

دانشکده علوم- بخش شیمی
پایان نامه جهت اخذ کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی ساختار مولکولی و طیف ارتعاشی Gem-diol در استون و

مشتقات آن

استاد راهنما:

دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور:

دکتر منصوره زاهدی تبریزی

تحقیق و نگارش :

نشاط خورشیدی جعفر آباد

ستایشگر کسی هستم که اندیشیدن را به من آموخت نه اندیشه

ها را

تقدیم به پدر و مادر بزرگوایم که همواره در تمام مراحل زندگی

مشوق و راهنمای من بوده اند. همچنین از زحمات برادر و خواهر

عزیزم و همسر مهربانم در نگارش این پایان نامه نهایت تشکر را

دارم.

تقدیر و تشکر

با حمد و سپاس آفریننده یکتا

بر خود لازم می دانم که از زحمات و راهنماییهای پدرانہ جناب آقای دکتر طیار ی که علاوه بر علم ، اخلاق نیز از او آموختم تشکر نموده و همچنین از استاد بزرگوار سرکار خانم دکتر زاهدی نهایت تشکر را داشته باشم.

نشاط خورشیدی جعفرآباد

پاییز ۸۸

چکیده:

در این پایان نامه اثر استخلاف گروه های CH_3 ، CF_3 و OCH_3 بر روی پایداری ترکیبات هیدراته استون مورد بررسی قرار گرفت. پایداری ترکیبات متیل استات ، اسید استیک ، متیل تری فلورو استات و تری فلورو استیک اسید بررسی شد.

نتایج محاسبات ترمودینامیکی در سطوح مختلف نشان دهنده پایداری ترکیبات هیدراته دارای گروههای الکترون کشنده است. گروههای الکترون کشنده بار روی اتم های اکسیژن را کاهش داده و در نتیجه باعث مستحکم تر شدن پیوند C-O و افزایش پایداری ترکیبات هیدراته می شوند.

با توجه به محاسبات **NBO** استخلاف CF_3 بطور قابل توجهی بار روی اتمهای اکسیژن را کاهش می دهد. اگر چه ما انتظار داریم که بار روی اتم کربن گروه کربنیل به وسیله استخلاف های الکترون کشنده کاهش یابد . اما محاسبات انجام شده در روش های مولیکن و **NBO** نشان دهنده افزایش بار الکترونیکی بر روی اتم کربن می باشد . با روش **NBO** این تناقض قابل حل است. گروههای الکترون دهنده ثابت پایداری را کاهش می دهند.

ترکیب هگزا فلورو استون هیدراته بسیار پایدار بوده و دهیدراسیون آن به وسیله سولفات سدیم خشک امکان پذیر نمی باشد. اگر چه این ترکیب پایدار به وسیله P_2O_5 به سادگی به ترکیب بدون آب تبدیل می شوند.

Abstract

In this thesis, the substitute effect of OCH₃, CF₃, CH₃ groups on stability of acetone hydrate combinations is studied. Stability of methyl acetate, acetic acid, methyl three flour acetate and three flour acetic acid combinations has investigated.

The results of thermodynamic calculations in different levels describe stability of hydrate combinations with electron withdrawing groups. Electron - withdrawing groups decrease charge of oxygen atoms and consequently they cause that C-O connection is more strengthen and stability of hydrate combinations is enhanced.

According to NBO calculations, substitute of CF₃ considerably decreases charge of oxygen atoms. However, we expect that charge on carbon atom of carbonyl groups is decreased by electron - withdrawing substitutes but calculations have done in MOLICAN manner and NBO describe enhancement of charge on carbon atom. This contradiction is resolvable with NBO manner. Electron- releasing groups decrease stability constant.

Hydrate hexaflouro acetone combination is very stable and dehydration it with dry sulfate sodium is impossible. However, this stable combination easily converts to dry combination with P₂O₅.

فصل اول : مقدمه

- ۱-۱- کتونها ۱۱
- ۲-۱- خواص فیزیکی ۱۲
- ۳-۱- افزایش سیانید ۱۳
- ۴-۱- افزایش مشتقات آمونیاک ۱۳
- ۵-۱- افزایش آب و تشکیل gem- diols ۱۳
- ۶-۱- مکانیسم هیدراسیون ۱۶
- ۷-۱- روش های مطالعه ترکیبات Gem-diol ۱۸
- ۱-۷-۱- کاربرد UV در مطالعه سینتیک هیدراسیون ۱۸
- ۲-۷-۱- روشهای پراش - نوترون و پرتو X ۱۹
- ۳-۷-۱- طیف سنجی NMR ۱۹
- ۴-۷-۱- طیف سنجی ارتعاشی (زیر قرمز و رامان) ۱۹
- ۵-۷-۱- پلاروگرافی ۲۰
- ۸-۱- کاربرد روش طیف سنجی NMR ۲۲
- ۹-۱- ترکیبات کربونیل فلوردار ۲۵
- ۱-۹-۱- هگزا فلورو استیل استون دوبار هیدراته - تتراول (tetraol) ۲۶
- ۲-۹-۱- هگزا فلورو استون هیدراته ۲۶
- ۱۰-۱- واکنش با آلدهیدها ۲۷
- ۱۱-۱- اهمیت Gem-diol ۲۸
- ۱۲-۱- پیوند هیدروژنی ۲۸
- ۱۳-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی ۳۲
- ۱-۱۳-۱- پیوندهای هیدروژنی متوسط ۳۲
- ۲-۱۳-۱- پیوندهای هیدروژنی ضعیف ۳۲
- ۱۴-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی بر اساس نوع تشکیل پیوند هیدروژنی ۳۳
- ۱-۱۴-۱- پیوند هیدروژنی بین مولکولی ۳۳
- ۲-۱۴-۱- پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۳۴
- ۳-۱۴-۱- تفاوت بین پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی ۳۵
- ۱۵-۱- پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی غیرعادی ۳۵
- ۱۶-۱- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی دوتایی ۳۶
- ۱۷-۱- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی شامل هالوژن ۳۷
- ۱۸-۱- انتقال پروتون در پیوند هیدروژنی ۳۷
- ۱۹-۱- پیوند هیدروژنی و OH^{\vee} در محلول ۳۸

۳۸۲۰-۱- روشهای مطالعه پیوندهای هیدروژنی
۳۸۱-۲۰-۱- روشهای ترمودینامیکی
۳۹۲-۲۰-۱- طیف سنجی جذب الکترونی
۳۹۳-۲۰-۱- طیف سنجی مادون قرمز
۴۰۴-۲۰-۱- طیف سنجی NMR

فصل دوم : شیمی محاسباتی

۴۶۱-۲- مقدمه
۴۶۲-۲- روشهای اصول اولیه ساختار الکترونی یا ab initio
۴۷۱-۲-۲- روش هاتری-فاک
۴۹۲-۲-۲- روش تغییر
۵۰۳-۲-۲- روش اختلال
۵۱۳-۲- توابع پایه
۵۱۱-۳-۲- توابع نوع اسلیتر
۵۲۲-۳-۲- توابع نوع گوسین
۵۳۱-۲-۳-۲- مجموعه‌های پایه کمینه
۵۳۲-۲-۳-۲- مجموعه‌های پایه توسعه یافته
۵۴۳-۲-۳-۲- سری اساسی ظرفیت - شکافته
۵۴۴-۲-۳-۲- سری اساسی نفوذی (پخشی)
۵۵۵-۲-۳-۲- سری اساسی قطبشی
۵۵۴-۲- روشهای نیمه تجربی
۵۷۱-۴-۲- روش اوربیتال مولکولی هوکل
۵۷۲-۴-۲- روش هوکل توسعه یافته (EHMO)
۵۸۵-۲- روش مکانیک مولکولی
۵۹۶-۲- نظریه تابعی - دانسیته (DFT)

فصل سوم : محاسبات

۶۲۱-۳- محاسبات
----	-------------------

۶۳ دستگاهها ۲-۳
۶۳ Raman طیف سنجی ۱-۲-۳
۶۳ IR طیف سنجی ۲-۲-۳
۶۳ FarIR طیف سنجی ۳-۲-۳
۶۴ ماده اولیه ۳-۳
۶۴ هگزا فلورو استون هیدراته ۱-۳-۳
۶۴ مولکول های بررسی شده ۴-۳

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۶۶ هندسه مولکولها ۱-۴
۷۵ انرژی و ثابت های تعادل ۲-۴
۸۴ نتایج حاصل از محاسبات NBO ۳-۴
	۴-۴ - بررسی مولکولهای متیل استات، اسید استیک ، متیل تری فلورو استات و تری فلورو استیک
۸۷ اسید ۸۷
۸۹ بررسی طیف ارتعاشی ۵-۴
	۴-۵-۱ - بررسی طیفهای ارتعاشی هگزا فلورو استون ، GD هگزا فلورو استون ، هگزا فلورو استون با
۹۵ ۱,۵ مولکول آب اضافی ۹۵
۹۶ ۲-۵-۴ - انتساب شیوه های ارتعاشی هگزا فلورو استون ۹۶
۱۰۱ ۳-۵-۴ - انتساب فرکانس های ارتعاشی به شیوه های نرمال هگزا فلورو استون هیدراته ۱۰۱
۱۰۴ ۶-۴ - نتیجه گیری ۱۰۴

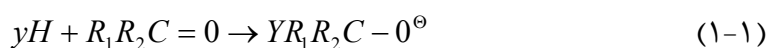
فصل اول

مقدمه

۱-۱- کتونها :

کتونها دارای گروه کربونیل $C=O$ هستند و در مجموع به عنوان ترکیبات کربونیل در نظر گرفته می‌شوند. گروه کربونیل به طور عمده شیمی آلدئیدها و کتونها را تعیین می‌کند. کتونها و آلدئیدها در بسیاری از خواص به یکدیگر شباهت دارند به هر حال در آلدئیدها به گروه کربونیل یک اتم هیدروژن و در کتونها به گروه کربونیل دو گروه آلی متصل است. این اختلاف ساختمانی به دو طریق خواص آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد: آلدئیدها بسیار آسان اکسایش می‌یابند، در صورتی که کتونها تنها به سختی اکسید می‌گردند. معمولاً آلدئیدها در برابر افزایش نوکلئوفیلی که واکنش مشخصه ترکیبات کربونیل است واکنش پذیرتر از کتونها می‌باشند.

واکنشهای افزایشی یک نوکلئوفیل به پیوند دو گانه کربن هترو نظیر $C=O$ یا $C=N$ تنوع زیادی از خود نشان می‌دهد. این پیوندها به دلیل اختلاف الکترونگاتیویته بالا بین دو اتم قطبی بوده در نتیجه کربن یک بار جزئی مثبت را تحمل می‌کند. این بار جزئی مثبت آن را برای نوکلئوفیل یک هدف مناسب قرار می‌دهد.



وقتی یک گروه کربونیل به عنوان الکتروفیل باشد نوکلئوفیل می‌تواند:

الف) آب در عمل هیدراسیون باشد که به یک gem-diol ختم می‌شود ب) یک الکل باشد که به یک همی استال منجر می‌گردد. ج) یک هیدرید باشد که به احیا عامل کربونیل و تولید الکل منجر می‌شود. د) یک یون انولات در واکنش آلدول باشد.

الکترونهای پیوند دو گانه کربونیل، اتمهایی با الکترونگاتیوی کاملاً متفاوت را بهم وصل می‌کنند و در نتیجه الکترونها به طور مساوی تقسیم نمی‌شوند. به ویژه، ابر متحرک π شدیداً به طرف اتم الکترونگاتیوتر اکسیژن کشیده می‌شود.

۱-۲- خواص فیزیکی :

گروه قطبی کربونیل باعث می‌شود که آلدهیدها و کتونها ترکیبات قطبی باشد و در نتیجه نقاط جوش آنها از ترکیبات غیر قطبی با وزن مولکولی مشابه خود بالاتر باشد. این ترکیبات نمی‌توانند بین خود پیوند هیدروژنی تشکیل دهند زیرا دارای هیدروژنی می‌باشند که فقط با کربن ارتباط دارد و در نتیجه نقاط جوش آنها نسبت به الکلها یا کربوکسیلیک اسیدهای مشابهشان پایین‌تر است.

آلدهیدها و کتونهای سبک‌تر احتمالاً به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای حل شونده و حلال، به طور قابل ملاحظه‌ای در آب حل می‌شوند، آلدهیدها و کتونها در حلالهای آلی معمولی حل می‌شوند.

واکنشهای آلدهیدها و کتونها افزایش نوکلئوفیلی است. گروه کربونیل $C=O$ تعیین کننده شیمی کتونها می‌باشد. این گروه به دو طریق این کار را انجام می‌دهد. الف) با فراهم آوردن موضعی برای افزایش نوکلئوفیلی و ب) با بالا بردن قدرت اسیدی اتمهای هیدروژن متصل به کربن آلفا هر دو اثر کاملاً با ساختمان گروه کربونیل سازگار می‌باشند و در حقیقت هر دو از توانایی اکسیژن در پذیرش یک بار منفی ناشی می‌گردند.

آلدهیدها معمولاً آسان‌تر از کتونها افزایش نوکلئوفیلی را متحمل می‌شوند. این اختلاف واکنش‌پذیری با حالت‌های گذرای شرکت کننده سازگار است و به نظر می‌رسد که به واسطه مجموعه‌ای از عوامل الکترونی و فضایی باشد. یک کتون دارای یک گروه آلکیل یا آریل ثانویه است در حالی که یک آلدهید دارای یک اتم هیدروژن می‌باشد. در یک کتون گروه آلکیل یا آریل ثانویه بزرگتر از هیدروژن یک آلدهید است و در برابر ازدحام در حالت گذرا بیشتر مقاومت می‌کند. یک گروه آلکیل دهنده الکترون است و در نتیجه حالت گذرا را به وسیله تشدید بار منفی که روی اکسیژن در حال توسعه است ناپایدار می‌سازد.

۱-۳- افزایش سیانید :

عنصر HCN به گروه کربونیل آلدهیدها و کتونها افزوده می‌شوند و ترکیباتی موسوم به سیانوهدیرین تولید می‌نمایند. این واکنش اغلب با افزودن اسید معدنی به مخلوطی از ترکیب کربونیل و محلول آبی سدیم سیانید عملی می‌شود. به نظر می‌رسد که افزایش شامل حمله نوکلئوفیلی یون سیانید شدیداً بازی به کربن کربونیل می‌باشد. متعاقباً اکسیژن یک یون هیدروژن می‌پذیرد تا محصول سیانوهدیرین را تشکیل دهد.

اگرچه عناصر HCN هستند که به گروه کربونیل متصل می‌شوند، ولی یک محیط شدیداً اسیدی که در آن غلظت HCN یونیزه نشده حداکثر می‌باشد، عملاً باعث کندی واکنش می‌گردد. این چیزی است که انتظار می‌رود زیرا اسید بسیار ضعیف HCN منبع ضعیفی برای یون سیانید به شمار می‌رود.

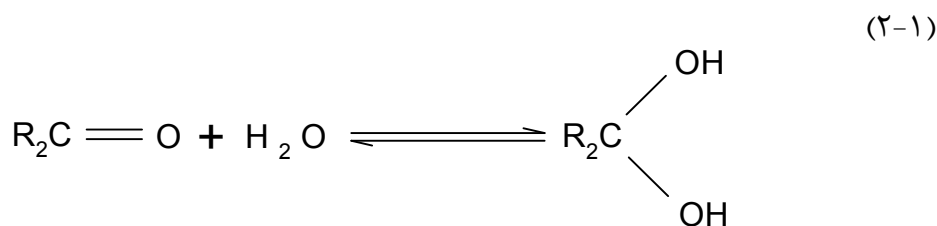
۱-۴- افزایش مشتقات آمونیاک :

برخی ترکیبات وابسته به آمونیاک به گروه کربونیل افزوده می‌شوند تا مشتقاتی را که عمدتاً برای مشخص نمودن و شناسایی آلدهیدها و کتونها اهمیت دارند تولید نمایند. این محصولات دارای یک پیوند دوگانه کربن - نیتروژن هستند که از حذف یک مولکول آب از محصولات افزایشی اولیه نتیجه شده است.

۱-۵- افزایش آب و تشکیل gem-diols :

واکنش هیدراسیون گروه کربونیل کتونها و آلدهیدها به صورت برگشت‌پذیر منجر به تشکیل Gem-diol می‌شود که مورد بحث بسیاری از مقالات و انتشارات علمی بوده است. Gem-diol به ترکیباتی اطلاق می‌گردد که دو عامل الکلی بر روی یک اتم کربن دارند. این ترکیبات را می‌توان با هیدراته کردن مواد کربونیل دار مشاهده کرد. این مواد عمدتاً در محیط آبی به وجود می‌آیند و با حذف آب Gem-diol خود را از دست داده و به ترکیب بدون آب تبدیل می‌شود.

می توان تشکیل gem-diol را به صورت زیر نمایش داد:



در محیطهای آبی رقیق Bell معادله زیر را مورد بررسی قرار داد.

$$K_h = \frac{R_1 R_2 CO}{R_1 R_2 C(OH)_2}$$

Bell در مطالعات خود، K_h را با ثابتهای جایگزینی قطبی و فضای σ^* و E_S برای تعداد زیادی از

ترکیبات کربنیل دار ارتباط داد. [۳،۲،۱]

با وجود اینکه گستره K_h با هشت مرتبه از بزرگی قرارداداشت ولی ارتباط جالبی به دست آمد.

طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته ای (NMR) در محیط آبی رقیق در مجاورت کاتالیزور اسیدی

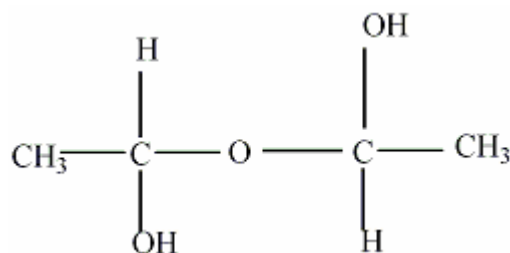
رفتاری غیر عادی برای هیدراسیون استالدهید نشان می دهد. [۴]

سیگنالهای مربوط به استالدهید و gem-diol آن بعلا هیدراسیون سریع برگشت پذیر بسیار پهن

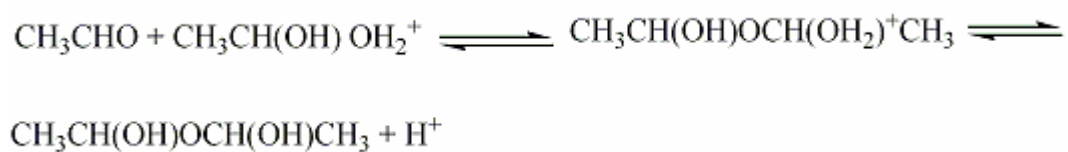
می شوند. (Ahrens, Strehlow) تشکیل یک همی هیدرات را در محیط آبی در واکنش هیدراسیون

استالدهید پیشنهاد کردند.

مکانیسم تشکیل به صورت زیر نمایش داده می شود.

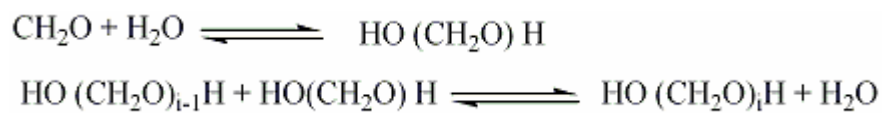


(۳-۱)



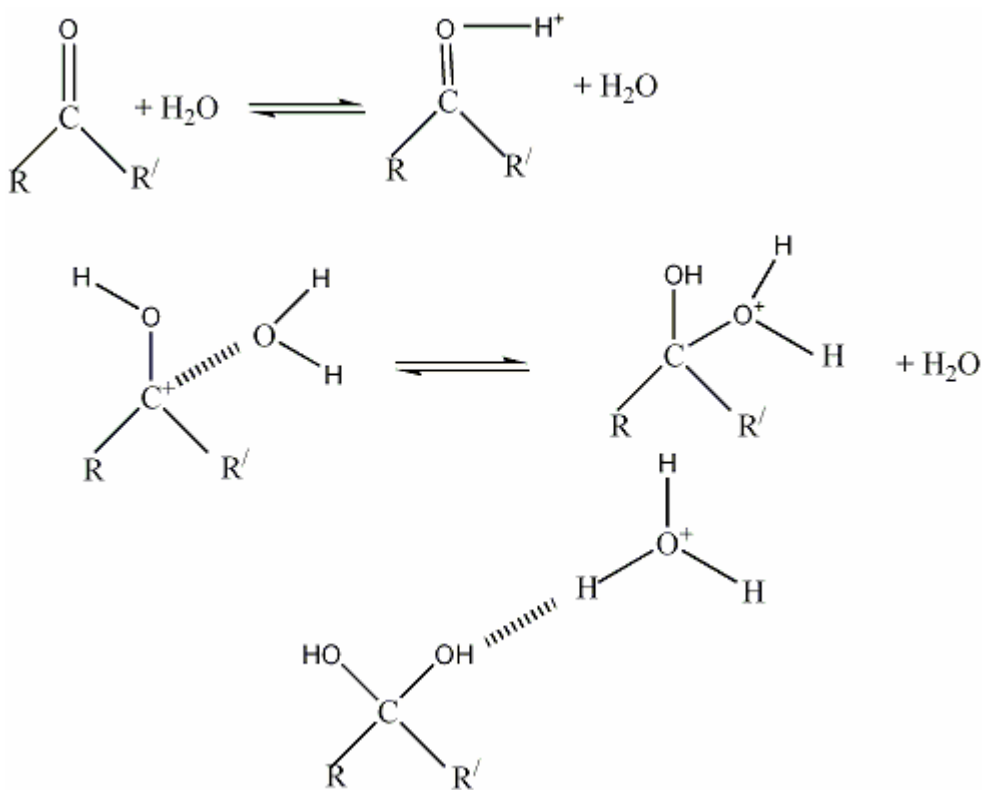
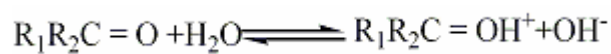
نتیجه‌گیری سوکرات نشان داد که همی‌هیدرات تنها در محلولهای رقیق آبی تشکیل نمی‌شود بلکه در محلولهای غلیظ نیز تشکیل می‌گردد.

کوتر و همکاران [۵] به وسیله ^{13}C NMR نشان دادند که الیگومرهای فرم‌آلدهید از طریق تشکیل gem-diol پیش می‌رود.



۱-۶- مکانیسم هیدراسیون :

هیدراسیون خنثی گروه کربونیل از طریق واسطه‌های باردار انجام می‌گیرد.



وقتی این واسطه‌ها در حلال آب قرار گیرند، تحت یک سری سولواته شدن و دسولواته شدن مداوم

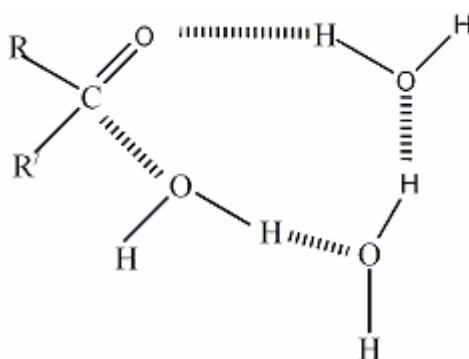
قرار می‌گیرند.

ثابت سرعت مرتبه اول k و انرژی آزاد فعال سازی ΔG^\ddagger هیدراسیون گروه کربونیل 298K

[۶-۹]

ΔG^\ddagger Kcal/mol محاسبه شده	$k(s^{-1})$ محاسبه شده	ΔG^\ddagger Kcal/mol تجربی	$k(S^{-1})$ تجربی	مولکول
۱۶/۰۲	۱۱/۱	۱۶/۱	[۶] ۹/۳	فرمالدهید
۱۹/۳۶	$۴/۰ \times ۱۰^{-۲}$	۲۰/۷	[۷] $۴/۳ \times ۱۰^{-۳}$	استالدهید
۲۱/۹۷	$۴/۶ \times ۱۰^{-۲}$	۲۴/۳	[۸] $۸/۹ \times ۱۰^{-۲}$	استن
۱۹/۴۱	$۳/۶ \times ۱۰^{-۲}$	۲۳/۱	[۹] $۰/۷ \times ۱۰^{-۲}$	سیکلوهگزانون

ماده واسطه زیر را برای هیدراسیون در نظر می گیریم. [۱۰]

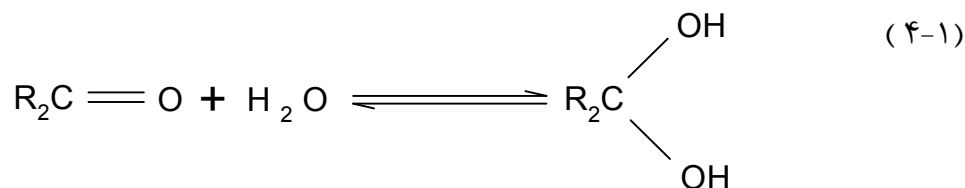


مولمن با استفاده از طیف سنجی رامان به کمک دئوتراسیون طیف ارتعاشی فرم آلدئید و

الیگومرهای آن را بررسی کرد. [۱۱]

۷-۱- روش های مطالعه ترکیبات Gem-diol :

یکی از روشهای مطالعه ثابت تعادل هیدراسیون کربونیل ها روش طیفبینی UV (فرابنفش) می باشد، در این روش از ضریب خاموشی نوار جذبی $\pi^* \rightarrow n$ گروه CO استفاده می شود و با در نظر گرفتن میزان جذب می توان تغییر در واکنش را هم از نظر سینتیکی و هم از نظر تعادلی بررسی کرد [۱۲].



کورتز [۱۲] با ترکیبی از روش های طیف سنجی و گرما سنجی ΔH° را برای هیدراسیون استالدهید برابر $5/62 \pm 0/14$ کیلوکالری برمول و ΔS° برابر $18/7 \pm 0/5$ کیلری برمول بر درجه گزارش داد. کورتز همچنین ثابت تعادل را برای این واکنش برابر $\log_{10} k_h = 1212.7/T - 4.0412$ به دست آورد. نتایج تحقیقات ماتوبایاسی و همکاران [۱۳] نشان داد که ثابت تعادل واکنش آبدیفرمالدئید در آب تابعی از دما است و با افزایش دما ثابت تشکیل Gem-diol کاهش می یابد.

۷-۱-۱ کاربرد UV در مطالعه سینتیک هیدراسیون :

استفاده از فرکانس ۲۹۵nm فرمالدئید برای شناسایی آن در فاز گازی یک نمونه مثالی از این موارد است. [۱۴] در این مطالعات سرعت واکنش هیدراسیون فرمالدهید برابر $k_h = 2.04 \times 10^5 e^{-2936/T} (s^{-1})$ گزارش شده است بر اساس این اندازه گیری k_h برابر $e^{3769/T - 5.494}$ گزارش شده است.

۱-۷-۲- روشهای پراش - نوترون و پرتو X :

تجزیه ساختاری بلور منفرد نقش مهمی در مطالعه پیوندهای هیدروژنی ایفا می کند چرا که اطلاعات مستقیمی مربوط به استرئوشیمی فراهم می سازد. موقعیت اتمهای هیدروژن برای درک طبیعت پیوند هیدروژنی ضروری است. همراه با طیف سنجی مادون قرمز، تجزیه ساختار بلوری اساسی برای تشخیص پیوندهای قوی، متوسط، و ضعیف است. علاوه بر این اطلاعات لازم برای تشخیص پیوندهای دو، سه و چهار مرکزی فراهم می سازد.

۱-۷-۳- طیف سنجی NMR :

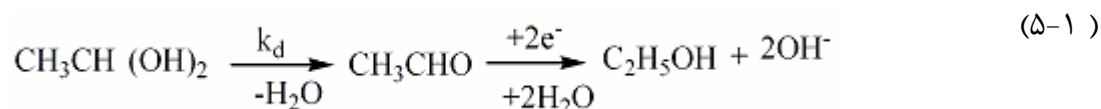
روش بسیار مناسب دیگر برای مطالعه هیدراتاسیون کربونیل تشدید مغناطیسی هسته (NMR) است. کارایی این روش از آنجا ناشی می شود که شیفت شیمیایی مولکول آب و گروه های OH در gem-diol مربوطه کاملا متفاوتند. همچنین دقت بسیار بالا در اندازه گیری کمی این روش نیز باعث می شود که طیف سنجی NMR روش بسیار مناسبی برای مطالعه K تعادل هیدراتاسیون در حلال های مختلف و در شرایط دمایی متفاوت باشد.

۱-۷-۴- طیف سنجی ارتعاشی (زیر قرمز و رامان) :

از نظر تاریخی طیف بینی ارتعاشی (رامان - زیرقرمز) از مهمترین روشها برای بررسی ساختار مولکولی است. گرچه دو روش طیف بینی رامان و زیر قرمز نتایج مشابهی می دهند اما مبنای نظری آنها با یکدیگر متفاوت است. به طوری که این دو روش مکمل یکدیگرند. شیوه های ارتعاشی در ناحیه زیر قرمز و رامان نسبت به تشکیل پیوند هیدروژنی حساسند. البته حساسیت رامان کمتر است به دلیل اینکه نوسان پروتون تغییر کوچکی در میزان قطبش پذیری مولکول ایجاد می کند و به همین علت این نوع طیف سنجی می تواند در بررسی تشکیل Gem-diol (ترکیبات هیدراته کتونها) بسیار مفید باشد.

۱-۷-۵-پلاروگرافی :

از دیگر تکنیک‌هایی که برای مطالعه سنتیکی واکنش دهیدراتاسیون gem diol ها مورد استفاده قرار می‌گیرد واکنش polarography kinetic currents است. Tut yan با استفاده از این روش دهیدراتاسیون استالدهید را بررسی کرد. [۱۵]



k_d ثابت سرعت آگیری از استالدهید می‌باشد.

سپس با استفاده از k_h

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{k_h}{k_d}$$

می‌توان ثابت سرعت هیدراسیون کربونیل را به دست آورد. سنتیک واکنش دهیدراتاسیون فرم آلدئید [۱۶] و استالدهید [۱۷] با استفاده از پلاروگرافی جریان مستقیم مورد مطالعه قرار گرفته است.

