

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه گروه شیمی

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

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه اثر اسیدهای لوئیس بر واکنش حلقه‌زایی ۱ و ۳ دوقطبی بین آزیدو بنزن و آکرولئین

استاد راهنما:

دکتر سعید رضا امامیان

استاد مشاور:

دکتر احسان زاهدی

نگارش:

فتانه شمس

تابستان ۱۳۹۳

تقدیم به

روان پاک پدرم

و

وجود گرانقدر مادرم

سپاسگزاری

از استاد راهنمای گرامی و بزرگوارم جناب آقای **دکتر سعید رضا امامیان** سپاسگزارم که علمم آموخت و مرا عمری رهین منت خویش ساخت از این رو خالصانه ترین و بالاترین مراتب امتنان و سپاس‌های خویش را به محضرشان تقدیم می‌دارم. از اساتید ارجمندم جناب آقای **دکتر احسان زاهدی** به عنوان استاد مشاور و جناب آقای **دکتر سید فرامرز طیاری** که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده داشتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

چکیده

در این تحقیق اثر اسیدهای لوئیس BF_3 ، BCl_3 ، BBr_3 بر روی سینتیک و جهت‌گزینی واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی بین آزیدو بنزن و آکرولئین بصورت تئوری در سطح محاسباتی *B3LYP/6-31G مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد در حالیکه واکنش کاتالیز نشده مورد مطالعه بصورت یک واکنش غیر قطبی، غیر جهت‌گزین و دارای درجه ناهم‌زمانی پائین انجام می‌شود، واکنش کاتالیز شده با اسیدهای لوئیس بصورت یک واکنش قطبی، جهت‌گزین و دارای درجه ناهم‌زمانی بالا انجام می‌شود. علاوه بر این، سد پتانسیل واکنش در حضور اسیدهای لوئیس بصورت قابل توجهی کاهش می‌یابد و فعالیت کاتالیستی این کاتالیزورها در جهت افزایش خاصیت الکترون‌دوستی آکرولئین و در نتیجه کاهش سد پتانسیل واکنش با افزایش اندازه اتم هالوژن افزایش می‌یابد: $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$. جهت‌گزینی در این واکنش‌های کاتالیز شده بجای اثرات الکترونی تحت کنترل اثرات دافعه فضایی بین کاتالیزور و استخلاف فنیل روی آزید قرار دارد. علاوه بر این، اثر حلال بر روی سینتیک و جهت‌گزینی واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی مورد مطالعه در غیاب و در حضور کاتالیزورهای اسید لوئیس بررسی شده است.

کلید واژه ها: حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی؛ آزیدو بنزن؛ آکرولئین؛ جهت‌گزینی؛ شاخص‌های واکنش پذیری DFT؛ توابع پار

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	فصل اول: واکنش‌های حلقه‌زایی ۱ و ۳ دوقطبی
۳	۱-۱ مقدمه
۵	۲-۱ واکنش‌های پری‌سیکلی
۶	۱-۲-۱ نظریه‌ی بقای تقارن اوربیتالی
۱۵	۲-۲-۱ واکنش‌های نوری
۱۶	۳-۲-۱ نظریه‌ی اوربیتال مولکولی پیشتاز
۱۷	۴-۲-۱ نظریه‌ی حالت گذار آروماتیک
۱۹	۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی
۱۹	۱-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی ۱، ۳- دوقطبی
۲۴	۲-۳-۱ جهت‌گزینی و شیمی فضایی
۲۵	۳-۳-۱ دسته‌بندی واکنش‌های حلقه‌زایی ۱، ۳- دوقطبی
۲۷	۴-۳-۱ اثرات الکترونی
۲۸	۵-۳-۱ اثرات فضایی

۲۹	۱-۳-۶ حضور اسید لوئیس
۳۰	۱-۴-۱ مروری بر برخی از مطالعات انجام شده بر روی واکنش‌های حلقه‌زایی ۱،۳ دوقطبی
۴۹	فصل دوم: روش‌های محاسبات کوانتومی
۵۰	۲-۱-۱ مقدمه
۵۰	۲-۲ روش مدلسازی کامپیوتری
۵۲	۲-۲-۱ روش‌های آغازین
۵۲	۲-۲-۱-۱ روش‌های هارتری-فاک
۵۵	۲-۲-۱-۲ روش هارتری-فاک جدید (روش‌های بستگی الکترون)
۵۶	۲-۲-۱-۲-۱ روش‌های بستگی وردشی
۵۷	۲-۲-۱-۲-۲ تئوری اختلال Moler-Plesset
۶۰	۲-۲-۲ روش تابع چگالی
۶۳	۲-۲-۳ سری‌های پایه
۶۴	۲-۲-۳-۱ توابع نوع اسلیتر
۶۵	۲-۲-۳-۲ توابع گوسین
۶۶	۲-۲-۳-۳ سری پایه حداقل
۶۷	۲-۲-۳-۴ سری‌های پایه دوتایی زتا
۶۷	۲-۲-۳-۵ سری پایه ظرفیتی شکافته
۶۸	۲-۲-۳-۶ توابع پایه نفوذی
۶۹	۲-۲-۳-۷ توابع پایه قطبیده
۷۰	۲-۲-۴ معرفی چند محاسبه آغازین
۷۱	۲-۲-۴-۱ محاسبات تک نقطه‌ای
۷۱	۲-۲-۴-۲ محاسبات بهینه‌سازی هندسی
۷۲	۲-۲-۴-۳ محاسبات فرکانس
۷۲	۲-۲-۵ شرح مراحل یک اجرای آغازین
۷۳	۲-۲-۶ فرضیه‌های شیمی کوانتومی آغازین
۷۳	۲-۲-۷ کاربردهای روش آغازین
۷۴	۲-۲-۸ محدودیت‌ها، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازین

۷۵	۲-۲-۹ برنامه Gaussian
۷۵	۲-۲-۱۰ روش‌های نیمه تجربی
۷۷	۲-۳ نرم افزارهای شیمی کوانتومی
۷۹	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۸۰	۳-۱ مقدمه
۸۱	۳-۲ معرفی واکنشگرها و واکنش
۸۲	۳-۳ محاسبات
۸۳	۳-۴ بحث و نتیجه گیری
۹۰	۳-۵ اثر حلال
۹۲	۳-۶ نتیجه گیری
۹۳	۳-۷ پیشنهادات
۹۴	پیوست‌ها
۱۰۵	فهرست منابع
۱۱۴	چکیده انگلیسی

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۱	جدول (۱-۱). ترکیبات ۳،۱-دوقطبی
۳۱	جدول (۲-۱). انرژی‌های HOMO، LUMO (بر حسب au)، پتانسیل شیمیایی μ (بر حسب a.u) و سختی شیمیایی (η بر حسب a.u) الکترون‌دوستی سرتاسری (ω بر حسب eV) برای DZM و MA
۳۳	جدول (۳-۱). B3LYP/6-31G(d) انرژی کل E (بر حسب au)، ($\Delta E, \text{Kcal/mol}$) و انرژی‌های نسبی مربوط به نقاط ثابت درگیر در دو مسیر ایزومر جهتی واکنش ^{13}DC بین MA و DZM
۳۸	جدول (۴-۱). تأثیر اسید لوئیس در حلقه‌زائی دو قطبی
۴۱	جدول (۵-۱). پتانسیل شیمیایی μ (بر حسب au)، سختی شیمیایی (η بر حسب au) و الکترون-دوستی سرتاسری (ω بر حسب eV) برای نیترون، آکرولئین و سه اسید لوئیس کئوردینه شده به آکرولئین
۴۴	جدول (۶-۱). B3LYP/6-31G(d) انرژی‌های کل E (بر حسب au) و انرژی‌های نسبی (ΔE)، Kcal/mol ، در فاز گاز و دی‌کلرومتان برای نقاط ایستا درگیر در مسیر ایزومر جهتی اندو برای واکنش ^{13}DC بین نیترون ۱ و آکرولئین ۲، در غیاب و در حضور LA
۸۵	جدول (۱-۳). انرژی‌های آزاد گیبس نسبی برای TSهای ایزومر جهتی درگیر در واکنش DC-۱، ۳ کاتالیز شده LA بین آزیدوبنزن و آکرولئین
۸۷	جدول (۲-۳). بار خالص در نیمه‌ی آکرولئین-LA برای واکنش DC-۱، ۳ کاتالیز شده توسط LA بین آزیدوبنزن و آکرولئین
۸۷	جدول (۳-۳). انرژی‌های FMO (ϵ_L, ϵ_H)، پتانسیل شیمیایی الکترونی، μ ، سختی شیمیایی، η ، الکترون‌دوستی سرتاسری، ω ، و هسته‌دوستی سرتاسری، N، برای حالت پایه‌ی آزیدوبنزن، آکرولئین، و کمپلکس‌های آکرولئین-LA
۸۹	جدول (۴-۳). توابع پار نوکلئوفیلی و الکتروفیلی به همراه شاخص‌های نوکلئوفیلی و الکتروفیلی محلی برای اتم‌های درگیر در واکنش DC-۱، ۳ کاتالیز شده توسط LA بین آزیدوبنزن و کمپلکس‌های آکرولئین-LA

جدول (۳-۵). انرژی‌های آزاد گیبس نسبی برای TS‌های ایزومر جهتی درگیر در واکنش DC-۹۰
۱،۳ کاتالیز شده توسط LA بین آزیدوبنزن و آکرولئین در حلال دی‌کلرومتان

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱). مکانیسم هماهنگ
۴	شکل (۲-۱). مکانیسم پی‌درپی
۷	شکل (۳-۱). سطوح انرژی و عناصر تقارن بوتادی‌ان
۹	شکل (۴-۱). نمودار سطوح انرژی و عناصر تقارنی بوتادی‌ان - سیکلوبوتن
۱۱	شکل (۵-۱). نمودار همبستگی با چرخش همسو، واکنش حرارتی بوتادی‌ان-سیکلو بوتن
۱۳	شکل (۶-۱). نمودار همبستگی با چرخش ناهمسو، واکنش حرارتی بوتادی‌ان-سیکلو بوتن
۱۴	شکل (۷-۱). قاعده‌ی عدم تقاطع (واکنش حرارتی بوتادی‌ان-سیکلو بوتن)
۱۶	شکل (۸-۱). شمای واکنش نوری
۲۵	شکل (۹-۱). پیش‌بینی جهت‌گزینی حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی براساس نظریه اوربیتال‌های مولکولی مرزی. انرژی HOMO و LUMO و واکنش‌دهنده (بر حسب eV) در داخل پرانتز ذکر شده است
۲۷	شکل (۱۰-۱). دسته بندی واکنش‌های ۳،۱-دوقطبی بر اساس اوربیتال‌های مولکولی مرزی
۳۰	شکل (۱۱-۱). تغییر در اوربیتال‌های مرزی در اثر کنوردینه شدن اسید لوئیس با آلکن (چپ) و با دوقطبی (راست)
۳۲	شکل (۱۲-۱). نمایش انرژی، بر حسب Kcal/mol، برای واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی بین MA و DZM
۳۳	شکل (۱۳-۱). IRC، B3LYP/6-31G(d) برای مسیر ارتو واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دو-قطبی
۳۴	شکل (۱۴-۱). B3LYP/6-31G(d) ساختارهای TS درگیر در دو مسیر ایزومر جفتی برای واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی بین DZM و AM. فاصله‌ها بر حسب Å داده شده‌اند. مرتبه‌های پیوند داخل کرشه داده شده‌اند.
۳۵	شکل (۱۵-۱). ضرایب اوربیتال‌های مرزی: HOMO(DZM) و LUMO(MA)
۳۵	شکل (۱۶-۱). هسته‌دوستی موضعی، ω_K^- ، برای مراکز DZM و الکترون‌دوستی

- موضعی، ω_K^+ ، برای مراکز MA
- ۴۱ شکل (۱-۱۷). توابع فوکوئی نوکلئوفیلی، f_k^- ، در نیترون ۱ و مقادیر الکترون دوستی محلی ω_k ، در آکرولئین ۲، و کمپلکس آکرولئین- $AlCl_3$
- ۴۲ شکل (۱-۱۸). نمایش انرژی، در دی کلرومتان بر حسب Kcal/mol، برای واکنش های حلقه زایی ۱، ۳- دوقطبی کاتالیز نشده (a) و کاتالیز شده با $AlCl_3$ (b)
- ۴۳ شکل (۱-۱۹). ساختارهای TS درگیر در ایزومر جهتی اندو بهینه شده توسط B3LYP/6- $G(d)$ برای واکنش بین نیترون ۱ و آکرولین ۲. فاصله ها بر حسب Å داده شده اند. مرتبه-های پیوند داخل کرشه داده شده اند.
- ۸۲ شکل (۳-۱). واکنش ۱،۳-DC بین آزیدوبنزن (D) و آکرولئین (Dph) در غیاب کاتالیزور LA (بالا) و در حضور کاتالیزور LA (پایین)
- ۸۴ شکل (۳-۲). ساختارهای هندسی بهینه شده برای (۱،۴) TS، چپ، و (۱،۵) TS، راست، درگیر در واکنش حلقه زایی کاتالیز نشده ی ۱،۳-DC بین آزیدوبنزن و آکرولئین همراه با طول های (d₁ و d₂) مربوط به پیوندهای سیگمای جدید تشکیل شده
- ۸۶ شکل (۳-۳). ساختارهای هندسی بهینه شده برای TS های ایزومر جهتی درگیر در واکنش ۱،۳-DC کاتالیز شده بین آزیدوبنزن و آکرولئین شامل طول پیوندهای یگانه جدید تشکیل شده و میزان غیر همزمانی، Δd بر حسب Å

فهرست پیوست ها

صفحه	عنوان
۹۵	۱. اطلاعات ترمودینامیکی آزیدو بنزن محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۹۶	۲. اطلاعات ترمودینامیکی آکرولئین محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۹۷	۳. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۴)TS محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۹۸	۴. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۵)TS محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۹۹	۵. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۴)TS در حضور BF_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۱۰۰	۶. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۴)TS در حضور BCl_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۱۰۱	۷. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۴)TS در حضور BBr_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۱ G*
۱۰۲	۸. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۵)TS در حضور BF_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۱۰۳	۹. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۵)TS در حضور BCl_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*
۱۰۴	۱۰. اطلاعات ترمودینامیکی (۱,۵)TS در حضور BBr_3 محاسبه شده با روش B3LYP و مجموعه پایه ۶-۳۱G*

فصل اول

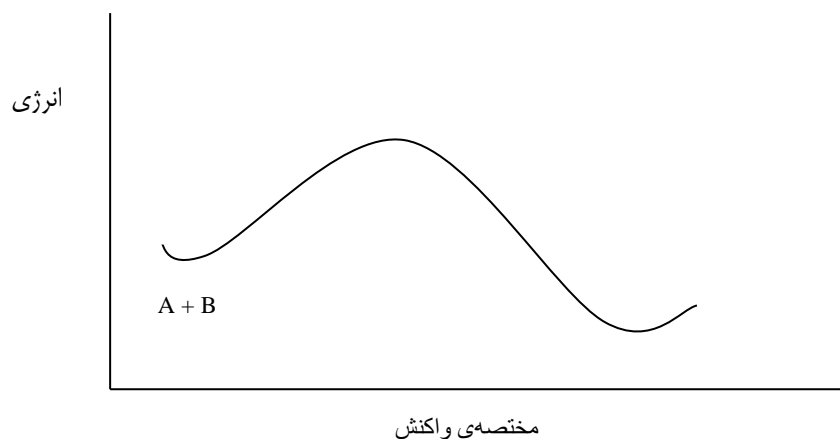
واکنش‌های حلقه‌زایی ۱ و ۳ دوقطبی

۱-۱ مقدمه

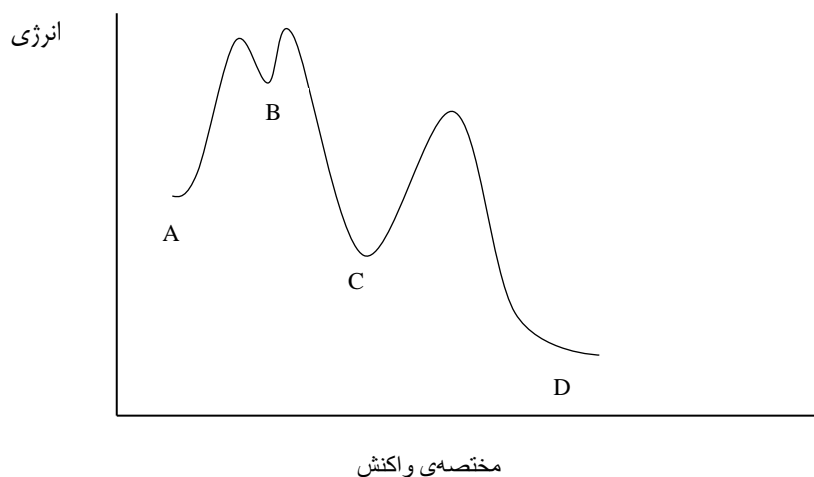
واکنش‌هایی که در آنها بیشتر از یک پیوند گسسته یا تشکیل می‌شود را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد [۸]. در اولین گروه، واکنش در یک مرحله و از طریق یک حالت گذار [۱۳] اتفاق می‌افتد چنین واکنش‌هایی هماهنگ نامیده می‌شوند. نمودار انرژی برای این واکنش‌ها در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۸].

دومین گروه اصلی واکنش‌ها گروهی است که در آن تشکیل یا شکستن پیوند به صورت پی‌درپی انجام می‌شود بنابراین یک یا تعداد بیشتری حدواسط درگیر هستند. این حدواسط‌ها ممکن است مولکول‌های پایدار قابل جداسازی باشند، و یا ممکن است گونه‌هایی با واکنش‌پذیری بالا باشند. اگر حدواسط‌ها مولکول‌های پایدار باشند می‌توان انجام واکنش را به صورت دو یا چند واکنش هماهنگ پی‌درپی تقسیم کرد. در صورتی که حدواسط‌ها ناپایدار باشند فرایند به صورت یک واکنش چند مرحله‌ای^۱ در نظر گرفته می‌شود. نمودار انرژی برای یک واکنش چند مرحله‌ای ساده در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۸].

1. stepwise



شکل (۱-۱). مکانیسم هماهنگ



شکل (۲-۱). مکانیسم پی در پی

در چنین واکنش‌هایی C از A از طریق حد واسط B تشکیل می‌شود. ناپایدار بودن B توسط این حقیقت که کاملاً در یک سطح انرژی کم قرار دارد مشخص می‌شود. آن فقط یک سد انرژی کوچک را دارد که برای تبدیل به محصول یا برگشت به مواد واکنش دهنده باید بر آن غلبه کند. حد واسط C نسبتاً پایدار است و در قسمت عمیق انرژی قرار دارد. اگرچه C اولین محصول قابل جداسازی است که تشکیل می‌شود ممکن است که بعداً در شرایط واکنش به D که پایدارتر است تبدیل شود. C محصول کنترل سینتیکی واکنش A نامیده می‌شود. D که محصول جدا شده بعد از این که سیستم به تعادل رسید می‌باشد محصول کنترل ترمودینامیکی نامیده می‌شود [۸].

۱-۲ واکنش‌های پری‌سیکلی

واکنش‌های هماهنگ بدون واسطه رخ می‌دهند. ساختار گذار به طور همزمان شامل تشکیل پیوند و گسسته شدن پیوند می‌شود هر چند میزان این دو فرایند، الزاماً یکسان نیست. مثال‌های متعددی از هر دو نوع واکنش هماهنگ تک مولکولی و دو مولکولی وجود دارد. یک گروه به ویژه مهم شامل واکنش‌های پری‌سیکلی هماهنگ می‌شود که مشخصه‌ی آن‌ها سازماندهی دوباره و پیوسته‌ی الکترون‌ها از طریق ساختارهای گذار حلقوی است. به علاوه، ساختار گذار حلقوی باید متناظر با آرایش از اوربیتال‌های مشارکت کننده باشد که در سرتاسر واکنش، قادر به حفظ یک برهمکنش پیوندی میان اتم‌های واکنش‌دهنده باشد [۴].

واکنش‌های پری‌سیکلی دارای سه سیمای مشترک هستند:

۱- معمولاً در میان مواد اولیه و محصولات، حداقل یک مولکول غیر اشباع وجود دارد.

۲- واکنش‌ها مستلزم تشکیل یا گسستن پیوندهای σ و مصرف یا تولید پیوندهای π هستند.

۳- واکنشگرها از یک حالت گذرای مزدوج حلقوی عبور می‌کنند [۷].

واکنش‌های پری‌سیکلی را می‌توان به چند دسته تقسیم نمود که عبارتند از:

۱- واکنش‌های الکتروسیکلی

۲- واکنش‌های حلقه‌زایی

۳- واکنش‌های چله تروپی

۴- واکنش‌های سیگما تروپی [۵]

سه نظریه برای بررسی واکنش‌های پری‌سیکلی وجود دارد که عبارتند از:

۱. نظریه‌ی بقای تقارن اوربیتالی^۱: اولین نظریه‌ای است که توسط وودوارد و هافمن برای تشریح واکنش‌های همزمان مطرح شد.

۲. نظریه‌ی اوربیتال مولکولی پیشتاز^۲: این نظریه را فوکوئی^۳ براساس برهمکنش ترازهای اوربیتال مولکولی، HOMO و LUMO بنا نهاد و به دلیل جامعیت، کاربرد بیشتری دارد.

1. Symmetry conservation of orbital.

2. frontier molecular orbital theory.

3. K. Fukui.

۳. نظریه‌ی حالت گذر آروماتیک^۱: ساده‌ترین نظریه برای تفسیر واکنش‌های پری‌سیکلی است که به وسیله‌ی دوار^۲ و زیمرمان^۳ ابداع شد [۲].

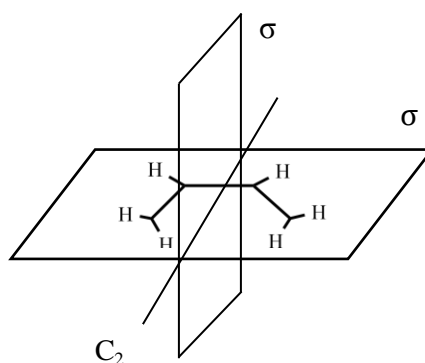
۱-۲-۱ نظریه‌ی بقای تقارن اوربیتالی

قاعده‌ی اول: واکنش‌های همزمان با حفظ تقارن اوربیتالی انجام می‌گیرند. هر یک از اوربیتال‌های مولکولی مواد اولیه با حفظ تقارن با یک اوربیتال مولکولی هم‌تقارن خود در محصول همبستگی دارد. برای این منظور تقارن تمامی اوربیتال‌های شرکت‌کننده در برهمکنش در نظر گرفته می‌شود. برای مثال بوتادی‌ان، دو صفحه تقارن σ و σ' و یک محور تقارن C_2 دارد که تقارن تمامی ترازهای آن نسبت به این عناصر تقارنی در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.

قاعده‌ی دوم: پیوندهای سیگمای مولکول سخت^۴ هستند و اسکلت اصلی مولکول را می‌سازند. ترازهای اوربیتال مولکولی سخت چنین پیوندهایی در واکنش شرکت نمی‌کنند و در انجام واکنش تأثیر چندانی ندارند.

قاعده‌ی سوم: بیشتر مولکول‌ها دارای استخلافند و از نظر تقارنی محدودیت دارند. متیل‌بوتادی‌ان دارای صفحه‌ی تقارن σ و فاقد صفحه‌ی σ و محور C_2 است. صفحه‌ی تقارن σ به علت عدم تغییر در خواص تقارنی عملاً بی‌فایده است. اما چگونگی واکنش‌های پری‌سیکلی به وضعیت تقارنی اوربیتال‌های P پیوندهای π بستگی دارد و شیوه‌ی حرکت همین اوربیتال‌هاست که تعیین‌کننده‌ی شیمی فضایی فرآورده‌هاست [۲].

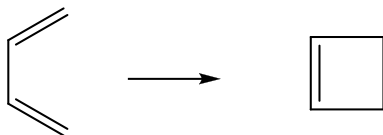
1. transition state aromaticity.
2. M.J. S. Dewar.
3. H. E. Zimmerman.
4. rigid.



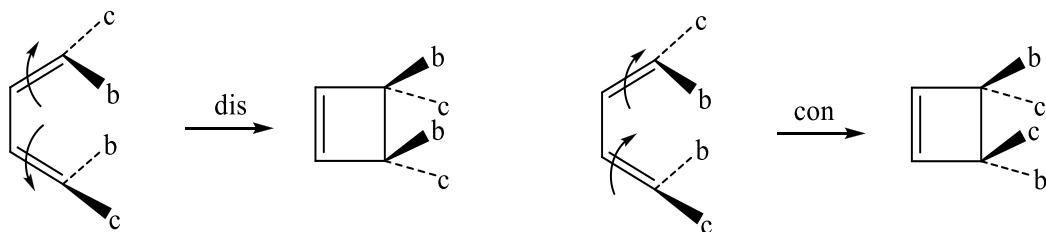
Molecular Orbital	Symmetry
	$C_2 \sigma \sigma'$ SAA
	ASA
	SAA
	ASA

شکل (۳-۱). سطوح انرژی و عناصر تقارن بوتادیان

اثر استخلاف متیل، ثانویه است و در حالت گذر بر انرژی فعال‌سازی تأثیر می‌گذارد. بنابراین، هنگام بررسی تقارن اوربیتالی مولکول‌های واکنش‌دهنده و فراورده، استخلاف‌ها نادیده گرفته می‌شوند. برای مثال به واکنش بسته شدن بوتادیان و تبدیل به سیکلو بوتن توجه کنید.



فرایند می‌تواند طی دو حرکت همسو یا ناهمسو رخ دهد.



نمودار سطوح انرژی مواد اولیه و محصول در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.