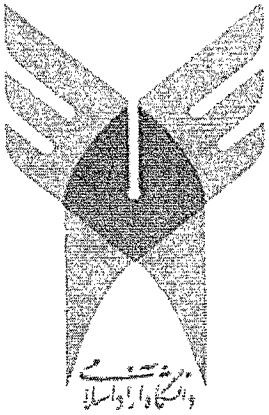
١٣٧٧٨٥



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

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

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی پایداری و خواص ترمودینامیکی کنفورمرهای مختلف ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گاز و حلال با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

۱۳۸۹/۳/۱۷

استاد راهنما:

دکتر بهزاد چهکندی

استاد مشاور:

دکتر صفا علی‌عسگری

نگارش:

فاطمه عباسی‌نژاد

پاییز ۱۳۸۸

۱۳۷۷۸۵

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

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

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی پایداری و خواص ترمودینامیکی کنفورمرهای مختلف ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گاز و حلال با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

نگارش:

فاطمه عباسی‌نژاد

پاییز ۱۳۸۸

۱۳۸۹/۳/۱۷

هیأت داوران

۱- دکتر بهزاد چهکندی

۲- دکتر صفا علی‌عسگری

۳- دکتر جعفر ابولی

سپاس خداوندگاری را که تکیه‌گاه توکلش یاری بخش بنده‌ی حقیر بود و ایمان به حکمتش پایه‌ی علم آموختن.

سپاس و تشکر از تمامی اساتید و فرهیختگانی که مرا از دریای علم خود بهره مند ساختند و سپاس و قدردانی فراوان از استاد ارجمند جناب آقای **دکتر چهکندی** که با راهنمایی‌های دقیق و سنجیده راه‌گشای این مسیر علمی بوده و راه را برای این حقیر در جهت دستیابی به این مهم هموار نمودند.

با تشکر از مشاور ارجمند جناب آقای دکتر علی‌عسگری که از راهنمایی‌های خالصانه ایشان در این پژوهش بهره‌مند شدم و با تشکر از جناب آقای دکتر ابولی که پیش‌نویس رساله را به دقت مورد بررسی قرار داده و نظرات ارزشمندی جهت بهبود آن عنوان نمودند، مراتب سپاس را ابراز می‌نمایم.

و سپاس از تمامی معلمان محترم آموزش و پرورش، که افتخار شاگردی آنها را داشتم به خصوص سرکار خانم میرشاهی که بذر این علاقه را در ذهن پویای نوجوانیم به ودیعه نهادند.

تقدیم به آنان که در راه اعتلای فرهنگ ایران زمین همت گماشتند.

و **تقدیم** به اول معلم زندگیم، **پدر مهربان و فداکارم**، که هر چین پیشانیش نتیجه سالها تجربه بود و عشق به زیبا زیستن در نگاهش موج می‌زد. انسانی که تک تک واژه‌های زندگیش، نشانی از کلام خدا بود و چشمانش نورانی و آرام بخش. چشمانی، که چه بی‌مهابا در واژه‌ی مبهم خاک بسته شد و اما روشنایی مشعلش تا همیشه راهنمای زندگیم خواهد بود.

و **تقدیم** به **مادر مهربانم**، که همواره همچون شمعی فروزان روشنی بخش، یاریگر روزهای زندگیم بوده، هست و خواهد بود. باشد که همیشه بوسه‌زن دستان گرم و پر مهرش باشم.

و **تقدیم** به **همسر** و همراه صبور زندگیم، **جناب آقای مهندس فرهادی** که چه بی دریغ مرا در طی این مسیر دشوار همراهی نمود. باشد که بودنم یارای سپاس از بودنش باشد.

و **تقدیم** به نهال سبز و خرم زندگیم، پسر عزیزم، **امیرمهدی**. امید است شاهد بالیدن و موفقیتش باشم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده ۱

فصل ۱: ساختمان سیکلوهگزان

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲-ساختمان سیکلوهگزان ۲

۱-۲-۱- صورتبندی‌های سیکلوهگزان ۴

۱-۲-۲- پیوندهای محوری و استوایی در سیکلوهگزان ۵

۱-۲-۳- وارونگی صورتبندی (وارونگی حلقه) در سیکلوهگزان ۵

۱-۳- تحلیل صورتبندی سیکلوهگزان‌های تک استخلافی ۷

۱-۴- استروئو ایزومری در سیکلوهگزان‌های دو استخلافی ۹

۱-۵- آنتالپی، انرژی آزاد و ثابت تعادل ۱۰

۱-۶-تفاوت بین حلقه‌ی سیکلوهگزان و سیکلوهگزانون ۱۱

۱-۷-سنتز سیکلوهگزانون ۱۲

۱-۸- ترکیبات نیتروژن‌دار ۱۳

۱-۸-۱- تهیه‌ی آمین‌ها ۱۳

۱-۹- ایمین‌ها ۱۶

۱-۹-۱-سنتز ایمین‌ها ۱۷

۱-۹-۱-۱-برخی از روش‌های سنتز ایمین‌ها ۱۸

۱-۹-۲-برخی از واکنش‌های ایمین‌ها ۲۰

فصل ۲: مطالعات تئوری و تجربی

۲-۱- مطالعات تئوری و تجربی پیرامون مولکولهای مشابه سیکلوهگزان‌ایمین ۲۳

فصل ۳: روشهای محاسبات کوانتومی

۳-۱- مقدمه ۳۶
۳-۲- روش‌های مدلسازی کامپیوتری: ۳۷
۳-۳-مکانیک کوانتومی ۳۸
۳-۴-تقریب بورن اپنهایمر ۳۹
۳-۵-روش‌های نیمه تجربی ۴۰
۳-۵-۱-روش‌های نیمه تجربی برای مولکول‌های مزدوج ۴۰
۳-۵-۲-روش‌های نیم تجربی عمومی ۴۱
۳-۵-۳-روش‌های اوربیتال مولکولی نیمه تجربی پیشرفته MNDO ۴۲
۳-۶-روش‌های آغازین ۴۳
۳-۶-۱-توابع موج SCF و هارتری- فاک ۴۳
۳-۶-۲- روش‌های فوق هارتری فاک ۴۴
۳-۶-۲-۱-روش برهم‌کنش پیکربندی (CI) ۴۴
۳-۶-۲-۲- روش SCF چندپیکربندی(MC-SCF) ۴۶
۳-۶-۲-۳-مفهوم همبستگی الکترون ۴۶
۳-۶-۲-۴- نظریه‌ی اختلال MØller-plesset ۴۷
۳-۶-۲-۵- روش CC ۴۸
۳-۷- نظریه‌ی تابعی— دانسیته (DFT) ۴۸
۳-۷-۱- قضیه‌ی Hohenberg-kohn ۴۹
۳-۷-۲- روش kohn-sham ۴۹
۳-۷-۳- تابعی انرژی تبادلی- همبستگی E_{xc} ۵۱
۳-۷-۴-قابلیت DFT ۵۲
۳-۸- توابع پایه ۵۳
۳-۸-۱-توابع نوع اسلیتر ۵۴
۳-۸-۲-توابع گوسی ۵۴

۳-۸-۲-۱-اوربیتال‌های گوسی منطبق (CGTO) ۵۶
۳-۸-۲-۲- مجموعه‌های پایه‌ی مینیمال ۵۷
۳-۸-۲- ۳-مجموعه‌های پایه‌ی ظرفیتی مجزا ۵۷
۳-۸-۲-۴- مجموعه‌های پایه‌ی قطبیده ۵۸
۳-۸-۲- ۵-توابع پخش شده ۵۸
۳-۹- ترموشیمی در گوسین ۵۹
۳-۹-۱- انرژی الکترونی ۵۹
۳-۹-۲- انرژی ارتعاش ۵۹
۳-۹-۳- تصحیح انرژی کل ۶۰
۳-۹-۴- تصحیح گرمایی انرژی داخلی ۶۰
۳-۹-۵- آنتالپی ۶۱
۳-۱۰- برنامه Gaussian ۶۱
۳-۱۱-آینده شیمی کوانتوم ۶۲

فصل ۴: نتایج محاسبات

۴-۱- مقدمه ۶۴
۴-۲- محاسبات در فاز گازی ۶۴
۴-۲-۱-انرژی و مقادیر ترمودینامیکی ۶۵
۴-۲-۲- ژئومتری‌های بهینه شده ۷۵
۴-۳- محاسبات در فاز محلول ۸۰
۴-۳-۱ - مقادیر ترمودینامیکی در فاز محلول ۸۰
۴-۳-۲- بررسی مقادیر ΔE_0 در حلال‌های مختلف ۱۲۵
۴-۳-۳- بررسی مقادیر ترمودینامیکی ۲-فلوئوروسیکلوهگزان‌ایمین درحلال‌های مختلف ۱۳۰
۴-۳-۴-بررسی مقادیر ترمودینامیکی ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین درحلال‌های مختلف ۱۳۵
۴-۳-۵-بررسی مقادیر ترمودینامیکی ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین درحلال‌های مختلف ۱۴۰

۴-۳-۶- بررسی ممان دو قطبی ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین درحلال‌های مختلف ۱۴۵
۴-۳-۷- ژئومتری‌های بهینه شده در فاز محلول ۱۵۰
۴-۴-بحث ونتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۶۵
منابع ۱۶۷
چکیده انگلیسی ۱۶۸

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول ۲-۱ –انرژی‌های گیبس واکنش با L، $W(CO)_6+L \rightarrow W(CO)_5+CO$ کئوردینه شده در سبک‌های مختلف..... ۲۶

جدول ۴-۱- مقادیر ترمودینامیکی ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین(محوری و استوایی) برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در فاز گازی در سطح HF/ ۶-۳۱۱++ G** ۶۷

جدول ۴-۲- مقادیر ترمودینامیکی ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در فاز گازی در سطح B3LYP/ ۶-۳۱۱++G** ۶۸

جدول ۴-۳- مقادیر تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گازی در سطوح HFو B3LYP سری پایه‌ی **G ++۶-۳۱۱-۶..... ۶۹

جدول ۴-۴- درصد کنفورمرهای استوایی و محوری ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گازی در سطح B3LYP..... ۷۱

جدول ۴-۵- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای ۲-هالو سیکلوهگزان‌ایمین در فاز در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۷۶

جدول ۴-۶- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گازی در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۷۷

جدول۴-۷- مقادیر ترمودینامیکی انرژی‌های نقطه‌ی صفر (E_0) کنفورمرهای محوری و استوایی ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال‌های مختلف برحسب هارتری در سطح HF/6-311++G** ۸۱

جدول ۴-۸- مقادیر ترمودینامیکی E_0+Ezpc کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری HF/6-311++G** ۸۲

جدول۴-۹- مقادیر ترمودینامیکی $E_0 + E_{tot}$ کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری HF/6-311++G** ۸۳

جدول۴-۱۰- مقادیر ترمودینامیکی $E_0 + G_{corr}$ ۲ کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری HF/6-311++G** ۸۴

جدول۴-۱۱- مقادیر ترمودینامیکی $E_0 + H_{corr}$ کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری HF/6-311++G** ۸۵

جدول۴-۱۲- مقادیر ترمودینامیکی S_{total} کنفورمرهای محوری و استوایی ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین بر حسب کالری بر مول بر کلوین در حلال‌های مختلف در سطح HF/6-311++G** ۸۶

جدول ۴-۱۳- مقادیر ممان دو قطبی کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف برحسب دبای در سطح HF/6-311++G** ۸۷

جول۴-۱۴- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان ایمین در حلال سیکلوهگزان در سطح HF/6-311++G** ۸۸

جدول۴-۱۵- مقادیر تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان ایمین در حلال کربن‌تترا-کلرید در سطح HF/6-311++G** ۹۱

جدول۴-۱۶- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌کلروفرم در سطح HF/6-311++G** ۹۴

جدول۴-۱۷- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال تتراهیدروفوران در سطح HF/6-311++G** ۹۷

جدول۴-۱۸- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال استون در سطح HF/6-311++G** ۹۹

جدول۴-۱۹- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال دی‌متیل سولفوکسید در سطح HF/6-311++G** ۱۰۱

جدول۴-۲۰- مقادیر ترمودینامیکی انرژی‌های نقطه‌ی صفر (E_0) کنفورمرهای محوری و استوایی ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۰۴

جدول ۴-۲۱- مقادیرترمودینامیکی E_0+Ezpc کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۰۵

جدول ۴-۲۲- مقادیرترمودینامیکی $E_0 + E_{tot}$ کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۰۶

جدول۴-۲۳- مقادیرترمودینامیکی $E_0 + G_{corr}$ کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۰۷

جدول۴-۲۴- مقادیرترمودینامیکی E_0+H_{corr} کنفورمرهای محوری و استوایی۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال‌های مختلف بر حسب هارتری در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۰۸

جدول۴-۲۵- مقادیر ترمودینامیکی S_{total} بر حسب کالری بر مول برکلوین در حلال‌های مختلف در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۰۹

جدول ۴-۲۶- مقادیر ممان دو قطبی ملکول‌ها در حلال‌های مختلف بر حسب دبای در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۱۰

جدول۴-۲۷- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال سیکلوهگزان در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۱۱

جدول۴-۲۸- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان ایمین در حلال کربن تتراکلرید در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۱۳

جدول۴-۲۹- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال کلروفرم در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۱۵

جدول ۴-۳۰- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال تتراهیدروفوران (THF) در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۱۸

جدول ۴-۳۱- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال استون در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۲۰

جدول ۴-۳۲- تغییرات توابع ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۲۳

جدول۴-۳۳- تغییرات ΔE_0 برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای۲ – هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی ۶-۳۱۱++G** ۱۲۶

جدول ۴-۳۴- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-فلوئوروسیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف در سطح HF/6-311++G** ۱۳۱

جدول ۴-۳۵- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-فلوئورو سیکلوهگزان ایمین در حلال های مختلف در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++** ۱۳۲

جدول۴-۳۶- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین در حلال های مختلف در سطح HF/6-311++G** ۱۳۶

جدول۴-۳۷- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین در حلال های مختلف در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++ G** ۱۳۷

جدول۴-۳۸- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-برموسیکلوهگزان ایمین در حلال های مختلف در سطح HF/6-311++G** ۱۴۱

جدول۴-۳۹- تغییرات ترمودینامیکی تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++ G** ۱۴۲

جدول ۴-۴۰- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال سیکلوهگزان در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۱

جدول ۴-۴۱- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال کربن‌تتراکلرید در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۳

جدول ۴-۴۲- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال کلروفرم در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۴

جدول ۴-۴۳- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال تتراهیدروفوران در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۵

جدول ۴-۴۴- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال استون در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۶

جدول۴-۴۵- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال دی‌متیل‌سولفوکسید در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G** ۱۵۷

جدول ۴-۴۶- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال سیکلوهگزان در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۱۵۸

جدول ۴-۴۷- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالو سیکلو هگزان‌ایمین برای هالوژن‌های F,Cl,Br) درحلال کربن‌تتراکلرید در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۱۵۹

جدول ۴-۴۸- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلو هگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال کلروفرم در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۱۶۰

جدول ۴-۴۹- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال تتراهیدروفوران در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۱۶۱

جدول ۴-۵۰ - فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br)درحلال استون در سطح HF/۶-۳۱۱++G** ۱۶۲

جدول ۴-۵۱- فواصل و زوایای پیوندی کنفورمرهای محوری و استوایی۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) درحلال دی‌متیل‌سولفوکسید در سطح HF/۶-۳۱۱++G**..... ۱۶۳

فهرست نمودارها

عنوان صفحه

نمودار ۱-۱- انرژی وارونگی حلقه‌ی متیل سیکلوهگزان ۶

نمودار ۴-۱- تغییرات ΔE کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین هالوژن‌های (F,Cl,Br) در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۷۲

نمودار ۴-۲- تغییرات ΔE_0 کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین هالوژن‌های (F,Cl,Br) در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۷۲

نمودار ۴-۳- تغییرات ΔH کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین هالوژن‌های (F,Cl,Br) در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۷۳

نمودار۴-۴ - تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) برای تعادل تبدیل کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان ایمین در فاز گاز و سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۷۳

نمودار۴-۵- تغییرات ممان دوقطبی کنفورمرهای۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گاز وسطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++G** ۷۴

نمودار۴-۶- تغییرات طول پیوند C-X کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین محوری درفاز گاز ودر سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۷۹

نمودار ۴-۷-تغییرات ΔE و ΔE0 برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال کربن‌تتراکلرید در سطح HF و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++ G** ۹۳

نمودار ۴-۸- تغییرات ΔG تعادل کنفورمرهای استوایی به محوری ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال کلروفرم در سطح HF و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++G** ۹۶

نمودار ۴-۹- تغییرات ΔE و ΔE_0 تعادل کنفورمرهای استوایی به محوری ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال کلروفرم در سطح HF و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++G** ۹۶

نمودار ۴-۱۰- تغییرات ΔE و ΔE_0 تعادل کنفورمرهای استوایی به محوری ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال کلروفرم در سطح B3LYP و سری پایه‌ی 6-۳۱۱++G** ۱۱۷

نمودار ۴- ۱۱- تغییرات ΔE و ΔE_0 کنفورمرهای۲- هالو سیکلوهگزان ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال استون در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۲۲

نمودار ۴- ۱۲- تغییرات ثابت تعادل (keq) کنفورمرهای۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال استون در سطح B3LYP/6-311++G** ۱۲۲

نمودار ۴-۱۳- تغییرات ΔE_0 بر حسب ضریب دی الکتریک برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین در سطوح B3LYP و HF با استفاده از سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۲۸

نمودار ۴-۱۴- تغییرات ΔE_0 بر حسب ضریب دی الکتریک برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-کلرو سیکلوهگزان‌ایمین در سطوح B3LYP و HF با استفاده از سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۲۹

نمودار ۴-۱۵- تغییرات ΔE_0 بر حسب ضریب دی الکتریک برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲- فلوئوروسیکلوهگزان‌ایمین در سطوح B3LYP و HF با استفاده از سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۲۹

نمودار۴-۱۶- تغییرات ΔE بر حسب ضریب دی‌الکتریک برای تعادل استوایی به محوری ۲-فلوئورو سیکلوهگزان ایمین در سطوح HF و B3LYP با استفاده از سری پایه **۶-۳۱۱++G ۱۳۴

نمودار۴-۱۷- تغییراتΔG بر حسب ضریب دی‌الکتریک برای تعادل استوایی به محوری ۲-فلوئورو سیکلوهگزان ایمین در سطوح HF و B3LYP با استفاده از سری پایه **۶-۳۱۱++G ۱۳۴

نمودار۴-۱۸- تغییرات ΔG بر حسب ضریب دی‌الکتریک برای تعادل استوایی به محوری ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین در سطوح HF و B3LYP با استفاده از سری پایه **۶-۳۱۱++G ۱۳۹

نمودار ۴-۱۹- تغییرات ΔE بر حسب ضریب دی‌الکتریک حلال برای تعادل استوایی به محوری ۲-کلروسیکلوهگزان ایمین در سطوح HF و B3LYP با استفاده از سری پایه **۶-۳۱۱++G ۱۳۹

نمودار۴-۲۰- تغییرات ΔG بر حسب ضریب دی‌الکتریک حلال برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین در سطوح B3LYP و HF با استفاده از سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۴۴

نمودار۴- ۲۱- تغییرات ΔE بر حسب ضریب دی‌الکتریک حلال برای تعادل استوایی به محوری کنفورمرهای ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین در سطوح B3LYP و HF با استفاده از سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۴۴

نمودار ۴-۲۲- تغییرات ممان دوقطبی ۲-فلوئوروسیکلوهگزان‌ایمین محوری در حلال‌های مختلف در سطوحHF و B3LYP و سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G ۱۴۷

نمودار۴-۲۳- تغییرات ممان دوقطبی ۲-فلوئوروسیکلوهگزان‌ایمین استوایی در حلال‌های مختلف در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی **G++۳۱۱-۶..... ۱۴۷

نمودار ۴-۲۴- تغییرات ممان دوقطبی ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین محوری در حلال‌های مختلف در سطوح B3LYP و HF و سری پایه‌ی **G++۳۱۱-۶..... ۱۴۸

نمودار۴-۲۵- تغییرات ممان دوقطبی ۲-کلروسیکلوهگزان‌ایمین استوایی در حلال‌های مختلف در سطوحHF و B3LYP و سری پایه‌ی **G++۳۱۱-۶..... ۱۴۸

نمودار۴-۲۶- تغییرات ممان دوقطبی ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین محوری در حلال‌های مختلف در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی **G++۳۱۱-۶..... ۱۴۹

نمودار ۴-۲۷- تغییرات ممان دوقطبی ۲-برموسیکلوهگزان‌ایمین استوایی در حلال‌های مختلف در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌ی **G++۳۱۱-۶..... ۱۴۹

فهرست شکل‌ها

عنوان — صفحه

شکل ۱-۱ –الف) صورتبندی صندلی سیکلوهگزان ب) مدل توپ و میله‌ی سیکلوهگزان پ)مدل فضا پرکن ۳

شکل ۱-۲- مدل نیومنی صورتبندی سیکلوهگزان ۳

شکل ۱-۳-الف)صورتبندی قایق سیکلوهگزان ب) صورتبندی قایق تابدار سیکلوهگزان ۴

شکل ۱-۴- الف) سیکلوهگزان کامل ب) نمایش پیوندهای استوایی سیکلوهگزان پ) نمایش پیوندهای محوری سیکلوهگزان ۵

شکل ۱-۵ –نمایش وارونگی حلقه در صورتبندی صندلی سیکلوهگزان ۶

شکل ۱-۶- وارونگی حلقه‌ی متیل سیکلوهگزان ۸

شکل ۱-۷- کنفورمرهای فلوئورو سیکلوهگزان ۸

شکل ۱-۸- کنفورمرهای ایزوپروپیل سیکلوهگزان ۹

شکل ۱-۹- استرئوایزومری سیکلوهگزان‌های دو استخلافی در موقعیت‌های ۱و۲ ..... ۹

شکل ۱-۱۰- استرئوایزومری سیکلوهگزان‌های دو استخلافی در موقعیت‌های ۱و۳ ..... ۹

شکل ۱-۱۱–سنتز سیکلوهگزانون ۱۲

شکل ۱-۱۲–تهیه‌ی آمین‌ها در صنعت ۱۴

شکل ۱-۱۳–سنتز آمین‌ها به روش آمین‌دار شدن کاهشی ۱۶

شکل ۱-۱۴- مکانیسم سنتز ایمین‌ها با استفاده ازکاتالیزور OMS-2 ..... ۱۹

شکل ۲-۱- سنتز کمپلکس π هگزا کربونیل تنگستن (0) با سیکلوهگزانون ۲۴

شکل ۲-۲- سنتز کمپلکس π هگزا کربونیل تنگستن (0) با سیکلوهگزاتیون ۲۴

شکل ۲-۳- سنتز کمپلکس π هگزا کربونیل تنگستن (0) با N – سیکلوهگزیلیدین آنیلین ۲۴

شکل ۲-۴- استفاده از کمپلکس‌های π هگزا کربونیل تنگستن (0) سیکلوهگزانون ۲۵

شکل ۲-۵- تعادل بین صورتبندی‌های ۲-هالوسیکلوهگزانون (X=F,Cl,Br) ۲۷

شکل ۲-۶- تعادل بین کنفورمرهای مشتقات ۲-هالوسیکلوهگزانون ۳۰

شکل ۲-۷- کنفورمرهای ممکن برای a) ۳-فلوئورو بوتان- ۲-ان و b) ۳و۳-دی فلوئورو بوتان-۲-ان ۳۲

شکل ۲-۸- تعادل بین صورتبندی کنفورمرهای سیکلوهگزان ۳۳
شکل ۲-۹ – تترا هیدرو–H ۲- تیو پیران-۱- اکسید ۳۳
شکل ۲-۱۰- ۱و۲-دی تیان -۱-اکسید..... ۳۴
شکل ۲-۱۱- تترا هیدرو –H ۲- تیو پیران- ۱- اکسید..... ۳۴
شکل ۴- ۱- تعادل تبدیل کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان ایمین استوایی به محوری (X=F,Cl,Br)..... ۶۵
شکل ۴-۲- تعادل بین ساختارهای بهینه کنفورمرهای استوایی و محوری ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین هالوژن‌های (F، Cl و Br) در سطح B3LYP/۶-۳۱۱++G**..... ۷۸
شکل ۴-۳-کنفورمرهای۲- هالو سیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال سیکلوهگزان در سطح HF سری پایه‌ی ۶-۳۱۱++G**..... ۸۹
شکل ۴-۴- تعادل بین کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین (X=F,Cl,Br) ۱۲۵
شکل ۴-۵- تعادل بین کنفورمرهای ۲-فلوئورو سیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف..... ۱۳۰
شکل ۴-۶- تعادل بین کنفورمرهای ۲-کلرو سیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف..... ۱۳۵
شکل ۴-۷- تعادل بین کنفورمرهای ۲-برمو سیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌های مختلف ۱۴۰
شکل ۴-۸- ساختارهای بهینه شده‌ی کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین برای هالوژن‌های (F,Cl,Br) در حلال سیکلوهگزان در سطح B3LYP سری پایه‌ی ۶-۳۱۱++G**..... ۱۵۲

چکیده:

در این تحقیق تعادل کنفورمرهای استوایی به محوری ۲- هالوسیکلوهگزان‌ایمین در فاز گـاز و محلـول بـا اسـتفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی Ab initio و B3LYP و سری پایه‌ی **۶-۳۱۱++G مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

برای در نظر گرفتن اثر حلال از روش میدان خودسازگار واکنش (SCRF) و مدل پیوستار قطبیده (PCM) استفاده شده است. برای به دست آوردن مقادیر ΔH، ΔG، ΔE و ΔS از محاسبات فرکانس نیز استفاده شده است.

در این تحقیق حلال‌ها به دو دسته‌ی قطبی و غیر قطبی دسته‌بندی شده‌اند. حلال‌های سیکلوهگزان و کربن‌تتراکلریـد غیر قطبی و حلال‌های کلروفرم، تتراهیدروفوران، استون و دی‌متیل‌سولفوکسید قطبی می‌باشند.

محاسبات نشان می‌دهد با کاهش ضریب دی الکتریک حلال تغییر انـرژی آزاد گیـبس(ΔG) فراینـد تبـدیل کنفـورمر استوایی به محوری سیکلوهگزان‌ایمین کاهش می‌یابد. به عبارتی تمایل به محوری شدن با کاهش ضریب دی الکتریک افزایش می‌یابد. در واقع کنفورمر محوری ممان دو قطبی کمتری دارد و کنفورمر استوایی ممان دو قطبی بیـشتری دارد در نتیجه کنفورمر محوری در حلال‌های غیر قطبی پایداری بیشتری دارد و کنفـورمر اسـتوایی در حـلال هـای قطبـی پایدارتر می‌شود. همچنین هالوژن فلوئور بیشتر موقعیت استوایی را ترجیح می‌دهد زیرا حجـم هـالوژن کوچـک اسـت. هالوژن برم که حجیم‌تر است بیشتر موقعیت محوری را ترجیح می‌دهد که به علت برهم‌کنش‌های دافعه‌ای بـین گـروه C=N و هالوژن می‌باشد. در مورد مقادیر ترمودینامیکی ΔG در کنفورمرهای ۲-هالوسیکلوهگزان‌ایمین در حلال‌هـای مختلف از فلوئور به سمت برم مقادیر منفی‌تر است در نتیجه درصد کنفورمر استوایی فلوئـور بیـشتر و درصـد کنفـورمر محوری در برم بیشتر است.