





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 واکنش توتومری ۱-۲-۱ تری آزین ۳ تیون

با استفاده از تئوری تابعی چگالی

استاد راهنما:

دکتر سید سعیدرضا امامیان

استاد مشاور:

دکتر بهزاد چهکندی

نگارش:

معصومه قربانی

زمستان ۱۳۹۱



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
Shahrood Branch
Faculty of Science- Department of Chemistry
((M.Sc.)) Thesis
On : Physical Chemistry

Subject:

A theoretical study of the reactions of these
three Teun more Tvtvmry 1-2-1
Using Density Functional Theory

Supervisor:

S.Saeid Reza Emamean Ph.D.

Consulting Advisor:

Behzad Chehkandi Ph.D.

By:

Masomeh Ghorbani

Winter 2012



بسمه تعالی

تعهدنامه اصالت رساله پایان نامه

اینجانب معصومه قربانی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته در رشته شیمی فیزیک که در تاریخ ۱۳۹۱/۹/۱۱ از پایان نامه خود تحت عنوان " مطالعه نظری واکنش توتومری ۱-۲-۱ تری آزین ۳ تیون با استفاده از تئوری تابعی چگالی " با کسب نمره ۱۴/۸۸ و درجه متوسط دفاع نموده ام بدین وسیله متعهد می شوم:

۱) این پایان نامه/ رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و ...) استفاده نموده ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده ام.

۲) این پایان نامه/ رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

۳) چنانچه بعد از فراغت تحصیل، قصد استفاده و هر گونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

۴) چنانچه در هر مقطعی زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با این جانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

نام و نام خانوادگی

امضاء و تاریخ

سپاسگذاری

مراتب سپاس صمیمانه خود را از استاد فرزانه **دکتر سعید رضا امامیان** که به عنوان استاد راهنما با محبت‌های بی دریغشان راهنمای واقعی را هم‌و‌دند و در این راه از هیچ کوششی کوتاهی نکردند، صبر و حوصله ایشان در تمامی مراحل تحقیق قابل ستایش است.

همچنین از استاد مشاور خویش **جناب آقای دکتر بهزاد چهکندی** که در این راه هدایت‌گرم بودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

و با سپاس از همه کسانی که به من آموختند.

و نیز از **جناب آقای دکتر احسان زاهدی** که داوری پایان‌نامه اینجانب را قبول کردند.

این اثر را تقدیم می‌کنم به :

مادرم ، اسطوره مهر و محبت

روح پدرم ، تندیس صبر و استقامت

و برادران عزیزم که در راه اعتلایم از هیچ کوششی فروگذار نکرده

و در تمامی ایام یار و پشتیبانم بوده اند .

و

همسر صبورم :

که در ایام تحصیل با عطوفت ، مرارت آن را متحمل شد و محیط آرام زندگی را برایم مهیا

کرد تا علم بیاموزم .

فرزندان دلبندم :

که ژرفای لبخندشان ، تداعی باغ است و بهار بودنشان زیباترین بهانه خوشبختی است و

امیدوارم بیش از من به تحصیل علم علاقه نشان دهند .

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
مقدمه	۲

فصل اول : کلیات

۱-۱ هتروسیکل های آروماتیک	۳
۱-۱-۱ هتروسیکل های پنج اتمی با شش الکترون π :	۳
۲-۱ فعالیت شیمیایی ترکیبات آروماتیک	۶
۳-۱ توتومری شدن ترکیبات هترو آروماتیک	۷

فصل دوم: پیرازول ها ، تری آزوها و تترازول

۱-۲ پیرازول ها ، تری آزوها و تترازول	۱۱
۱-۱-۲ سنتز حلقه ها	۱۱
۲-۱-۲ روش تولید پیرازول	۱۲
۲-۲ معرفی مولکول ۱و۲و۴- تری آزین -۳- تیول	۱۲
۱-۲-۲ سوابق	۱۳

فصل سوم : روش های محاسباتی در شیمی کوانتوم

- ۱-۳- مقدمه ----- ۱۵
- ۲-۳- طبقه‌بندی روش‌های کوانتومی ----- ۱۶
- ۱-۲-۳- روش‌های نیمه تجربی ----- ۱۷
- ۲-۲-۳- روش‌های Ab initio ----- ۱۸
- ۳-۳- تئوری گوسین ----- ۱۹
- ۱-۳-۳- روش G1 ----- ۱۹
- ۲-۳-۳- روش G2 ----- ۲۱
- ۴-۳- روش هارتري فاک ----- ۲۴
- ۵-۳- روش هارتري فاک محدودشده (RHF) و غير محدودشده (UHF) ----- ۲۶
- ۷-۳- توابع پایه ----- ۲۷
- ۸-۳- سری‌های پایه ----- ۲۹
- ۹-۳- همبستگی الکترونی ----- ۳۱
- ۱-۹-۳- تئوری اختلال ----- ۳۲
- ۲-۹-۳- روش برهمکنش پیکربندی (CI) ----- ۳۳
- ۳-۹-۳- روش کلاستر جفت شده (CC) ----- ۳۴
- ۴-۹-۳- روش میدان خودسازگار چندپیکربندی (MCSCF) ----- ۳۵
- ۵-۹-۳- روش DFT ----- ۳۶
- ۱۰-۳- سازگاری اندازه ----- ۳۸
- ۱۱-۳- مروری بر نظریه سرعت مطلق ----- ۳۹
- ۱۲-۳- اثر حلال روی ثابت‌های سرعت ----- ۴۲
- ۱۳-۳- چگونگی انجام محاسبات شیمی کوانتومی ----- ۴۳
- ۱۴-۳- برنامه‌ها ----- ۴۴

۴۵-..... آینده شیمی کوانتوم - ۱۵-۳

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۴۷-..... ۱-۴ روش کار

۴۷-..... ۲-۴ محاسبات

۴۹-..... ۲-۴- تحلیل داده ها

۴۹-..... ۴-۲-۱- فاز گاز

۵۰-..... ۳-۴ مکانیسم دیمر شدن

۵۵-..... ۴-۴- عامل تونل زنی

۵۵-..... ۵-۴- فاز حلال

۵۶-..... ۶-۴- نتیجه گیری

۵۷-..... منابع فارسی

۵۸-..... منابع غیر فارسی

۶۴-..... چکیده انگلیسی

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) .توتومری شدن وابسته به پروتون در پریدین ۲- یا ۴- استخلاف دار (s یا o و $X=NR$)-----	۷
شکل (۲-۱) . توتومری در پیرازول ها و ایمیدازول ها-----	۹
شکل (۱-۴) – مونومر -----	۴۸
شکل (۲-۴) - مکانیزم دimer شدن-----	۴۹
شکل (۳-۴) – ۱ و ۲ و ۴ تری آزین – سه تیون با یک مولکول آب -----	۵۱
شکل (۴-۴) – ۱ و ۲ و ۴ تری آزین – سه تیون با ۲ مولکول آب -----	۵۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۴) . داده های استخراج شده از ساختارهای بهینه شده در سطح B3lyp و سری پایه $G^{**} 311++-6$ مونومر -----	۴۸
جدول (۲-۴) . داده های استخراج شده از ساختارهای بهینه شده در سطح B3lyp و سری پایه $G^{**} 311++-6$ در مکانیزم دایمر شدن -----	۴۹
جدول (۳-۴) . داده های استخراج شده از ساختارهای بهینه شده در سطح B3lyp و سری پایه $G^{**} 311++-6$ -----	۵۱
جدول (۴-۴) . داده های استخراج شده از ساختارهای بهینه شده در سطح B3lyp و سری پایه $G^{**} 311++-6$ -----	۵۲
جدول (۵-۴) . داده های استخراج شده از ساختارهای بهینه شده در سطح B3lyp و سری پایه $G^{**} 311++-6$ -----	۵۳
جدول (۶-۴) .جدول حاصل از محاسبات اعداد به دست آمده -----	۵۴

چکیده :

ترکیبات آلی از تعداد زیادی ساختار ساخته شده اند گروهی از آنها ترکیبات حلقوی هستند . اگر سیستم حلقوی کربن دار حداقل یک هترواتم داشته باشد این ترکیب هتروسیکل محسوب می شود که نقش زیادی در فرآیندهای داروئی ، شیمی گیاهی ، عکاسی ، پزشکی و ... دارد . می توان این ترکیبات را بصورت های مختلف در آورد و به ساختار آنها تغییرات دلخواه داد . گروه وسیعی بصورت پنج عضوی و ۳ عضوی می باشند که نمونه آنها تری آزینها می باشند حلقه های تری آزین که می توان به عنوان نمونه به ۱و۲و۴ تری آزین اشاره کرد از این جمله اند که فرایند توتومری شدن در تری آزون ها باعث بوجود آمدن چندین فرم می شود . واکنشهای توتومری یکی از سریعترین واکنش ها در قلمرو شیمی بوده که بواسطه سرعت بسیار زیادشان گاه مطالعه تجربی آنها با مشکل روبرو شده است . از اینرو مطالعه نظری آنها می تواند راهگشا باشد . این واکنشها در مولکولهای دارویی بسیار حائز اهمیت بوده و فعالیت داروها را متاثر می سازد در ضمن این واکنشها می توانند به شدت تحت تاثیر حلال ، خصوصاً حلالی که قدرت ایجاد پیوند هیدروژنی دارد؛ واقع شوند . در این تحقیق واکنش توتومری (پروتون شیفت) در ۱و۲و۴ تری آزین ۳-تیون در فاز گاز و حلال با روش B_3LYP با استفاده از سری پایه $G^{**++}311-6$ مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد . همچنین اثر حلالهای قطبی و پروئیک به ویژه آب بر تعادلات از لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی مورد بحث قرار می گیرد.

مقدمه :

هتروسیکل ها ترکیباتی هستند که در آن یک یا چند اتم کربن با چند اتم غیر کربن پیوند دارند . ترکیبات هتروسیکل می توانند با نیتروژن یا اکسیژن جایگزین شوند .

بسیاری از ترکیبات هتروسیکل ، نام متداول دارند اما در نامگذاری آیوپاک ، با استفاده از پیشوندهای آزا برای (N) اکسا برای O، (تیا) برای S ، نوع و محل استخلاف را مشخص می کند .

به طور کلی ترکیبات هتروسیکل به دو دسته تقسیم می شوند :

۱- هتروسیکل های غیر آروماتیک

۲- هتروسیکلهای آروماتیک

غیر آروماتیک (هتروسیکل) مشتقاتی از خانواده سیکلونها هستند . هتروسیکل های مانند سیکلوپروپانها یا سیکلوبوتانها که به علت کشش حلقه ، نسبتاً واکنش پذیرند . هتروسیکل های سه ضلعی به علت عدم کشش حلقه ، نسبتاً بی اثرند.

فصل اول :

کلیات

۱-۱ هتروسیکل های آروماتیک :

ترکیباتی مثل هتروسیکلوپنتادی ان ها ، جزء ترکیبات آروماتیکی شش الکترونی طبقه می شوند . این ترکیبات دارای یک واحد بوتادی ان بوده که در حلقه آنها یک هترواتم حامل زوج الکترونهاى تنها وجود دارد که دارای الکترونهاى نامستقر می باشند .

هتروسیکل ها ترکیباتی آلی میباشند که بیشتر به صورت حلقوی وجود دارند باید بدانیم که اگر سیستم حلقوی متشکل از اتم کربن و حداقل یک عنصر دیگر باشد این ترکیب به عنوان هتروسیکل طبقه بندی می شود . هتروسیکل ها به عنوان شفاف کننده نوری ، ضد اکسایش ، افزودنی ها و بسیاری از عوامل دیگر بکار می روند . فولیک اسید برای درمان کم خونی بکار می رود که یک هتروسیکل نیتروژن دار می باشد .

آنتی بیوتیک ها هم از این گروه می باشند که پنی سیلین جزء ترکیبات هتروسیکل دو حلقه ای هستند .

اما ترکیبات مضری مانند هروئین ، کافئین ، نیکوتین که از برگ توتون تشکیل می آید ، آئین که محرک و تسکین دهنده موضوعی می باشد و LSD که یک ترکیب توهم زا است جزء ترکیبات هتروسیکل به شمار می رود .

یکی از مهمترین ویژگی های ترکیبات هتروسیکل این است که میتوان ساختمان آنها را برای دستیابی به تغییر دلخواه در عملکرد ماهرانه دستکاری کرد. هتروسیکلها بطور کلی دارای تفاوت و تشابه هایی میباشند. اختلاف آنها در خاصیت اسید یا بازی در اختلاف حمله توسط الکترون دوست هائیا هسته دوست هاو اختلاف قطبیت میباشد.

خصوصیت دیگر هتروسیکل ها در ساختمان آنها است که ممکن است گروه فعال به عنوان استخلاف یا بخشی از خود سیستم حلقوی ظاهر شود. برای مثال اتم نیتروژن بازی

میتوانند هم به صورت استخلاف آمینو و هم بصورت بخشی از حلقه ظاهر شود. بنابراین ساختمان متنوعی دارد.

۱-۱-۱ هتروسیکل های پنج اتمی با شش الکترون π :

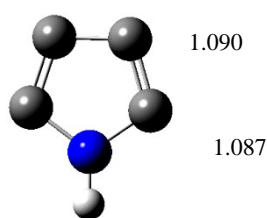
هتروسیکل های اشباع شده مسطح را که دارای پنج اتم میباشند میتوان یک سیستم آروماتیک در نظر گرفت به شرط اینکه دارای یک حلقه نامنقطع از اوربیتالهای p با شش الکترون باشند.

آنالوگ حلقوی کربنی این هتروسیکلها آنیون سیکلو پنتادی ان است. این ترکیب یک پنج ضلعی متقارن مسطح است که دارای پنج اتم کربن با هیبرید sp و حلقه ای از اوربیتال P دارای شش الکترون میباشد.

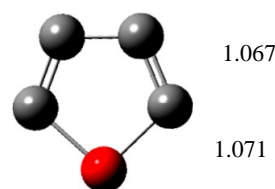
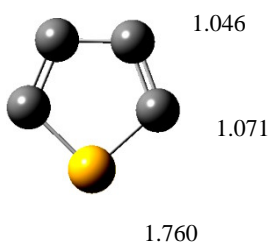
مثال پیرول را به عنوان نمونه از هتروسیکل های پنج عضوی آروماتیک در نظر میگیریم. پیرول یک مولکول مسطح که در آن نیتروژن هیبرید sp دارد. سر پیوند سیگمای متصل نیتروژن در صفحه مولکول قرار دارند و اوربیتال P که عمود بر صفحه است دارای جفت الکترون های تنهای باقیمانده است. این اوربیتال P نیتروژن با چهار اوربیتال P اتمهای کربن تداخل کرده و منجر به ایجاد یک سیستم حلقوی الکترون π میشوند که متشکل از پنج اوربیتال P است که جمعا شش الکترون دارد.

گروه هتروسیکل های آروماتیک پنج عضوی بسیار بزرگتر از گروه هتروسیکل های شش عضوی است. تنها یکی از اتمهای حلقه باید دو ظرفیتی باشد و بنابراین اتمهای بیشتری میتوانند در حلقه های پنج عضوی بی بار شرکت کنند.

برای مثال یک اکسیژن میتواند جایگزین یک گروه CH از آنیون سیکلو پنتادی ان شود و هتروسیکل ناشی از این جایگزینی فوران است که یک مولکول مسطح است و مانند پیرول ساختمان غیر مستقر دارد به شرط آنکه یکی از خروج های الکترونی ناپیوندی اکسیژن در شش گانه الکترونی آروماتیک شرکت کند. در حقیقت میزان این عدم استقرار به اندازه پیرول نیست زیرا اکسیژن الکترو نگاتیوتر است و زوج الکترون ناپیوندی اکسیژن محکمتر به هترو اتم متصل میشود.



1.647



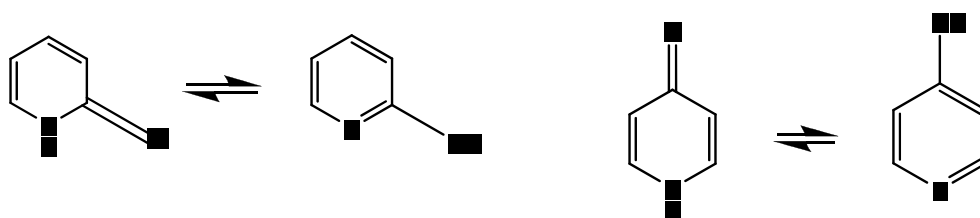
1.760

۲-۱ فعالیت شیمیایی ترکیبات آروماتیک :

در اینجا مفهوم خاصیت آروماتیک به پایداری بنزن و فقدان فعالیت شیمیایی آن، در مقایسه با یک پلی ان واقعی نسبت داده میشود. بر اساس دیدگاه سنتی ترکیبات آروماتیک در واکنشهایشان تمایل بیشتری به ایجاد محصولات جانشینی تا محصولات افزایشی یا ناشی از باز شدن حلقه دارند. به دلیل تمایل به حفظ سیستم حلقوی در واکنش و ارتباط نوع محصول به پایداری سیستم حلقوی این دیدگاه معتبر است. در هر حال فعالیت شیمیایی را نمی توان به عنوان شاخص خاصیت آروماتیک در نظر گرفت چرا که این مساله وابسته به اختلاف انرژی بین حالت پایه و حالت واسطه میباشد.

۱-۳ توتومری شدن ترکیبات هترو آروماتیک:

بسیاری از ترکیبات هترو آروماتیک میتوانند به صورت دو یا چند شکل وجود داشته باشند. هنگامیکه سایر نقاط پروتونه شدن، هترو اتم باشند به طور معمول در اثر انتقال سریع بین مولکولی پرتون میان یک اتم نیتروژن درون حلقه و یک استخلاف نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد حالت تعادل برقرار می گردد.



شکل (۱-۱). توتومری شدن وابسته به پروتون در پیریدین ۲- یا ۴- استخلاف دار (s یا o) (X=NR و)

این تعادل در مشتقات پیریمیدین و پورین اهمیت زیادی دارد. این هتروسیکل ها در ساختمان اسیدهای نوکلئیک شرکت دارند. هنگامیکه یک توتومر در محلول غالب می شود، ساختمان آن را می توان با مقایسه طیف های زیر قرمز، فرابنفش یا NMR آن با مشتقاتی که به طور مناسب آلیله شده اند تعیین کرد.

برای مثال، طیف فرابنفش ۲- پیریدون در انواع حلالها بسیار شبیه ۱- متیل ۲- پیریدون است اما کاملاً با طیف ۲- متوکسی پیرودون، تفاوت دارند بنابراین می توان نتیجه گرفت که تعادل بین ۲- پیریدون و ۲- هیدروکسی پیریدون در این محلول ها کاملاً تمایل تشکیل توتومر ۲- پیریدون دارد.

وضعیت تعادل های وابسته به پروتون می توانند تحت تاثیر طبیعت حلال و غلظت محلول قرار گیرند.

البته مشخص است که آروماتیک بودن نسبی توتومر های مختلف ارتباط اندکی با ساختمان توتومر غالب در محلول دارد این موضوع با غلظت محلول و طبیعت حلال بهتر تعیین می گردد. البته واکنش های شیمیایی محلول توتومری لزوماً مرتبط با ساختمان توتومر غالب نمی باشند. بخصوص اگر انتقالات پروتونی بین توتومرها سریع رخ دهد. توتومر های

ترکیبات آروماتیک معمولاً بر اساس ساختمان شکل غالب در محلول نامگذاری رسم می شوند .

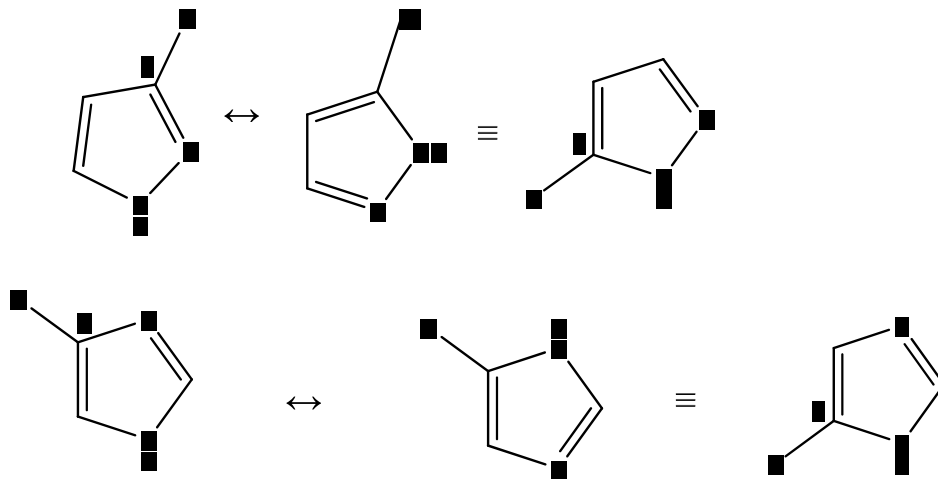
ترکیبات حلقوی پنج عضوی با دو یا چند هترواتم حلقه های پنج عضوی بزرگترین و متنوع ترین گروه هتروسیکل آروماتیک ، این بیش از یک هترواتم گروه می باشند که با تعویض گروه CH با نیتروژن دارای هیبرید SP از فوران ، پیرول یا تیوفن می شوند در هر حال ، تقریباً همه ی نام های ارجح برای حلقه های حاوی نیتروژن به آزول ختم می شود .

وجود اتم نیتروژن اضافی در حلقه ها ، بر خواص حلقه آثار مهمی می گذارد . اتم های نیتروژن اضافی ، دارای جفت الکترون در سطح حلقه هستند که در سیستم حلقه دخالتی ندارند و بدین ترتیب نقطه مناسبی را برای حمله پروتون ها و سایر الکترون دوست ها فراهم می کنند . علاوه بر این ، اتمهای اضافی نیتروژن باعث کاهش سطوح انرژی اوربیتال π ای می گردند . نتیجه نهایی حمله الکترون دوستی به سوی اتم کربن در مقایسه با پیرول ، فورال را مشکل می سازد . البته اثر اتم های نیتروژن اضافی را می توان در خواص اسیدی و بازی هتروسیکل ها مشاهده کرد . جفت الکترون تنها بر روی نیتروژن مکان مناسبی برای پروتونه شدن است و اغلب آزول ها بازهای قوی تری نسبت به پیرول هستند . از سوی دیگر پایداری آنیون های آزولید خیلی بیشتر از آنیون های پیرولید می باشد . بنابراین آزول های حاوی گروه NH اسیدهای قوی تر نسبت به پیرول می باشند . در این گروه ایمیدازول یک باز نسبتاً قوی است

یکی از نتایج تحرک آسان پروتون های در آزول های بدون استخلاف سوی نیتروژن ، این است که این ترکیبات در حالت مایع و جامد بطور گسترده ، پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند . بنابراین این مواد در مقایسه با پیرول راحت تر در آب حل می شوند . پیوند هیدروژنی در آزول های دارای استخلاف روی نیتروژن یا در اکسازول ها و تiazول ها ، ممکن نیست ، اثر پیوند هیدروژنی در خواص ایمیدازول های بدون استخلاف شهود است .

اثر مهم دیگر تحرک پروتون این است که در دی آزول ها، تری آزول ها ، ترازول های بدون استخلاف روی نیتروژن به دلیل انتقال بین مولکولی پروتون ، اشکال توتومری وجود دارد . این انتقال پروتون بقدری سریع است که اجازه جداسازی ساختمان مجزا را

نمی دهد . در این شکل توتومری ایمیدازول ها و پیرازول ها ناقرینه استخلاف دار نشان داده شده است . تری آزل ها که اتم های نیتروژن بیشتری دارند. اشکال توتومری بیشتری نیز دارا می باشند .



شکل (۲-۱). توتومری در پیرازول ها و ایمیدازول ها