسی مقادیرترمودینامیکی در فاز محلول ۱۲۳
۴-۹-بحث ونتیجه‌گیری ۱۵۶
منابع ومآخذ ۱۵۷
چکیده انگلیسی ۱۶۴

فهرست جدول‌ها

عنوان | صفحه

۱-۱.جدول: مقادیر ΔG^{0}_{298} و K برای استخلافهای مختلف در موقعیت محوری واستوایی..... ۱۳

۱-۲.جدول: اختلاف انرژی آزاد سیکلوهگزانهای یک استخلافی..... ۲۰

۱-۳.جدول: برخی از خواص فیزیکی برخی از آلکانهای حلقوی نخستین ۲۷

۱-۴.جدول: استریوایزومری در مشتقات سیکلوهگزان ۳۰

۱-۵.جدول: ترکیبات آلی گوگرد..... ۳۵

۲-۱.جدول: انرژی‌هایGibbsازآن واکنش با L، $w(co)_6 + L \rightarrow w(co)_5 + co$ کئوردینه‌شده در سبکهای مختلف..... ۴۰

۳-۱جدول: تعریف انواع روشهای شیمی محاسباتی..... ۸۶

۳-۲جدول: انواع پیوندها در Gaussian ۹۲

۳-۳.جدول: انواع کارهای قابل دسترس در Gaussian ۹۴

۴-۱.جدول: مقادیر ترمودینامیکی($\varepsilon_0 + \varepsilon ZPE$)برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون بر حسب هاتری در فاز گازی..... ۱۰۰

۴-۲.جدول: بررسی مقادیر ترمودینامیکی($\varepsilon_0 + Etotal$) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون بر حسب هاتری در فاز گازی..... ۱۰۱

۴-۳.جدول: بررسی مقادیر ($\varepsilon_0 + Hcorr$) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون بر حسب هاتری در فاز گازی..... ۱۰۲

۴-۴.جدول:بررسی‌مقادیرترمودینامیکی ($\varepsilon_0 + Gcorr$)درکنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون برحسب هارتری در فاز گازی..... ۱۰۳

۴-۵.جدول: مقادیر($Stotal / calK^{-1}mol^{-1}$)برای‌کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون درفازگازی..... ۱۰۴

۴-۶.جدول: مقادیر(E_0) برای هالوژنهای (Br،Cl،F) در۲-هالوسیکلوهگزاتیون سطح HF و DFTبا استفاده از سری های پایه ($6-31G^*$ و $6-31++G^{**}$) برحسب هارتری..... ۱۰۵

۴-۷.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای هالوژنهای (Br،Cl،F) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در سطح ($HF/6-31G^*$)برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۰۶

۴-۸.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای هالوژنهای (Br،CL،F) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون درسطح ($B_3LYP/6-31G^*$) در فازگازی برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۰۸

۴-۹.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای هالوژنهای (Br،CL،F) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در سطح $B_3LYP/6-311++G^{**}$ در فازگازی برحسب کیلوکالری برمول... ۱۱۱

۴-۱۰.جدول:مقادیر ΔE_0 برای۲-هالوسیکلوهگزاتیون درسطح HFو B_3LYP در فاز گازی بر حسب هارتری ۱۱۳

۴-۱۱.جدول:بررسی فواصل وزوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون درحلال سیکلوهگزان ($\varepsilon = 2.023$) ۱۱۵

۴-۱۲.جدول:بررسی فواصل وزوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون درحلال تتراکلرید کربن ($\varepsilon = 2.228$) ۱۱۶

۴-۱۳.جدول:بررسی فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در حلال کلروفرم ($\varepsilon = 4.9$) ۱۱۸

۴-۱۴.جدول:بررسی فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در حلال استون ($\varepsilon = 20.7$) ۱۱۹

۴-۱۵.جدول:بررسی فواصل وزوایای پیوندی کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزاتیون در حلال دی‌متیل سولفوکسید ($\varepsilon = 46.7$) ۱۲۰

۴-۱۶.جدول:بررسی فواصل وزوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در فازگازی در سطح ($B_3lyp/6-311++G^{**}$) ۱۲۱

۴-۱۷.جدول: مقدار ترمودینامیکی $(\varepsilon_0 + \varepsilon ZPE)/Hartree$ برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در حلالهای مختلف..... ۱۲۵
۴-۱۸.جدول: مقدار ترمودینامیکی $(\varepsilon_0 + \varepsilon ZPE)/Hartree$ برای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری و استوایی) در حلالهای مختلف ۱۲۶
۴-۱۹.جدول:مقدار ترمودینامیکی $(\varepsilon_0 + Hcorr)/Hartree$ برای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری و استوایی) در حلالهای مختلف برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۲۷
۴-۲۰.جدول:مقدارترمودینامیکی $(\varepsilon_0 + Gcorr)/Hartree$ برای۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری و استوایی) در حلالهای مختلف برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۲۸
۴-۲۱.جدول:بررسی‌مقادیر $Stotal/calK^{-1}mol^{-1}$ ۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری‌واستوایی)درحلالهای مختلف ۱۲۹
۴-۲۲.جدول: انرژیهای نقطه صفر (ε_0) برای هالوژنهای (Br،CL،F) در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در حلالهای مختلف بر حسب هارتری..... ۱۳۰
۴-۲۳.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال سیکلوهگزان ($\varepsilon = 2.023$)برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۳۱
۴-۲۴.جدول:مقادیرترمودینامیکی‌برای‌کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری‌واستوایی) در حلال تتراکلریدکربن ($\varepsilon = 2.228$) ۱۳۳
۴-۲۵.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال کلروفرم ($\varepsilon = 4.9$)برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۳۶
۴-۲۶.جدول: مقادیر ترمودینامیکی برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال استون ($\varepsilon = 20.7$)برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۳۸
۴-۲۷.جدول: مقادیرترمودینامیکی برای کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال دی‌متیل سولفوکسید ($\varepsilon = 46.7$)برحسب کیلوکالری برمول..... ۱۴۰

۴-۲۸.جدول: مقادیر($\Delta\varepsilon_0$)برای کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال‌های مختلف ۱۴۲

۴-۲۹.جدول: مقادیرترمودینامیکی برای کنفورمرهای۲-فلوئوروسیکلوهگزاتیون در حلال‌های مختلف ۱۴۴

۴-۳۰.جدول: مقادیرترمودینامیکی برای کنفورمرهای ۲-کلروسیکلوهگزاتیون در حلال‌های مختلف برحسب کیلوکالری برمول ۱۴۶

۴-۳۱.جدول: مقادیرترمودینامیکی برای کنفورمرهای۲-برموسیکلوهگزاتیون در حلال‌های مختلف برحسب کیلوکالری برمول ۱۴۸

۴-۳۲.جدول:بررسی‌ممان‌دوقطبی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری و استوایی) درحلال‌های مختلف ۱۵۰

فهرست نمودارها

عنوان | صفحه

۴-۱.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- برموسیکلوهگزاتیون «محوری» ۱۵۱

۴-۲.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- برموسیکلوهگزاتیون «استوایی» ۱۵۱

۴-۳.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- کلروسیکلوهگزاتیون «محوری» ۱۵۲

۴-۴.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- کلروسیکلوهگزاتیون «استوایی» ۱۵۲

۴-۵.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- فلوئوروسیکلوهگزاتیون «محوری» ۱۵۳

۴-۶.نمودار:بررسی مـمان دوقطبی برحسب ضریب دی الکتریک درحلال های مختلف برای ۲- فلوئوروسیکلوهگزاتیون «استوایی» ۱۵۳

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

۱-۱.شکل: یک مدل گلوله ومیله ویک مدل فضاپرکن از صورتبندی صندلی سیکلوهگزان..... ۴

۱-۲.شکل: صورتبندی صندلی سیکلوهگزان که عاری از کشش است..... ۵

۱-۳. شکل:مدل توپ ومیله ومدل فضاپرکن صورتبندی قایق سیکلوهگزان..... ۵

۱-۴.شکل الف- قایق وب- قایق پیچ خورده در صورتبندی‌های سیکلوهگزان..... ۶

۱-۵.شکل: خصوصیاتی از ساختار کنفورماسیون صندلی..... ۷

۱-۶شکل: پوشیدگی در کنفورماسیون‌های صندلی ، قایق ، پیچ خورده..... ۷

۱-۷.شکل: اتمهای هیدروژن محوری واستوایی در سیکلوهگزان..... ۸

۱-۸ .شکل پیوندهای استوایی ومحوری در سیکلوهگزان..... ۹

۱-۹.شکل: دیاگرام انرژی نشان دهنده تبدیل متقابل صورتبندی‌های گوناگون سیکلوهگزان..... ۱۰

۱-۱۰.شکل : تحلیل صورتبندی سیکلوهگزان‌های تک استخلافی..... ۱۱

۱-۱۱.شکل:توزیع دو محصول در حال تعادل در دمای $25^{\circ}C$ به صورت تابعی از تفاوت انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) بین آنها..... ۱۳

۱-۱۲.شکل: با وارونگی حلقه در صورتبندی صندلی سیکلوهگزان،موقعیتهای محوری واستوایی تعویض می‌شوند..... ۱۴

۱-۱۳. شکل: با وارونگی حلقه در صورتبندی صندلی متیل سیکلوهگزان،موقعیتهای محوری واستوایی تعویض می‌شوند..... ۱۵

۱-۱۴.شکل: کنفورمرهای فلوئوروسیکلوهگزان..... ۱۶

۱-۱۵.شکل: کنفورمرهای ایزوپروپیل سیکلوهگزان..... ۱۶

۱-۱۶.شکل: کنفورمرهای ترشیوبوتیل سیکلوهگزان..... ۱۷

۱-۱۷.شکل: کنفورمرهای سیکلوهگزان که گروه R در موقعیت محوری و استوایی قرار گرفته است

.... ۱۸

۱-۱۸.شکل: کنفورمرهای ۴-متیل سیکلوهگزانول ۲۱

۱-۱۹.شکل: روشهای طیف‌سنجی ، معکوس شدن، کنفورماسیون سیکلوهگزان..... ۲۳

۱-۲۰.شکل: وارونگی کنفورمرهای کلروسیکلوهگزان..... ۲۴

۱-۲۱.شکل: اثر متقابل اسیکوبوتان بر سیکلوهگزان استخلافی ۲۵

۱-۲۲.شکل : کنفورمرهای متیل سیکلوهگزان و کنفورمرهای ترشیوبوتیل ۲۶

۱-۲۳.شکل : انحراف زاویه α در سیکلوآلکانها..... ۲۸

۱-۲۴.شکل: تعادل بین صورتبندی قایق..... ۲۹

۱-۲۵.شکل: استریوایزومری در مشتقات سیکلوهگزان در موقعیت ۲،۱ یا ۱،۴ ..... ۳۰

۱-۲۶.شکل: استریوایزومری در مشتقات سیکلوهگزان در موقعیت ۲،۱..... ۳۱

۱-۲۷.شکل: سنتزسیکلوهگزانون ۳۲

۱-۲۸.شکل: یک تیوکتون پایدار ۳۴

۱-۲۹.شکل: تیون آمید..... ۳۴

۱-۳۰.شکل: روشهای سنتز مشتقات سیکلوهگزاتیون..... ۳۷

۲-۱.شکل: سنتز کمپلکس π هگزاکربونیل تنگستن با سیکلوهگزانون ۴۱

۲-۲.شکل: سنتز کمپلکس π هگزاکربونیل تنگستن با سیکلوهگزاتیون..... ۴۱

۲-۳.شکل: سنتز کمپلکس π هگزاکربونیل تنگستن با سیکلوهگزیلیدین آنیلین..... ۴۲

۲-۴.شکل: استفاده از کمپلکسهای π هگزاکربونیل تنگستن سیکلوهگزانون ۴۲

۲-۵.شکل:تعادل بین کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزانون (X=F,Cl,Br,I)..... ۴۴

۲-۶.شکل: تعادل بین کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزانون(1a,1e)..... ۴۵

۲-۷.شکل: تعادل بین کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزانون(2a,2e) ۴۶

۲-۸.شکل:کنفورمرهای ممکن برای (a) ۳-فلوئورو بوتان – ۲-ان و (b)۳،۳ –دی‌فلوئورو بوتان – ۲-ان ۴۸

۲-۹.شکل: تعادل بین صورتبندی کنفورمرهای سیکلوهگزان(1a,1b)..... ۴۹

۲-۱۰.شکل: تتراهیدرو-2H- تیوپیران-۱-اکسید(2a,2b)..... ۴۹

۲-۱۱.شکل: ۱و۲-دی تیان-۱-اکسید(3a,3b)..... ۵۰

۲-۱۲.شکل: تتراهیدرو-2H-تیوپیران-۱-اکسید(4a,4b) ۵۰

۴-۱.شکل:تعادل کنفورمرهای استوایی ومحوری ۲-هالوسیکلوهگزاتیون..... ۹۶

۴-۲. شکل: کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون در سطح($B_3LYP/6-311++G^{**}$) در فاز گازی ۱۰۹

۴-۳.شکل:کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزاتیون هالوژنهای(Br،Cl،F) به ترتیب زیردرحلال تتراکلریدکربن (بررسی فواصل وزوایای پیوندی)..... ۱۱۷

۴-۴. شکل: ، کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) در حلال تتراکلرید کربن (بررسی مقادیر ترمودینامیکی)..... ۱۳۴

۴-۵.شکل:کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزاتیون (محوری واستوایی) درحلال‌های مختلف..... ۱۴۲

۴-۶.شکل: کنفورمرهای۲-فلوئورو سیکلوهگزاتیون درحلال‌های مختلف ۱۴۴

۴-۷.شکل: کنفورمرهای۲-کلروسیکلوهگزاتیون در حلال‌های مختلف ۱۴۶

۴-۸.شکل: کنفورمرهای۲-برموسیکلوهگزاتیون درحلال‌های مختلف..... ۱۴۸

۴-۹.شکل: کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزاتیون(محوری واستوایی) در حلال‌های مختلف(بررسی ممان دوقطبی)..... ۱۵۰

چکیده:

دراین تحقیق کنفورمرهای استوایی ومحوری ۲-هالوسیکلوهگزاتیون درفازگازی ومحلول بااستفاده ازمحاسبات مکانیک کوانتومی Abinitio وتئوری تابع چگال (DFT) درسطح HF، B_3lyp بااستفاده ازسری های ($6-311++G^{**}$ $6-31G^{*}$) مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

برای درنظرگرفتن اثر حلال از روش میدان خودسازگار واکنش (SCRF) استفاده شده است.برای به دست آوردن مقادیر ΔG ، ΔH ، ΔS از محاسبات فرکانس نیز استفاده شده است.

در این تحقیق حلالها به دو دسته قطبی وغیر قطبی دسته‌بندی می‌شوند

حلالهای سیکلوهگزان وتتراکلریدکربن غیر قطبی وحلالهای کلروفرم ،استون و دی‌متیل سولفوکسید قطبی هستند.

محاسبات نشان می‌دهند با کاهش ضریب دی‌الکتریک حلال تغییر انرژی آزاد گیبس فرآیند تبدیل کنفورمر استوایی به محوری سیکلوهگزاتیون کاهش می‌یابد به عبارتی تمایل‌به محوری شدن با کاهش ضریب دی‌الکتریک افزایش می‌یابد. درواقع کنفورمرمحوری‌ممان‌دوقطبی‌کمتری دارد وکنفورمر استوایی ممان دوقطبی بیشتری دارد در نتیجه کنفورمرمحوری در حلالهای غیرقطبی پایداری بیشتری دارد وکنفورمر استوایی در حلالهای قطبی پایدارتر می‌شود . همچنین هالوژن فلوئور بیشتر موقعیت استوایی را ترجیح می‌دهد زیرا حجم هالوژن کوچک است در مورد هالوژن برم که حجیم‌تر است بیشتر موقعیت محوری را ترجیح می‌دهد که علت برهم‌کنشهای دافعه‌ای بین گروه C=S وهالوژن است در مورد مقادیر ترمودینامیکی ΔG در کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزاتیون در مورد حلال‌های مختلف از فلوئور به سمت برم مقادیر ΔG منفی‌تر است در نتیجه درصد کنفورمر استوایی در فلوئور بیشتر ودرصد کنفورمر محوری در برم بیشتر است.

فصل اول:

ساختمان سیکلوهگزان

۱-۱-مقدمه:

سیکلو آلکانها هیدروکربنهای سیکلو پارافینی‌ای هستند که تمام پیوندهای آزاد اتمهای کربن‌شان با هیدروژن،سیرشده‌اند این ترکیبات نفتن[1] نامیده می‌شوند.

شیمی این ترکیبات اساساً همان شیمی همانندهای بازآنهاست:برای مثال،سیکلوآلکان،یک آلکان است وبطورکلی ،مانند یک آلکان عمل می‌کند ولی ماهیت حلقوی بعضی از این ترکیبها خواص بسیار ویژه‌ای به آنها می‌بخشد.با تکیه بر این خواص بوده است که آنالیز صورتبندی (آنالیز کنفورماسیونها به معنی‌حقیقی خود آغاز گشته وبا تکیه بر همین خواص است‌که ما نیز،بنوبه‌ی خود می‌توانیم اهمیت علمی این‌شاخه از شیمی فضایی را ارزیابی کنیم.حلقوی بودن برای شکلی که‌یک‌مولکول می‌تواند اختیار کند،یا برای موضعی که مولکولهای حلال می‌تواند گرد آن جمع شوند،محدودیتهایی به وجود می‌آورد،ممانعهت‌های فضایی ممکن است افزوده شوند-یا کاهش یابند؛حمله‌ی یک واکنشگر ممکن است درست بر روی یک جهت محدود شوند.اندازه‌ی حلقه ممکن است موجب واکنش‌پذیری غیر عادی شود.[۱]

ترکیبهایی‌که‌در آنها حلقه‌ها فقط از اتمهای کربن تشکیل شده‌اند به ترکیبات هوموسیکلی‌معروف هستند که ترکیب مورد نظر ما یعنی سیکلوهگزاتیون جزءترکیبات هوموسیکلی است.حال به بررسی سیکلوهگزان می‌پردازیم.

۱-۲-ساختمان سیکلوهگزان

سیکلوهگزانهای‌استخلافی‌ازجمله‌مهمترین‌آلکانها هستندزیرادرطبیعت به وفور یافت می‌شوند.تعداد زیادی‌ازترکیبات،از جمله‌استروئیدها‌وبسیاری‌ازموادداروییدارای‌حلقه‌سیکلوهگزان‌هستند.سیکلوهگزان‌مولکولی‌مسطح نیست بلکه چین خورده است ودر یک شکل سه بعدی به نام صورتبندی صندلی وجود دارد که زوایای پیوند c-c-c آن نزدیک به زاویه‌ی چهاروجهی 109.5° است.سیکلوهگزان صندلی علاوه براینکه عاری از فشار زاویه‌ای است،آزاد از اثر متقابل ناشی از پوشیدگی پیوندهای C-H مجاور هم می‌باشد زیرا این پیوندها نپوشیده‌اند. [۲]

[1] -naphthene