

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پروردگارا!

ای هستی بخش وجود، مرا بر نعمات بیکرانت توان شکر نیست،

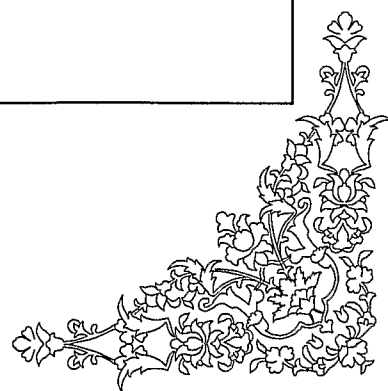
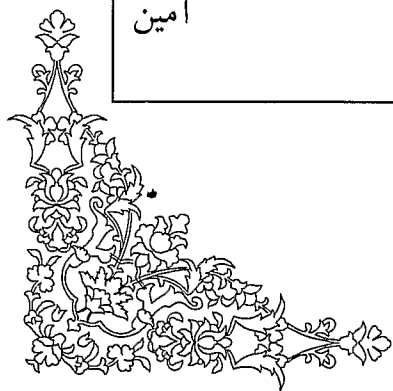
الهی مرا مدد کن تا دانش اندکم نه نردبانی باشد برای فزونی

تکبر و غرور، و نه حلقه ای برای اسارت و نه دست مایه ای برای

تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساخت خود

و دیگران.

آمین





دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه

کارشناسی ارشد شیمی فیزیک (M.Sc)

بررسی سینتیک و مکانیسم نوآرایی فریز در محیط اسید متان سولفونیک

۱۳۸۱ / ۱۱ / ۲۰

امیرعلی حسینی گوران آباد

اساتید راهنما:

دکتر بابک کبودین

دکتر علی اکبر تقی پور

اساتید مشاور:

دکتر حمید عبدالهی

دکتر علی رضانی

۴۴۲ ۴۴۵

زمستان ۱۳۸۰

رئیس هیئت مدیره دانشکده سوادکوه

شماره: ۲۰۶-دع
پیوست: ۸۱/۱۱/۲۷

صورتجلسه دفاع پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر(عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم/آقای امیرعلی حسینی گوران آباد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک تحت عنوان بررسی سنتیک و مکانیسم نوآرایی فریز در محیط اسیدمتان سولفونیک

که در تاریخ ۸۰/۱۱/۲۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید به شرح زیر است: قبول (با درجه: عالی) امتیاز: ۱۸,۳۳۳ دفاع مجدد مردود

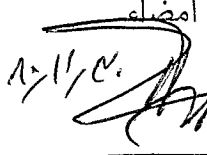

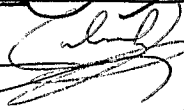




همچنین در صورت لزوم

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹/۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹/۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹/۱۳-۱۲)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر اکبر تقی پور	استادیار	
۲- استاد مشاور	آقای دکتر بابک کبودین	استادیار	
۳- نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر علی رضائی	دانشیار	
۴- استاد ممتحن	آقای دکتر حمید عبدالهی	استادیار	
۵- استاد ممتحن	آقای دکتر احمد گلچین	دانشیار	
	آقای دکتر اسماعیل شمس	استادیار	
	آقای دکتر حسن حسینی منفرد	استادیار	

مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه زنجان
دانشگاه زنجان
کمیته تحصیلات تکمیلی

تقدیم به :

وطن

آنجایی که چشم گشودم، درخاکش ریشه دوانیدم و بدانجای افتخارمی ورزم.

روح پاک پدر بزرگوارم

که به من غرور و همت آموخت و هم او بود که نیاز به آموختن را در من بوجود آورد.

قلب پر مهر و با صفا و دستان زحمتکش و پر تلاش مادر عزیز و فرهیخته ام

که عشق را در رگهایم جاری ساخت، درس محبت و مهربانی به من آموخت، آموزگار اخلاق ،

شکیبایی ، صبر و قناعت برایم بود، و وجود پر مهر و پر نورش حیات بخش جان، امید بخش

دل و روشنایی ده زندگی من است.

برادران بزرگوار و خواهران عزیزم و خانواده های محترمشان

که وجود سبزشان بزرگترین سرمایه و دعای خیرشان مطمئن ترین پشتوانه ام و راهنمایی و

تشویق آنها در مراحل مختلف زندگی رهگشای مسیر زندگیم بوده و افتخار وجودشان برایم

از هر مدرکی بالاتر و ارزنده تر است.

تشکر و قدردانی:

سپاس ایزد یکتا را که جهان براساس علم و عدل و حکمت آفرید، و به بشر آموخت که نیل به سعادت تنها در گرو دانش و تفکر و تعقل است، و او را حمد و سپاس فراوان که توفیق کسب قطره ای از دریای بیکران علم و دانش بر من عطا فرمود تا برگ سبزی به دستداران علم و دانش هدیه نمایم .

اکنون که این تحقیق به پایان رسیده است، بر خود لازم می دانم از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر بابک کبودین و جناب آقای دکتر علی اکبر تقی پور، که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، و از محضر ایشان بهره های علمی فراوان بردم، کمال تشکر و امتنان خود را ابراز دارم. از جناب آقای دکتر علی رضائی، استاد مشاور این پایان نامه که با رهنمودهای سودمند خود مشکلات عملی این پایان نامه را از میان برداشتند، بی نهایت متشکرم. از جناب آقای دکتر حمید عبدالهی، استاد مشاور دیگر این پایان نامه تشکر میکنم. از جناب آقای دکتر اسماعیل شمس و جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد، اساتید ممتحن این پایان نامه که زحمت مطالعه آنرا تقبل نمودند، تشکر میکنم. از تمامی اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه زنجان و مرکز تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان، کمال تشکر را دارم. از کلیه دوستان عزیز که بنحوی در انجام این تحقیق مرا یاری داده اند، (بخصوص دوستان عزیزم آقایان، رحمان نظری - نادر نوشیرانزاده - شهرام کتوک و سرکار خانم فاطمه مصدرالامور) تشکر و قدردانی می کنم. در نهایت از همه بیشتر مدیون تمامی اعضاء خانواده ام، بخصوص مادر فرزانه ام هستم، که در تمام مدت تحصیل از مشایعت و راهنمایی ایشان بر خوردار بوده و لطفشان شامل حالم بوده است، سپاسگزارم و تا ابد خاکسار این همه بزرگواریشان خواهم بود. از برادر زحمتکش و فرزانه ام جمشید، که همواره بزرگترین دوست و حامی من بوده و برادر فرهیخته ام علی، که انگیزه خواستن را در من پروراند، کمال تشکر و قدردانی خود را ابراز میدارم.

چکیده

بررسی سینتیک و مکانیسم نوآرایی فریز در محیط

اسید متان سولفونیک

توسط:

امیرعلی حسینی گوران آباد

در این تحقیق به بررسی بیشتری در مورد سینتیک و مکانیسم نوآرایی فریز در محیط اسید متان سولفونیک می‌پردازیم. سرعت‌های نوآرایی فریز یک سری از مشتق‌های پاراتولیل بنزوات در محیط اسید متان سولفونیک مورد بررسی قرار می‌گیرد. از مقادیر سرعت اطلاعات مکانیسمی زیادی به دست می‌آید. از درجه واکنش در این مورد می‌توان به تعداد مولکول‌هایی که در مرحله تعیین کننده سرعت شرکت می‌کنند، پی برد. اثرات درجه حرارت بر روی سرعت واکنش‌های شیمیایی به وسیله معادله آرنیوس و معادله آیرینگ مورد بررسی قرار می‌گیرد و از روی معادله‌های فوق و داده‌های تجربی مقادیر انرژی فعال‌سازی، آنتالپی فعال‌سازی، آنتروپی فعال‌سازی و انرژی آزاد فعال‌سازی محاسبه می‌شود. از رسم $\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right)$ بر حسب σ_x^+ ، ثابت واکنش (ρ) را به دست می‌آوریم که معیاری از حساسیت مرکز واکنش به اثرات الکترونی است. با توجه به نتایج فوق مکانیسمی پیشنهاد می‌شود که نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که این واکنش از مکانیسم بین مولکولی تبعیت می‌کند.

لغات کلیدی:

نوآرایی فریز، اسید متان سولفونیک، معادله آرنیوس، معادله آیرینگ، معادله هامت، مرکز

واکنش، مکانیسم بین مولکولی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
I	خلاصه فارسی
V	فهرست جداول
VI	فهرست نمودارها
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ نوآرایی فریز
۳	۲-۱ مکانیسم نوآرایی فریز
۱۱	۳-۱ سینتیک شیمیایی
۱۱	۱-۳-۱ مروری بر مفاهیم سینتیک شیمیایی
۱۲	۴-۱ عمومی ترین روش ها برای اندازه گیری سرعت واکنش ها
۱۲	۱-۴-۱ روش های نمونه برداری (متوقف کردن واکنش) و اندازه گیری آن
۱۳	۱-۱-۴-۱ سنجش حجمی
۱۳	۲-۱-۴-۱ کروماتوگرافی گازی
۱۳	۲-۱-۴-۱ طیفسنجی
۱۴	۲-۴-۱ روش های پیوسته
۱۴	۱-۲-۴-۱ روش رسانایی الکتریکی
۱۴	۲-۲-۴-۱ روش چرخش نوری
۱۴	۳-۲-۴-۱ روش طیفسنجی نوری
۱۴	۴-۲-۴-۱ روش انبساطسنجی

۱۸	۵-۱ طیف‌سنجی
۲۰	فصل دوم: بخش تجربی
۲۱	۱-۲ دستگاه‌ها و مواد به کار رفته در این پژوهش
۲۱	۲-۲ روش کار عمومی برای سنتز و خالص‌سازی مواد اولیه
۲۱	۱-۲-۲ روش تهیه مشتق‌های مختلف بنزوئیل کلراید
۲۲	۲-۲-۲ روش تهیه مشتق‌های مختلف پاراتولیل بنزوات و خالص‌سازی آن
۲۲	۳-۲ روش کار عمومی برای سنتز، استخراج و خالص‌سازی محصول‌های نوآرایی فریز
۲۳	۴-۲ تعیین ناحیه طول موج برای بررسی سینتیکی واکنش نوآرایی فریز
۲۳	۵-۲ محاسبه ضریب جذب خاموشی محصول‌های نوآرایی فریز
۲۳	۶-۲ نوآرایی فریز در محیط اسید متان سولفونیک در دماهای 100°C ، 90°C ، 80°C ، 70°C
۲۴	۷-۲ تعیین درجه واکنش نوآرایی فریز در محیط اسید متان سولفونیک
۲۷	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۲۸	۱-۳ محاسبه ثابت سرعت واکنش نوآرایی فریز در دماهای مختلف
۳۰	۲-۳ نمودارهای مربوط به محاسبه ثابت سرعت نوآرایی فریز با استخلاف‌های گوناگون در چهار دمای 100°C ، 90°C ، 80°C ، 70°C
۳۸	۳-۳ استفاده از ثابت‌های سرعت به دست آمده برای محاسبه انرژی فعال‌سازی، آنتالپی فعال‌سازی، آنتروپی فعال‌سازی و انرژی آزاد فعال‌سازی ($\Delta G^{\#}$ ، $\Delta S^{\#}$ ، $\Delta H^{\#}$ ، E_a)
۳۸	۱-۳-۳ محاسبه انرژی فعال‌سازی واکنش نوآرایی فریز در محیط اسید متان سولفونیک (E_a)
۴۰	۲-۳-۳ محاسبه آنتالپی و آنتروپی فعال‌سازی ($\Delta G^{\#}$ ، $\Delta H^{\#}$)
۴۳	۳-۳-۳ محاسبه انرژی آزاد فعال‌سازی ($\Delta G^{\#}$)
۴۴	۴-۳ دمای ایزوسینتیکی واکنش (IKR)
۴۵	۵-۳ محاسبه ثابت واکنش (ρ) با استفاده از تابع هامت

۵۰	۶-۳ بحث و نتیجه‌گیری
۵۰	۱-۶-۳ انرژی آزاد فعال‌سازی (E_a)
۵۱	۲-۶-۳ آنتالپی فعال‌سازی و آنتروپی فعال‌سازی ($\Delta S^\ddagger, \Delta H^\ddagger$)
۵۱	۳-۶-۳ انرژی آزاد فعال‌سازی (ΔG^\ddagger)
۵۲	۴-۶-۳ ثابت واکنش (ρ)
۵۲	۷-۳ جمع‌بندی
۵۴	۸-۳ مکانیسم پیشنهادی
۵۴	۹-۳ پیشنهادها
۵۵	ضمیمه
۶۳	مراجع
۶۶	خلاصه انگلیسی

- ۲۵ جدول ۱-۲ داده‌های مربوط به نمودار (۱-۲)
- ۲۹ جدول ۱-۳ ثابت‌های سرعت و ضرایب همبستگی استرهای مختلف در دماهای °C
۱۰۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰
- ۳۸ جدول ۲-۳ داده‌های مربوط به محاسبه انرژی فعال‌سازی برای استخلاف H
- ۴۰ جدول ۳-۳ جدول انرژی فعال‌سازی برای استخلاف‌های مختلف
- ۴۱ جدول ۴-۳ داده‌های مربوط به محاسبه ($\Delta S^\ddagger, \Delta H^\ddagger$) برای استخلاف H
- ۴۳ جدول ۵-۳ داده‌های مربوط به محاسبه ($\Delta S^\ddagger, \Delta H^\ddagger$) برای استخلاف‌های H، *p*-F،
p-Cl و *p*-CH_۳
- ۴۴ جدول ۶-۳ داده‌های مربوط به محاسبه (ΔG^\ddagger) برای استخلاف‌های H، *p*-F، *p*-Cl
و *P*-CH_۳
- ۵۰ جدول ۷-۳ داده‌های مربوط به محاسبه ثابت واکنش در چهار دمای °C ۱۰۰، ۹۰، ۷۰، ۸۰

- ۵ نمودار ۱-۲ نمودار جذب - زمان استر پاراتولیل بنزوات در مجاورت $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ، در
دمای 90°C
- ۳۰ نمودار ۱-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق H در دمای
 70°C
- ۳۰ نمودار ۲-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق H در دمای
 80°C
- ۳۱ نمودار ۳-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق H در دمای
 90°C
- ۳۱ نمودار ۴-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق H در دمای
 100°C
- ۳۲ نمودار ۵-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق $p\text{-F}$ در دمای
 70°C
- ۳۲ نمودار ۶-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق $p\text{-F}$ در دمای
 80°C
- ۳۳ نمودار ۷-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق $p\text{-F}$ در دمای
 90°C
- ۳۳ نمودار ۸-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ بر حسب زمان برای استر مشتق $p\text{-F}$ در دمای
 100°C

۳۴ نمودار ۹-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -Cl در دمای 70°C

۳۴ نمودار ۱۰-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -Cl در دمای 80°C

۳۵ نمودار ۱۱-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -Cl در دمای 90°C

۳۵ نمودار ۱۲-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -Cl در دمای 100°C

۳۶ نمودار ۱۳-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -CH_۳ در دمای 70°C

۳۶ نمودار ۱۴-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -CH_۳ در دمای 80°C

۳۷ نمودار ۱۵-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -CH_۳ در دمای 90°C

۳۷ نمودار ۱۶-۳ نمودار $\ln\left(\frac{x_0}{x_0 - (A/\varepsilon b)}\right)$ برحسب زمان برای استر مشتق p -CH_۳ در دمای 100°C

۳۸ نمودار ۱۷-۳ نمودار $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق H در دماهای $70, 80, 90, 100^\circ\text{C}$

- ۳۹ نمودار ۱۸-۳ نمودار $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -F در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۳۹ نمودار ۱۹-۳ نمودار $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -Cl در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۰ نمودار ۲۰-۳ نمودار $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -CH_۳ در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۱ نمودار ۲۱-۳ نمودار $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق H در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۲ نمودار ۲۲-۳ نمودار $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -F در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۲ نمودار ۲۳-۳ نمودار $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -Cl در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۳ نمودار ۲۴-۳ نمودار $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای استر مشتق p -CH_۳ در دماهای °C
 $70, 80, 90, 100$
- ۴۵ نمودار ۲۵-۳ نمودار $\Delta H^\#$ برحسب $\Delta S^\#$ برای استخلاف‌های p -CH_۳, p -Cl, p -F, H
- ۴۶ نمودار ۲۶-۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ برحسب σ_x^+ در دمای °C
 70
- ۴۶ نمودار ۲۷-۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ برحسب σ_x در دمای °C
 70
- ۴۷ نمودار ۲۸-۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ برحسب σ_x^+ در دمای °C
 80
- ۴۷ نمودار ۲۹-۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ برحسب σ_x در دمای °C
 80
- ۴۸ نمودار ۳۰-۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ برحسب σ_x^+ در دمای °C
 90

۴۸ نمودار ۳-۳۱ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ بر حسب σ_x در دمای 90°C

۴۹ نمودار ۳-۳۲ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ بر حسب σ_x^+ در دمای 100°C

۴۹ نمودار ۳-۳۳ نمودار $\log\left(\frac{k_x}{K_H}\right)$ بر حسب σ_x در دمای 100°C

فصل اول

مقدمه

مرکز اطلاعات مدرک علمی ایران
تهران - خیابان ولیعصر - پلاک ۱۰۰