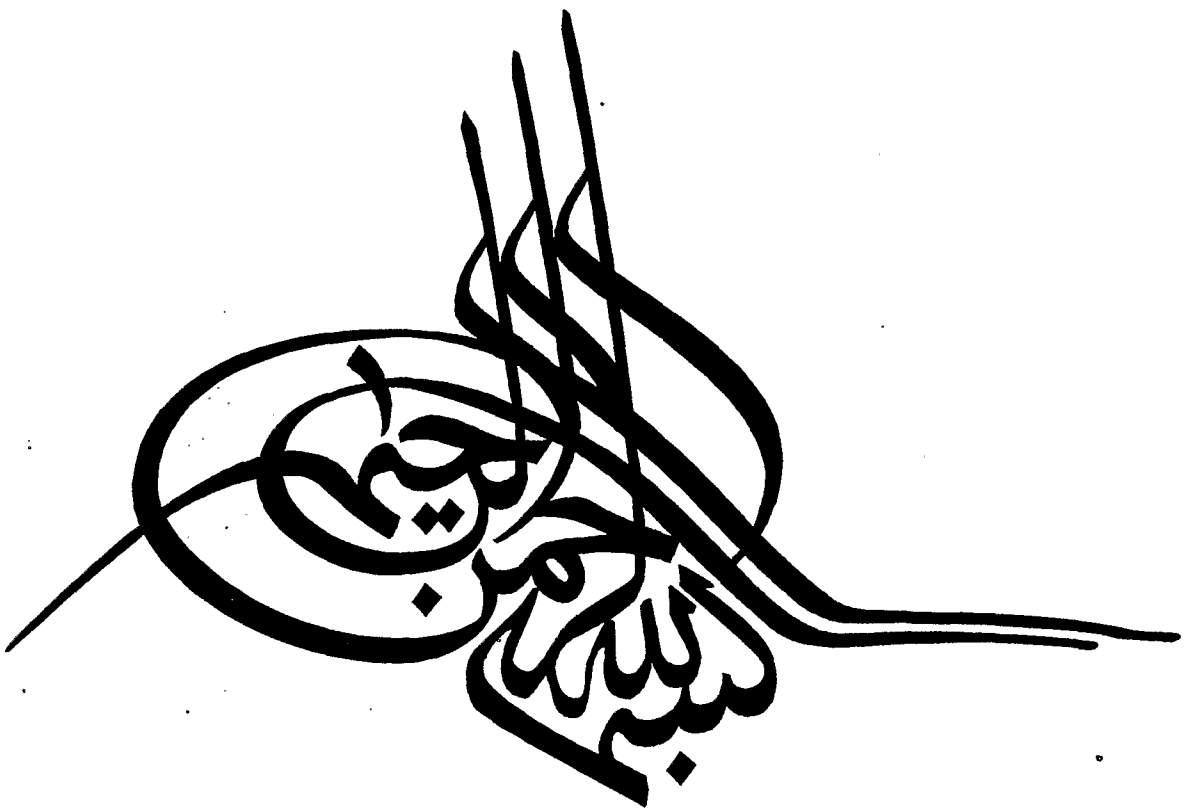


١٣٧٨٦٣

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده‌علوم پایه، گروه شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc.»

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری اثرات استخلاف در واکنش تهیه تیواوره‌های متقارن از آنیلین‌ها و کربن دی‌سولفید

استاد راهنما :

دکتر صفا علی‌عسگری

استاد مشاور :

دکتر کمال صابریان

نگارش :

فریبا احمدی

۱۳۸۹/۳/۱۷

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

زمستان ۱۳۸۸

۱۳۷۸۸۳

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

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

گرایش : شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری اثرات استخلاف در واکنش تهیه تیو اوره‌ها از آنیلین‌ها و کربن دی‌سولفید

نگارش:

فریبا احمدی

زمستان ۱۳۸۸

۱۳۸۹/۳/۱۷

هیأت داوران :

۱-دکتر صفا علی‌عسگری

۲- دکتر کمال صابریان

۳- دکتر احسان زاهدی

سپاسگذاری

سپاسگزارم از استاد راهنمای گرامیم جناب آقای دکتر صفا علی‌عسگری که با راهنمایی‌های ارزشمندشان مرا در به پایان رساندن این پروژه یاری نمودند.

با تشکر فراوان از جناب آقای دکتر کمال صابریان استاد بزرگوارم که زحمت مشاوره‌ی پروژه‌ی اینجانب را متقبل شدند.

از جناب آقای دکتر احسان زاهدی که داوری پایان‌نامه‌ی بنده را قبول زحمت کردند کمال تشکر را دارم.

و در نهایت از همه‌ی کسانی که مرا در به ثمر رساندن این پروژه یاری نمودند، متشکرم.

تقدیم به

الهه‌ی عشق و ایثار **مادرم**

به تکیه‌گاه و تمام هستی‌ام که ترنم کلامش، فروغ نگاهش، افتخار حضورش و گرمی دستان پرمهرش، آرامشی ستودنی برایم به ارمغان آورده و امیدبخش زندگیم می‌باشد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده ۱

فصل اول: تیواوره‌ها

۱-۱ پیشگفتار ۳

۱-۲ ساختار و پیوند در مولکول تیواوره ۴

۱-۳ سنتز تیواوره‌ها ۴

۱-۴ کاربرد تیواوره‌ها ۸

فصل دوم: مروری بر مطالعات نظری وتجربی بر روی تیواوره‌ها

مروری بر مطالعات نظری وتجربی بر روی تیواوره‌ها ۱۲

فصل سوم: روشهای محاسبات کوانتومی

۳-۱ پیشگفتار ۲۱

۳-۲ انواع روشهای محاسبات کوانتومی ۲۲

۳-۲-۱ روشهای ab-initio ۲۲

۳-۲-۱-۱ روش هارتری فاک ۲۲

۳-۲-۱-۲ گرادیان و مشتقات مرتبه دوم هارتری فاک ۲۳

۳-۲-۱-۳ روش هارتری فاک محدود شده (RHF)و غیر محدود شده (UHF) ۲۴

۳-۲-۱-۴ تئوری اختلال Moller-Plesset ۲۴

۳-۲-۱-۵ روشهای همبستگی الکترون ۲۴

۳-۲-۱-۶ روشهای همبستگی اختلال ۲۵
۳-۲-۱-۷ روش DFT (تئوری تابعیت چگال) ۲۶
۳-۲-۱-۸ روش برهمکنش پیکربندی (CI) ۲۷
۳-۲-۱-۹ توابع پایه ۲۸
۳-۲-۱-۱۰ سری‌های پایه ۲۹
۳-۲-۱-۱۱ تئوری گوسین ۳۲
۳-۲-۱-۱۱-۱ روش G_1 ..... ۳۲
۳-۲-۱-۱۱-۲ روش G_2 ..... ۳۴
۳-۲-۲ روشهای نیمه تجربی ۳۶
۳-۳ نرم افزارهای شیمی کوانتومی ۳۷
۳-۳-۱ Gaussian ۳۷
۳-۳-۲ Gamess ۳۸
۳-۳-۳ Columbus ۳۸
۳-۳-۴ Spartan ۳۸
۳-۳-۵ Argus ۳۸
۳-۳-۶ Mopac ۳۸
۳-۴ نظریه هامت و روابط خطی انرژی آزاد ۳۸

فصل چهارم: محاسبات و نتیجه‌گیری

۴-۱ پیشگفتار ۴۳

۴-۲ روش انجام محاسبات ۴۳

۴-۲-۱ بررسی ساختاری ۴۴

۴-۲-۲ بررسی ترمودینامیکی ۵۴

۴-۳ نتیجه‌گیری ۱۰۴

منابع ۱۰۶

چکیده انگلیسی ۱۱۰

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

۲-۱. جدول: طولها و زوایای پیوندی منتخب در N– (۲،۲- دی‌فنیل‌استیل)-N′- (نفتالن-۱- ایل)تیواوره ۱۵

۴-۱. جدول: طول پیوندهای منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت متا ۴۵

۴-۲. جدول: طول پیوندهای منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت پارا..... ۴۶

۴-۳. جدول: زوایای پیوندی منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت متا..... ۴۸

۴-۴. جدول: زوایای پیوندی منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت پارا ۴۹

۴-۵. جدول: زوایای دووجهی منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت متا ۵۱

۴-۶. جدول: زوایای دووجهی منتخب برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت پارا.... ۵۲

۴-۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی کربن دی‌سولفید ۵۵

۴-۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین ۵۶

۴-۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- برمو ۵۷

۴-۱۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- کلرو ۵۸

۴-۱۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- فلوئورو ۵۹

۴-۱۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- نیترو ۶۰

۴-۱۳. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- متیل ۶۱

۴-۱۴. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- سیانو ۶۲

۴-۱۵. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- آمینو ۶۳

۴-۱۶. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف متا- هیدروکسی ۶۴

۴-۱۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- برمو ۶۵

۴-۱۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- کلرو ۶۶

۴-۱۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- فلوئورو ۶۷

۴-۲۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- نیترو ۶۸

۴-۲۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- متیل ۶۹

۴-۲۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- سیانو ۷۰

۴-۲۳. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- آمینو ۷۱

۴-۲۴. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی آنیلین با استخلاف پارا- هیدروکسی ۷۲

۴-۲۵. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی هیدروژن سولفید..... ۷۳
۴-۲۶. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره (X=H)..... ۷۴
۴-۲۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- برمو..... ۷۵
۴-۲۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- کلرو..... ۷۶
۴-۲۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- فلوئورو..... ۷۷
۴-۳۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- نیترو..... ۷۸
۴-۳۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- متیل..... ۷۹
۴-۳۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- سیانو..... ۸۰
۴-۳۳. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- آمینو..... ۸۱
۴-۳۴. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- هیدروکسی..... ۸۲
۴-۳۵. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- برمو..... ۸۳
۴-۳۶. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- کلرو..... ۸۴
۴-۳۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- فلوئورو..... ۸۵
۴-۳۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- نیترو..... ۸۶
۴-۳۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- متیل..... ۸۷
۴-۴۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- سیانو..... ۸۸
۴-۴۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- آمینو..... ۸۹
۴-۴۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- هیدروکسی..... ۹۰
۴-۴۳. جدول: مقادیر انرژی نقطه صفر برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۱
۴-۴۴. جدول: مقادیر ظرفیت گرمایی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۲
۴-۴۵. جدول: مقادیر انرژی گرمایی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۳
۴-۴۶. جدول: مقادیر انرژی الکترونی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۴

۴-۲۵. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی هیدروژن سولفید..... ۷۳
۴-۲۶. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره (X=H)..... ۷۴
۴-۲۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- برمو..... ۷۵
۴-۲۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- کلرو..... ۷۶
۴-۲۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- فلوئورو..... ۷۷
۴-۳۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- نیترو..... ۷۸
۴-۳۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- متیل..... ۷۹
۴-۳۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- سیانو..... ۸۰
۴-۳۳. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- آمینو..... ۸۱
۴-۳۴. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف متا- هیدروکسی..... ۸۲
۴-۳۵. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- برمو..... ۸۳
۴-۳۶. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- کلرو..... ۸۴
۴-۳۷. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- فلوئورو..... ۸۵
۴-۳۸. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- نیترو..... ۸۶
۴-۳۹. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- متیل..... ۸۷
۴-۴۰. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- سیانو..... ۸۸
۴-۴۱. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- آمینو..... ۸۹
۴-۴۲. جدول: اطلاعات ترمودینامیکی تیواوره با استخلاف پارا- هیدروکسی..... ۹۰
۴-۴۳. جدول: مقادیر انرژی نقطه صفر برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۱
۴-۴۴. جدول: مقادیر ظرفیت گرمایی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۲
۴-۴۵. جدول: مقادیر انرژی گرمایی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۳
۴-۴۶. جدول: مقادیر انرژی الکترونی برای آنیلینها و تیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیتهای متا و پارا..... ۹۴

۴-۴۷. جدول: مقادیر انرژی الکترونی، انرژی نقطه صفر، ظرفیت گرمایی و انرژی گرمایی برای کربن دی‌سولفید وهیدروژن سولفید ۹۵

۴-۴۸. جدول: مقادیر توابع ترمودینامیکی برای کربن دی‌سولفید وهیدروژن سولفید..... ۹۵

۴-۴۹. جدول: مقادیر توابع ترمودینامیکی برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت متا..... ۹۶

۴-۵۰. جدول: مقادیر توابع ترمودینامیکی واکنشها برای گروههای استخلافی مختلف در موقعیت متا..... ۹۷

۴-۵۱. جدول: مقادیر σm و logK/K0 واکنشها برای گروههای استخلافی مختلف در موقعیت متا ۹۸

۴-۵۲. جدول: مقادیر توابع ترمودینامیکی برای آنیلینها وتیواوره‌ها با استخلافهای مختلف در موقعیت پارا..... ۱۰۰

۴-۵۳. جدول: مقادیر توابع ترمودینامیکی واکنشها برای گروههای استخلافی مختلف در موقعیت پارا..... ۱۰۱

۴-۵۴. جدول: مقادیر σp و logK/K0 واکنشها برای گروههای استخلافی مختلف در موقعیت پارا ۱۰۲

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

۳-۱. نمودار:نمونه‌ای فرضی از نمودار هامت ۴۱

۴-۱. نمودار:نمودار هامت واکنش برای گروههای استخلافی متا ۹۹

۴-۲. نمودار: نمودار هامت واکنش برای گروههای استخلافی پارا ۱۰۳

۴-۳. نمودار: نمودار هامت واکنش برای تمام گروههای استخلافی متا و پارا ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

۲-۱. شکل: برهمکنشهای اربیتالی تیواوره – ایمین در الگوی A ۱۲

۲-۲. شکل: برهمکنشهای اربیتالی تیواوره – ایمین در الگوی B ۱۳

۲-۳ .شکل: ساختار مونومرها کمپلکس‌های پیوند هیدروژنی ۱۳

۲-۴. شکل: ساختار مولکولی N– (۲،۲- دی‌فنیل‌استیل)-N′- (نفتالن-۱- ایل)تیواوره ۱۴

۲-۵. شکل: ساختار بهینه شده N– (۲،۲- دی‌فنیل‌استیل)-N′- (نفتالن-۱- ایل)تیواوره ۱۴

۲-۶. شکل: سنتز ترکیبات مطالعه شده ۱۶

۲-۷. شکل: سنتز تیواوره‌های (۱) و (۲) ۱۷

۲-۸. شکل: سنتز استات‌های 4a-4d ۱۸

۲-۹. شکل: تیواوره‌های فعال نوری سنتز شده ۱۹

چکیده

تیواوره‌ها به دلیل کاربردهای متنوعشان از قبیل فعالیتهای ضد ویروسی ، قارچ‌کشی همچنین داروهای آرامبخش و ضد دیابت ، بازدارنده‌های خوردگی و غیره بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در این تحقیق ، اثرات استخلاف از لحاظ ماهیت و موقعیت در واکنش تهیه مشتقات تیواوره‌های دو استخلافی متقارن حاصل از واکنش آنیلین‌ها و کربن دی‌سولفید به صورت نظری بررسی شده است. برای بهینه‌سازی انرژی و محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی از محاسبات کوانتومی DFT در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G** استفاده شد. با توجه به مقادیر ظرفیتهای گرمایی و انرژی‌های گرمایی نتیجه می‌شود که چه در مورد آنیلین‌ها و چه در مورد تیواوره‌ها بطور کلی با افزایش تعداد مدهای ارتعاشی ، ظرفیت گرمایی و انرژی گرمایی سیستم افزایش می‌یابد. مقادیر بدست آمده برای انرژی‌های بهینه و مقایسه آنها با حالت بدون استخلاف نشان می‌دهند که وجود استخلاف موجب افزایش قدرمطلق انرژی الکترونی می‌شود که برای هرکدام از استخلافها به استثنای گروههای سیانو و نیترو این مقدار در موقعیت متا منفیتر می‌باشد. منفی بودن مقادیر ΔS در واکنشهای مورد نظر دلالت بر کاهش بی‌نظمی دارد ضمناً مثبت بودن مقادیر ΔG نشانه عدم خودبه‌خودی بودن و مثبت بودن اغلب مقادیر ΔH نشان دهنده گرماگیری این واکنشها می‌باشد.

مقادیر ρ برای واکنشها با گروههای استخلافی در موقعیتهای متا و پارا و با در نظر گرفتن تمام استخلافها به ترتیب برابر ۴/۳۸۸۹-، ۶/۶۱۳- و ۵/۸۹۱۱- بدست آمد. منفی بودن ثابتهای واکنش هامت نمایانگر این است که گروههای الکترون دهنده سبب افزایش ثابت تعادل واکنش می‌شوند.

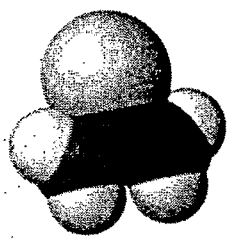
فصل اول

تیواوره‌ها

۱-۱ پیشگفتار

بطور کلی تیواوره‌ها گروهی از ترکیبات آلی با ساختار عمومی $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=S$ هستند که اخیراً به دلیل کاربردهای گسترده در سنتز ترکیبات آلی، داروسازی و غیره بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

تیواوره ساده‌ترین مولکول از دسته تیواوره‌هاست که دارای فرمول مولکولی CH_4N_2S یا $(NH_2)_2CS$ می‌باشد و به آن تیوکربامید هم گفته می‌شود.



مولکول تیواوره با شکل ظاهری بلوری سفید رنگ و تلخ مزه دارای مشخصات ذیل می‌باشد:

*در الکل و آب سرد محلول است [۱].

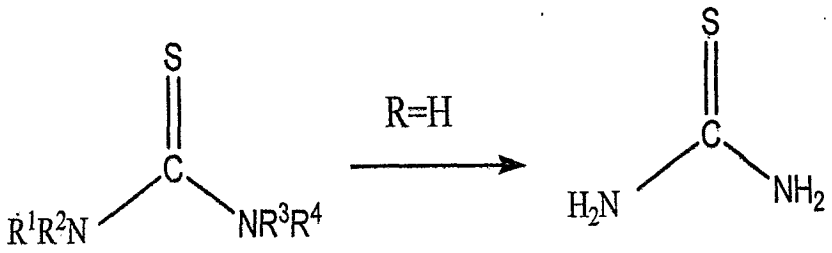
*چگالی آن در حدود ۱/۴۰۵ گرم بر میلی‌لیتر است.

*جرم مولی آن۷۶/۱۲ گرم بر مول است.

*نقطه ذوب آن در حدود ۱۸۲ ℃ می‌باشد.

*میزان حلالیت آن در آب در دمای ۱۰ ℃، ۹۵ گرم بر لیتر و در دمای ۲۰ ℃، ۱۳۷ گرم بر لیتر می‌باشد.

مولکول تیواوره از نظر ساختاری شباهت زیادی به اوره دارد. تنها تفاوت آن جایگزینی اتم گوگرد در تیواوره به جای اتم اکسیژن در اوره است که به دلیل تفاوت الکترونگاتیویته همین دو اتم خواص این مولکول‌ها با هم متفاوت می‌باشد. همچنین می‌توان مشتقات متنوعی از تیواوره‌ها را با کاربردهای متفاوت با جایگزینی گروههای استخلافی تهیه کرد.

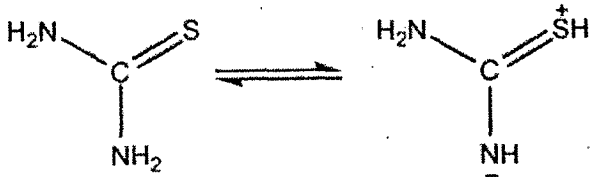


فرمول عمومی تیواوره ها **فرمول تیواوره**

۱-۲ ساختار و پیوند در مولکول تیواوره

تیواوره یک مولکول مسطح است. طول پیوند C=S برای بسیاری از مشتقات آن برابر Å ۰/۱ ± ۱/۶۰ می‌باشد. این مطلب نشان دهنده این است که طول پیوند C=S به ماهیت استخلاف حساسیت زیادی نشان نمی‌دهد. ضمناً طول پیوند C=S بیشتر از طول پیوند C=O در اوره است و علت آن اختلاف در شعاع اتمی گوگرد و اکسیژن می‌باشد.

برای تیواوره توتومری به دو فرم زیر دیده می‌شود:



Thiourea Isothiourea

۱-۳ سنتز تیواوره‌ها

برای سنتز انواع تیواوره‌ها روشهای متعددی ذکر شده که در اینجا به برخی از آنها اشاره می‌شود.

تیواوره را می‌توان باحرارت دادن آمونیوم تیوسیانات بدست آورد:

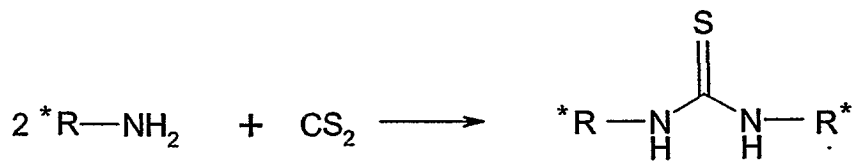
$$NH_4SCN \xrightarrow{140\text{-}170\ ^\circ C} CS(NH_2)_2$$

ولی روش رایجتر واکنش هیدروژن سولفید با کلسیم سیانامید در حضور کربن دیوکسید است [۲]:

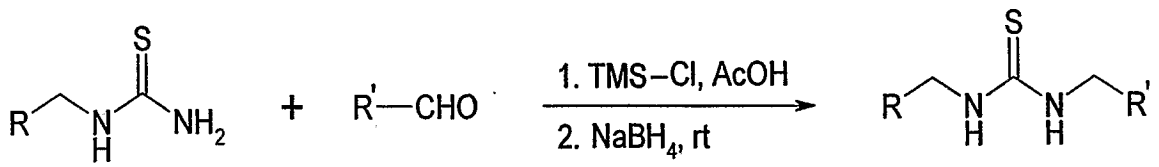
$$CaCN_2+3H_2S \xrightarrow{CO_2} Ca(SH)_2+CS(NH_2)_2$$

$$Ca(SH)_2+2CaCN_2+6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2+2CS(NH_2)_2$$

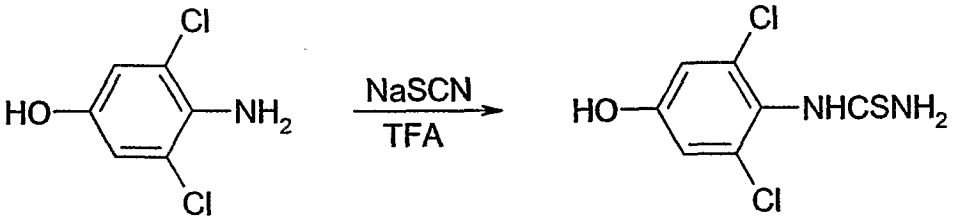
آمین‌های نوع اول خالص نوری در واکنش با کربن دی‌سولفید در شرایط بدون حلال تیواوره‌های N،N′-دو استخلافی کایرال متقارن را تولید می‌کنند که در این تحقیق هم از این نوع واکنشها برای تهیه تیواوره‌ها استفاده گردیده است [۳]:



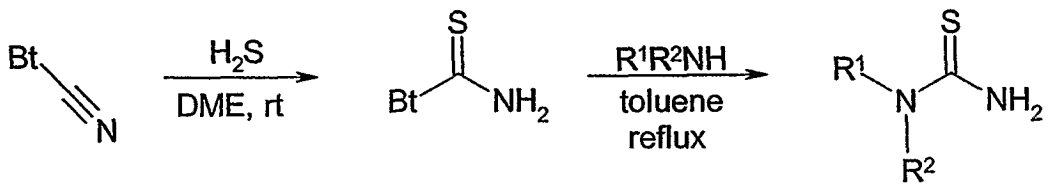
تیواوره‌های تک استخلافی از آلکیل‌دار شدن کاهشی تیواوره با یک آلدهید مناسب سنتز می‌شوند. همچنین سنتز تیواوره‌های دو استخلافی نامتقارن با آلکیل‌دار شدن کاهشی تیواوره‌های تک استخلافی با آلدهیدها در حضور تری‌متیل‌سیلیل کلرید (که نقش آبزدایی دارد) و سدیم بوروهیدرید (که نقش کاهنده در استیک اسید را ایفاء می‌کند) گزارش شده است [۴]:

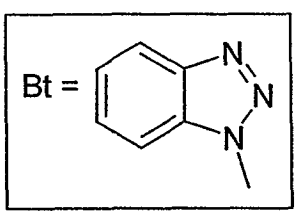


روش دیگر تهیه تیواوره‌های تک استخلافی واکنش آمین‌ها با تیوسیانات‌های فلزات قلیایی در حضور یک اسید قوی است [۵]:



همچنین ۱-بنزوتری‌آزول-۱-کربوتیوآمید که از ۱-سیانوبنزوتری‌آزول و هیدروژن سولفید بدست می‌آید در واکنش با آمین‌ها، تیواوره‌های تک و دو استخلافی را تولید می‌کند [۶]:





یک روش برای تهیه سیکلوآلکیل و N-(آریل‌آلکیل)تیواوره‌ها، واکنش ایزوتیوسیانات‌های مطابق و آمونیاک می‌باشد [۷]: