

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد " M.Sc. "

مطالعه و بررسی واکنش تشکیل 3 و 5 - تری آریل بنزن از
واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در فاز گازی و بررسی
تاثیر نانو اکسید های فلزی به عنوان کاتالیزگر در انجام
واکنش

عباس ناظمی پور

استاد راهنما:

دکتر محمد چهکندی

استاد مشاور:

دکتر رضا طیبی

بهمن ۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای عباس ناظمی پور

تحت عنوان:

مطالعه و بررسی واکنش تشکیل $5\text{و}3\text{و}1$ - تری آریل بنزن از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در فاز گازی و بررسی تاثیر نانو اکسید های فلزی به عنوان کاتالیزگر در انجام واکنش

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۱/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی : دکتر رضا طیبی		نام و نام خانوادگی : دکتر محمد چهکندی
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر بهنام آزادگان		نام و نام خانوادگی : دکتر حامد اکبر زاده

دیباچه

به نام خدا

ستایش خداوندی را سزااست که از اسرار نهان آگاه است. و نشانه های آشکاری در سراسر هستی بر وجود او شهادت می دهند؛ هرگز برابر چشم بینندگان ظاهر نمی گردد؛ نه چشم کسی که او را ندیده می تواند انکارش کند، و نه قلبی که او را شناخت، میتواند مشاهده اش نماید.. در والایی و برتری بی همتاست؛ پس، از او برتر چیزی نیست، و آنچنان به مخلوقات نزدیک است که از او نزدیکتر چیزی نمی تواند باشد ...

مرتبه ی بلند او را از پدیده هایش دور نساخته، و نزدیکی او با پدیده ها، او را مساوی چیزی قرار نداده است.. شعر در وصف خداوند عقل ها را بر حقیقت ذات خود آگاه نساخته، اما از معرفت و شناسایی خود باز نداشته است.. پس اوست که همه ی نشانه های هستی بر وجود او گواهی می دهند، و دل های منکران را بر اقرار به وجودش واداشته است، خدایی که برتر از گفتار تشبیه کنندگان و پندار منکران است....(ربنا الذی اعطی کل شیء خلقه ثم هدی) "آتشی نمی سوزاند" ابراهیم "راو دریایی غرق نمی کند" موسی "رامادری، کودک دلبنده را به دست موجهای خروشان "نیل" می سپارد تا برسد به خانه ی فرعون تشنه به خونش دیگری را برادرانش به چاه می اندازند سر از خانه ی عزیز مصر درمی آورد مکر زلیخا زندانش می کند، اما عاقبت بر تخت ملک می نشیند از این "قصص" قرآنی هنوز هم نیاموختی؟! که اگر همه ی عالم قصد ضرر رساندن به تو را داشته باشند و **خدا نخواهد نمی تواند** او که یگانه تکیه گاه من و توست پس به "تدبیرش" اعتماد کن، به "حکمتش" دل بسپار، به او "توکل" کن؛ و به سمت او "قدمی بردار"، تا ده قدم آمدنش به سوی خود را به تماشا بنشینی

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت استاد اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از استاد، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ " :

تقدیم به :

روح پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یابوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛ و تقدیم به همسر مهربان و صبورم که در تمام لحظات مشوقم بود و قوت قلب و انگیزه ی تلاشم و فرزندان عزیزم که متواضانه در این مدت تحملم کردند .

از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر محمد چهکندی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛ از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای دکتر رضا طیبی، که زحمت مشاوره این پایان نامه را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛

و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر حامد اکبر زاده که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدن و از دکتر بهنام آزادگان نماینده تحصیلات تکمیلی کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید

در این پژوهش، مکانیسم فرایند سه حلقه ای شدن استوفنون در حضور و عدم حضور کاتالیز گرهای $H_3PO_4, H_2SO_4, FeCl_3, TiCl_4$ به کمک محاسبه های نظریه تابع چگال مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیز گر ها دارای بالاترین ثابت سرعت تجربی گزارش شده می باشند. مکانیسم ارائه شده شامل پروتونه شدن استوفنون و یک تغییر آرایش و جابجایی محل قرار گرفتن پیوند ها ی دو گانه و سپس یک واکنش حمله هسته دوستی مستقیم استوفنون تغییر آرایش یافته به استوفنون پروتونه شده می باشد. برای این مکانیسم سه مرحله تعیین کننده سرعت قابل بررسی است. این مرحله ها شامل انتقال و تشکیل حلقه پروتونه شده می باشد. بنابراین سه حالت گذار متفاوت (TS_1, TS_2 و TS_3) برای مکانیسم در حضور و یا عدم حضور کاتالیزگر مورد انتظار است. کاتالیز گر ها با قدرت پروتون گیری قوی تر، سرعت واکنش را بیشتر افزایش و سطح انرژی فعال سازی را بیشتر کاهش می دهند. نتیجه های ما نشان می دهد که $FeCl_3$ و $TiCl_4$ واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را در مسیری با سد انرژی فعال سازی کمتر به پیش می برند. تمامی محاسبه ها به وسیله ی نرم افزار گوسین ۰۹ با سطح $B3LYP$ ، سری پایه LANL2DZ برای اتم های فلزی و $g(d,p)+311-6$ برای دیگر اتم ها انجام شد.

کلید واژه ها:

دینامیک مولکولی - طراحی ایزومر های مختلف - ۵۳ و ۱۰۳ تری آریل بنزن-سیکلوتریمریزاسیون- بدون حلال- انرژی جذب

فصل نخست.....	۱
شیمی و مکانسیم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون	۲
۱-۱- شیمی و مکانسیم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون	۳
۲-۱- پیشینه و سابقه تاریخی (نظری و تجربی) موضوع پژوهش:	۵
۳-۱- مکانسیم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون	۶
۱- ۳- ۱- مرحله نخست پروتونه شدن استوفنون (انوله شدن)	۶
۲-۳- ۱- مرحله دوم: مکانسیم حمله ی هسته دوست به ملکول استوفنون	۷
۳-۳- ۱- مرحله ی حذف آب:	۸
۴-۱- کاتالیز گرهای دارای پروتون	۱۱
۵-۱- نتیجه ی افزایش و کاهش دما بر سرعت واکنش های شیمیایی	۱۲
۶-۱- کارهای تجربی انجام گرفته شده	۱۲
فصل دوم.....	۱۵
دییایچه ای بر شیمی محاسباتی.....	۱۵
۱-۲- دییایچه ای بر شیمی محاسباتی	۱۶
۱-۲- ۱- شیمی محاسباتی	۱۶
۲-۱- ۲- شیمی نظری	۱۶
۲-۲- تاریخچه ی شیمی محاسباتی	۱۶
۳-۲- حوزه های شیمی محاسباتی	۱۷
۱-۳- ۲- مکانیک کوانتومی	۱۷
۲-۳- ۲- مکانیک ملکولی و نظریه ی ساختار الکترونی	۱۸
۳-۳- ۲- روش ساختار الکترونی	۲۰
۴-۳- ۲- روش مکانیک ملکولی	۲۰
۴-۲- روش نیمه تجربی	۲۰
۵-۲- روش آغازین	۲۰
۶-۲- نظریه تابع دانسیته	۲۲
۷-۲- روش های هیبریدی	۲۳
۱-۷- ۲- روش پیشنهادی گروه پاپل G_3, G_2	۲۳
۲-۷- ۲- روش پیشنهادی گروه پترسون GBS	۲۳

۲۳	۸-۲- مجموعه تابع های پایه Bassisat
۲۳	۸-۲-۱- تابع های پایه ساده با پایه مستقر
۲۳	۸-۲-۲- تابع های پایه پیشرفته یا پایه گسترده
۲۶	۸-۲-۲- مجموعه تابع ها پیشرفته یا پایه گستر
۲۶	۹-۲- بهینه سازی:
۲۷	۱۰-۲- کمینه موضعی :
۲۷	۱۱-۲- حالت گذار :
۲۹	۱۲-۲- کمپلکس های فعال شده یا حالت های گذار
۳۰	۱۳-۲- گونه های گذار
۳۰	۱۴-۲- ساختار های حالت گذار
۳۰	۱۴-۲-۱- روش IRC :
۳۱	۱۴-۲-۲- روش QST2 :
۳۱	۱۴-۲-۳- روش QST3 :
۳۷	فصل سوم.....
۳۷	بحث و نتیجه گیری.....
۳۸	۳-۱- مقدمه ای در مورد خروجی های محاسباتی
۳۹	۳-۲- تفسیر فایل خروجی Gaussian
۴۲	۳-۳- اطلاعات مربوط به تابع های پایه
۴۲	۳-۴- انرژی
۴۳	۳-۵- بهینه کردن واکنش دهنده ها و تعیین حالت گذار:
۵۶	۳-۵- مقایسه ی حالت های گذار
۵۶	۳-۶- ساختار های بهینه شده در حضور کاتالیز گر ها
۶۲	۳-۷- مقایسه فعالیت کاتالیزگری
۶۷	۳-۸- نتیجه گیری کلی
۷۵	پیوست.....
۸۳	منابع.....

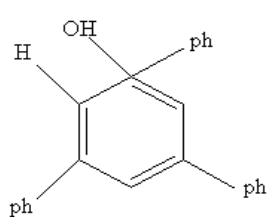
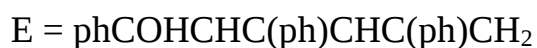
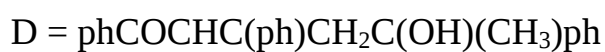
جدول (۱-۱) نتیجه های تجربی چند واکنش در دمای ثابت ومول تغییر کرده از کاتالیز گر.....	۱۳
جدول (۲-۱) نتیجه های تجربی بدست آمده از کار های آزمایشگاهی	۱۴
شکل (۱-۲) مراحل کامل مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون.....	۳۲
شکل (۱-۳) استوفنون بر روی محور ها.....	۳۹
شکل (۲-۳) استوفنون پروتونه شده	۴۴
شکل (۳-۳) ملکول تغییر یافته ی استوفنون.....	۴۴
شکل (۴-۳) بر همکنش استوفنون با تغییر یافته ی آن.....	۴۵
شکل (۵-۳) برهمکنش استوفنون پروتونه شده با تغییر یافته ی آن * شکل (۶-۳) تشکیل TS ناشی از برهمکنش.....	۴۶
شکل (۷-۳) نمودار کلی تبدیل مواد اولیه به فرآورده ها * شکل (۸-۳) TS تبدیل شده به محصول.....	۴۷
شکل (۹-۳) ساختار TS1 * شکل (۱۰-۳) ساختار TS2.....	۴۹
شکل (۱۱-۳) ساختار TS3.....	۵۰
شکل (۱۲-۳) نمودار کلی تغییر انرژی * جدول (۱-۳) تغییر انرژی TS های سه گانه * شکل (۱۳-۳) نمودار تغییر انرژی TS3.....	۵۱
شکل (۱۴-۳) نمودار تغییر انرژی TS2 * شکل (۱۵-۳) نمودار تغییر انرژی TS1.....	۵۲
جدول (۲-۳) تغییر انرژی مواد اولیه با TS، بدون کاتالیز گر و در حضور کاتالیز گر.....	۵۳
شکل (۱۶-۳) نمودار انرژی در کاتالیز گر برای TS های سه گانه.....	۵۳
شکل (۱۷-۳) ساختار بهینه شده ی TS های سه گانه در حضور کاتالیز گر.....	۵۶
شکل (۱۸-۳) ساختار بهینه شده ی کاتالیز گر ها.....	۶۲
شکل (۱۹-۳) ساختار بهینه شده ی گونه های پروتون دار شده و بی پروتون.....	۶۴
جدول (۳-۳) سطح انرژی کاتالیز گر ها * شکل (۲۰-۳) تفاوت انرژی TiCl_4 و HTiCl_4	۶۶
شکل (۲۱-۳) تفاوت انرژی FeCl_3 و HFeCl_3 * شکل (۲۲-۳) تفاوت انرژی H_2PO_4 و H_3PO_4	۶۷
شکل (۲۳-۳) تفاوت انرژی HSO_4 و H_2SO_4	۶۸
شکل (۲۴-۳) ساختار بهینه شده ی مواد اولیه و فرآورده های درگیر در مکانیسم سه حلقه ای شدن استوفنون.....	۷۰

فصل نخست

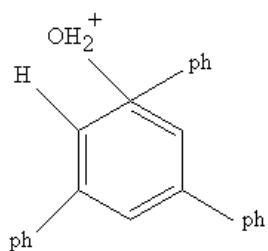
شیمی و مکانسیم واکنش سه حلقه ای

شدن استوفنون

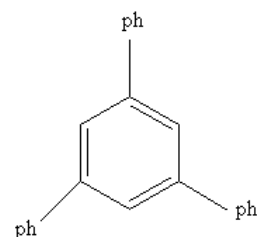
اختصار های به کار برده شده در متن



F



F-G-INTER



G

DBSA = 4-Dodecylbenzenesulfonic acid (پاراتولون سولفونیک اسید)

PTSA = $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (اسید توسیلیک)

OTf = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTf}$ (Trifluoromethanesulfonate)

۱-۱- شیمی و مکانسیم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون

استوفنون یک کتون است که دارای گروه عاملی $C=O$ کربونیل می باشد، بنا براین لازم است در ابتدا در مورد کتون ها و واکنش های که انجام می دهند مطالبی بیان شود. استوفنون با نام های دیگری چون فنیل کتون و یا ۱-فنیل اتانول دارای جرم ملکولی ۱۲۰٫۱۵ گرم می باشد، بصورت مایع بدون رنگ می باشد که نقطه ذوب آن ۲۰ درجه سانتی گراد و دمای احتراق آن ۵۷۲ درجه سانتی گراد می باشد.

آلدهید ها و کتون ها در چند نوع فعل و انفعال شرکت می کنند که مهمترین آن به شکل های زیر است:

۱) حمله الکترون خواهی اسیدهای لوئیس روی اکسیژن گروه کربونیل موجب افزایش چگالی بار مثبت کربن گروه کربونیل می شود که در نهایت موجب افزایش خصلت اسیدی پروتون های کربن های آلفای کربونیل می گردد. درستی این نکته به وسیله روش های نرم افزاری تأیید شده است. [۴]

۲) حمله هسته خواهی بر کربن گروه کربونیل دومین دسته وسیع از واکنش های آلدهید ها و کتون ها را تشکیل می دهد. به عنوان مثال از افزایش آب بر آلدهید ها و کتون ها دیول دوقلو^۱ پدید می آید و درصد تشکیل آن به ساختمان ماده و به پایداری فرآورده های به وجود آمده بستگی دارد. به عنوان مثال مقدار دیول دوقلوی تولید شده از استون در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد خیلی کم و قابل چشم پوشی است در صورتی که آلدهید فرمیک و تری کلرو استالدهید به خوبی و به طور کامل به دیول دو قلو تبدیل می شوند.

استفاده از روش های مبتنی بر شیمی سبز و استفاده از کاتالیزگر های مناسب، بدون خطر و ارزان قیمت در سنتز ترکیب های آلی با ارزش در صنعت از اولویت بسیار زیادی برخوردار است. ضمن این که انجام بسیاری از فرایندهای سنتزی شیمیایی با استفاده از کاتالیزگرهای معدنی از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. زیرا از این روش ها می توان بسیاری از پیش ماده های مورد استفاده در شیمی دارویی و داروسازی را تولید کرد. بنابراین یافتن روش های کم هزینه و به صرفه و تمیز در سنتز آنها دارای اهمیت بسیار بوده است. و با توجه به موقعیت ویژه ی کشور ما از خروج مبلغ های ارزی قابل توجهی در خرید این ماده ها جلوگیری می کند. از طرفی استفاده از واکنش گرهای که منجر به آلودگی زیست محیطی نشوند و ارزان قیمت نیز باشند از اولویت ویژه برخوردارند. در این میان استفاده از اسیدهای لوئیس که آلودگی زیست محیطی کمتری ایجاد نمایند و از نظر صنعتی مشکل کمتری ایجاد کنند نیز از اهمیت زیادی برخوردارند. یکی از مهمترین ترکیب هایی که این

شرایط را دارا می باشند اکسیدهای فلز های واسطه و اصلی در جدول تناوبی هستند. همچنین در چند دهه اخیر مشخص شده که ترکیب های پلی اکسو متال هم که در واقع اکسیدهای فلزی پیچیده به شمار می روند. نیز می توانند در واکنش های کاتالیزگری گوناگون مورد استفاده قرار گیرند. تمام مورد هایی که ذکر آن رفت در شرایط ملایم می توانند مانند سوپراسیدها خاصیت اسیدی لوئیس از خود بروز دهند. و بررسی نانواکسید های عنصر های واسطه ی سری نخست از جمله اکسید های روی، تیتانیوم و ... ؛ و هم اکسیدهای فلزهای دیگر که در واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار گیرند سرعت واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را چه تغییری از نظر سرعت و مکانیسم آن پدید می آورند.

شیمی محاسباتی شاخه ای از دانش شیمی است که با استفاده از رایانه به حل مسئله های شیمی می پردازد. وجود نرم افزارهای گوناگون شیمی محاسبه ای امکان پیش بینی ساختار مولکولی، ساختار الکترونی گونه های شیمیایی، بررسی مولکولی واکنشهای شیمیایی و غیره را فراهم می شود. همچنین در بسیاری از موردها امکان پیش بینی پدیده های شیمیایی اندازه گیری نشده و یا مشاهده نشده را فراهم می کند ۱ و ۳ و ۵- تری آریل بنزن ترکیب مفیدی است که تا کنون در صنایع الکترونیکی و به عنوان پایدار کننده و هم چنین به عنوان یک بسپار رسانای جریان برق بسیار مورد توجه بوده است [۴] هم چنین این ترکیب به عنوان یک میانجی و حد واسط برای سنتز ترکیب های دارویی پلی آروماتیک^۱ نیز مورد استفاده واقع شده است. در نتیجه سنتز این ترکیب از روش های متفاوت توجه افراد زیادی را به خود جلب کرده است و روش های متفاوتی برای سنتز آن مورد توجه بوده است [۴] با توجه به مطلب ذکر شده در بالا قصد داریم اطلاعاتی پیرامون مکانیسم عمل سه حلقه ای شدن استوفنون و مشتق های آن بدست آورده شود. تاثیر گروه های متفاوت کشنده و دهنده الکترونی را بررسی نماییم و نقش آنها را برای دستیابی به فرآورده مورد نظر یعنی ۱ و ۳ و ۵- تری آریل بنزن بررسی نماییم. هم چنین قصد داریم با روش های دینامیک مولکولی ارتباطی بین ساختار و واکنش پذیری استوفنون و تشکیل فرآورده مورد نظر پیدا کنیم. سپس بر اساس نتیجه های بدست آمده و تعیین گروه های عمل کردی آن اقدام به طراحی مشتق های جدید نموده و این مشتق های را از نظر قدرت اتصال با ترکیب الگو مقایسه کنیم. واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در محیط گازی به منظور تشکیل ۱ و ۳ و ۵- تری آریل بنزن با محاسبه ی انرژی پایداری و حالت های پایدار ترکیب های آن در حضور گروه های کشنده و دهنده الکترون که بر روی حلقه ی بنزنی قرار می گیرد، بررسی شده و در فاز گازی و بدون حضور حلال بر هم کنش این سه ملکول به منظور تشکیل فرآورده با استفاده از محاسبه های شیمی کوانتومی (به کمک نرم افزار گوسین) تحت مطالعه قرار خواهد گرفت. در پایان نیز

قصد داریم حالت های گذار مرحله ی تعیین کننده ی سرعت در مکانیسم واکنش را یافته و در صورت امکان مکانیسم واکنش را بر اساس داده های تجربی موجود مورد مطالعه قرار دهیم. و همچنین حالت های گذار واکنش را در حضور های کاتالیزگر های مشخصی که از نظر تجربی بازده بالایی دارند بررسی شود و نتیجه های بدست آمده برای آن ها با یک دیگر مقایسه می شوند.

روش انجام کار: استوفنون و مشتق های آن دارای گروه های کشنده و دهنده الکترون در موقعیت های متفاوت حلقه بنزنی مورد مطالعه قرار گرفته و طراحی آنها با کمک نرم افزار گوسین انجام شده و بهینه سازی می شوند. در نهایت ترکیب های حاصل از لحاظ برسنج^۱ های ساختاری بررسی خواهند شد. محاسبه ها با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ و در سطح و تابع پایه B3LYP/6-311+G(u,p) انجام شد

۱-۲- پیشینه و سابقه تاریخی (نظری و تجربی) موضوع پژوهش:

همان گونه که گفتیم شیمی سبز یکی از موضوع هایی است که در چند دهه اخیر از آن بسیار صحبت شده است. استفاده از واکنش گر هایی که منجر به آلودگی زیست محیطی نمی شوند و ارزان قیمت نیز باشند از اولویت خاص برخوردارند. در این میان استفاده از اسید های لوئیس که آلودگی زیست محیطی کمتری ایجاد نمایند و از نظر صنعتی مشکل کمتری ایجاد می کنند نیز از اهمیت زیادی برخوردارند. یکی از مهم ترین ترکیب ها که شرایط بیان شده را دارا هستند، اکسیدهای فلزهای واسطه و اصلی هستند. برای واکنش هایی که در حضور کاتالیزگر انجام می شوند، انتخاب کاتالیزگری که دارای ویژگی های زیر باشد، ضروری است:

۱- بازدهی بالا داشته باشد.

۲- از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

۳- قابل بازیافت باشد.

امروزه به دلایل زیست محیطی، تلاش فراوانی برای گسترش فرهنگ استفاده از فناوری های وابسته به شیمی سبز آغاز شده است. استفاده از اکسنده ها، کاتالیزورها، و فرایندهای سازگار با محیط زیست از اولویت خاصی برخوردار شده است. با این توضیح ها در چند دهه گذشته کاتالیزور های معدنی و کمپلکس های آلی-فلزی زیادی در بسیاری از واکنش های اکسایشی ترکیب های آلی مانند اکسایش هیدروکربن ها، آمین ها، الکل ها و ... استفاده شده است. جنبه های کاربرد صنعتی واکنش های کاتالیزوری، سادگی، ارزانی، و انتخاب پذیری بالای این کاتالیزور ها در انجام واکنش های متفاوت کاتالیزوری به وسیله ی ترکیب های معدنی گوناگون از مهم ترین پژوهش هایی است که امروزه

انجام می گیرد. واکنش سه حلقه ای شدن آلدهیدها یک واکنش مهم در سنتز مواد آلی وساخت موادشیمیایی است، که منجر به تشکیل ۵و۳و۱-تری اکسان می شود. ۵و۳و۱-تری اکسان درعکاسی رنگی ضدعفونی کننده ها، چاشنی ها، حامل موادخوش بوکننده، آفت کش ها، مواد بوزدا وحشره کش ها استفاده می شود [۱].

بررسی منبع های کتابخانه ای نشان داده است، که طی سال های گذشته کاتالیزگرهای زیادی برای واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون و مشتق های آن استفاده شده است. کاتالیزگرهای استفاده شده به طور عمده اسیدهای پروتون دار مانند H_2SO_4 و H_3PO_4 ؛ اسیدلویس مانند $ZnCl_2$ ، اسیدهای جامد مانند ZrO_2 , $Zr(OH)_2$, TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Y -zeolite، کاتیون رزین سولفونیک، Me_3Si-Cl , $Cp_2Zr(Otf)_2$ بوده است. هرچنداین کاتالیزگرها نتیجه های خوبی در بر داشته اند، اما در مواردی آلودگی محیطی ایجاد می کنند. افزون بر این بعضی از آنها مانند اسیدهای جامد به سرعت غیرفعال می شوند [۴].

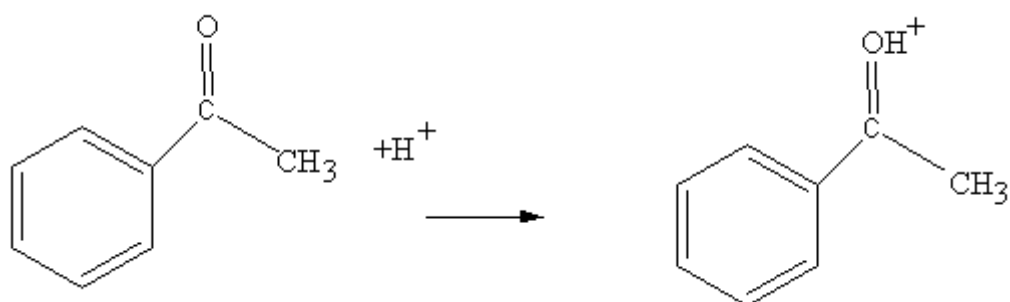
واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون یکی از مهم ترین واکنش های کتون ها و آلدهید ها می باشد. واکنش سه حلقه ای شدن آلدهید ها منجر به تشکیل ۵و۳و۱-تری آریل اکسان می شود. اگر ماده ی اولیه بنز آلدهید باشد، ولی در مورد کتون ها یعنی استوفنون واکنش سه حلقه ای شدن منجر به تشکیل ۵و۳و۱-تری آریل بنزن می شود. این دو ترکیب از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده به طوری که در صنعت هر لحظه به دنبال روشی هستند تا در حضور یک کاتالیز گر مناسب بتوانند ترکیب ۵و۳و۱-تری آریل بنزن را با بازده بالاتری بوجود آورند.

۱-۳- مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون

مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در حضور یک اسید لوویس این ترکیب که بعنوان کاتالیزگر در این واکنش می باشد شامل سه مرحله می باشد.

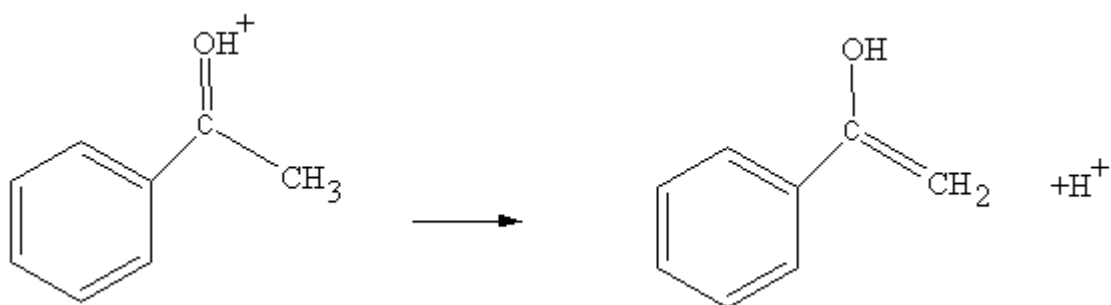
۱-۳-۱- مرحله نخست پروتونه شدن استوفنون (انوله شدن)

در این مرحله در حضور یک اسید لوویس که قادر به دادن پروتون است به استوفنون پروتون می دهد و این مرحله که خیلی تند انجام می گیرد. از نظر سینیتیک شیمیایی جزء مرحله های تعیین کننده ی سرعت واکنش نیست، مرحله ی انوله شدن می نامند. از اهمیت بسیاری در واکنش کتون ها می باشد که برای نمونه واکنش پروتونه شدن استوفنون را در زیر آورده شده است.



(۱-۱)

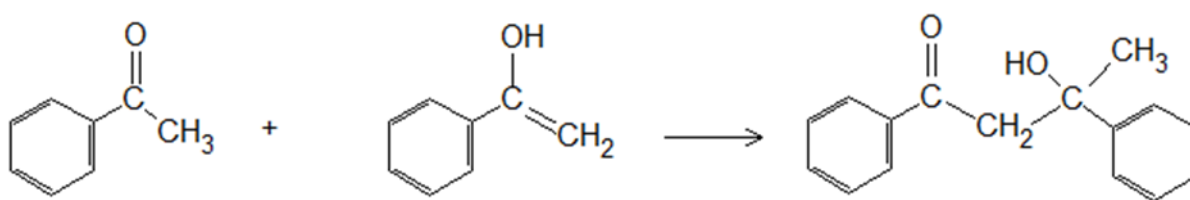
توجه: ملکول استوفنون در حضور پروتونی که از کاتالیز گر دریافت کرده است، پروتونه شده و به انول تبدیل شده است. این فرایند را **انوله** می گویند. انول بدست آمده با تغییر آرایش به فرم پایدار زیر در می آید که در شیمی آلی این فرایند را توتومری کتونی -انولی می نامند. فرم انول در مقایسه با فرم کتون ناپایدارتر می باشد از این رو واکنش بیشتر به سمت تشکیل فرم کتونی پیش می رود.



(۲-۱)

۱-۳-۲ مرحله ی دوم: مکانیسم حمله ی هسته دوست به ملکول استوفنون

در این مرحله هسته دوست ایجاد شده به ملکول استوفنون حمله می کند. با دریافت پروتون از گروه متیل و تغییر آرایش خود، یک ترکیب حد واسط بوجود می آورد. این مرحله به علت سینیتیک شیمیایی بسیار کند، مرحله ی تعیین کننده ی سرعت واکنش است (واکنش ۱-۳). بنابراین با تعیین حالت گذار^۱ این مرحله (سه بار طی واکنش تکرار می شود. بخش ۱-۳-۳ را ببینید) در حضور و یا عدم حضور یک کاتالیز گر مناسب، می توان مکانیسم مربوط را بهتر بررسی کرد.

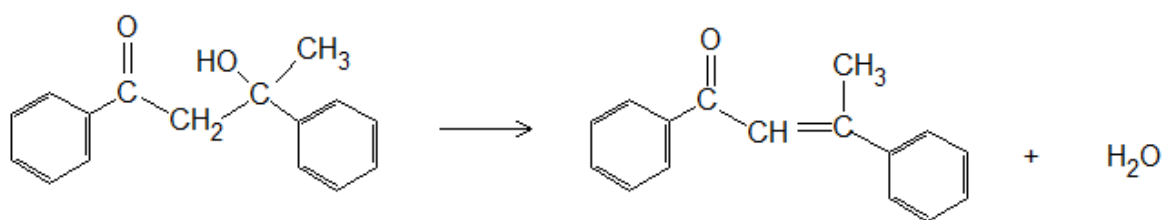


(۳-۱)

۳-۳-۱ مرحله ی حذف آب:

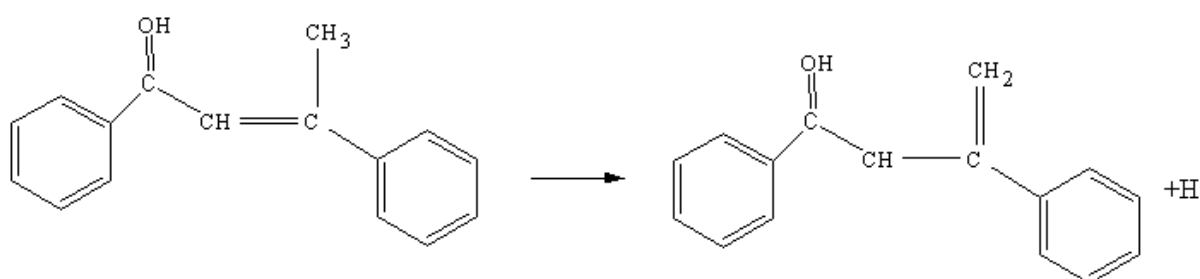
در این مرحله ملکول استوفنون اولیه با دریافت یک پروتون از ، انوله می شود. سپس با یک ملکول استوفنون پروتونه شده ی دیگر واکنش داده و با حذف یک ملکول آب از آن فراورده واکنش بدست می آید. (واکنش ۴-۱ رابینید)

واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون مرحله ها پروتونه شدن و انوله شدن حذف آب مرحله به مرحله به طور پی در پی تکرار می شود، تا در آخر محصول اصلی بدست آید.



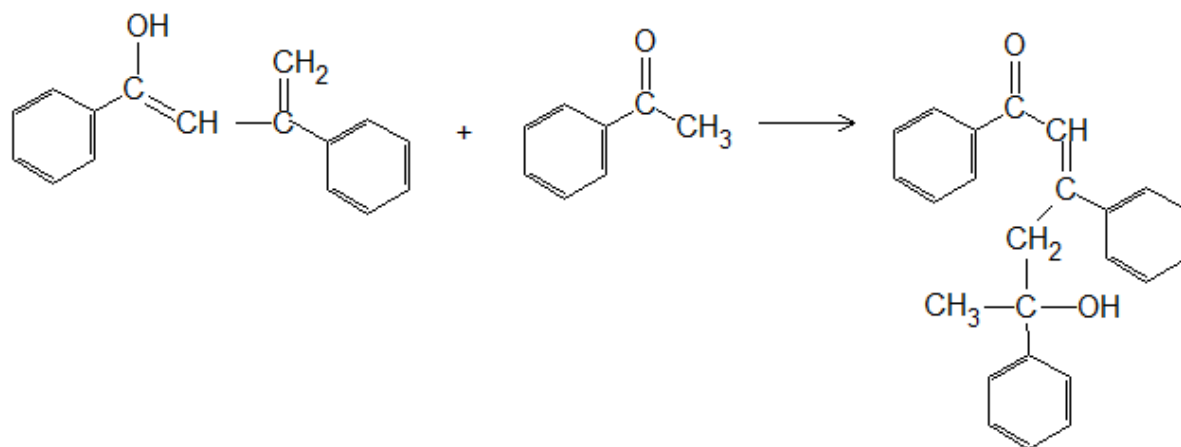
(۴-۱)

این ملکول با تغییر آرایشی که می دهد و با دریافت یک پروتون از کاتالیزگر پروتونه می شود و به صورت ترکیب زیر تغییر آرایش می دهد.



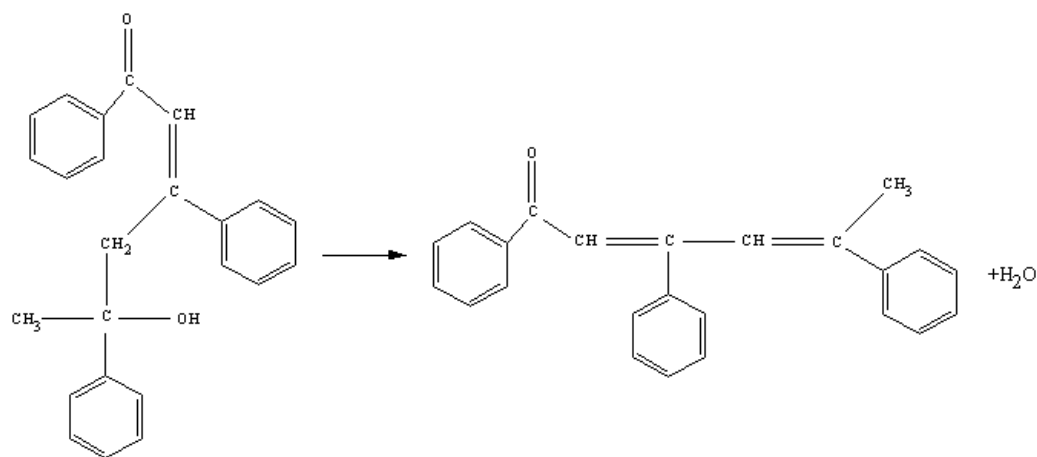
(۵-۱)

اگر این ملکول دوباره پروتونه شود و در حضور ملکول استوفنون اولیه قرار گیرد ترکیب زیر بدست می آید.



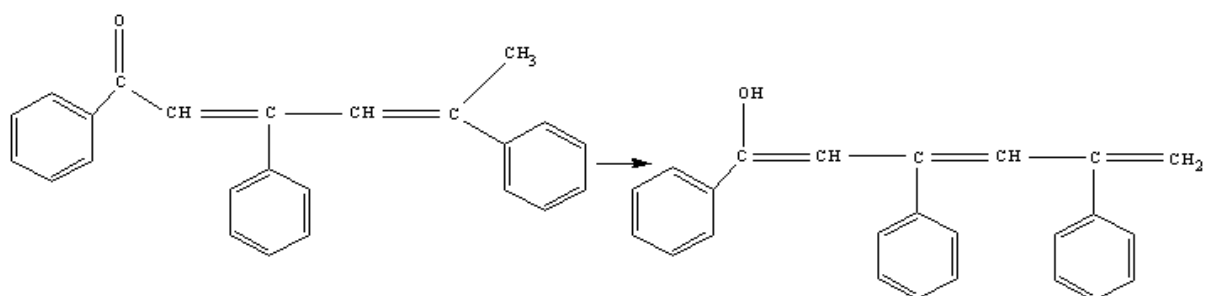
(۶-۱)

با حذف یک ملکول آب و تغییر آرایش دو باره ی آن، واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون منجر به تشکیل دومین ترکیب حد واسط خود می شود که تشکیل آن را می توان به صورت واکنش زیر نمایش داد.



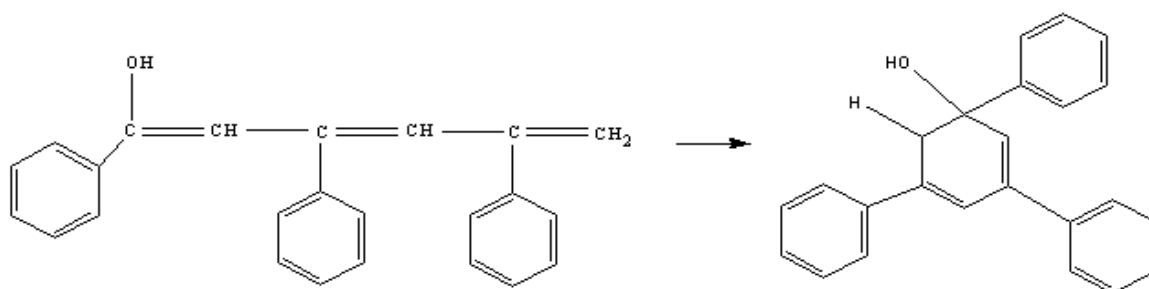
(۷-۱)

با پروتونه شدن و تغییر آرایش ترکیب اخیر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون وارد مرحله ی تشکیل حلقه که حاصل از بر همکنش سه ملکول استوفنون است، می شود.



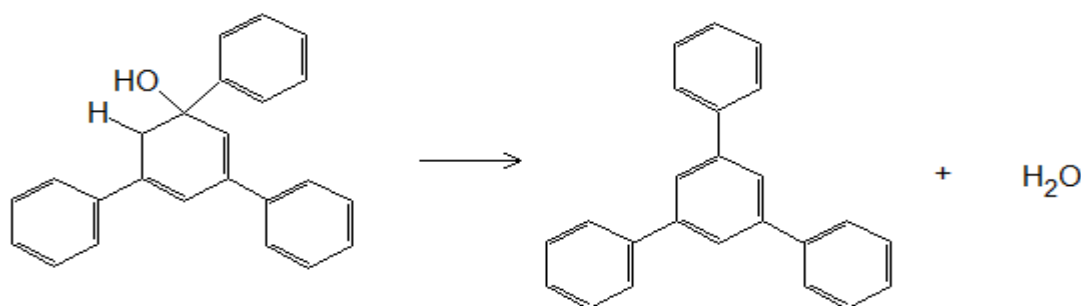
(۸-۱)

در این مرحله از انجام واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون تشکیل حلقه اتفاق می افتد. با حذف یک ملکول آب و تغییر آرایشی که صورت می گیرد، محصول اصلی که همان ۱ و ۳ و ۵ - تری آریل بنزن حاصل می شود. لازم به توضیح است که در واکنش های تراکمی کتون ها تشکیل حلقه های شش ضلعی نسبت به حلقه ها با تعداد ضلع های کمتر از پایدار ی بیشتری بر خوردار بوده از این رو این واکنش ها به سمت تشکیل حلقه ی شش ضلعی پیش می رود [۱].



(۹-۱)

مهم ترین مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون، که تغییر آرایش آن ضمن دریافت یک پروتون منجر به تشکیل حلقه می شود. اگر این ترکیب حد واسطه یک ملکول آب از دست بدهد فرآورده های اصلی این فرایند به دست می آید. (واکنش ۱۰-۱).



(۱۰-۱)

واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون با مکانسیم انجام یافته بالادر مقاله های متفاوت به همین شکل انجام شده است یعنی به طور کلی شامل سه مرحله ی اساسی می باشد [۱] پروتونه شدن ملکول استوفنون و یا ترکیب های به دست آمده و سپس حمله هسته دوست به عامل اصلی واکنش گروه کربونیل و سپس تغییر آرایش وحذف ملکول آب وپیدایش فر آورده های واکنش و تکرار این مرحله ها تا تشکیل فرآورده های اصلی واکنش به پیش می رود. مرحله ای به عنوان مرحله ی اصلی تعیین کننده ی واکنش بالا می باشد، که هسته دوست آن قوی تر باشد. با محاسبه ی انرژی می توان در مورد قدرت هسته دوستی هر یک از آن ها به درستی قضاوت کرد که در فصل سوم پایان نامه بحث خواهد شد.

لازم است به صورت بسیار کوتاه در مورد مکانسیم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در برابر کاتالیزگر هایی که دارای هسته ی فلزی دارند فقط اشاره شود که جفت الکترون های اکسیژن با فلز واسطه پیوند برقرار می کند. این پیوند تشکیل شده سبب جدا شدن هیدروژن در کنار اکسیژن گروه کربونیل شده و انتقال این هیدروژن به اکسیژن و پروتونه شدن استون شود. مرحله های بعدی همانند مرحله های پیشین انجام گرفته و پیشرفت مکانسیم واکنش همانند انجام آن در حضور اسید های لوویس می باشد.

کاتالیز گرهایی که در این واکنش به کار رفته و به نسبت بازده بالایی دارند را می توان به دو دسته طبقه بندی کرد .

۱- کاتالیز گرهایی که در ساختار خود پروتون دارند

۲- کاتالیز گرهایی که در ساختار خود پروتون ندارند و یک اسید لوویس می باشند و دارای هسته ی فلزی می باشند

۱-۴- کاتالیز گرهای دارای پروتون

این کاتالیز گرها که در ساختار آن ها پروتون یا هیدروژن وجود دارد، و می توانند پروتون از دست بدهند. لذا بازده واکنش در برابر این کاتالیز گرها به طور معمول بالای ۹۰ درصد می باشد. زیرا هیدروژن سرعت سبب پروتونه شدن استوفنون می شود. بنابراین از سرعت بالایی نیز برخوردار بوده و زمان انجام واکنش نیز کوتاه می باشد. برخی از این کاتالیز گر ها عبارتند از:



۲- کاتالیز گرهایی که قادر به دادن پروتون نمی باشند و فقط به عنوان یک اسید لوویس عمل می کنند.

این کاتالیزورها در ساختار خود پروتون ندارند. فقط به عنوان یک اسید لوویس عمل می کنند. یعنی از طریق جفت الکترون های آزاد اکسیژن استوفنون که با اسید لوویس که بیشتر هسته ی فلزهای واسطه می باشند. سبب تشکیل پیوند شده و باعث انتقال بار مثبت بر روی اکسیژن می شود. و چون انتقال بار بر روی اکسیژن به سختی نسبت به کاتالیزور های نوع اول صورت می گیرد سرعت واکنش کمتر بوده و به همین دلیل بازده واکنش نیز کم می باشد لذا بالاترین راندمان ها مربوط به کاتالیزور های می باشد که قادر به آزاد کردن پروتون می باشد. از طرفی مکانیسم واکنش در حضور این ترکیب ها همانند مکانیسم واکنش در حضور کاتالیزگرهایی می باشد که قادر به آزاد کردن پروتون می باشند که مهم ترین آن ها عبارتند از $\text{TiCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{TiCl}_4, \text{FeCl}_3$ و تمام ترکیب های عنصر های فلزهای واسطه سری اول مانند اکسید ها و یا کلرید ها و....

۱-۵- نتیجه ی افزایش و کاهش دما بر سرعت واکنش های شیمیایی

واکنشهای شیمیایی وجود دارند که با افزایش دما، سرعت آنها کاهش یافته و یا اصولاً تغییر دما تا ثیری بر سرعت این واکنشها ندارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سرعت همه واکنشهای شیمیایی با افزایش دما، افزایش نمی یابد. و در مورد واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون براساس آنچه در باره ی اثر دما در افزایش سرعت واکنش های شیمیایی بیان شد می توان گفت: افزایش دما تاثیر بسیار زیادی در سرعت واکنش آن ندارد. هر چند بررسی این واکنش در فاز گازی و بدون حلال می باشد و چون به کمک رایانه مورد بررسی قرار می گیرد و یک پژوهش تجربی نمی باشد که بتوان در شرایط متفاوت دما را افزایش یا کاهش داد و نتیجه را مورد بررسی قرار داد ولی در هر صورت در این مطلب هر چند کوتاه خواستم متوجه باشیم که افزایش و کاهش دما بر روی این واکنش که مورد کار تجربی شده است خیلی موثر نمی باشد.

۱-۶- کارهای تجربی انجام گرفته شده

واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون به صورت یک پژوهش تجربی بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است و نتیجه های بسیار متفاوتی حاصل شده است برای جلوگیری از طولانی شدن کلام و تکراری شدن آن به یک مورد از کارهای مهم تجربی مربوط اشاره می شود این واکنش در حضور یک کاتالیز گر معین و مشخص با تغییر مقدار مشخص کاتالیز گر و همچنین دما را تغییر داده و نتیجه های جدول زیر حاصل شده است و مشخص شده است که بر روی بازده تاثیر گذاشته است.

جدول (۱-۱) نتیجه های تجربی بدست آمده از چند واکنش که در آن دما ثابت و مول تغییر کرده است.

بازده	قدرت	دما	کاتالیز گر ومیلی مول آن	ردیف
۵۵	۴۵۰	۹۰	$\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (0.15)	۱
۷۰	۴۵۰	۹۰	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.15)	۲
۹۳	۴۵۰	۹۰	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.15)	۳
۹۳	۴۵۰	۹۰	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.17)	۴

از بررسی جدول بر می آید که با تغییر مقدار کاتالیز گر به کار رفته د بازده واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون تغییر زیادی ایجاد نشده است ولی با تغییر دما بازده تغییر کرده و همچنین تغییر نوع کاتالیز گر با مقدار تغییر راندمان د راثر تغیر دما یکسان و برابر بوده است.

با بررسی های به عمل آمده بر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون مشخص شده است به طور تجربی که تاثیر دما و مقدار کاتالیز گر و قدرت تامین کننده ی انرژی لازم برای انجام واکنش و بررسی میزان راندمان و مقدار محصول تولید شده (۱ و ۳ و ۵-تری آریل بنزن) موثر است و از طرفی با مشخص کردن برسنج های متفاوت بر انجام واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون بهترین بازدهی با استفاده از نسبت های مولی معین از استوفنون و $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ و با برق به قدرت ۴۵۰ مگاوات در ۹۰ درجه سانتی گراد بعد از ۱۸ دقیقه بدست آمده است.

اگر دما را ثابت نگه داریم و یک کاتالیز گر معینی را انتخاب کنیم و فقط مقدار کاتالیز گر را تغییر دهیم راندمان نیز تغییر می کند و از طرفی اگر دما را ثابت نگه داشته و این بار کاتالیز ور را تغییر دهیم با مشاهده می شود که راندمان نیز تغییر کرده است .

نتیجه های بدست آمده از بررسی های آزمایشگاهی واکنش سه حلقه ای شدن ، مشخص می کند که بعضی از واکنش ها در شرایط حرارتی مشابه که اجرا شده است بازده ای بین ۸۰ تا ۸۹ درصد تحت این شرایط بعد از ساعت های طولانی بدست آمده است.

در مطالعه ی اولیه ی در حضور کاتالیز ور $\text{Yb}(\text{otf})_3$ و $\text{Ln}(\text{otf})_3$ و DBSA را بعنوان های اسیدی برای سه حلقه ای شدن از استوفنون در ۱۳۰ درجه سانتی گراد در شرایط بدون حلال ارزیابی کردیم و به طرز عجیبی واکنش کاتالیز شده به وسیله ۱۰ مول از $\text{Yb}(\text{otf})_3$ مقدار دلخواه ۱ و ۳ و ۵-تری آریل بنزن را بعنوان یک ماده ی جامد سفید در ۱۶ درصد بازدهی جداگانه بعد از هجده ساعت بدست آمده است [۱] تلاش های بیشتر برای بهبود بازدهی فرآورده ی دلخواه با افزایش زمان انجام واکنش با افزایش حرارت و یا در حضور کاتالیز گر موفقیت زیادی به دست نداده است .

جدول (۱-۲)

نتیجه های تجربی بدست آمده

ردیف		مول %mol	دما (°C)	زمان (h)	درصد بازده
۱	Yb(otf) ₃	۱۰	۱۳۰	۱۸	۱۶
۲	Yb(otf) ₃	۱۰	۱۳۰	۲۴	۲۵
۳	Yb(otf) ₃	۱۰	۱۵۰	۱۸	۲۸
۴	Yb(otf) ₃	۲۰	۱۳۰	۱۸	۳۰
۵	Ln(otf) ₃	۱۰	۱۳۰	۲۴	۵۸
۶	DBSA	۱۰	۱۳۰	۶	۶۱
۷	DBSA	۱۰	۱۵۰	۶	۶۲
۸	DBSA	۱۰	۱۳۰	۲۴	۶۴
۹	DBSA	۱۵	۱۳۰	۳	۷۱
۱۰	DBSA	۲۰	۱۳۰	۳	۹۴
۱۱	PTSA	۲۰	۱۳۰	۳	۶۰
۱۲	-	-	۱۳۰	۲۴	۶۴
۱۳	DBSA	۲۰	۱۰۰	۳	۲۲
۱۴	DBSA	۲۰	۸۰	۳	۲۷

جدول های ارایه شده در کار های آزمایشگاهی انجام شده در واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون بدون حلال و فقط با حضور کاتالیزگر هایی که بالاترین بازده را دارند و کم ترین آلودگی محیط زیست را دارا می باشند. مشخص می شود که برای تولید ۱ و ۳ و ۵ تری آریل بنزن چه کاتالیز گر ها و چه شرایطی مناسب تر است. این پژوهش سعی بر آن است که در حضور کاتالیز گر هایی واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون مورد بررسی قرار داده شود، که هم هسته ی فلزی دارند و هم بازده بالایی دارا می باشند. اگر چه کاتالیز گر به کار رفته شده دارای پروتون ویا بدون پروتون باشد.

فصل دوم

دیاچه ای بر شیمی محاسباتی

۱-۲ دیباچه ای بر شیمی محاسباتی

در دنیای پیشرفته امروزی رایانه نقش کلیدی و گسترده‌ای در توسعه ی علم و گسترش مرزهای دانش باز می کند. شیمی محاسباتی شاخه ای از علم شیمی است، که در آن از رایانه ها جهت حل مسئله های شیمی استفاده می شود. شامل همه ی روش های نظری برای محاسبه ی ویژگی های شیمیایی و فیزیکی ملکول ها جامد ها یا مایع ها می باشد. عبارت دیگر شیمی محاسباتی یعنی توصیف شیمی به زبان ریاضی است که در آن یک روش ریاضی به کمک رایانه برای انجام محاسبه ها بکار می رود.

این محاسبه ها بر پایه ی مکانیک کوانتومی و مکانیک کلاسیک و ترمودینامیک آماری صورت می گیرد.

برای حل مسئله های شیمی به طور معمول به صورت نظری دو روش عمده وجود دارد.

۱-۱-۲- شیمی محاسباتی

۲-۱-۲- شیمی نظری

شیمی محاسباتی به محاسبه های عددی ساختارهای الکترونی ملکول ها و اندر کنش های ملکولی مربوط می شود. ولی در شیمی نظری توصیف تحلیلی ملکول ها و فرمول بندی آن به صورت دستی اطلاق می شود.

در شیمی محاسباتی از رایانه برای پیش بینی ساختار ملکولی و ویژگی های ملکولی و واکنش های شیمیایی استفاده می شود. این روش به شیمیدانان اجازه می دهد به جای این که پدیده های شیمیایی را از روش های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دهند. آنها را از طریق محاسبه های رایانه ای مطالعه کنند. و عموماً نتیجه های شیمی محاسباتی کامل کننده اطلاعات به دست آمده از روش های تجربی است، و می توانند منجر به پیش بینی پدیده های مشاهده نشده ی شیمیایی شوند. به بیان بهتر شیمی محاسباتی همانند یک آزمایشگاه مجازی عمل کرده و با شیمی آزمایشگاهی در یافتن موضوع های جدید در علم شیمی همکاری نمایند.

۲-۲- تاریخچه ی شیمی محاسباتی

علاقه افراد به محاسبه های طولانی و خسته کننده از دیر باز وجود داشته و بیشتر این محاسبه ها با شیوه های دستی خسته کننده و زمان بر صورت می گرفت. اولین بار عبارت شیمی محاسبه ای در سال

۱۹۷۰ مورد استفاده قرار گرفت در طول دهه ی ۱۹۷۰ روش های متفاوتی به عنوان روش های جدید شیمی محاسباتی دیده شد، و نخستین مجله شیمی محاسبه ای در سال ۱۹۸۰ انتشار یافت .

در سال ۱۹۵۵ شخصی بنام سکر^۱ اولین مقاله خود را در شیمی محاسبه ای بر اساس روش های کوانتومی برای سامانه های ملکول های کوچک مانند نیتروژن ارائه داد. در سال ۱۹۸۰ نرم افزار گمس^۲ توسط گردون واشیمتا و همکارانش طراحی و ساخته شد و در سال ۱۹۸۷ شرکت گوسین^۳ توسط شخصی بنام فریش و شیگل ایجاد شد و این شرکت تنها توزیع کننده ی برنامه ی گوسین در آن زمان شد. بالا خره در سال ۱۹۹۸ به والتر کوهن جایزه نوبل به دلیل استفاده از روش های شیمی کوانتومی تعلق گرفت. پس از آن شیمی محاسباتی به خارج از مرز های علم شیمی مانند فیزیک و زیست شناسی و رایانه توسعه یافت. در حالی که قوانین پایه ای شیمی آزمایشی طی چند دهه ی گذشته بدون تغییر مانده اند. دست یابی به توان محاسباتی بالاتر به معنای آن است که امروزه یک پژوهشگر علم شیمی می تواند ملکول های بزرگتر و پیچیده تری را بررسی و شبیه سازی کند .

سیمای شیمی محاسباتی شامل شبیه سازی ملکولی روش های محاسباتی و طراحی ملکول به کمک رایانه و هم چنین داده های شیمیایی و طراحی سنتزهای آلی می باشد. افزون بر آن از این روش به طرز گسترده ای برای طراحی دارو ها، کاتالیزگر ها و ماده های نانو استفاده می شود .

این روش ها علاوه بر استفاده برای ملکول های پایدار برای ملکول های که نیمه عمر پایین دارند. هم چنین برای حدواسط های نیمه پایدار و حالت های گذار نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد. نتیجه این که شیمی محاسباتی یک دستیار ضروری برای بررسی های آزمایشگاهی می باشد.

۲-۳- حوزه های شیمی محاسباتی

شیمی محاسباتی دو حوزه گسترده دارد :

۲-۳-۱- مکانیک کوانتومی

به ساختار ملکول ها و واکنش پذیری آنها می پردازد.

1-Scherr
2-Gamess
3-Gaussian

۲-۳-۲- مکانیک ملکولی و نظریه ی ساختار الکترونی

هر دو حوزه می تواند تعیین آرایش هندسی هسته ها مطابق با پایدارترین آرایش ممکن برای ملکول است. تعیین انرژی نسبی آن ها و خواص ملکولی همانند گشتاور، دو قطبی و قطبش پذیری و اثرات پوشیدگی شیمیایی و سرعتی که در آن یک صورت پایه دار ملکول به صورتی دیگر تبدیل می شود. مکانیک ملکولی ضمن در نظر گرفتن برهمکنش های هسته ای اثرهای الکترونی میدان های نیرو را نیز شامل می شود این روش می تواند برای ملکول های بزرگ زیستی مانند پروتئین ها و مطالعه ی برهمکنش ملکول های دارویی مورد استفاده قرار گیرد.

روش های مکانیک متفاوتی وجود دارد. هر یک از آنها به وسیله ی میدان نیروی ویژه های مشخص می گردد. یک سری معادله ها تعیین می کند انرژی پتانسیل چگونه با موقعیت اتم ها تغییر می کند. در یک سری معادله ها ماهیت یک عنصر در یک محیط شیمیایی ویژه را تعیین می کند.

انواع اتم ها ویژگی ها و رفتار متفاوتی را نسبت به یک عنصر بسته به محیط آن نشان می دهند. بعنوان مثال یک اتم کربن در گروه کربونیل نسبت به کربنی که با سه اتم هیدروژن پیوند داده است. از نظر نوع اتم هایی که به آن اتم کربن پیوند داده و بار و هیبریداسیون رفتار متفاوتی نشان می دهد. مهمترین محدودیت این روش ها عبارتند از این که هر میدان نیرو تنها برای گروه محدودی از ملکول ها نتیجه ی خوبی را ارائه می کند. هیچ یک از آنها معمولاً نمی توانند برای همه ی ملکول ها مورد استفاده قرار گیرند. چون الکترون ها نا دیده گرفته می شوند، لذا اثرات ناشی از برهم کنش الکترون ها در روش های مکانیک ملکولی مورد توجه واقع گرفته نمی شود.

قوانین مکانیک کوانتومی انرژی و دیگر ویژگی های یک ملکول را از طریق حل معادله ی شرودینگر به دست می آورند. برای حل آن از تقریب های ریاضی به ویژه تقریب بورن - اپن هایمر استفاده می شود. تلاش دارند با این تقریب ها توازن میان صحت داده ها و خطا های موجود در محاسبه ها پیدا کنند.

اما خطای زیاد برای سیستم هایی است که تعداد الکترون ها زیاد باشد باعث پیچیده تر شدن مطالعه بر روی ملکول هایی با جرم اتمی بالا (سامانه های در بر گیرنده فلزات واسطه و خاصیت کاتالیزگری آن ها می شود).

در این روش تلاش دارند تا با اعمال تقریب های مناسب، متفاوت توازنی بین صحت داده و خطای موجود در محاسبه ها بیابند و همانطور که آمد خطای قابل ملاحظه در چنین محاسبه هایی برای سیستم های که تعداد الکترون های آن زیاد هستند.

در حل معادله ی شرودینگر مستقل از زمان و وابسته به زمان شرودینگر در تقریب بورن اپن هایمر حرکت هسته و الکترون ها مستقل از هم در نظر گرفته می شود و ضمن استفاده از مکانیک آماری که بر هم کنش میان اتم ها و ملکول ها در بازه هایی از زمان و برای اتم ها و ملکول ها که سامانه هایی که تعداد متغیر های آن بسیار بالا می باشد.

این متغیرها ذراتی چون اتم ها و ملکول هایی می باشند. که متغیر های آن ها همانند وهم مرتبه ی عدد آووگادرو می باشند و در حقیقت مکانیک آماری پل ارتباطی بین خواص میکروسکوپی و میکروسکوپی می باشد و از طریق مکانیک آماری و محاسبه ها در مورد ساختار و موقعیت اتم ها و بر هم کنش آنها می توان، فشار و انرژی آزاد گیبس و آنترپی را تعیین کرد .

شیمی محاسباتی از ابزارهای متفاوتی استفاده می کند. یکی از مهمترین ابزارها نرم افزارهایی هستند، که به ارائه یک مدل شیمیایی از سامانه مورد بررسی ویا مورد سنتز می پردازد. اگر چه چنین مدل هایی خیلی کامل و دقیق نمی باشد اما می تواند برای ۹۰ درصد ترکیبات قابل کاربرد باشند.

شیمی محاسباتی موارد زیر را مورد بررسی قرار می دهد

۱- بررسی ساختار ملکولی شامل شکل ملکول ، طول وزوایی پیوندی

۲- انرژی سامانه ها شامل انرژی حالت تعادلی و ایزومرها و کانفورمرها و انرژی حالت گذار

۳- واکنش پذیری جایگاه های هسته دوستی و الکترون دوستی

۴- طیف های IR، NMR، UV و...

۵- بر هم کنش های ذرات با یکدیگر در محیط های گازی و مایع و حلال های بیو شیمیایی جهت طراحی داروها

۶- خواص فیزیکی ترکیبات شامل استحکام، نقطه ذوب ترکیبات (مثل پلیمرها و یا پلاستیک ها) و ...

نکته مهم اینکه شیمی محاسباتی برای درک مسئله های که به طور کامل در آزمایشگاه قابل تخمین نیستند در این موارد از طریق مدل سازی بسیار سریع تر از روش های تجربی قابل درک خواهد بود

در شیمی محاسبه ای دو شاخه ی گسترده و اساسی وجود دارد

۲-۳-۳- روش ساختار الکترونی

روش ساختار الکترونی: این روش بر مبنای قوانین مکانیک کوانتومی پایه گذاری شده است بر طبق آن انرژی و سایر خواص ملکولی را از حل معادله ی شرودینگر بدست می آورد .

۲-۳-۴- روش مکانیک کلاسیک

روش مکانیک کلاسیک: یعنی روش قوانین فیزیک کلاسیک را برای تعیین ساختار و خواص ملکولی به کار می گیرد.

محاسبه ها بر اساس این روش ها به دو دسته عمده طبقه بندی می شود

۲-۴- روش نیمه تجربی (زیر مجموعه ساختار الکترونی)

در روش نیمه تجربی برسنج هایی از داده های تجربی به منظور ساده تر کردن محاسبه ها بکار می گیرند

۲-۵- روش آغازین (زیر مجموعه ساختار الکترونی)

روش آغازین خواص شیمی کوانتومی سامانه ها با استفاده از حل معادله شرودینگر الکترونی و بدون دخالت و به کار گیری برسنج های تجربی و یا نیمه تجربی یعنی یافتن ساختار الکترونی بر حسب اصول نظریه میدان خود سازگار و تقریب هارتری فاک و دافعه الکترونی - الکترون مورد محاسبه قرار نمی گیرد، و تنها میانگین اثر آن در محاسبه ها اعمال می شود. اگر ابعاد سامانه مورد مطالعه افزایش یابد تابع موج و انرژی به حدی می رسد که حد هارتری فاک نامیده می شود. معادلات هارتری فاک اربیتال هایی را بوجود می آورد، که تقارن اسپینی را تضمین نمی کنند. برای سامانه های لایه باز اسپین اربیتال های نوع الفا و بتا پتانسیل های تبدیلی یکسانی را دریافت نمی کند از این رو روش های هارتری فاک به روش های زیر تقسیم می شوند.

۱- RHF (سامانه ی لایه بسته ی محدود^۱): عبارتند از سامانه های لایه بسته که تمام الکترون های آن جفت شده هستند و توابع اوربیتال فضایی یکسانی برای هردو نوع الکترون دارای اسپین آلفا و بتا می تواند بکار رود این روش را هارتری فاک محدود شده می نامند. یک دترمینان اسلیتر برای کل سیستم و هر اوربیتال شامل دو الکترون در نظر گرفته می شود.

1-Restricted Hartree FOk

۲-UHF (سامانه ی لایه بسته ی نامحدود)^۱: عبارتند از سامانه های لایه بسته که تمام الکترون های آن جفت شده هستند و توابع اوربیتال فضایی یکسانی برای هردو نوع الکترون دارای اسپین آلفا و بتا می تواند بکار رود و در این روش که منجر به تابع های موج که از خطای ناشی از ناخالصی اسپینی چشم پوشی می کند روش هارتری فاک نامحدود نامیده می شود. یک دترمینان اسیلتر برای الکترو با اسپین آلفا و بتا و اوربیتال های ملکولی جدا برای هر یک در نظر گرفته می شود.

۳-ROHF (سامانه ی لایه باز محدود)^۲

روش دیگری که برای بنا گذاری توابع موج سامانه های لایه باز روش هارتری فاک محدود شده است. ترکیب خطی چند دترمینان اسیلتر برای اینکه الکترون تکی که با الکترون های دیگر متفاوت است، در نظر گرفته می شود.

چون روش های محاسبه های الکترون بر اساس محاسبه ها آغازین دارای چهار نوع خطا می باشد لذا از روش همبستگی الکترونی استفاده می کنیم .

مهمترین این خطا ها عبارتند از :

۱- صرف نظر کردن از همبستگی الکترونی

۲- ناکامل بودن مجموعه های پایه

۳- اثر های نسبیتی

۴- انحراف از تقریب بورن اپن هایمر

امروزه برای تصحیح های در خطاها از روش اختلال مولر - پلت MP_n ($n=2,4,6,8,\dots$) باشد

هاملتیونی اختلال نیافته و تابع های موج هارتری فاک تصحیح های انرژی مراتب بالامتداول شده است .

۲-۶-نظریه تابع دانسیته^۱

این نظریه مبتنی بر قضیه ی هو هنبرگ و کهن که در سال ۱۹۶۴ به اثبات رسیده است و بر پایه خواص حالت پایه ای سامانه شامل انرژی آن به صورت تابعی از دانسیته احتمال الکترون بیان می شود

(مدل توماس -فرمی -دایراک)

در این روش معادله شرودینگر حل نمی شود و تابع موج الکترون به دست نمی آید. و محاسبه انرژی از روی دانسیته الکترونی محاسبه می شود.

روش DFT برای محاسبه یک سری ملکول های آلی به خوبی جواب می دهد و ممکن است برای ملکول های معدنی جواب ندهد ولی مهمترین مزیت روش تابع دانسیته ای این است که اثرات همبستگی را در محاسبه ها وارد می کند .

روش های متداول برای محاسبه ی انرژی از تقریب دانسیته بر اساس دو تقریب زیر ممکن است انجام شود.

۱-تقریب دانسیته موضعی^۲ یا با نماد LDA نمایش می دهند. در این روش انرژی هر الکترون برابر است با سهم تمام آثار غیر کلاسیک در دانسیته ی الکترونی ، با دانسیته ی یک نواخت که برابری دانسیته ی سامانه در مکان الکترون مورد نظر باشد.

۲-تقریب گرادیان تعمیم یافته یا تصحیح شده^۳ با نماد GGA نمایش داده می شود. در این روش بخشی از اثرات ناشی از تغییرات دانسیته ی سامانه چند الکترونی برای محاسبه ی انرژی تبدیلی - همبستگی نیز در نظر گرفته می شود هم چنین روش های هیبریدی وجود دارند که تابعی های حاصل از روش های مختلف و یا بخش هایی از محاسبه های هار تری فاک ترکیب می کنند .

نظریه تابع دانسیته تابع های دانسیته ی الکترونی بسیار زیادی دارد که مهمترین آن ها رامی توان بصورت زیر شمرد.....B3lyp_BILYP_B97-1_B97-2_B98_BBIK_BR_CAM

به عنوان مثال در تابعی سه برسنجی B3LYP که بطور گسترده مورد استفاده شیمیدانان قرار گرفته سه پارامتر به منظور سنجش مقادیر محاسبه ها با اطلاعات پایه ی مولکولی وارد می شود .

1-Density Function Theorery
2-local density Approximation
3-Generalized Gradient Approximation

روش های تابع ها سه برسنجی^۱ بطور گسترده ای در بین شیمیادانان مورد استفاده واقع می شود
روش DFT هر چند نسبت به روش های دیگر دقت کمتری دارد اما برای ملکول های بزرگ به کار
می رود.

از بین روش های DFT روش B3LYP در فرایند های شیمیایی پر کاربرد ترین آنها می باشد

۲-۷-روش های هیبریدی:

بدست آوردن نتیجه های قابل قبول در حد دقت های شیمیایی با استفاده از روش های آغازین ممکن
نمی باشد. بکارگیری روش های سطح بالا و استفاده از مجموعه های بالا برای ملکول های کوچک
نتیجه های خوبی را می دهد. با استفاده از روش های ترکیبی بهینه کردن با دقت شیمیایی بالا همراه
با تصحیح های تجربی انجام پذیر است. لذا دو دسته از محاسبه ها کلی که بر اساس روش ترکیبی
انجام می گیرد بیان می کنیم.

۲-۷-۱-روش پیشنهادی گروه پاپل G₃,G₂

۲-۷-۲-روش پیشنهادی گروه پترسون GBS

این دو روش ترکیبی از روش های پیشرفته ی امروزی است، که در نرم افزار گوسین قابل بررسی
است. روش های G₃ سریع تر از و هم چنین دقت بالاتری نسبت به روش G₂ محاسبه می شوند.
روش G₂ بر اساس روش های نانسییتی استوار است. اما برای ملکولهای بزرگ اثرات جفت شدن
اسپین-اربت مهم می شود و در محاسبات لحاظ می شود.

۲-۸-مجموعه تابع های پایه Basisat

تابع های پایه، مجموعه تابع های هستند که برای توصیف شکل اربیتال ها در اتم ها به کار می رود .
اربیتال های ملکولی ترکیب خطی از توابع پایه حاصل می باشند و این تابع ها به دو شکل مورد
استفاده می باشند.

۲-۸-۱-تابع های پایه ساده با پایه مستقر

۲-۸-۲-تابع های پایه پیشرفته یا پایه گسترده

تابع های ساده و یا پایه مستقر شامل:

ساختار کلی این مجموعه X-YZG (دوگانه-زتا)، X-YZWG (سه گانه-زتا) و X-YZWVG (چهارگانه-زتا) می باشد مانند 3-21G, 6-31G, 4-31G, 6-311 عدد سمت چپ X نشان گر تعداد تابع های لایه ی مغزه (Core) است به عنوان مثال در مجموعه ی 6-311G تعداد شش مجموعه ی پایه ی متفاوت گاوسی با هم ترکیب خطی شده اند. تا اربیتال مولکولی در لایه ی مغزه ی اتم مورد نظر را تشکیل دهند. اعداد پس از خط فاصله نیز نوع شکافتگی و تعداد مجموعه های پایه ی متفاوت که در لایه ی والانس با هم ترکیب خطی می شوند را نشان می دهند و به عنوان اربیتال های لایه والانس اتم مورد نظر محسوب می شوند در مجموعه ی پایه ی 6-311G لایه ی والانس سه نوع شکافتگی ۳و۱و۱ را با مجموع پنج نوع تابع متفاوت دارد .

۲-۸-۱-۳- مجموعه ی تابع های پایه قطبیده

مجموعه های پایه با والانس شکافته تنها اربیتال ها را از نظر اندازه تغییر می دهند، اما تغییری در شکل آن ها ظاهر نمی شود مجموعه های پایه قطبیده (که توسط پاپل گسترش یافتند و به همین نام نیز مشهور هستند) با افزودن اربیتال هایی با اندازه حرکت زاویه ای مشخص، شکل اربیتال ها و توزیع آن ها در فضا را بهبود می دهند. در این صورت دانسیته ی بار به مناطق دور از هسته نیز منتقل شده و وارد مناطق پیوندی در ملکول مورد نظر می گردد. به طور معمول هر اربیتال با اندازه حرکت اربیتالی L توسط یک تابع اربیتالی $L+1$ قطبیده می شود به عنوان مثال برای اتم کربن که در لایه والانس دارای اربیتال P میباشد تابع های قطبیده نوع ld اضافه می شود در حالی که به اتم های هیدروژن توابع p و به فلزات واسطه توابع f هم اضافه می شود. این توابع قطبیده شده اضافه شده پس از نماد G به صورت تک حرفی و یا چند حرفی نشان داده می شود مانند 3-21G(d,p) و یا 6-311G(2df,3pd) اولین حرف داخل پرانتز مربوط به افزودن یک دسته از اربیتال های قطبیده به اتم های غیر هیدروژنی و حرف دوم داخل پرانتز در صورت وجود نشان گر افزودن اربیتال های قطبیده به اتم های هیدروژنی است.

۲-۸-۱-۴- تابع های پخشی

استفاده از این تابع ها برای سامانه هایی که در فواصل دور از هسته دارای دانسیته ی الکترونی قابل توجهی هستند مانند آنیون ها، سامانه های در حالت برانگیخته، ترکیباتی با زوج الکترون های تنها، دوپارهای دارای پیوند هیدروژنی و سامانه هایی با پتانسیل یونش پایین و برهم کنش های ضعیف و اندروالسی مناسب است و برای نمایش تابع های پخشی از علامت + و یا ++ قبل از نماد G استفاده می شود.

تابع های پخشی عامل مشخصه ای اوربیتالی کوچکی دارند معمولاً بین ۰,۱ تا ۰,۰۱ و شکل تابع موج های دور از هسته را بهبود می دهند در توصیف حالت های ریدبرگ ملکول ها این تابع ها را تابع های ریدبرگ شناخته شده اند.

۲-۸-۲- مجموعه تابع ها پیشرفته یا پایه گستر

در این دسته از ترکیب مجموعه ی تابع های پیچیده تری برای نمایش هر اوربیتال اتمی استفاده می شود و دو گروه اربیتال های داخلی و والانس بیرونی را بهبود می بخشند تا همبستگی های الکترونی نیز در محاسبات لحاظ گردند. یکی از مهمترین اعضا این گروه تابع های هم بستگی - سازگار هستند که برای عناصر ردیف اول و دوم عناصر واسطه مورد استفاده دارد. خانواده ی این تابع هاهمیشه از پنج تابع d و هفت اوربیتال f و غیره به عنوان تابع های قطبیده استفاده می کنند.

حتی برای محاسبه ی اتم های عناصر ردیف سوم تابع های دیگر نیز افزوده می شود به هر حال این مجموعه های پایه می توانند با الحاق تابع های لایه های درونی برای محاسبه ها هندسی و خواص مربوط به الکترون های لایه های درونی توابع نفوذ برای محاسبه ها حالت برانگیخته محاسبه ها خواص میدان نیرو و بر همکنش های بلند - برد مانند نیرو های واندروالسی کامل تر می شوند به عنوان مثال برای اتم هیدروژن دو اربیتال S با $I=0$ و یک اوربیتال P با $I=1$ و $m_i = -1, 0, 1$ داریم که در مجموع پنج اوربیتال برای آن در نظر می گیریم.

مجموعه های هم بستگی - سازگار این مزیت را دارند که با اضافه شدن اندازه ی مجموعه ی پایه مقدار محاسبه شده ی یک خاصیت مولکولی به طور یکنواخت به یک مقدار حدی همگرا می شود و یا به کار گیری برون یابی پیدا کردن این مقدار آسان می باشد از این رو این مجموعه از پر کاربردترین تابع های در محاسبه های آغازین سطح بالا به شمار می آیند ایراد همه ی آنها بزرگ بودن تابع های و صرف زمان زیاد در محاسبه ها است از این رو به دلیل صرفه جویی در وقت در محاسبه ها آغازین اولیه از تابع های ساده در محاسبه ها نیم تجربی از تابع های اسلیتری و در محاسبه ها تابع های دانسیته از ترکیب هر دو استفاده می شود.

۲-۹- بهینه سازی:

همانطور که می دانیم در ساختار ملکول ها برسنج های مانند طول، زاویه های پیوندی و زاویه های دو وجهی اگر دست خوش تغییر شود انرژی ملکول نیز با تغییرات ایجاد شده در ساختار تغییر می کند این انرژی را انرژی پتانسل می گویند و می دانیم انرژی پتانسیل توصیفی کامل از تمام صورت بندی و صورت بندی، ایزومر ها و حرکات ملکولی که از لحاظ انرژی قابل دسترس می باشند ارائه

می نمایند سطح انرژی پتانسیل در ملکول های بزرگ ابعاد گوناگونی دارد چرا که هر یک از ملکول ها دارای چندین درجه آزادی می باشد .

کمینه های منطبق با این ساختارهای هندسی بهینه شده یعنی ساختار تعادلی سامانه می باشند در یک سطح انرژی پتانسیل سه نوع کمینه وجود دارد که این نقطه های کمینه عبارتند از :

۲-۱۰- کمینه موضعی :

محدوده ی معینی از انرژی پتانسیل که پایین ترین مقدار انرژی را دارا می باشد این کمینه با پایین ترین مقدار انرژی در کل سطح انرژی را کمینه فراگیر^۱ یا سایر نقاط در یک ملکول مربوط به صورت بندی ها و یا ایزومر هایی با سطح انرژی بالاتر و در مورد یک سامانه چند جزئی مربوط به ملکول های واکنش دهنده و محصولات می باشد.

بهینه سازی ساختار هندسی یک تخمین مکانیک کوانتومی از انرژی الکترونی ملکولی در اختیار قرار می دهد برای بهینه سازی ساختار هندسی با استفاده از نرم افزار گوسین حدس اولیه ای برای ساختار تعادلی شروع می کنیم و با اعمال روش و مجموعه پایه مناسب و به کار گیری تقریب های دیگر به ساختار تعادلی بهینه می رسیم پس از حدس اولیه مرحله به مرحله نزدیکترین نقطه کمینه را حدس زده شده ی اولیه را با استفاده از حل معادله شرودینگر الکترونی جستجو می کند به این ترتیب که انرژی و مشتق آن را در نقطه اولیه ی محاسبه نموده و سپس تعیین می کند قدم بعدی با چه فاصله ای باید از نقطه ی اولیه و در چه جهتی باشد مشتق مرتبه ی اول جهتی را بر روی سطح مشخص می کند که در آن انرژی با سرعت بیشتری نسبت به نقطه فعلی کاهش می یابد بهینه سازی عمدتاً تلاش می کند تا محل نقاط کمینه در سطح انرژی پتانسیل مشخص شود و از طریق ساختار تعادلی ملکول را مشخص کند هم چنین می تواند برای یافتن ساختار حد واسط به کار رود.

۲-۱۱- حالت گذار :

برای بهینه سازی با استفاده از نرم افزار گوسین ساختار هندسی با حدس اولیه برای ساختار اولیه تعادلی شروع می کنیم. پس از حدس اولیه مرحله به مرحله نزدیک ترین نقطه ی کمینه به ساختار حدس زده شده ی اولیه را بر اساس حل معادله ی شرودینگر الکترونی جستجوی می کنیم.

به این ترتیب انرژی و مشتق آن را در نقطه ی اولیه محاسبه می کنیم. و سپس تعیین می کنیم که ترم بعدی با چه فاصله ای و درچه جهتی باشد. مشتق مرتبه اول جهتی را بر روی سطح مشخص می کند، که در آن انرژی با سرعت بیشتری نسبت به نقطه ی فعلی کاهش می یابد. در روش های بهینه سازی ممکن است ساختار بدست آمده در نقطه ی ایستایی هم گرا شود، که لزوماً نقطه ی کمینه نباشد ساختار های حالت گذار که به عنوان نقطه ی ایستای تلقی می گردند نقطه بیشینه ای انرژی بر روی مسیری با کمینه ی انرژی ساختار حالت گذار می باشد. این که این نقطه نشان دهنده ی کمینه بودن یا حالت گذار بودن ساختار با استفاده از یافتن مشتقات مراتب دوم انرژی پتانسیل اگر مثبت باشد نقطه ی کمینه و در صورتی که منفی باشد مربوط به حالت گذار می باشد.

یافتن حالت گذار سخت تر از کمینه موضعی بر روی پتانسیل است، زیرا این ترکیب ها پایدار نمی باشند و فرکانس ارتعاشی در ساختار هندسی به دست آمده انجام می شود. توجه محاسبه ی فرکانس به دنبال یک بهینه سازی هندسی با استفاده از همان روش و مجموعه ی پایه ی مورد استفاده در بهینه سازی انجام می شود. برای یک نقطه ی کمینه واقعی تمام فرکانس های محاسبه شده حقیقی خواهند بود. ولی نقطه ی کمینه ی مرتبه ی اول یک فرکانس موهومی که در خروجی گوسین با علامت منفی نشان منفی نشان داده می شود. فرکانس های محاسبه شده فرکانس های ارتعاش واقعی نمی باشد.

اگر تعداد فرکانس های ارتعاشی موهومی بیش از یک نقطه باشد به جای یک نقطه ی کمینه نقطه ی که زینی ۱ (مینیم) مراتب بالاتر تعبیر فیزیکی ندارد.

تاریخچه ی کوتاهی در باره ی حالت گذار و TS

پیداست که دانشمندان موقعی می توانند از نظریات هم به طور موثر آگاه شوند و ارتباط علمی دقیق با یکدیگر برقرار کنند که در استعمال لغات و زبان علمی با هم توافق داشته باشند. علاوه بر آن، همانطور که باور همه ما معلمان و اساتید است برای آنکه بتوانیم افکارمان را به روشنی توضیح دهیم ناگزیریم که از زبان به درستی و دقت استفاده کنیم. کاربرد نا دقیق کلمات، الزاما از تفکر غیر دقیق

حکایت خواهد داشت . پیداست ، در موقعی که در قضیه یادگیری و فهم و ادراک مطالب مشکلی در کار آید ، یادگیری مفاهیم علمی بسی دشوار تر خواهد شد.

تشخیص تفاوت میان یک واکنش بنیادی که طی یک مرحله صورت می گیرد .و یک واکنش غیر بنیادی که در عمل پیچیده بوده و بیش از یک مرحله بنیادی دارا می باشد ، بسیار مهم است . در برخی اوقات، شواهد تجربی نشان می دهد که یک واکنش بایستی بیش از یک مرحله دارا باشد . برای مثال ، ممکن است که رابطه سرعت واکنش با معادله استوکیو متری واکنش مطابقت نداشته باشد، و یا واسطه هایی در محیط واکنش با معادله استوکیومتری واکنش مطابقت نداشته باشد و یا واسطه هایی در محیط واکنش شناسایی شوند که از آن حکایت کنند که بایستی بیش از یک واکنش بنیادی صورت گرفته باشد . هر گاه شواهدی مانند بالا در کار نباشد به طور تجربی می توان نتیجه گرفت که واکنش بنیادی است . اما همواره باید در نظر داشت که واکنش و مکانیسم آن پیچیده و غیر بنیادی است.

۲-۱۲-کمپلکس های فعال شده یا حالت های گذار

نظریه حالت گذار فقط در مورد واکنش های بنیادی به کار می رود، و در آن به جز یا گونه ای که نظیر گردنه یا نقطه زینی در سطح انرژی پتانسیل است ، دقت زیادی معطوف می شود . یک سطح انرژی پتانسیل (یا فوق سطح) از راه رسم تغییرات انرژی نسبت به برسنج های مناسبی نظیر فاصله های بین اتمی ، حاصل می شود . میدان انجام یک واکنش شامل حرکت بر روی یک سطح انرژی پتانسیل می باشد. برای شناسایی دقیق کمپلکس فعال شده یا حالت گذار ، بایستی نخست منطقه بسیار کوچکی را در حوالی ماکسیمم نمودار شکل که نظیر گردنه یا نقطه زینی در سطح انرژی پتانسیل است ، در نظر گرفت . اینک می توان گفت :که فقط آن اجزا یا گونه هایی که در منطقه بسیار کوچک یاد شده امکان وجود پیدا می کنند به عنوان کمپلکس فعال شده یا حالت گذار به حساب می آیند .

مقاله با ارزش ایرینگ ۱ در ۱۹۳۵ دارای عنوان : کمپلکس فعال شده در واکنش های شیمیایی " بود ، و به دنبال آن خیلی زود اصطلاح " کمپلکس فعال شده " در همه جا مرسوم گشت . [۱۸] چند ماهی بعد ، دو دانشمند به نام های اوانس و پولانی ۲مقاله ای تحت عنوان " برخی کاربردهای روش حالت گذار در محاسبه سرعت واکنش ها ، به ویژه در محلول ها " کاملاً مستقل از کارهای ایرینگ انتشار دادند. نظریات این دو دانشمند در مقاله اخیر درست شبیه نظریات بیان

1-ierang

2-Poulany & ovance

شده در مقاله ایرینگ می باشد، هر چند که معادله اصلی سرعت در آن به روشنی بیان نشده است و هدف اصلی مقاله مذکور مطالعه اثر فشار بر روی سرعت واکنش ها در محلول بوده است . در آن مقاله ، اصطلاح حالت گذار برای دو منظور به کار رفته است . در قسمت اول مقاله ، اصطلاح مذکور در معنای ترمودینامیکی اش به کار رفته و در آن یک واکنش را شامل گذشتن از حالت اولیه از طریق حالت گذار و رسیدن به حالت نهایی در نظر گرفته شده است . در قسمت های بعدی مقاله ، اصطلاح گذار یا واسطه در برخی اوقات برای معرفی خود گونه ها به کار رفته است . برای مثال ، در آن مرجعی است درباره " نیرو های بین حالت گذار و حلال " سینیتیک دانان در طی سال های متمادی دو اصطلاح " حالت گذار " و " کمپلکس فعال شده " را به طور مترادف به کار برده اند و گاه اولی را بر دومی ترجیح داده اند . برای پرهیز از هر گونه ابهام بایستی به موارد کاربردی نظیر آن توجه شود . متأسفانه برخی از محققین ، اصطلاح حالت گذار را برای هر نوع گونه واسطه ای در واکنش ، حتی آنهایی که تا حدودی پایدار اند و در واکنش های چند مرحله ای شرکت دارند به کار برده اند.

۲-۱۳-گونه های گذار

از آنجا که کمپلکس های فعال شده (حالت های گذار) در محدوده بسیار کوچکی از آرایش های اتمی شکل می گیرند ، غلظت های آنها بسیار نا چیز و اندک بوده و شناسایی آنها به طور تجربی امکان پذیر نمی باشد. در جریان سال های اخیر، به کمک برخی شواهد تجربی معلوم شده است که برخی گونه های واسطه ای در واکنش های بنیادی تشکیل می شود . در اینجا لازم است به تفاوت میان این گونه ها که محدوده وسیعی از آرایش های اتمی را به خود اختصاص می دهند و کمپلکس های فعال یا حالت های گذار به دقت توجه شود و سفارش شده است که به آنها گونه های واسطه ای گفته شود.

۲-۱۴-ساختار های حالت گذار

سه روش مهم برای پیدا کردن TS وجود دارد که با استفاده از نرم افزار گوسین می توان تعیین کرد .

۲-۱۴-۱-روش IRC :

وقتی اطلاعات محدودی از ساختار TS داشته باشیم در این صورت کافی است که از دستور $opt=TS$ که مسیر واکنش مشخص می شود محاسبه های IRC از ساختار گذار شروع می شود و به تعداد گام های تعیین شده (شش گام در پیش فرض گوسین) در طول مسیر

واکنش به سمت دو نقطه ی کمینه ی اطراف پیش می رود در روش IRC در گوسین فقط یک شکل (ساختار) TS را ترسیم می کنیم.

هنگامی که از دستور TS استفاده می کنیم هدف پیدا کردن یکی از TS ها است. استفاده از روش به این وسیله به تواند ماده ی اولیه و محصول محدود به TS داده شده را پیدا کند. به عبارت دیگر ماده ی اولیه و فرآورده را به همراه TS به صورت یک فایل به کمک نرم افزار گوسین مسیر درست از TS به سمت مواد اولیه و فرآورده ها را پیدا میکند. دستور IRC مشخص می کند که آیا واقعا بین دو ساختار داده شده TS وجود دارد یا نه

۲-۱۴-۲ روش QST2 :

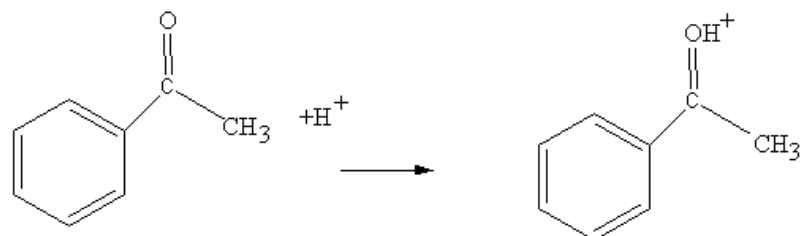
وقتی از ساختار TS اطلاعاتی نداریم اما نقاط کمینه ی اطراف آن را می شناسیم و می خواهیم نقطه بیشینه ی میان کمینه ها (TS) را پیدا کنیم باید از دستور $Opt=QST2$ استفاده کنیم در این روش ابتدا لازم است که در گوس و یو ساختار ماده ی اولیه و فرآورده را رسم می کنیم. نکته ی مهم در این روش این است که الزاما باید ترتیب اتم های ماده ی اولیه و محصول یکی باشد در غیر این صورت QST2 فعال نمی شود. در این روش ساختار بهینه شده ی ماده اولیه R و ساختار بهینه شده ی فرآورده P و با دستور بیان شده نقطه ی کمینه مربوط به TS را پیدا می شود.

۲-۱۴-۳ روش QST3 :

هنگامی که اطلاعات محدودی از مواد اولیه و محصولات و TS در اختیار داریم و ساختار آن ها تقریبا مشخص است در این صورت می توان از دستور $opt=QST3$ استفاده کرد به این منظور سه شکل ماده اولیه و محصولات و TS را برابر آنچه در روش QST2 بیان کردیم رسم نموده در این روش نیز باید ترتیب ماده اولیه و محصولات و TS یکسان باشد. به عبارت دیگر ماده ی اولیه ی بهینه شده R و فرآورده ی بهینه شده P و TS را به صورت یک ساختار پیشنهادی در کنار آن ها قرار می دهیم. خط دستور $fopt=QST3$ B3LYP/6-311+G(d,p) سبب تعیین سطح انرژی TS می شود.

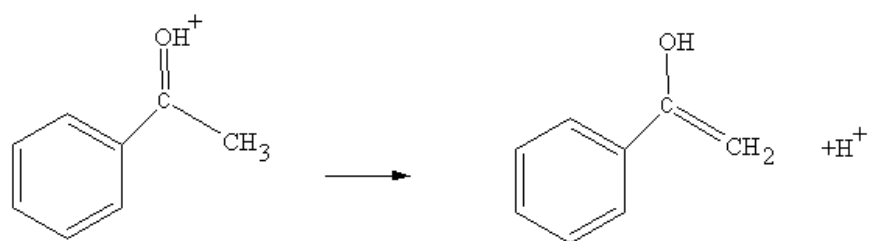
محاسبه های مربوط به بهینه کردن مواد اولیه و ساختار تمام واکنش های مربوط به مکانیسم را در سطح B3LYP/6-311+G(D,P) بهینه کرده و فایل ورودی گوسین 09 را با خط دستور OPT و یا FOPT را درست نموده و محاسبه های مربوط به بهینه شدن را انجام شده است. محاسبه های TS هم همانند محاسبه های بهینه با نرم افزار گوسین 09 در سطح و مجموعه پایه B3LYP/6-311+G(D,P) انجام شده است.

(شکل ۲-۱) مراحل مکانیسم کامل واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون



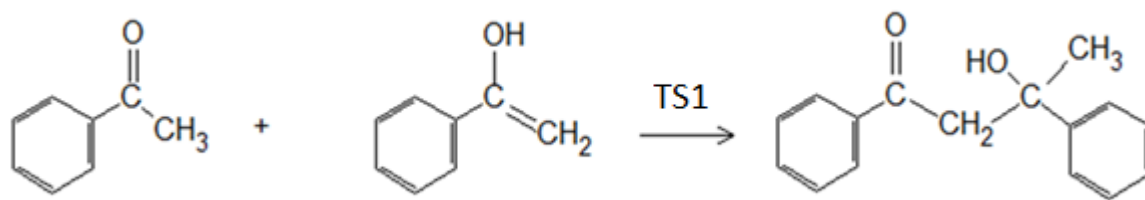
استوفنون

A



A

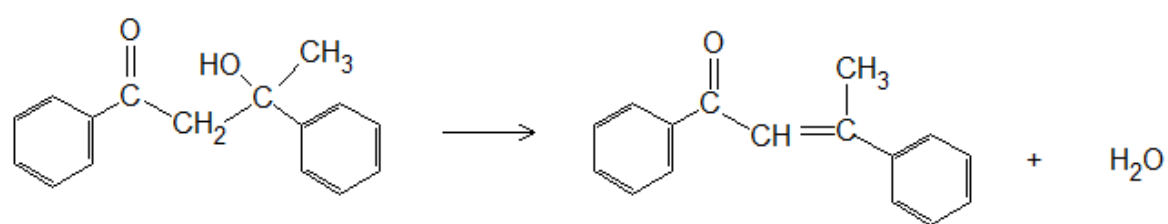
B



استوفنون

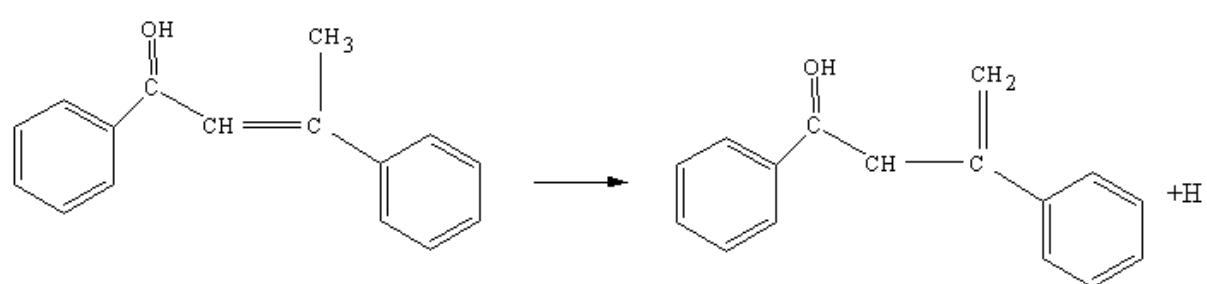
B

AB-C-Inter



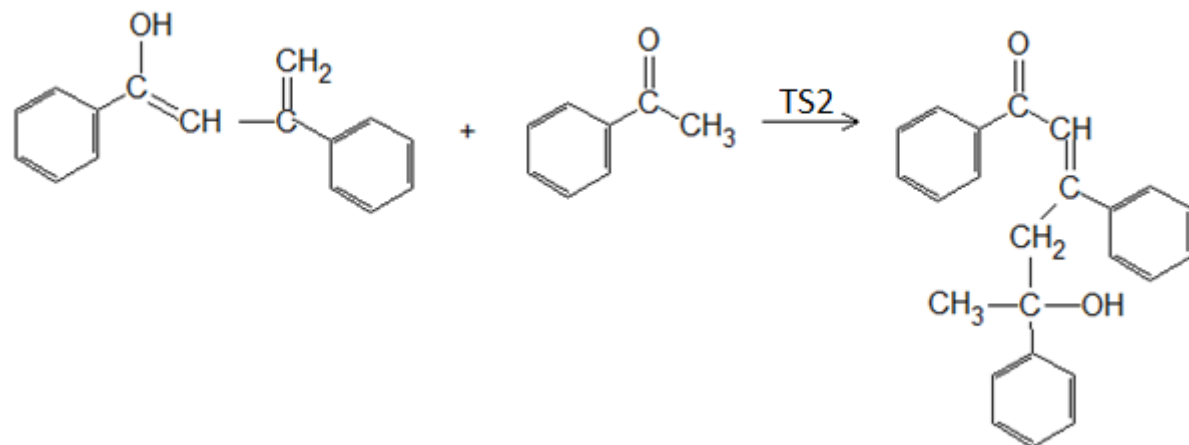
A-B-C-Inter

C



C

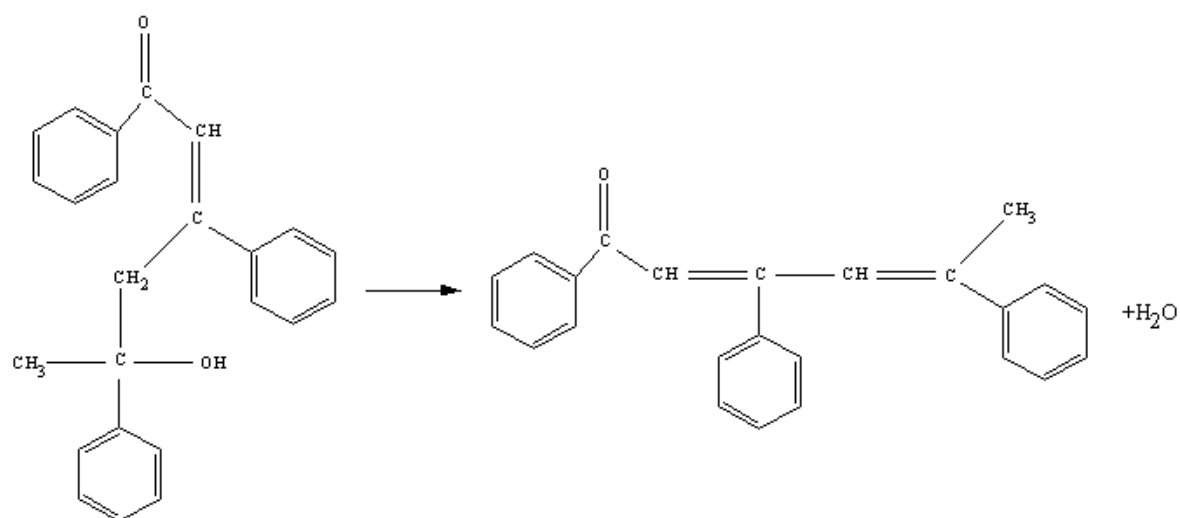
C-D-Inter1



C-D-Inter2

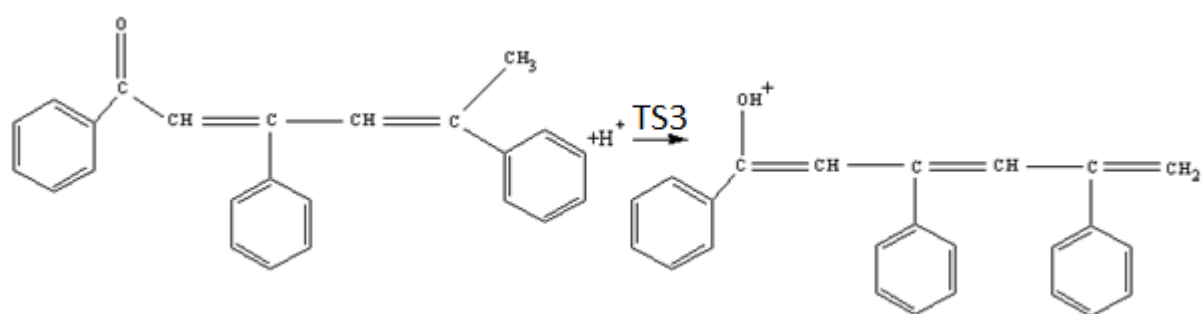
استوفنون

D



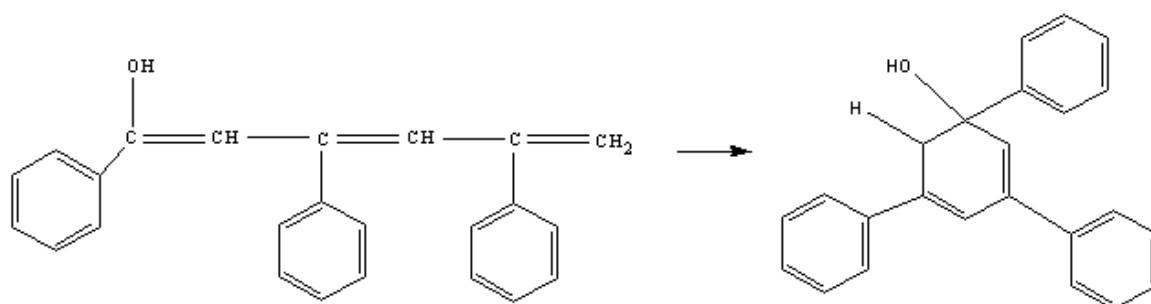
D

D-E-Inter1

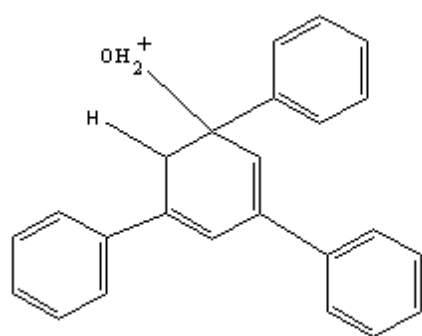


D-E-Inter1

E



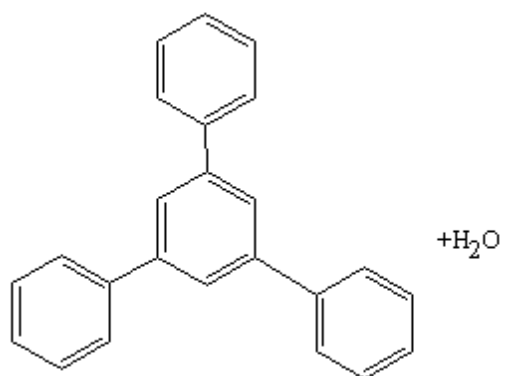
E



F-G-Inter



F



G

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مقدمه ای در مورد خروجی های محاسبه ای

واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون با استفاده از مکانیسم ارائه شده در شکل (۲-۱) همه مراحل را از نظر انرژی بهینه کنیم و سپس واکنش را در حضور یکی از کاتالیزگرهایی که در ساختار خود هیدروژن دارند و به راحتی پروتون آزاد می کنند. و هم چنین این که واکنش را در حضور کاتالیزگری که دارای هسته فلزی دارد قرار داده و انرژی مربوط به آن محاسبه می شود. این دو حالت را از نظر انرژی مقایسه نماییم و بحث کنیم که آیا در حضور کاتالیزگر مورد نظر سطح انرژی کاهش می یابد. چنانچه کاهش می یابد چقدر کم می شود و آیا کاهش آن قابل قبول است، یعنی کاتالیزگر مناسبی است. و عمل بهینه کردن ترکیب ها را در حضور دو کاتالیزگر که دارای هیدروژن باشند، انجام شوند. دو کاتالیزگر که دارای هیدروژن آزاد نیستند مقادیر انرژی بدست آمده را با یکدیگر مقایسه نموده تا یک نتیجه ی کلی بدست آورده و نتیجه گیری کنیم که کدام کالیزگر مناسب این واکنش می باشد. کدام یک از کاتالیزگرها مناسب تر است، کاتالیزگر با هسته فلزی و یا کاتالیزگرهایی که در ساختار خود پروتون دارند. در نهایت بتوان به این نتیجه دست یافت که علاوه بر کاتالیزگرهای کار شده در پژوهش این واکنش در حضور این کاتالیزگر به خوبی انجام می شود؛ که بعنوان کاتالیزگر مناسب این فرآیند معرفی شود. البته قابل توجه است که ممکن است محاسبه برخی از TS های مراحل مختلف به سادگی انجام نگیرد.

روش عملی کار و آنچه در این پایان نامه صورت گرفته است.

این واکنش که بدون حضور حلال و در فاز گازی انجام گرفته است. در حضور کاتالیزگرهای متفاوتی همانند پلی اکسو متال های تنگستن و مولیبدن و... صورت گرفته که شرح آن در فصل اول گذشت. بر اساس مکانیسم واکنش (شکل ۲-۱) تلاش بر این بوده است که با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ و براساس نظریه ی تابع چگال (DFT) تک تک مراحل مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن را استوفنون را با استفاده از نرم افزار **Gauss View** رسم کرده و در سطح ذ-B3LYP/6-311+g(d,p) هر یک از ملکول های رسم شده را از نظر انرژی بهینه شود. انرژی هر یک ملکول های مراحل مختلف مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را تعیین کرده و در مورد هر یک بحث می کنیم. بر این اساس مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را بدست آورده و با استفاده از نرم افزار **Gauss View, Hyper Chem** هر یک از مراحل مکانیسم واکنش را ساختار و ملکول های مورد نظر مکانیسم را رسم نموده و بعد از مقایسه کردن با ساختار این ملکول در مکانیسم مقاله مورد بررسی با استفاده از نظریه ی تابع چگال در دستور عمل محاسبه انرژی و یا همان بهینه شده است. (شکل ۱-۱ در فصل نخست را ببینید)

۳-۲-تفسیر فایل خروجی Gaussian

یک فایل خروجی که می تواند شامل محاسبه های بهینه شدن و یا انجام محاسبه های فرکانس باشد یا محاسبه ی TS حالت گذار باشد. هر کدام از این فایل ها که باشد اطلاعات زیر را در بر دارد.

-تاریخچه و نام تمام دانشمندانی و افرادی که این نرم افزار را طراحی و تکمیل کردند و در زمینه ی Gaussian فعالیت کرده اند .

-خطی که در ادامه **Default rout** شروع می شود تمام اطلاعات مربوط به ورودی را یاد آوری می کند

-ابتدا در جلو **Max Disk** ماگزیمم ظرفیتی که کامپیوتر استفاده شده است نشان داده می شود.

-در سطر بعدی روش مجموعه ی پایه و دستورات انجام شده و داده شده ذکر می شود اطلاعات این خط و پایه قبلا توسط کاربر در بخش **Rout Section** به برنامه داده شده است.

Input Orientation در قسمت بعدی مشخصات ملکولی که توسط کاربر در فایل ورودی تعریف شده است نمایش داده می شود که این اطلاعات به وسیله ی کاربر در فایل ورودی وارد و یا توسط نرم افزار Gaussian از فایل گرافیکی که در برنامه ی Gaussian مانند **Gauss View** و **Hyper chem** ساخته شده است استخراج می شود و در قالب اعداد نمایش داده می شود.

آرایش هسته ای ذکر شده بر مبنای قرار دادن مبداء مختصات بر روی یکی از اتم های ملکول می باشد لازم به ذکر است که آرایش که در ورودی گوسین برای ملکول انتخاب می شود آرایشی درستی نیست لذا گوسین به سرعت آن را تغییر می دهد و آرایش دیگری را انتخاب می کند اگر دستور **opt** در این صورت خط جدا کننده ای به صورت زیر ظاهر می شود.

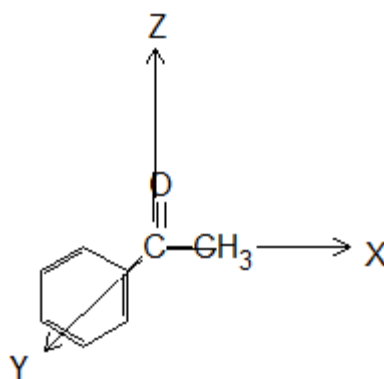
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Grd

خط جدا کننده خطی است که مراحل مختلف محاسبه ها را از هم جدا می کند .

پس از انجام هر مرحله از محاسبه ها این خط ظاهر شده سپس محاسبه های مرحله ی بعدی آغاز می گردد. واژه ی نوشته شده در این خط همیشه یکسان نمی باشد. بلکه به نوع دستور اولیه بستگی دارد، که از روی آن می توان به هدف محاسبه هایی برد به عنوان مثال با به کار گیری دستور IRC خط جدا کننده نیز از **Gred** به **IRC** تغییر می کند.

Standard Orientation مختصات تک تک اتم ها را تا ۶ رقم اعشار بر حسب آنگسترم بر مبنای فایل ورودی از روی عدداتی یا عدد شمارنده نشان می دهد. می توان نوع اتم ها را تشخیص داد این مختصات با قرار دادن مبداء مختصات بر روی مرکز جرم منطبق است. بیشتر خواص ملکولی بر حسب چنین جهت گیری استاندارد بیان می شود. در این جا فایل خروجی مرتبط با مثالی در مورد ملکول استوفنون ارائه شده مورد بررسی قرار می گیرد ملکول در صفحه ی YZ قرار گرفته و پیوند $C=O$ در راستای محور Z قرار دارد

گروه متیل وحلقه ی بنزنی به ترتیب بر روی محور X و Y واقع شده است بنابر این standard orientational آن به صورت زیر می باشد.



شکل (۱-۳) قرار گرفتن ملکول استوفنون بر روی محورها

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.179547	0.042016	0.001165
2	6	0	-1.592962	-0.031679	-0.008609
3	8	0	-2.171964	-1.284682	-0.055489
4	6	0	-2.577431	1.093044	-0.026614
5	6	0	0.561975	1.234552	0.013872
6	6	0	1.951068	1.217395	0.016595
7	6	0	2.645184	0.036718	0.002862
8	6	0	1.936490	-1.178124	-0.011647
9	6	0	0.576531	-1.186928	-0.012630
10	1	0	-2.801884	-1.375322	0.668515
11	1	0	-3.245641	1.039396	0.840366
12	1	0	-3.202164	1.025280	-0.921018
13	1	0	-2.098089	2.064502	-0.017330
14	1	0	0.082399	2.197975	0.030219
15	1	0	2.465165	2.167711	0.032265
16	1	0	3.724826	0.010367	0.006041
17	1	0	2.495829	-2.103401	-0.021256
18	1	0	0.027426	-2.111006	-0.023853

ماتریس موقعیت یا فاصله از مرکز جرم را برای تمام اتم‌ها نشان می‌دهد Distance Matrix قابل توجه این که در خطوط بعدی شیمی فضایی ملکول و گروه نقطه ای آن درجه ی آزادی ملکول معین شده است.

ثابت های چرخشی ملکول را بر حسب گیگا هرتز داده است. در صورتی که ملکول غیر خطی باشد سه درجه آزادی چرخشی دارد که با سه ثابت چرخش مشخص می شود.

Standard basis مجموعه های پایه ای را که توسط کاربر انتخاب شده است و عملیات بر آن اساس انجام شده است را نشان می دهد. توجه شود که پنج اربیتال d در دستگاه مختصات کروی -قطبی به شش اربیتال در مختصات دکارتی و هفت اربیتال f در دستگاه مختصات قطبی -کروی به ده اربیتال در مختصات دکارتی تبدیل می شود.

در خط بعدی تقارن کلیه ی مجموعه های پایه ی ملکولی و تعداد آن ها نوشته شده است .

۳-۳-اطلاعات مربوط به تابع های پایه

این قسمت تعداد مجموعه های پایه ی مورد استفاده شده در ملکول مورد نظر و تعداد اولیه ی آن ها را نشان می دهد و هم چنین تعداد الکترون ها ی α و β را نیز نشان می دهد

Nuclear repulsion energy مجموع دافعه های بین دو هسته را نشان می دهد

Initial guess orbital symmetries تعداد اربیتال های ملکولی اشغال شده و **virtual** به همراه تقارن آن ها را نشان می دهد .

چنان چه اربیتال های ملکولی از نوع هم انرژی باشد با نماد E مشخص می شود.

The electronic state of the Intaglios نماد طیفی حالت الکترونی ملکول را در فاز گازی برای ملکول خنثی و برای حالت پایه ی آن مشخص می کند .

۳-۴-انرژی

سطری که با SCF Done شروع می شود انرژی کل ملکول را بر اساس روش مشخص شده به دست آمده را نشان می دهد بر اساس واحدهای اتره می کند . پس قید می شود که این نتیجه پس از تکرار متوالی حاصل شده است.

محاسبه های گوسین بر اساس روش میدان خود سازگار انجام شده است. و این روش برای حل معادله ی شرودینگر الکترونی یک روش تقریبی است.

در این روش معادله ی شرودینگر چند الکترونی به مجموعه ی معادلات تک الکترونی تبدیل شده است و با روش تکرار حل می شود. صحت آخرین جمله در جلو عبارت convg نشان داده است .

بطور کلی انرژی در برنامه ی گوسین مقدار انرژی بر حسب هارتری است. هنگامی که اختلاف انرژی ارائه می شود واحد آن بر حسب کیلو کالری برمول می باشد. سطح بالاتر محاسبه ها انرژی مقدار انرژی محاسبه شده با روش دقیق تر اندکی پس از انرژی هارتری -فاک گزارش می شود.

۳-۵- بهینه کردن واکنش دهنده ها و تعیین حالت گذار:

تمام ترکیبات درگیر در مکانیسم واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون با استفاده از نرم افزار Gauss view رسم شده و در سطح B3LYP/6-311+g(d,p) بهینه شد و ساختار بهینه شده ی واکنش دهنده ها و فرآورده های مربوط به TS های سه گانه (در ادامه بحث خواهد شد) در (شکل ۱۲) آورده شده است.

ساختار های بهینه شده ی ترکیبات دیگر در پیوست ۱ آورده شده است.

پیدا کردن حالت های گذار (TS ها): واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون سه مرحله ی تعیین کننده ی سرعت واکنش دارد بر این اساس سه TS برای این واکنش در نظر گرفته شده است و تفاوت انرژی مواد اولیه با TS را برای هر کدام از TS های بیان شده بدست آمده است و اینکه در حالت های TS هر کدام از موادی که خاصیت هسته دوستی بیشتری داشته باشد می توان به عنوان مرحله ی تعیین کننده ی سرعت واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در نظر گرفت (به شکل ۳-۳ مراجعه شود).

TS1 با داشتن ساختار بهینه شده ی (A,B)R1 و (A-B-C)P1 ساختار آن بدست آمده که این ساختار از نظر انرژی در سطح بالاتری نسبت به ماده ی اولیه و فرآورده ها می باشد. ساختار بهینه شده ی TS1 در (شکل ۳-۳) نشان دهنده ی جدا شدن اتم هیدورژن و دور شدن آن از اکسیژن و نزدیک شدن آن به آنیون کاتالیزگر می باشد.

TS2 با داشتن ساختار بهینه شده ی (C-D)R2 و (D)P2 ساختار آن بدست آمده که این ساختار از نظر انرژی در سطح بالاتری نسبت به ماده ی اولیه و فرآورده ها می باشد (نمودار ۲) ساختار بهینه شده ی TS2 در (شکل ۳-۳) نشان دهنده ی جدا شدن اتم هیدورژن و دور شدن آن از اکسیژن و نزدیک شدن آن به آنیون کاتالیزگر می باشد.

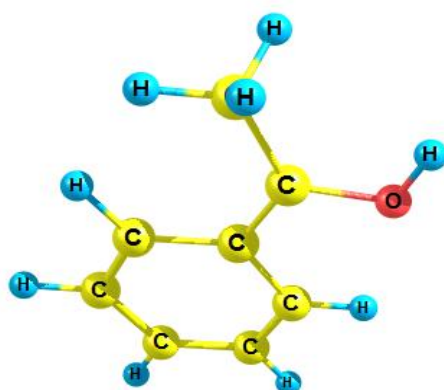
TS3 با داشتن ساختار بهینه شده ی (D-E)R3 و (E)P3 ساختار آن بدست آمده که این ساختار از نظر انرژی در سطح بالاتری نسبت به ماده ی اولیه و پایین تر از فرآورده می باشد. (نمودار ۱) ساختار بهینه شده ی TS3 در (شکل ۳-۳) نشان دهنده ی جدا شدن اتم هیدورژن و دور شدن آن از اکسیژن و نزدیک شدن آن به آنیون کاتالیزگر می باشد. مقایسه ی ساختار بهینه شده

ی TS ها (شکل ۳-۳) نشان دهنده ی دور شدن هیدروژن از گروه هیدروکسید می باشد و با اندازه گیری های طول پیوند و فاصله ی بین اتم های هیدروژن و اکسیژن مشخص می شود که هیدروژن در حال دور شدن از اتم اکسیژن می باشد.

پیدا کردن حالت های گذار در حضور کاتالیزگر ها:

کاتالیزگرهایی که هیدروژن دارند نسبت به کاتالیزگرهایی که هیدروژن ندارند بهتر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را به پیش می برند و براساس مکانیسم پیشنهادی در این پژوهش که برای واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در حضور کاتالیزگرهای FeCl_3 و H_2SO_4 بررسی شد و تاثیر این کاتالیزگرها در بهبود سرعت واکنش مورد مقایسه واقع شد. برای این منظور در ابتدا ساختار هر یک از کاتالیزگر های ذکر شده در سطح B3LYP و برای اتم آهن از سری پایه ی LANL2DZ و برای سایر اتم ها در سطح $6-311+g(d,p)$ بهینه شد که بهینه شده ی کاتالیزگر ها در (شکل ۳-۲) آورده شده است. ساختار بهینه شده ی کاتالیزگرهای FeCl_3 و H_2SO_4 در فاز گاز انجام گرفته شده است. پیش از بدست آوردن TS های سه گانه ساختار بهینه شده ی واکنش دهنده ها $\text{R1}, \text{R2}, \text{R3}$ و فرآورده ها $\text{P1}, \text{P2}, \text{P3}$ در حضور هر یک از کاتالیزگر های FeCl_3 و H_2SO_4 بهینه شده است (شکل ۳-۱).

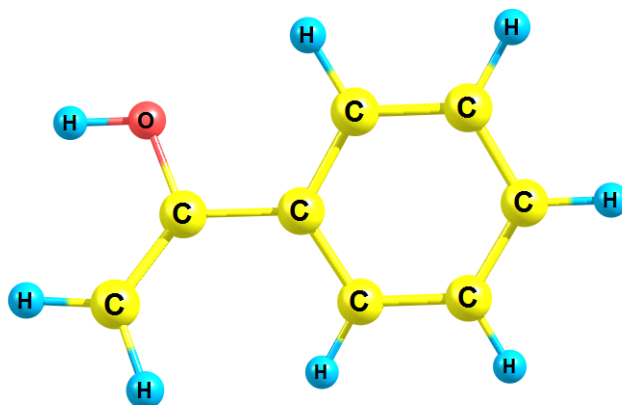
ساختار TS های مربوط به $\text{TS1}, \text{TS2}, \text{TS3}$ در حضور کاتالیزگرهای FeCl_3 و H_2SO_4 بهینه شده است و سطح انرژی آنها محاسبه شده است (شکل ۳-۴). نمودار انرژی پتانسیل TS های بدست آمده در حضور کاتالیزگر در (شکل ۳-۵) آمده است. اعداد بدست آمده و نمودار هریک از آنها در حضور کاتالیزگر و عدم حضور کاتالیزگر نشان دهنده ی این است که انرژی فعال سازی نسبت به عدم حضور کاتالیزگر کاهش یافته است یعنی سرعت واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون افزایش یافته است و به عبارت دیگر کاتالیزگرهای FeCl_3 و H_2SO_4 به عنوان کاتالیزگر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون نقش خود را به خوبی ایفا نموده اند. با توجه به سه مرحله ی تعیین کننده ی سرعت واکنش (شکل ۲-۱ مشاهده شود) واکنش دهنده های $\text{R1}, \text{R2}, \text{R3}$ با از دست دادن هیدروژن به فرآورده های $\text{P1}, \text{P2}, \text{P3}$ تبدیل می شوند بنابراین میتوان نتیجه گرفت کاتالیزگری که آسان تر هیدروژن بگیرد واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را بهتر به پیش می برد بنابراین مقایسه ی سطح انرژی پتانسیل کاتالیزگرهای اولیه و کاتالیزگرهای پروتونه شده می توانند معیار خوبی برای مقایسه ی فعالیت کاتالیزگری این کاتالیزگرها با یکدیگر باشد (بخش ۳-۷)



شکل (۲-۳): ملکول استوفنون پروتونه شده ی بهینه شده

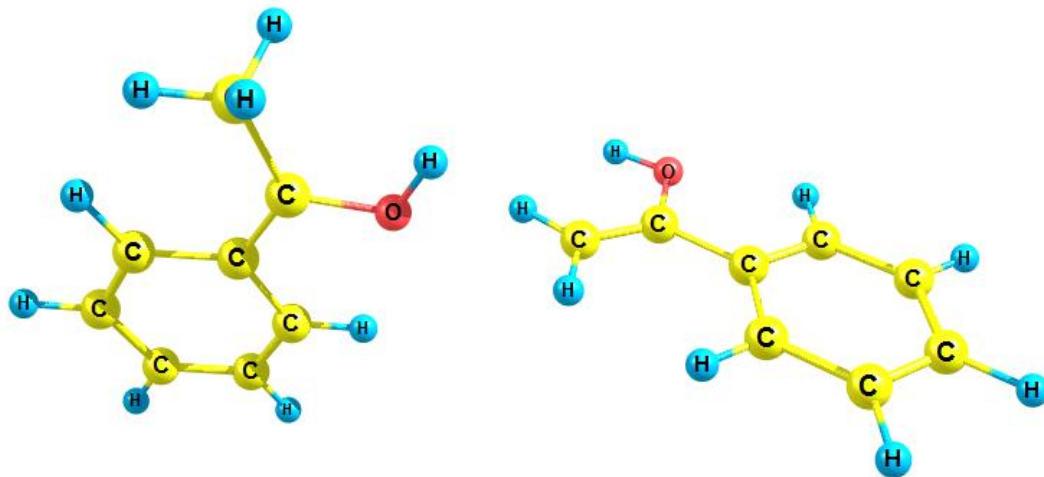
این ملکول بعداز بهینه شدن انرژی آن مشخص شده است. انرژی آن برابر ۳۸۵,۴۸۶ هارتری میباشد که بعداز ۱۶ سیکل دور زدن بدست آمده است. این ملکول بعداز پروتونه شدن با تغییر آرایش یک پروتون به آنیون کاتالیز گر می دهد. در اثر این تغییر آرایش طول پیوند ها و هم چنین زوایای پیوندی تغییر ایجاد شده است و به صورت زیر در می آید که بهینه شده ی آن بصورت شکل (۲-۳) می باشد.

در شکل بهینه شده ی استوفنون تغییر زوایای پیوندی و تغییر طول پیوند ها به صورت زیر می باشد. بنابراین طول پیوند کربن - کربن حلقه هم در استوفنون بهینه شده و بدون این که بهینه شده باشد ۱,۳۹ تا ۱,۴۲ نانومتر می باشد و هم چنین طول پیوند کربن - کربن خارج از حلقه ی برابر ۱,۴۹ نانومتر می باشد واکسیژن - هیدروژن در هردو ترکیب برابر ۰,۹۶ نانومتر می باشد و علاوه بر آن تغییر زوایای پیوندی نیز خیلی تغییر نداشته است زاویه ی گروه متیل با حلقه ی بنزی ۱۲۷,۲۴ درجه می باشد و زاویه ی گروه O-H با حلقه ی ۱۱۶ درجه می باشد و زوایای داخل حلقه ی بنزی ۱۱۷,۱۴ درجه می باشد



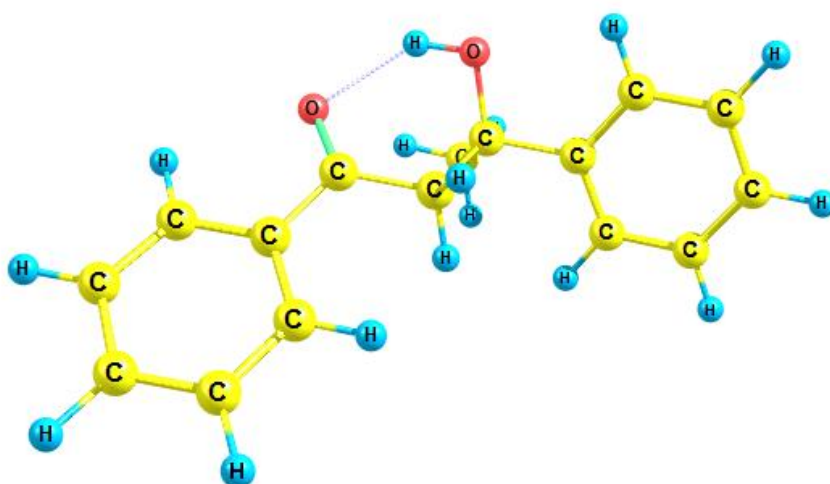
شکل (۳-۳): ملکول تغییر یافته ی استوفنون

پیوند دوگانه تغییر آرایش این ملکول که دارای کربنی با پیوند دوگانه می باشد مکان مناسبی برای حمله ی استوفنون پروتونه شده می باشد از این رو با برهمکنش این دو ملکول که انرژی بهینه شده ی ملکول تغییر آرایش یافته ی آن برابر $384/982$ هارتری بعد از 14 سیکل حاصل شده است . ملکول حاصل از برهم کنش دو ملکول مورد بررسی به صورت زیر است.

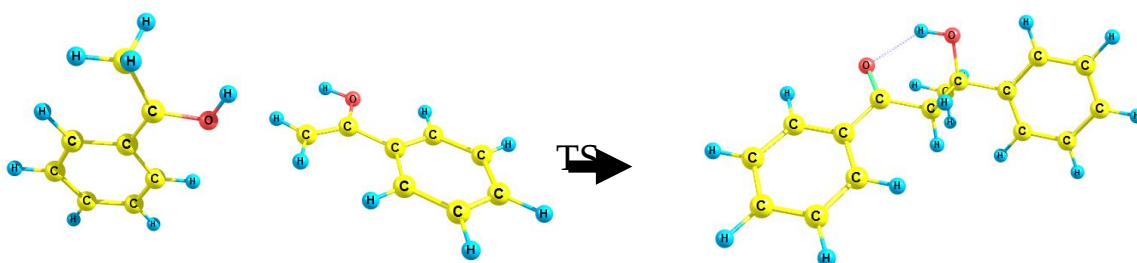


شکل (۳-۴): بر همکنش ملکول استوفنون در برابر تغییر یافته ی آن

ملکول استوفنون پروتونه شده در برابر ملکول تغییر آرایش یافته ی آن که قرار می گیرد. میزان انرژی آن برابر $770/574$ هارتری می باشد و در این دو ترکیب که در برابر یکدیگر قرار گرفته اند تغییر در طول پیوند ها وزوایای پیوندی خیلی تغییر نداشته است و برهمکنش ملکول های استوفنون پروتونه شده در کنار ملکول استوفنون پروتونه شده و تغییر آرایش یافته باعث می شود. ملکول استوفنون پروتونه شده همانند یک هسته دوست به ملکول استوفنون پروتونه شده و تغییر آرایش یافته ترکیبی حاصل می شود که دارای دو حلقه ی بنزنی است حاصل می شود. این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون بسیار کند انجام می شود و جزء مرحله ی تعیین کننده ی سرعت واکنش محسوب می شود. اگر بتوان انرژی حالت گذار آن را محاسبه کرد، می توان یکی از مهم ترین TS را از واکنش فوق بدست آورد. لازم به توضیح می باشد که اگر این ترکیب دارای فرکانس منفی باشد، هر چند شکل ترکیب شبیه به محصول شده است. ولی می تواند به عنوان TS در نظر گرفته شود. لازم به توضیح است جهت گیری کربنی که دارای پیوند دوگانه دارد به سمت کربنی که بر روی آن اکسیژن قرار دارد. راستای زاویه نزدیک به 180° درجه می باشد و هر چه این زاویه به 180° درجه نزدیک تر باشد جهت گیری ملکول ها در مسیر درست انجام برهمکنش مناسبت تر صورت گرفته است .



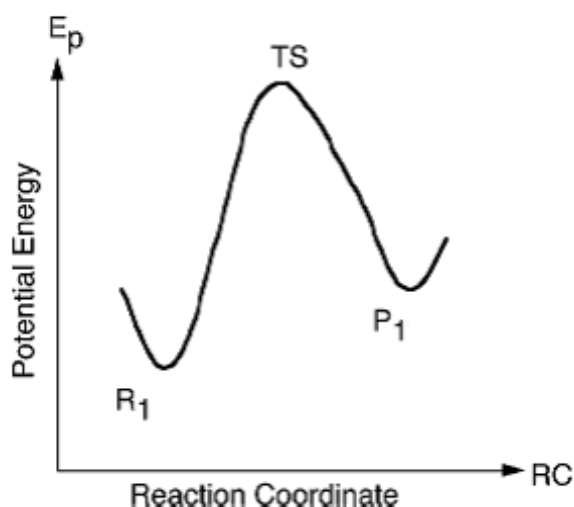
شکل (۳-۵): برهمکنش ملکول استوفنون پروتونه شده و ملکول تغییر آرایش یافته ی آن



شکل (۳-۶): برهمکنش ملکول استوفنون پروتونه شده و ملکول تغییر آرایش یافته ی آن که باعث تشکیل TS می گردد

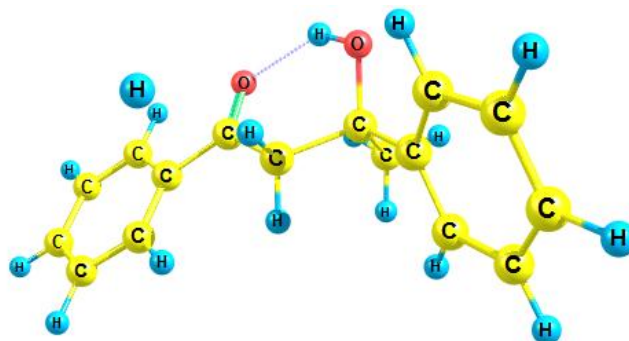
حمله ی هسته دوست فوق باعث پیدایش ملکول دوحلقه ای می شود. ازاین رو بسته به قدرت هسته دوست موجود در فرایند می تواند مرحله ی اصلی تعیین کننده ی سرعت واکنش باشد.

لازم به توضیح است که در مرحله ای که استوفنون پروتونه می شود. مرحله ای است که فرم کتونی به فرم تبدیل می شود و چون فرم انول فرم ناپایداری می باشد به سرعت به فرم کتونی تبدیل می شود. ضمن این که در این مرحله یک ملکول آب حذف می شود و به همین دلیل در این مرحله هرچه تلاش می کردیم تا TS را محاسبه کنیم و گونه ی TS رابدست آوریم خیلی سریع شبیه محصول می شد، زیرا سطح انرژی گونه ی حد واسطه به محصولات نزدیک می باشد و به همین دلیل شبیه به محصولات می شود.



شکل (۷-۳) نمودار کلی تبدیل مواد اولیه به فرآورده ها ضمن عبور از TS

بدست آوردن حالت گذار در این فرایند نشان دهنده ی این است که سطح انرژی پیچیده ی فعال در این فرایند به سطح انرژی محصولات فوق العاده نزدیک می باشد. و تشکیل پیوند های بین هیدروژن و اکسیژن از طرف دیگر که منجر به تشکیل آب در این فرایند می گردد. حکایت از نزدیک بودن سطح انرژی پیچیده ی فعال به سطح انرژی محصولات می باشد.



شکل (۸-۳): ملکول TS که به سرعت به محصول تبدیل می شود

بنابراین با نزدیک بودن سطح انرژی ترکیب حد واسط به سطح انرژی محصولات امکان تشکیل این ترکیب که شبیه محصولات است بدست می آید و محاسبه ی حالت TS در سطح های مختلف انجام گرفته است از جمله HF/STO 3G, B3LYP/3-21G, b3LYP/6-311G(d,p) که در هر کدام از این حالات و توابع پایه ترکیب TS شبیه محصولات حاصل شده است. میزان انرژی محاسبه شده در این وضعیت کمتر از انرژی بهینه شدن محصولات می باشد.

باتوجه به این که می دانیم برای انجام TS و این که به شکل درست صورت گیرد. لازم است شرایط مخصوص به خود را داشته باشد که مهمترین آن عبارتند از این است که ترکیب حد واسط مواد اولیه

و محصول باشد. و جهت گیری اتم ها به گونه ای است که منجر به انجام واکنش از نظر راستا و آرایش اتم ها به سمت محصول پیش می رود. و از نظر سطح انرژی باید این ترکیب سطح انرژی آن بین مواد اولیه و محصول باشد زیرا می دانیم مرحله به مرحله مواد اولیه از نظر جهت گیری اتم ها و راستا که به سمت محصولات پیش می رود سطح انرژی آن ها افزایش می یابد تا این ترکیب به دست آمده دارای سه شرط زیر باشد

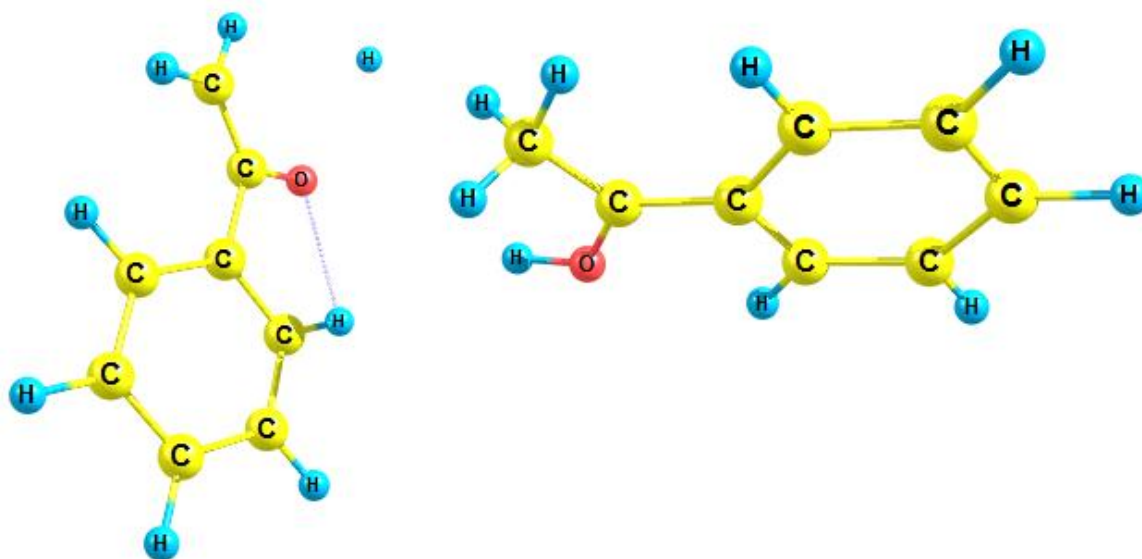
۱- جهت گیری و راستای اتم ها از سمت مواد اولیه به گونه ای باشد که به سمت محصولات پیش رود. برای این که این جهت گیری را بتوان در محاسبات مشخص کنیم باید در محاسبه ها یک یا چند فرکانس مجازی بدهد، تا مشخص شود که در این ترکیب پیوند های لازم شکسته و پیوند های لازم تشکیل شده است، تا محصول مورد نظر تشکیل شود. حداقل یک فرکانس منفی داشته باشد تا نشان دهنده ی این باشد که پیوند در حال تشکیل و یک پیوند می شکند تا فرکانس منفی آن مشاهده می گردد. و تشکیل پیوند و شکست پیوند در یک راستای 180° درجه می بایست صورت گیرد تا در این جهت گیری نزدیک شدن اتم ها باعث تشکیل پیوند می گردد.

۲- دارا بودن سطح انرژی بالاتر نسبت به مواد اولیه و محصولات یعنی مواد اولیه از یک سد انرژی که همان سطح انرژی فعال سازی می باشد گذر کند تا مشخص شود که مواد اولیه از این سد انرژی عبور کرده اند.

این که محاسبه ی TS همانند محصول شده است نشان دهنده ی این است که سطح انرژی محصولات به سطح انرژی TS نزدیک تر است و به همین دلیل به محصول تبدیل شده است.

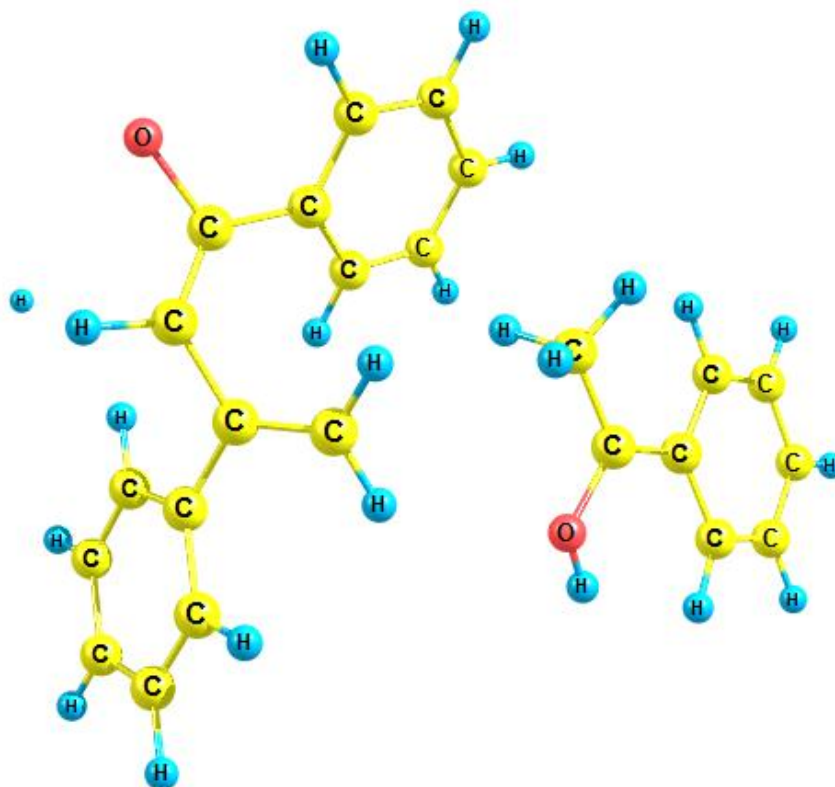
۳- در تعیین فرکانس مربوط به TS داشتن حداقل یک فرکانس منفی نشان دهنده ی شکست و تشکیل پیوند مربوط به جهت گیری مناسب اتم ها در تشکیل پیوند می باشد

(شکل ۳-۹) ساختار TS1 بهینه شده درواکنش سه حلقه ای شدن استوفنون



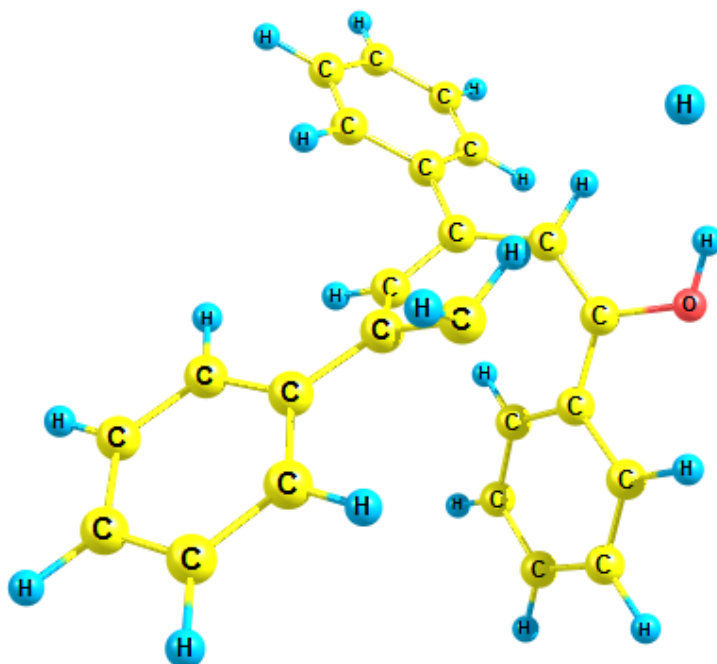
TS1

(شکل ۳-۱۰) ساختار TS2 بهینه شده درواکنش سه حلقه ای شدن استوفنون



TS2

(شکل ۳-۱۱) ساختار TS3 بهینه شده در واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون

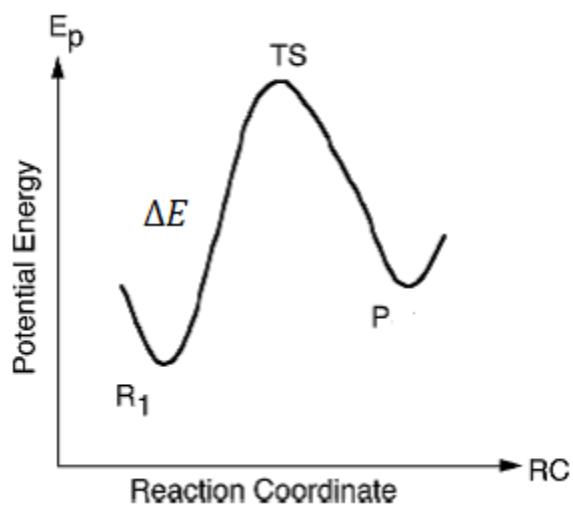


TS3

تمام ساختارهای TS که بر اساس خط دستور QST2 قرار داده شد. بر این اساس نرم افزار گوسین خطا می داد و خطای آن مربوط به تعیین ساختار TS می باشد. از این رو ترکیبی که از نظر ساختاری شبیه به ترکیب حدواسط مواد اولیه و محصولات باشد با استفاده از نرم افزار گوس و یو طراحی شده و بر اساس خط دستور QST3 دستور Run را در سطح B3lyp/6-311+G(d,p) اجرا شده و سطح انرژی آن بر اساس این خط دستور تعیین می شود. از طرفی مواد اولیه و محصولات هر یک از این مراحل TS را در همان سطح و بر اساس نرم افزار گوسین ۰,۹ محاسبه ی سطح انرژی آن انجام شده است. چنانچه تفاضل سطح انرژی مواد اولیه با TS را به دست آوریم ΔE حاصل می شود که برابر است با سد انرژی مربوط به انرژی فعالسازی از این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون .

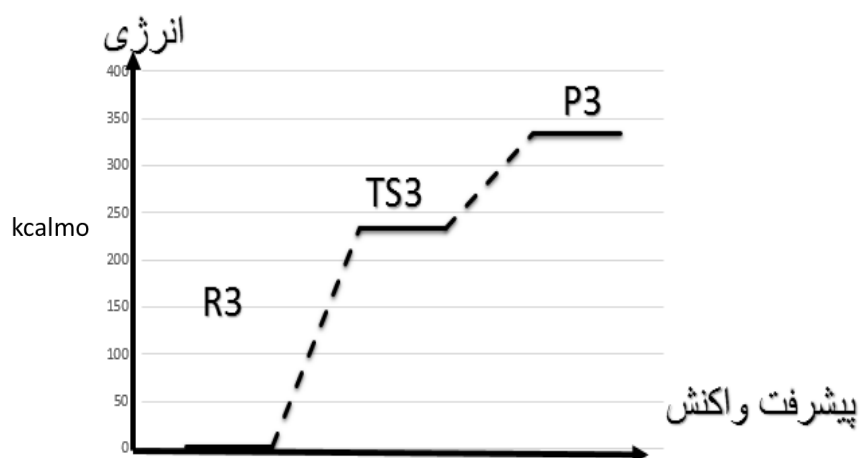
یعنی حداقل انرژی لازم برای تبدیل مواد اولیه به سطح TS و با بدست آوردن فرکانس مربوط به TS مشخص می شود که این اطلاعات مربوط به حالت گذار می باشد. جدول زیر اطلاعات مربوط به سه TS که حمله هسته دوست به استوفنون پروتونه شده که بر اساس مکانسیم مربوط به واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون صورت گرفته ، به دست آمده است

شکل (۳-۱۲) نمودار کلی تغییر انرژی

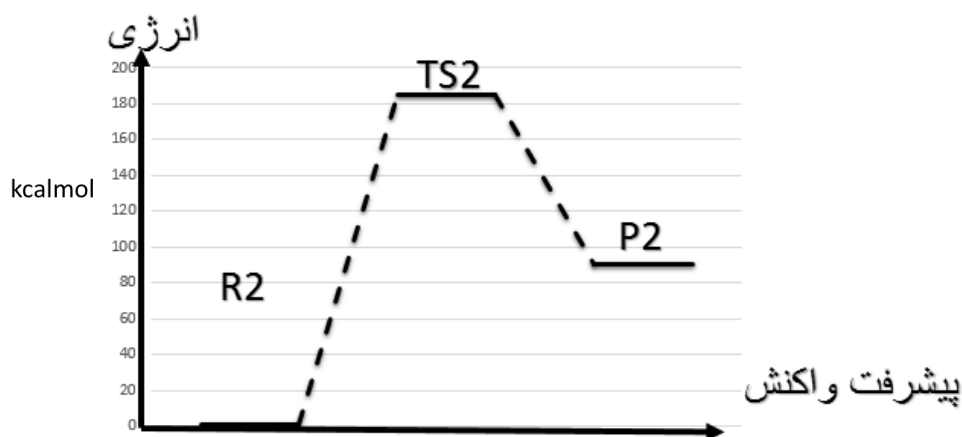


جدول (۳-۱) تغییر انرژی مربوط TS ها

	$\Delta E(E_a)$ Kcalmol ⁻¹
TS1	۲۱۷
TS2	۱۸۴
TS3	۲۳۳

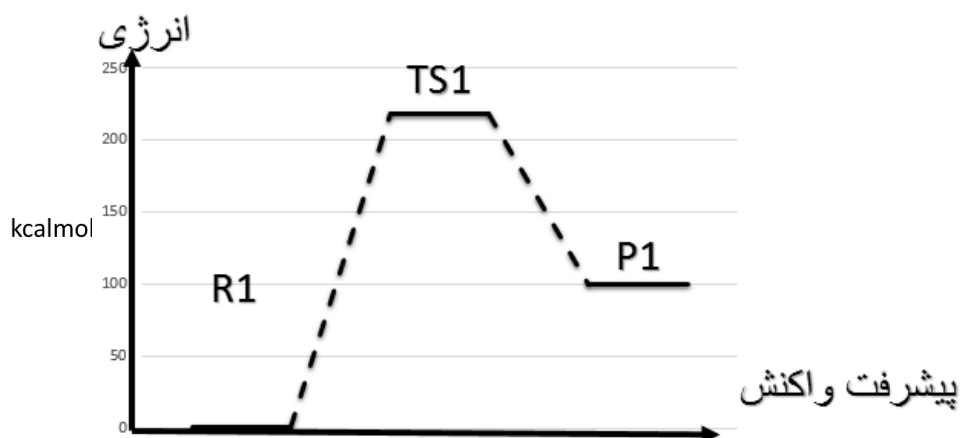


شکل (۳-۱۳) نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS3 نسبت به مواد اولیه و محصولات



شکل (۳-۱۴) نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS2 نسبت به مواد اولیه و

محصولات



شکل (۳-۱۵) نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS1 نسبت به مواد اولیه و

محصولات

اگر چنانچه هر یک از TS ها را در حضور دو کاتالیزگر مورد بررسی در این پژوهش یعنی H_2SO_4 و $FeCl_3$ قرار دهیم و TS مربوط به حضور کاتالیزگر انرژی پتانسیل آن اندازه گیری شود جدول اطلاعات زیر و نمودار به صورت آورده شده حاصل می شود.

لازم به توضیح است که هر یک از کاتالیزگر ها را آنهایی که هسته ی فلزی مانند آهن و تیتانیوم ندارند در سطح B3lyp/6-311+G(d,p) بهینه کرده و انرژی آن را محاسبه شده است. همچنین کاتالیزگرهایی که هسته ی فلزی دارند مانند $FeCl_3$ و $TiCl_4$ برای اتم آهن و تیتانیوم در سطح B3lyp/6- LAN2Zd بهینه شدن صورت گرفته است و برای سایر اتم ها بهینه شدن در سطح B3lyp/6- 311+G(d,p) انجام شده است. سپس هر یک از مواد اولیه و محصولات را که مربوط به TS1، TS2 و TS3 را به طور جداگانه در برابر کاتالیزگر های ذکر شده بهینه شده است و ضمناً به صورت

انتخابی TS ها فقط در حضور کاتالیزگر های H_2SO_4 و FeCl_3 محاسبه شده است که نتایج زیر حاصل شده است.

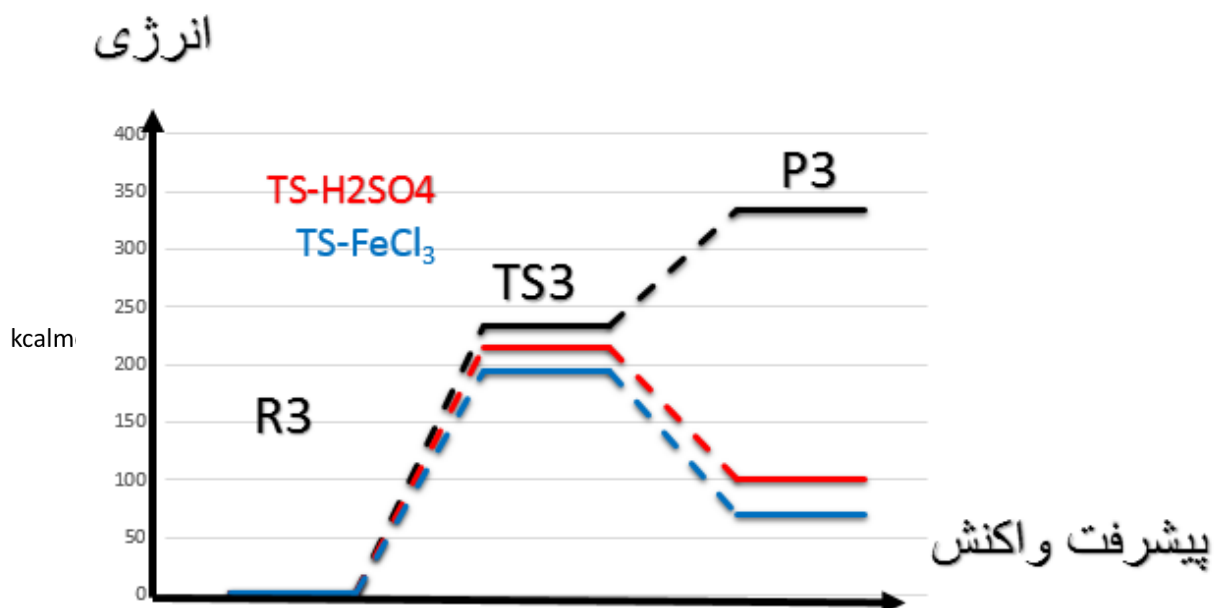
جدول (۲-۳) تغییر انرژی مواد اولیه با TS بدون کاتالیزگر و در حضور کاتالیز گر

	$\Delta E(E_a)$ TS	$\Delta E(E_a)$ TS- H_2SO_4	$\Delta E(E_a)$ TS- FeCl_3
TS1	۲۱۷	۲۰۳	۱۹۶
TS2	۱۸۴	۱۷۸	۱۷۴
TS3	۲۳۳	۲۱۴	۱۹۳

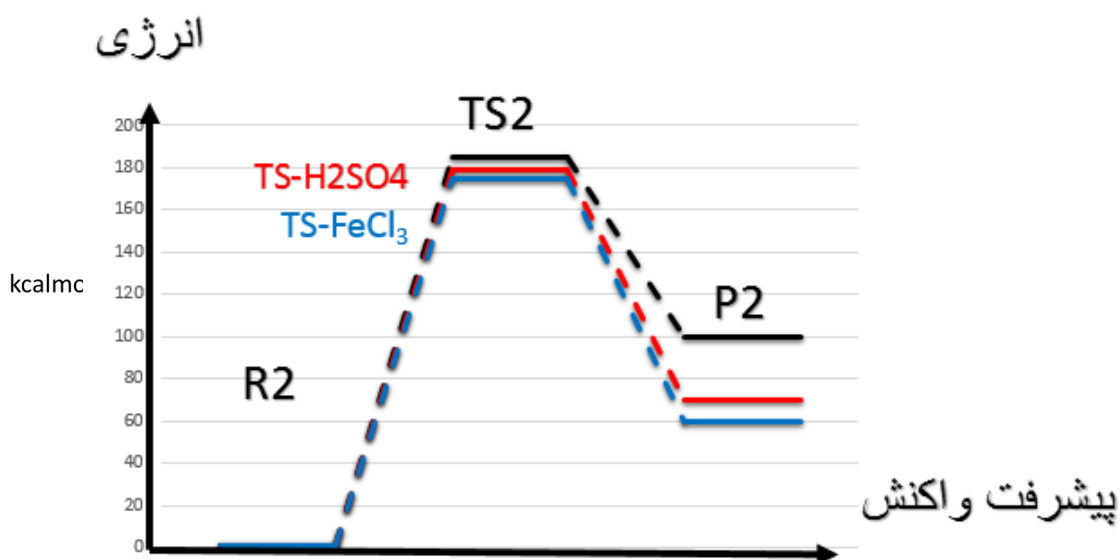
تمام انرژی های جدول بر حسب کیلوکالری بر مول می باشد

از بررسی های به عمل آمده می توان نتیجه گرفت که کاتالیزگر FeCl_3 نسبت به H_2SO_4 انرژی فعالسازی واکنش را بیشتر کاهش می دهد پس کاتالیزگر مناسبتری است و بهتر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را به پیش می برد. نمودار های استخراج شده بر اساس جدول که بر حسب انرژی پتانسیل نسبت به پیشرفت واکنش رسم شده است، در زیر آورده شده است.

(شکل ۳-۱۶) نمودار انرژی پتانسیل مربوط TS های سه گانه در حضور کاتالیزورها

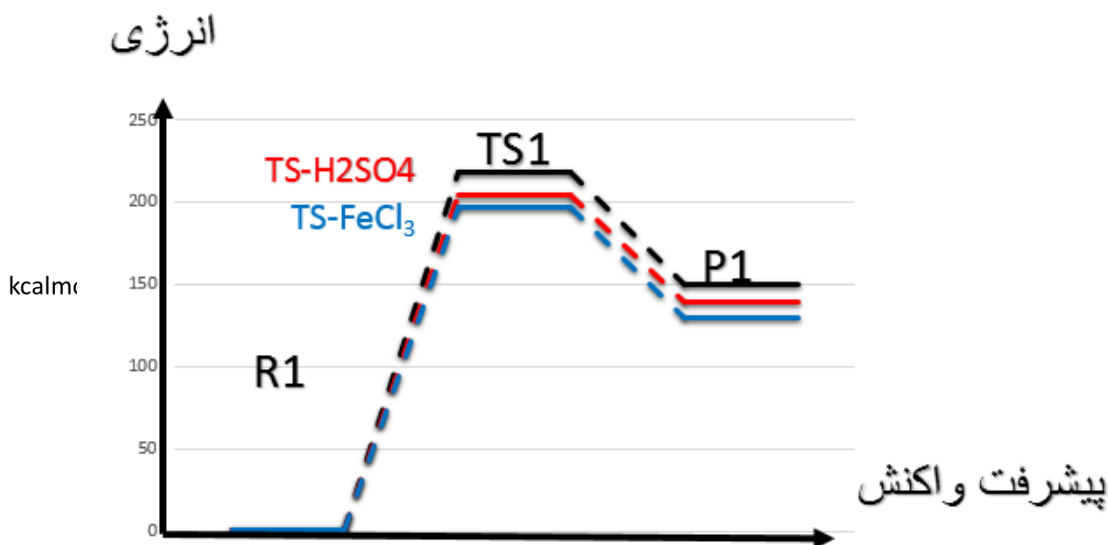


نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS3 در مقایسه با سطح انرژی TS3 در حضورهای
FeCl₃ و H₂SO₄



نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS2 در مقایسه با سطح انرژی TS2 در
حضور کاتالیزورهای H₂SO₄ و FeCl₃

(شکل ۳-۱۶) نمودار انرژی پتانسیل مربوط TS های سه گانه در حضور کاتالیزورها



نمودار مربوط به انرژی پتانسیل سطح انرژی TS1 در مقایسه با سطح انرژی TS1 در حضور کاتالیزگرهای H_2SO_4 و FeCl_3

۳-۵-مقایسه ی حالت های گذار

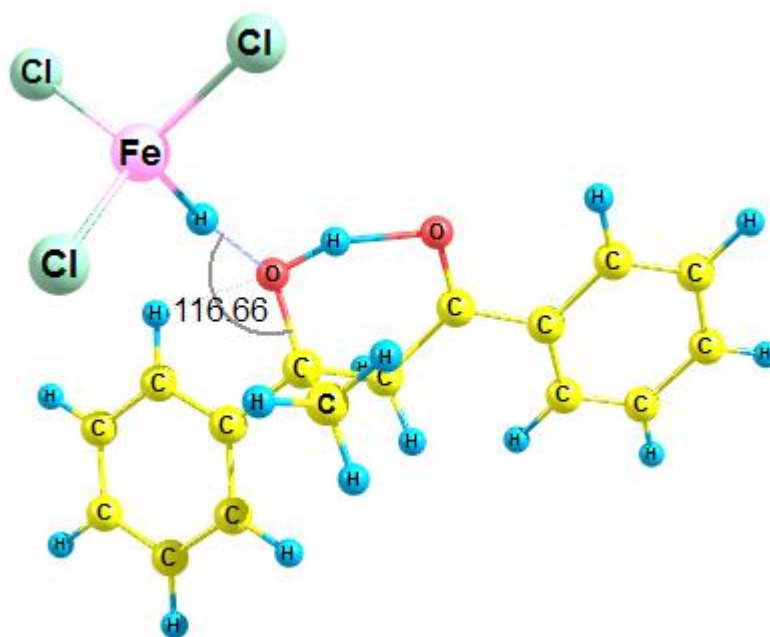
با بررسی نمودار ها و اعداد مربوط به انرژی پتانسیل مربوط به سطح TS نشان داده می شود که سطح انرژی پتانسیل مربوط به TS در حضور کاتالیز گر های $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{FeCl}_3$ در مقایسه با حالتی که کاتالیز گر وجود ندارد کاهش یافته است و می توان نتیجه گرفت که این کاتالیز گر برای واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون کاتالیز گر مناسبی می باشد. کاتالیز گر FeCl_3 نسبت به H_2SO_4 به دلیل این که سطح انرژی را بیشتر کاهش می دهد کاتالیز گر مناسب تری است و این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را با انرژی فعال سازی کمتری به پیش می برد.

۳-۶-ساختار های بهینه شده در حضور کاتالیز گر ها

هر یک از ساختار های مربوط به TS1, TS2, TS3 را به طور جدا گانه در حضور کاتالیز گر های ذکر شده یعنی در برابر FeCl_3 و H_2SO_4 قرار داده وبا استفاده تابع پایه B3LYP/6-311+G(d,P) بهینه شده و سطح انرژی پتانسیل آن را بدست آورده شد. در مقایسه با بدون حضور کاتالیز گر انرژی فعال سازی سطح انرژی کمتری دارد و این نشان دهنده ی این است که این کاتالیز گر ، برای انجام این واکنش کاتالیز گر مناسبی می باشد. و در ساختار مربوط به کاتالیز گر که در برابر گونه ی حالت گذار قرار می گیرد برهمکنش کاتالیز در گرفتن پروتون نشان دهنده این است که هیدروژن جدا شده به سمت کاتالیز گر نزدیک تر شده و فاصله ی آن از اتم کربن بیشتر شده و به

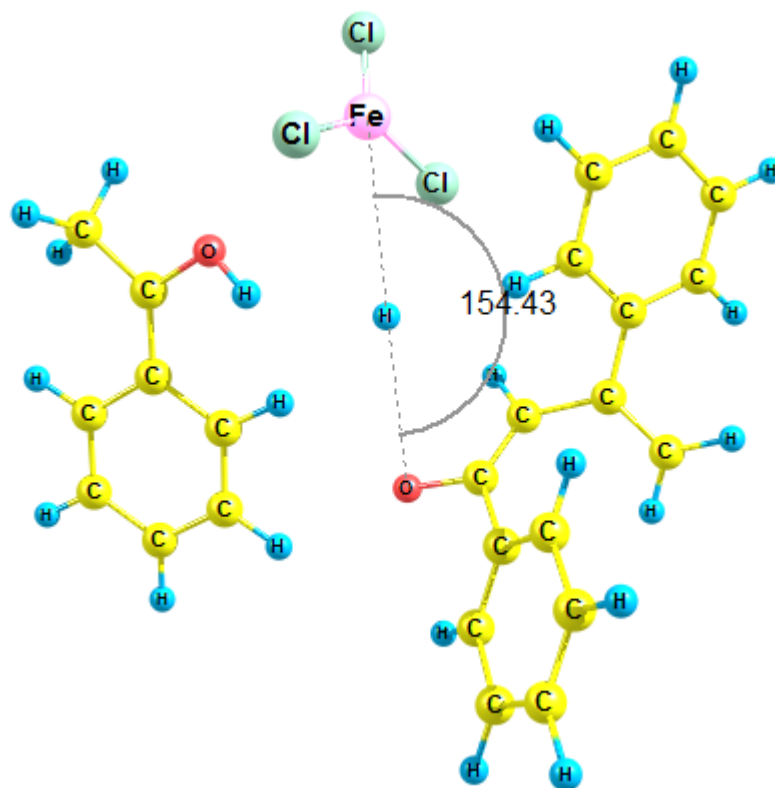
اتم آهن نزدیک تر می شود. زاویه ی نزدیک شدن آن به کاتالیزگر در یک راستا با زاویه ی نزدیک به ۱۸۰ درجه می باشد و این دلیل تاییدی بر درست انجام شدن محاسبه ی مربوط به TS می باشد.

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزگرها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



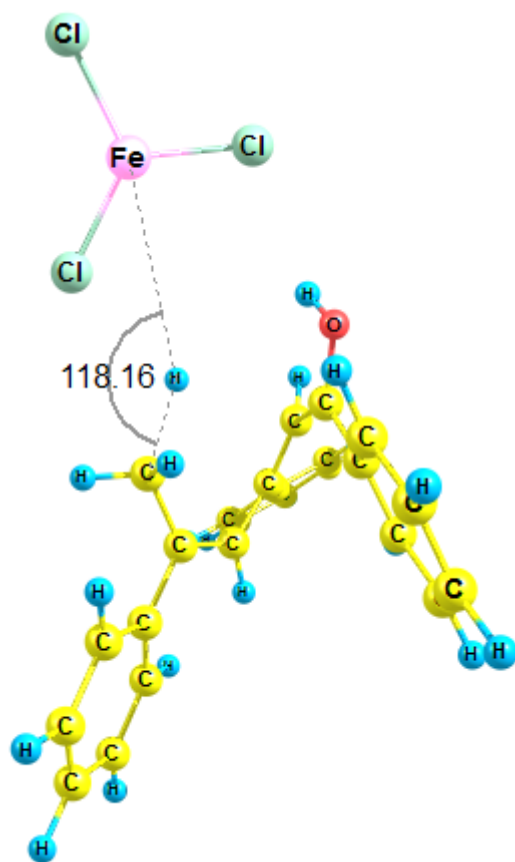
TS-1 در حضور کاتالیزگر FeCl_3

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزورها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



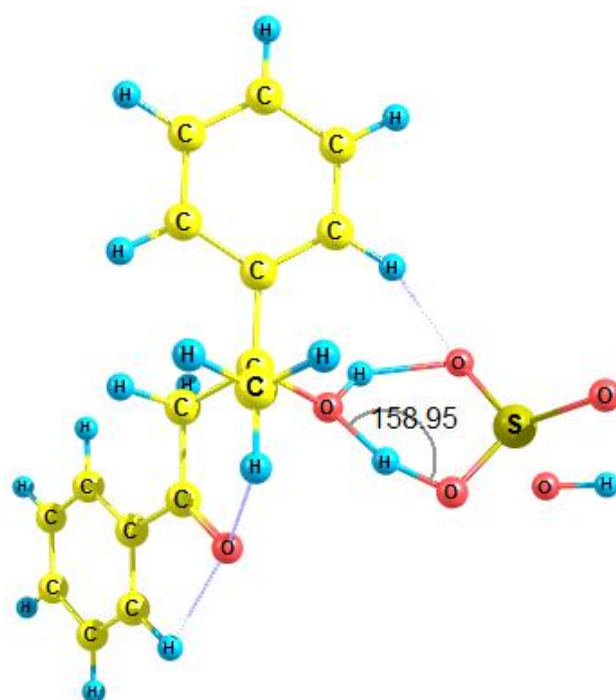
TS2 در حضور کاتالیزگر FeCl_3

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزورها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



TS-3 در حضور کاتالیزگر FeCl_3

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزورها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



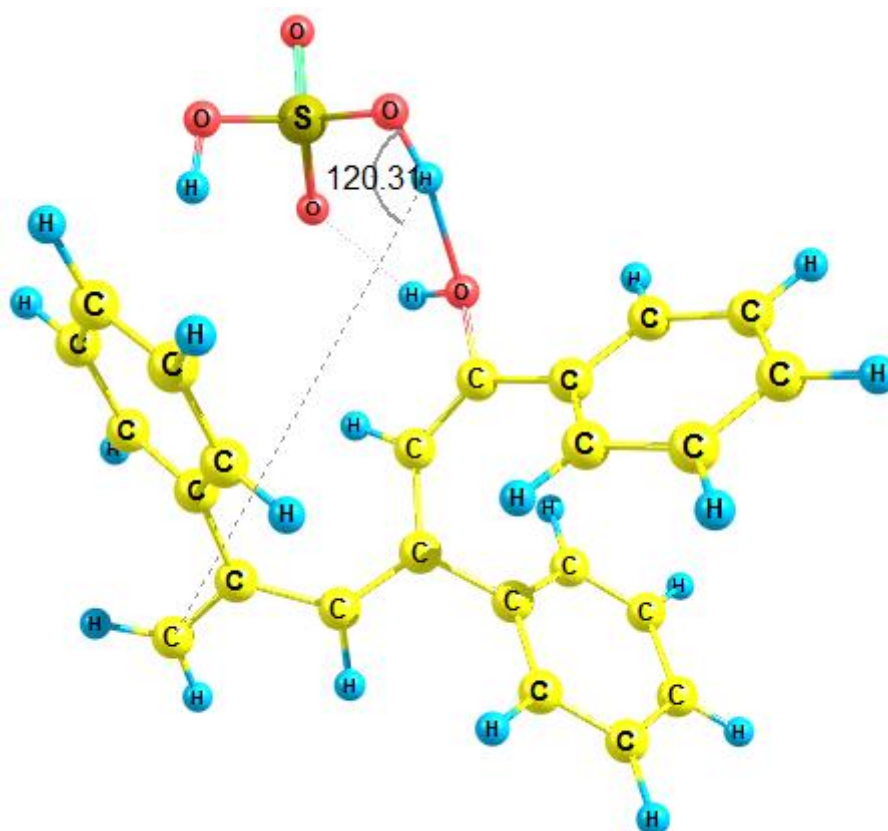
TS-1 در حضور کاتالیزگر H_2SO_4

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزورها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



TS-2 در حضور کاتالیزگر H_2SO_4

(شکل ۳-۱۷) ساختار بهینه شده ی TS در حضور کاتالیزگرها که در سطح B3lyp/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



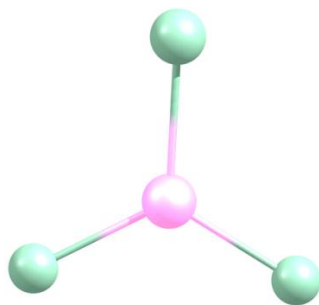
TS-3 در حضور کاتالیزگر H_2SO_4

۳-۷-مقایسه فعالیت کاتالیزگری

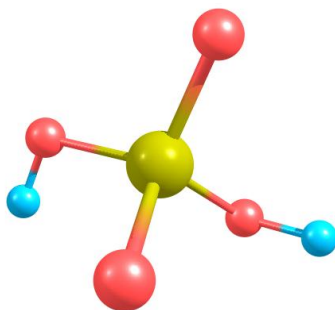
ترکیباتی که به عنوان کاتالیز گر در این پژوهش معرفی می گردند واز اهمیت خاصی بر خوردارند. این واکنش یعنی سه حلقه ای شدن استوفنون در نزد افراد پژوهش گر در حضور کاتالیز گر های متفاوتی صورت می گیرد و گونه هایی از کاتالیز گر ها توجه پژوهش گران را به خود جلب کرده اند که راندمان بالایی داشته باشند و آلودگی محیط زیستی نداشته باشند

آنچه در این بخش از پژوهش مورد توجه قرار داده شده است کاتالیز گر های $TiCl_4, FeCl_3, H_2SO_4, H_3PO_4$ هستند. ساختار آن ها در فاز گاز، در سطح B3LYP، مجموعه پایه LANL2DZ برای آهن و تیتانیوم و 6-311+G(d,p) برای دیگر اتم ها بهینه شده است.

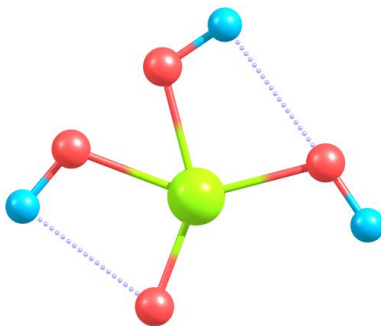
(شکل ۱۸-۳) ساختارهای کاتالیزگرهای TiCl_4 , FeCl_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 که در سطح B3lyp/LANL2DZ/6-311+G(d,p) بهینه شده اند.



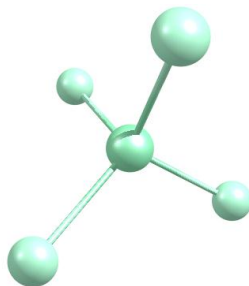
FeCl_3



H_2SO_4



H_3PO_4

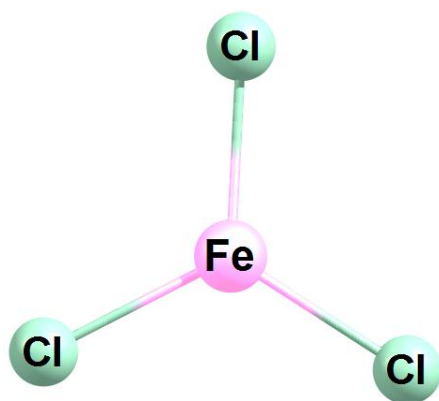


TiCl_4

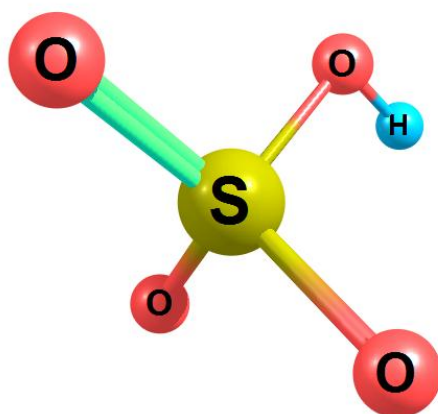
مقایسه ی سطح انرژی هریک از کاتالیز گر ها که در سطح B3LYP/6-311+G(d,p) و برای کاتالیز گر هایی که هسته ی فلزی دارند LANL2DZ بهینه شدن انجام گرفته شده است و در جدول زیر انرژی بهینه شدن هریک از آن ها را بر حسب kcalmol^{-1} تا حالت های گذار و هریک از TS های بدست آمده بدون کاتالیز گر را در برابر کاتالیز گر ها مقایسه ی انرژی صورت گیرد تا مشخص شود که کدام کاتالیز گر مناسب این فرایند می باشد. انرژی فعال سازی را بیشتر کاهش می دهد و سطح انرژی پیچیده ی فعال آن پایین تر است. البته لازم به توضیح است که طول پیوندی وزوایای داخلی بین اتم ها در هریک از کاتالیز گر ها قبل از بهینه شدن وبعد از آن تغییر محسوسی نداشته است.

مقایسه ی انرژی کاتالیز گر ها بر اساس دریافت پروتون و یا ازدست دادن پروتون می تواند تعیین کننده ی این باشد کدام کاتالیز گر واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون را بهتر به پیش می برد. برای بهتر مفهوم شدن این مطلب یاد آور می شوم که در مرحله ای از حالت گذار کاتالیز گر ها در سمت مواد اولیه می بایست به صورت به عنوان مثال $\text{FeCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ بنابراین با نرم افزار گوسین قسمت بار را منفی یک قرار داده شد تا در سطح B3LYP/6-311+G(d,P) انرژی آن را با یکدیگر مقایسه کنیم. زیرا در سمت فرآورده ها هریک از کاتالیز گر هابه صورت $\text{HFeCl}_3, \text{HTiCl}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ می باشد که با این محاسبه انرژی می توان مشخص کرد که کدام یک از کاتالیز گر ها می تواند این واکنش را با انرژی فعال سازی کمتری پیش می برد.

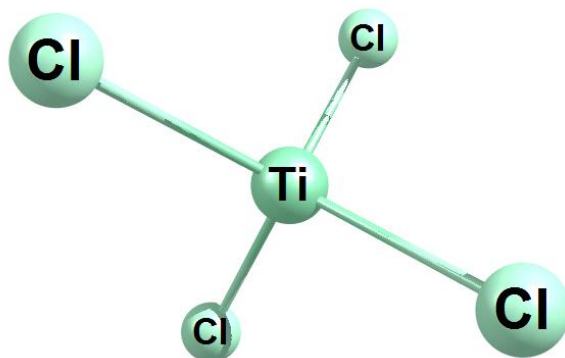
شکل (۱۹-۳) ساختار گونه های پروتون دار شده و بی پروتون شده که سطح
B3lyp/LANL2DZ/6-311+G(d,p) بهینه شده اند.



FeCl_3^{-1}

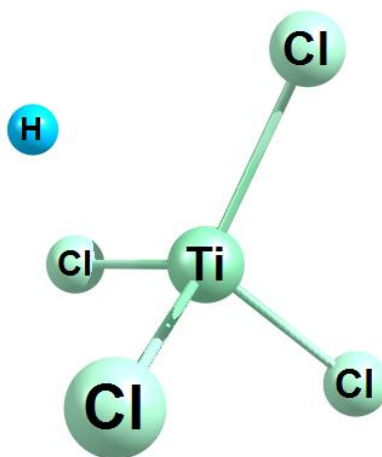
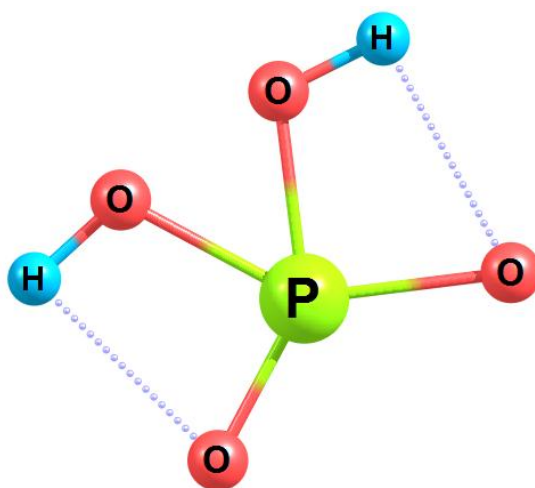


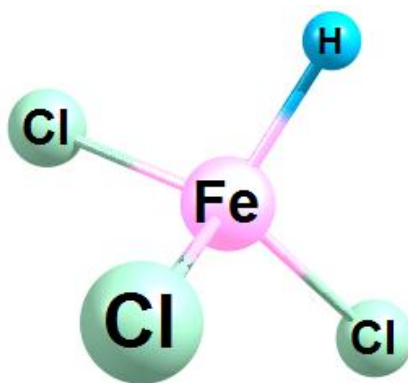
HSO_4^{-1}





شکل (۱۹-۳) ساختار گونه های پروتون دار شده و بی پروتون شده که سطح B3lyp/LANL2DZ/6-311+G(d,p) بهینه شده اند.





جدول (۳-۳) مربوط به سطوح انرژی کاتالیز گر های به کار برده شده

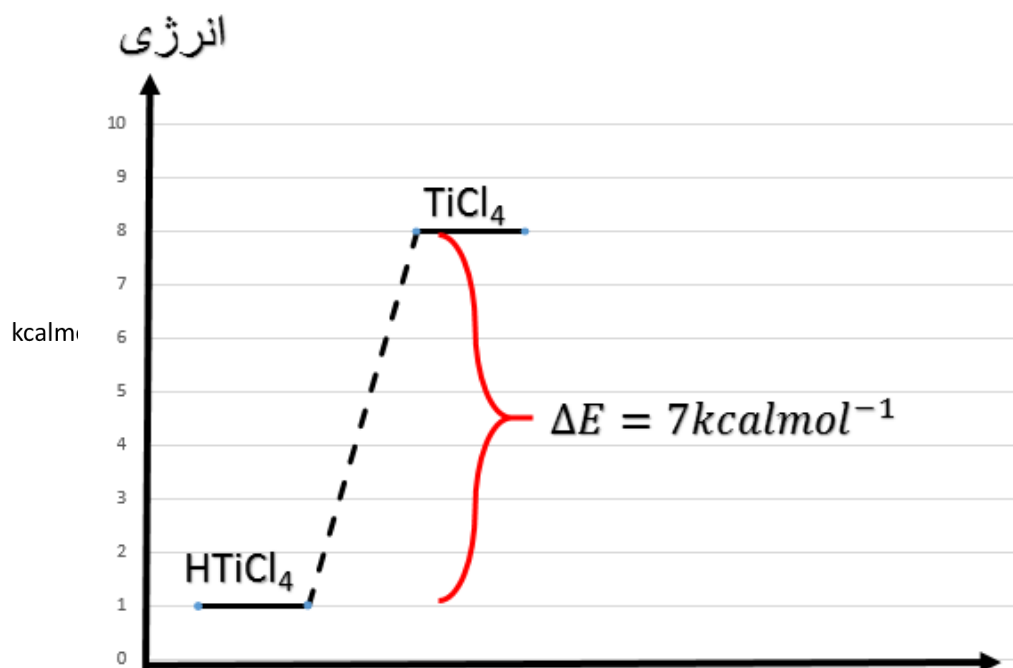
کاتالیز گر	ΔE
FeCl_3	۱۲
H_2SO_4	۲۶
H_2PO_4	۱۷
TiCl_4	۷

توجه : لازم به یاد آوری می باشد که انرژی بر حسب kcal mol^{-1} بیان شده است

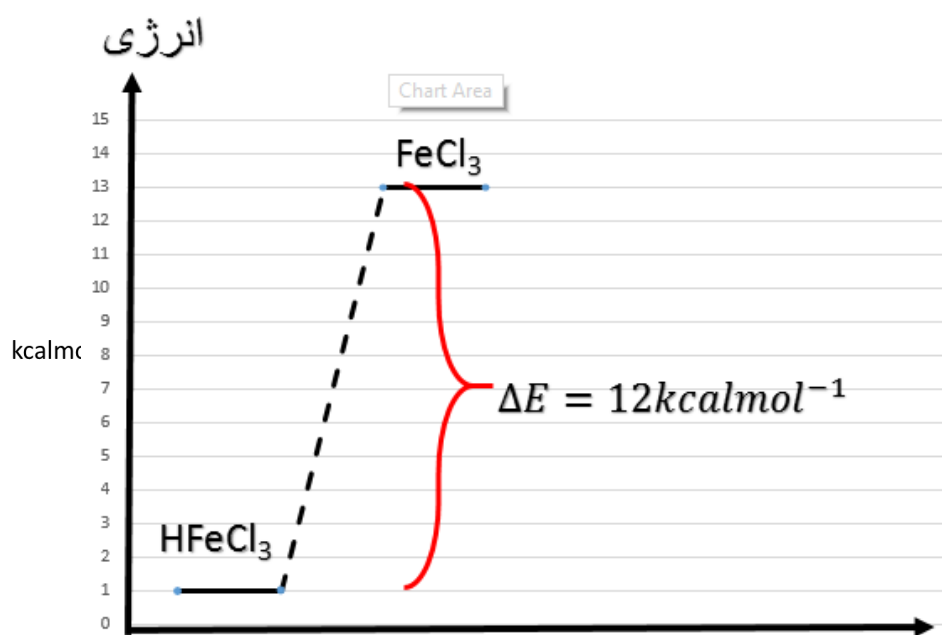
با دقت در اعداد جدول واضح می شود که کاتالیز گر های که هسته ی فلزی دارند با به توجه به دریافت پروتون در این مرحله از واکنش بنا براین در این مرحله واکنش را کاتالیز گر های با هسته ی فلزی آهن و تیتانیوم واکنش را بهتر به پیش می برند.

۳-۸- نتیجه گیری کلی

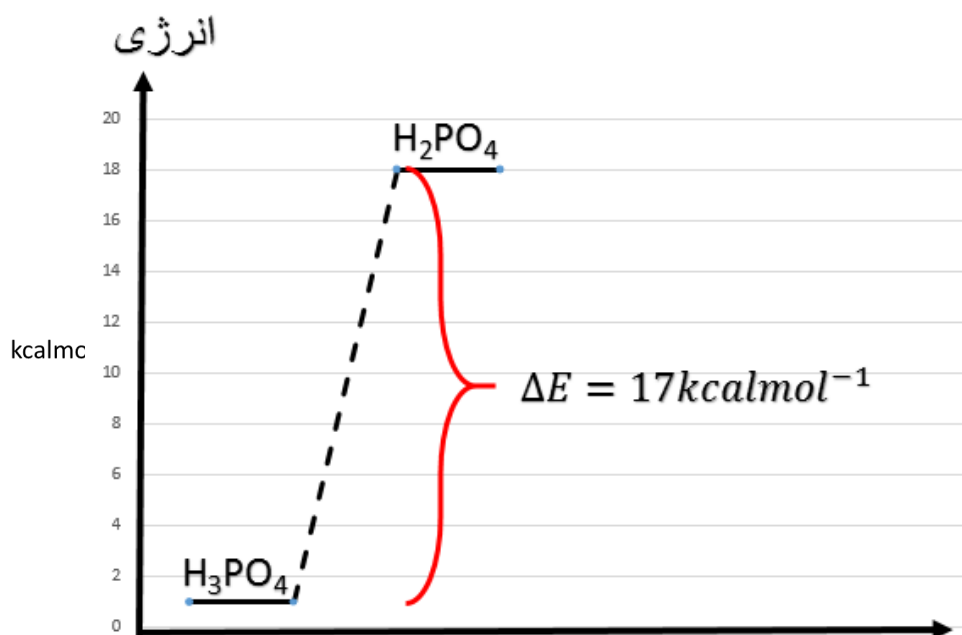
مقایسه ها و اعداد انرژی ها نشان می دهد واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون در حضور کاتالیز گر های با هسته ی فلزی مانند $\text{FeCl}_3, \text{TiCl}_4$ نسبت به کاتالیز گر هایی مانند $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ مناسب تر بوده واکنش را بهتر به پیش می برد



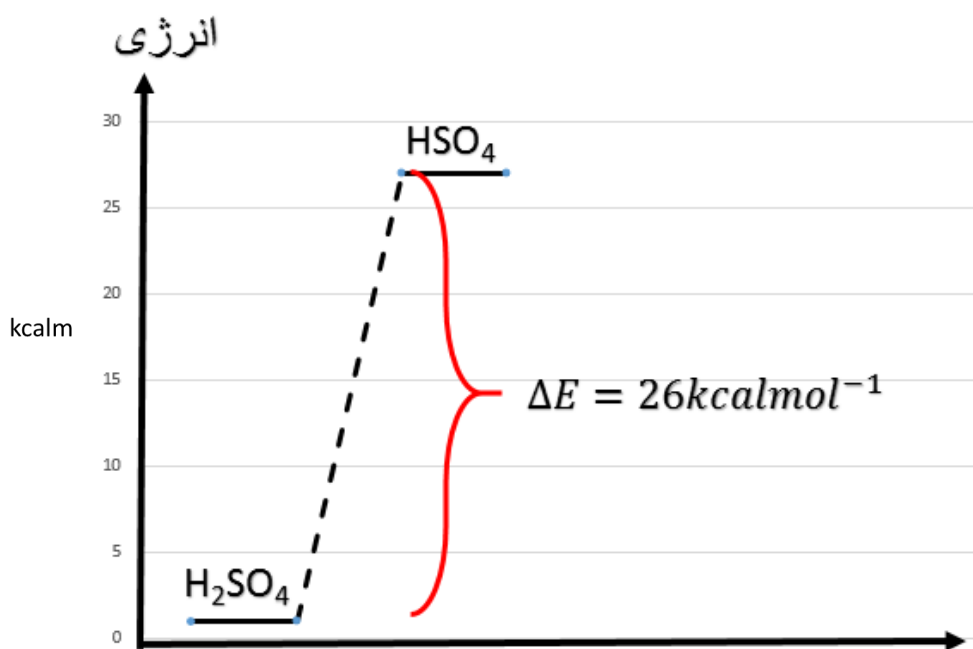
شکل (۳-۲۰) تفاوت سطح انرژی TiCl_4 و HTiCl_4



شکل (۳-۲۱) تفاوت سطح انرژی FeCl_3 و HFeCl_3



شکل (۲۲-۳) تفاوت سطح انرژی H_3PO_4 و H_2PO_4



شکل (۲۳-۳) تفاوت سطح انرژی H_2SO_4 و HSO_4

باتوجه به نمودار می توان در تفاوت سطح انرژی چهار کاتالیز گر بکار رفته در این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون و تفاوت آن ها در حالتی که پروتون ندارند و در حالتی که پروتون دریافت نموده

و تفاوت این دو سطح انرژی یعنی ΔE و تغییر سطح انرژی هریک از کاتالیز گر ها در وضعیت بدون پروتون و یا پروتون دار تفاوت انرژی HTiCl_4 با TiCl_4 برابر ۷ کیلو کالری می باشد و این نشان دهنده یاین است که در این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون که گرفتن پروتون توسط کاتالیز گر انجام می شود. این کاتالیز گر به دلیل این که تفاوت سطح انرژی آن کم است بهتر از کاتالیز گر های دیگر پروتون در یافت می کند و بنا براین نسبت به کاتالیز گر های دیگر واکنش را به پیش می برد.

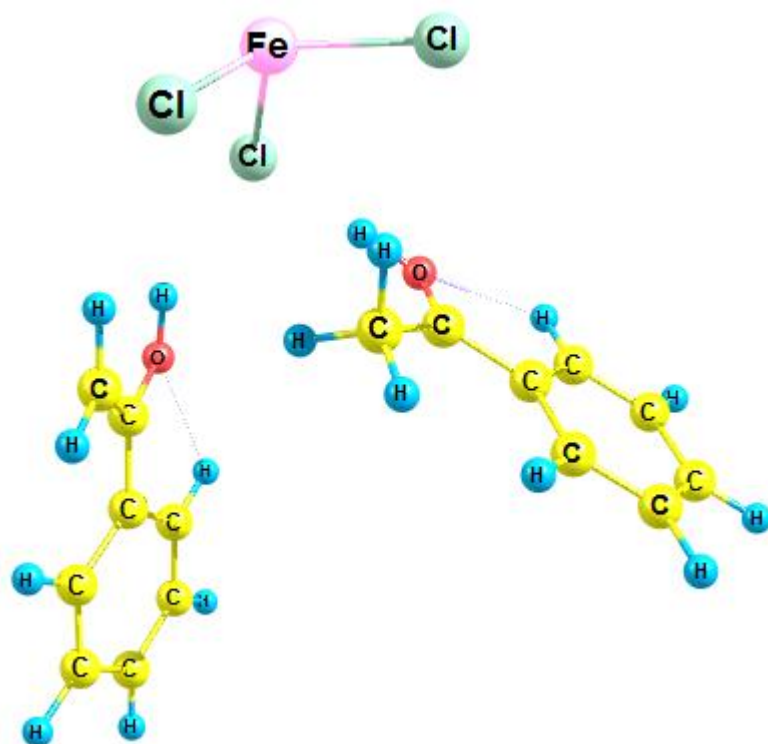
و از طرفی تفاوت سطح انرژی بین HFeCl_3 با FeCl_3 برابر ۱۲ کیلو کالری می باشد و این نشان دهنده یاین که کاتالیز گر FeCl_3 برای در یافت پروتون با از سد انرژی بیشتری نسبت به TiCl_4 عبور کند. تا بتواند پروتون دریافت کند بنابر این می توان نتیجه گرفت که این کاتالیز گر این مرحله از واکنش را به راحتی کاتالیز گر TiCl_4 نمی تواند پیش ببرد.

در صورتی که کاتالیز گر H_2SO_4 و تفاوت سطح انرژی آن با HSO_4 برابر ۲۶ کیلو کالری می باشد نشان دهنده این است که نسبت به سه کاتالیز گر بیان شده برای دریافت پروتون از سد انرژی بیشتری باید عبور نمایند.

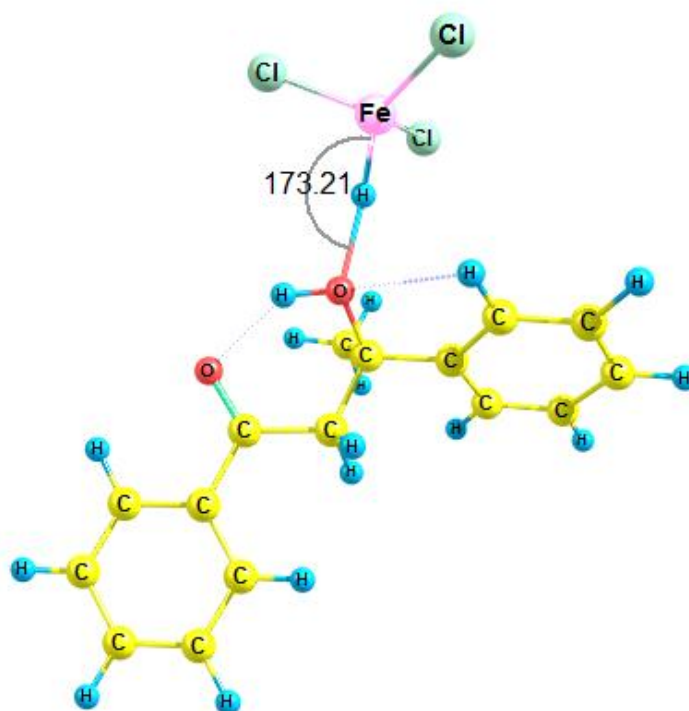
و از طرفی کاتالیز گر H_3PO_4 که تفاوت سطح انرژی آن با H_2PO_4 برابر ۱۷ کیلو کالری می باشد و این نشان دهنده این است که این کاتالیز گر نسبت به H_2SO_4 از سطح انرژی کمتری باید عبور کند تا با دریافت پروتون این مرحله از واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون رایش ببرد.

از جمع بندی مطالب بیان شده می توان نتیجه گرفت که این مرحله از این واکنش که کاتالیز گر با در یافت پروتون از گونه ی مورد نظر واکنش را پیش می رود TiCl_4 نسبت به FeCl_3 کاتالیز گر بهتری است و FeCl_3 نسبت به H_3PO_4 کاتالیز گری بهتری است و H_3PO_4 نسبت به H_2SO_4 کاتالیز گر بهتری به شمار می آید .

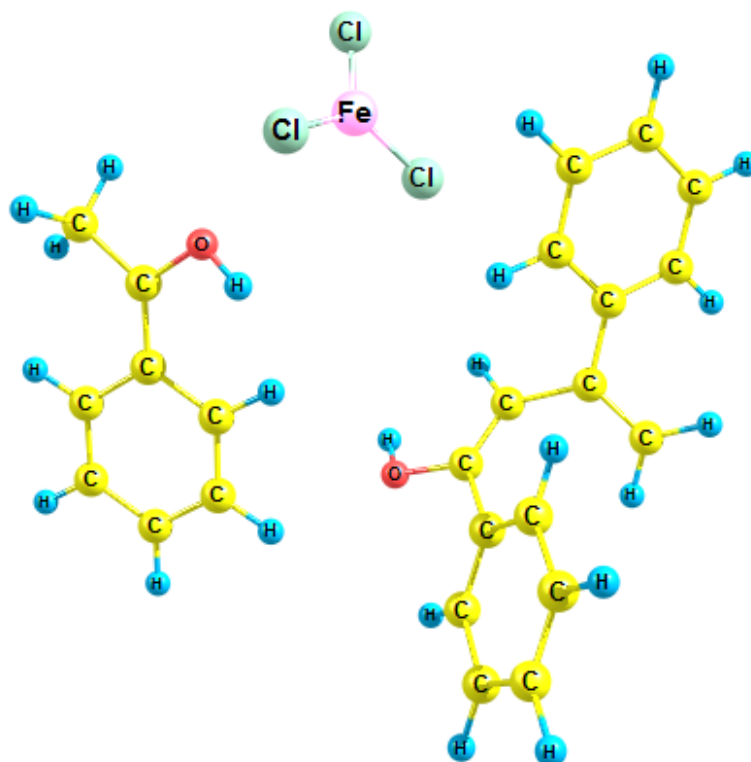
(شکل ۳-۲۴) ساختار R1,R2,R3 و P1,P2,P3 مربوط به TS های سه گانه که در حضور کاتالیزگر ها در سطح B3LYP/6-311+g(d,p) بهینه شده است.



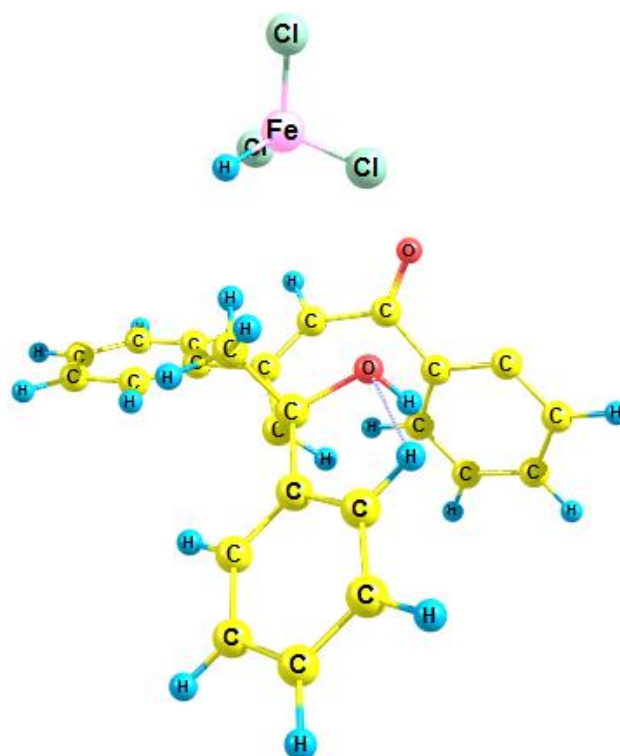
R-AB-FeCl₃



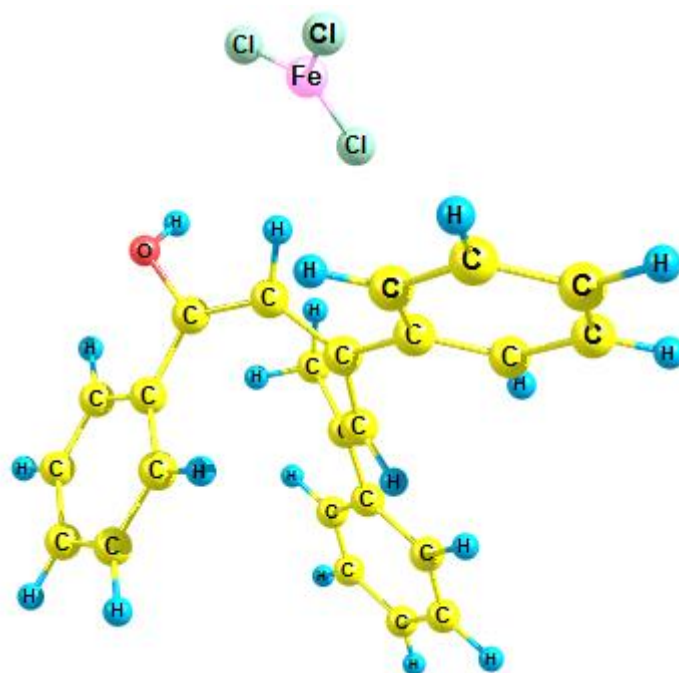
P-AB-C-HFeCl₃



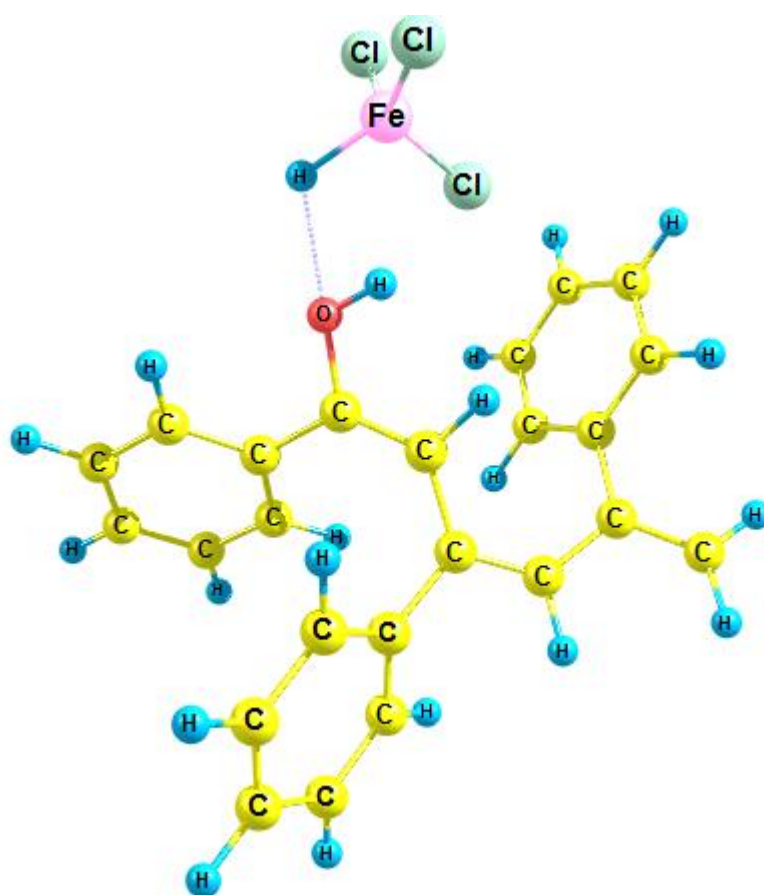
R-CD-FeCl₃



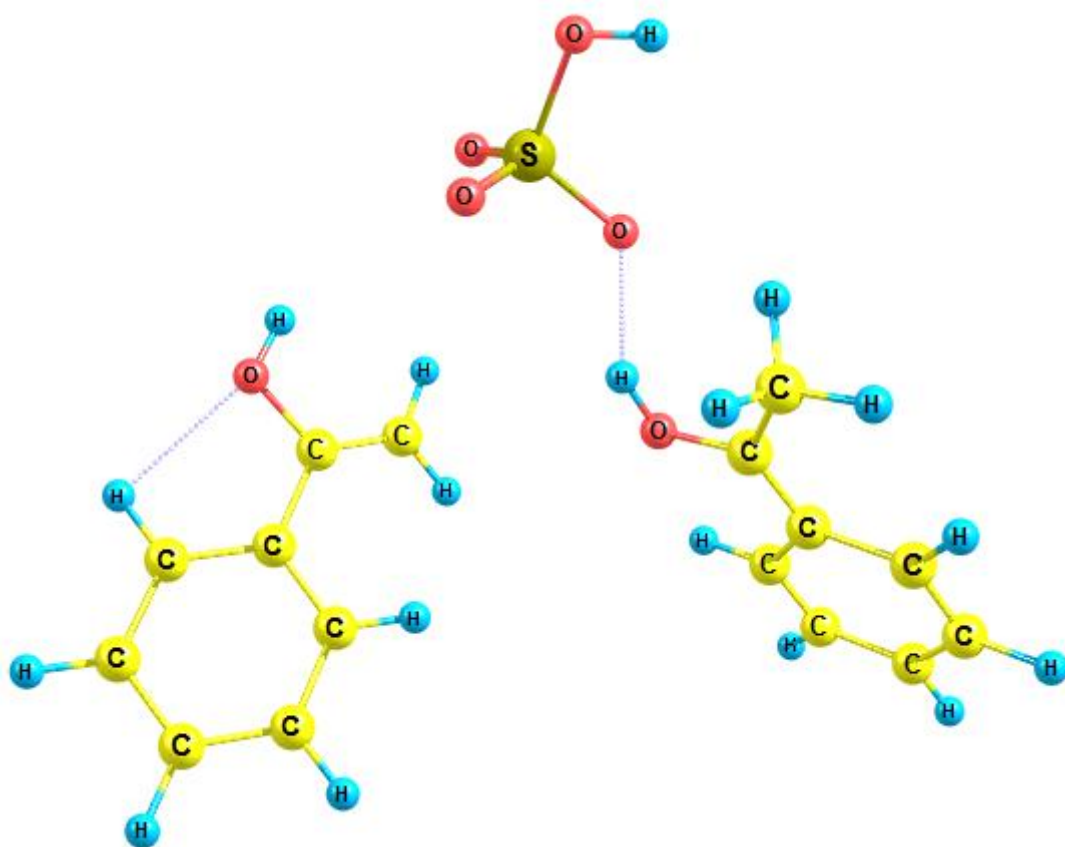
P-D-HFeCl₃



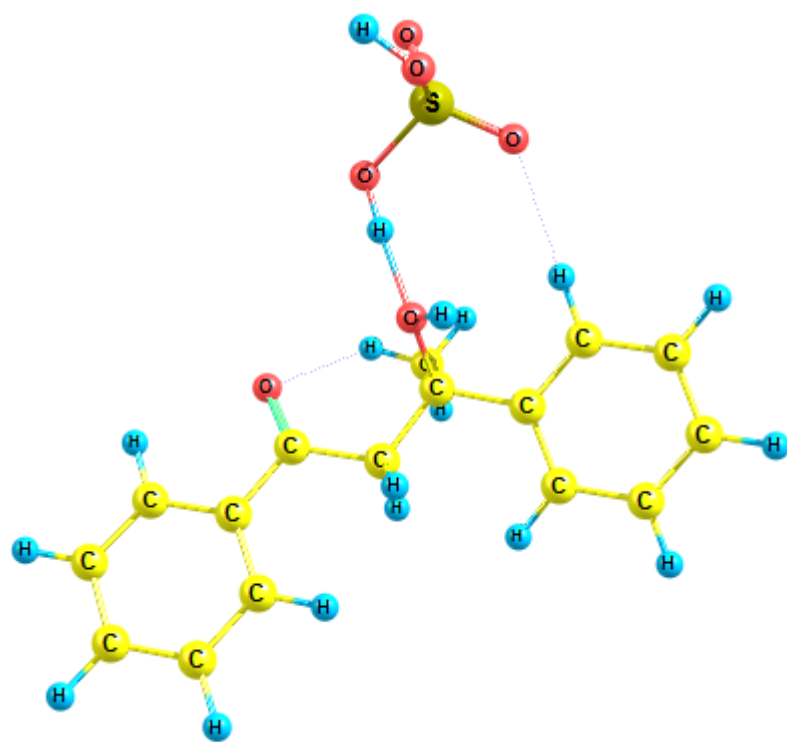
R-D-E-FeCl₃



P-E-HFeCl₃



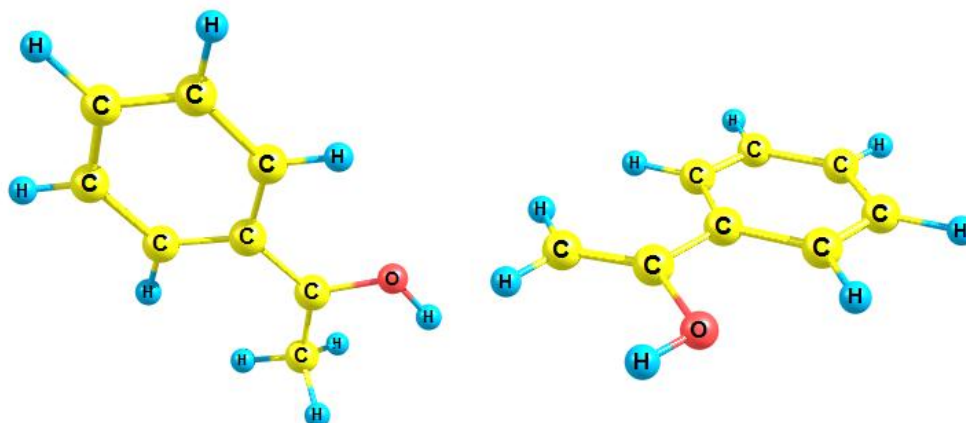
R-AB-HSO₄



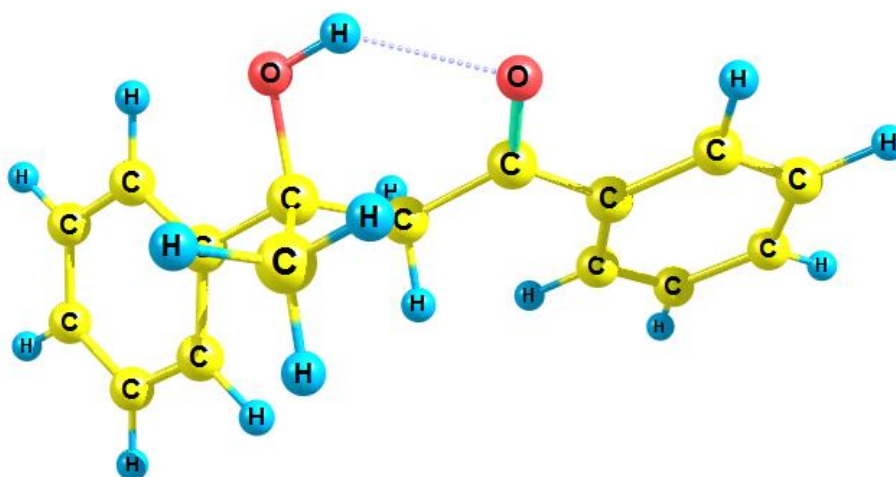
P-AB-C-H₂SO₄

پیوست

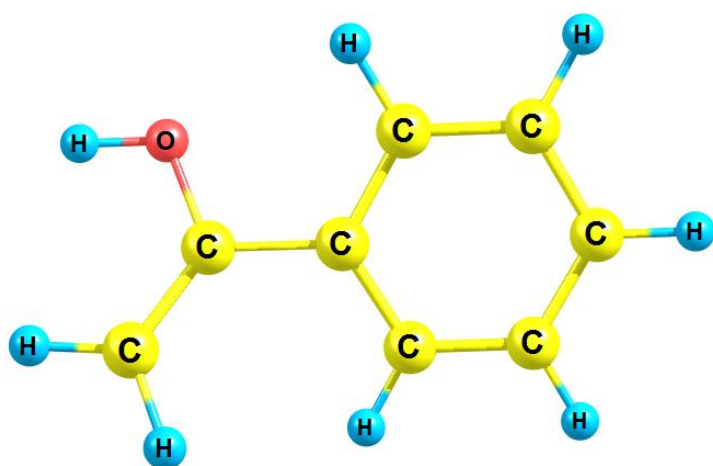
ساختارهای بهینه شده ی تمام ترکیب های درگیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



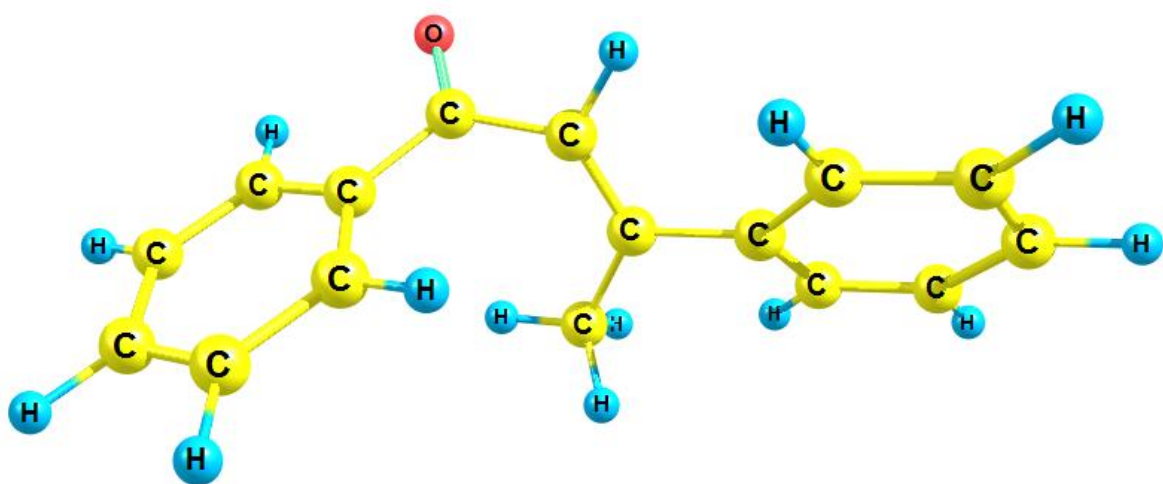
AB- ملکول استوفنون در کنار تغییر آرایش یافته ی خود بدون این که با هم بر همکنش داشته باشند درگیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



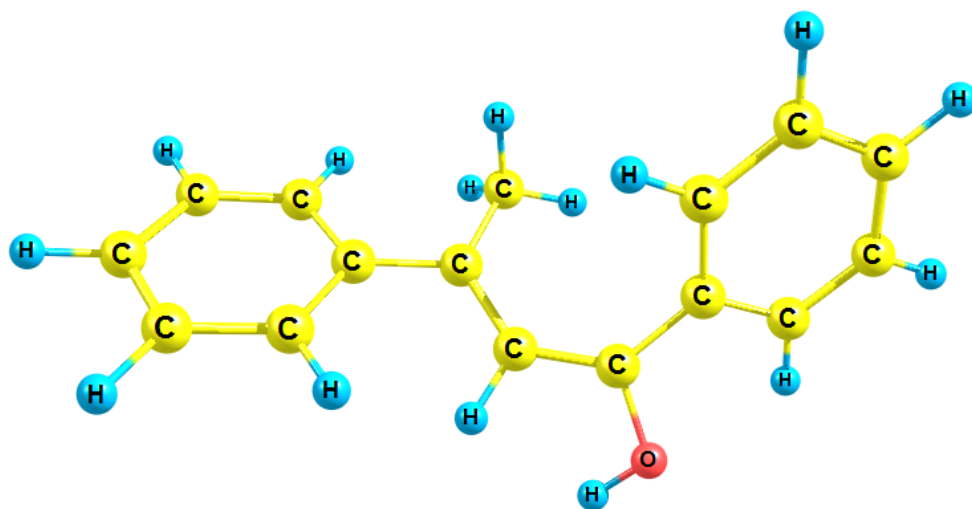
AB-C-INTER ملکول حاصل از برهمکنش استوفنون پروتونه شده و استوفنون تغییر آرایش یافته درگیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



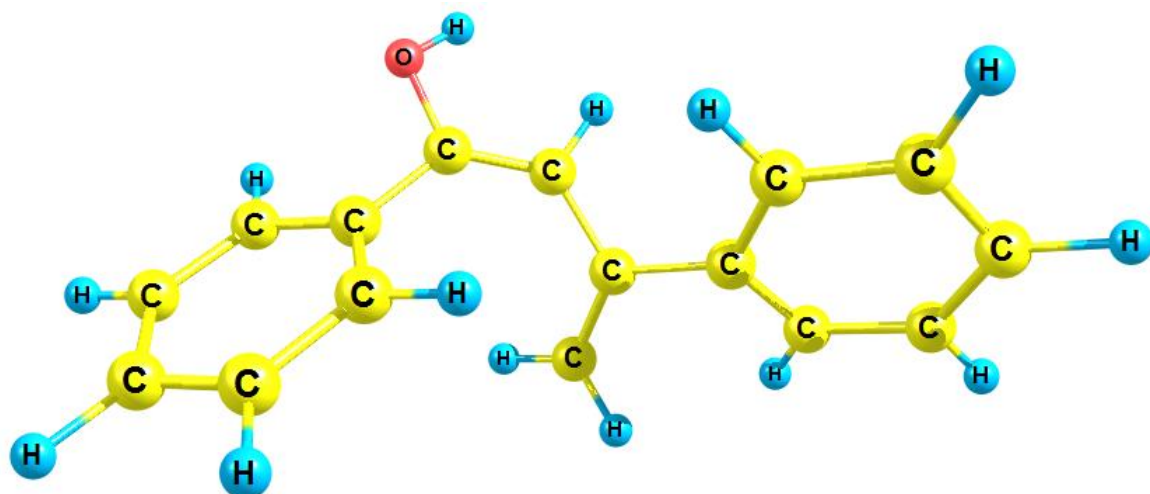
B-استو فنون تغییر آرایش یافته در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



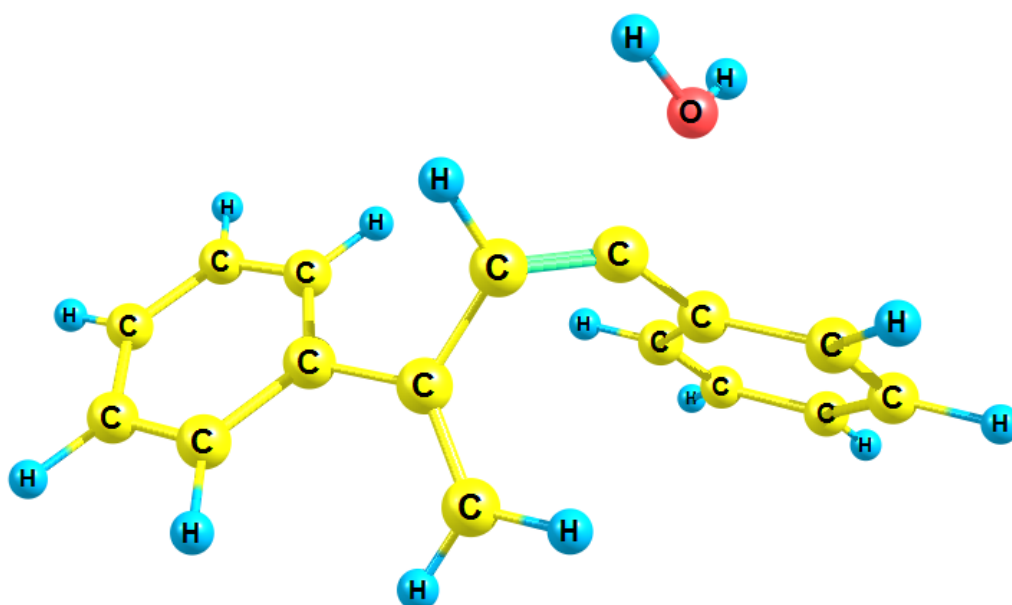
AB-C-INTER بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



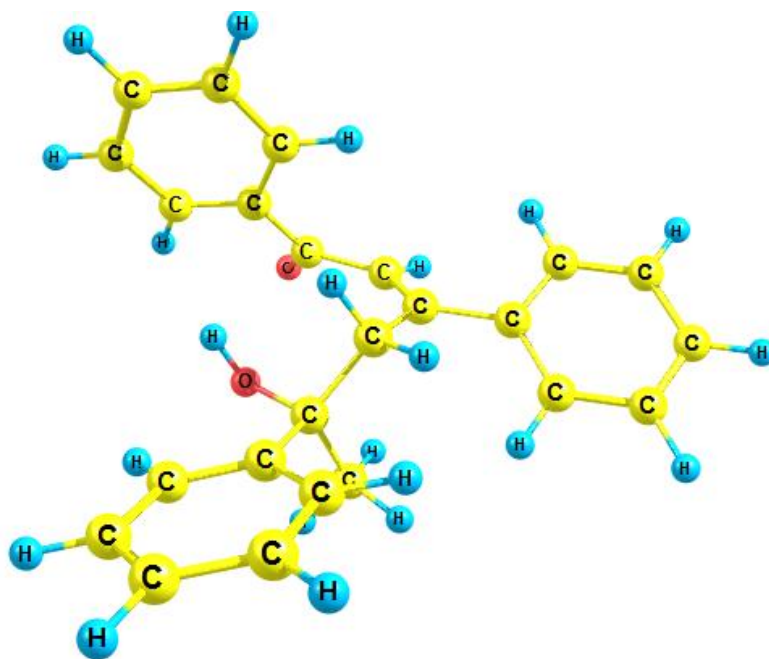
AB-C-INTER2 بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



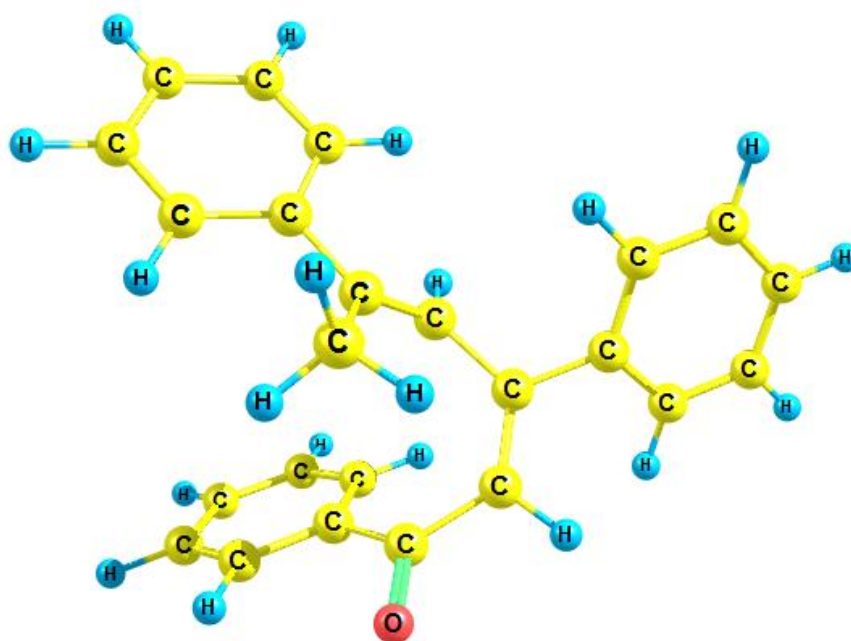
AB-C-INTERTS بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



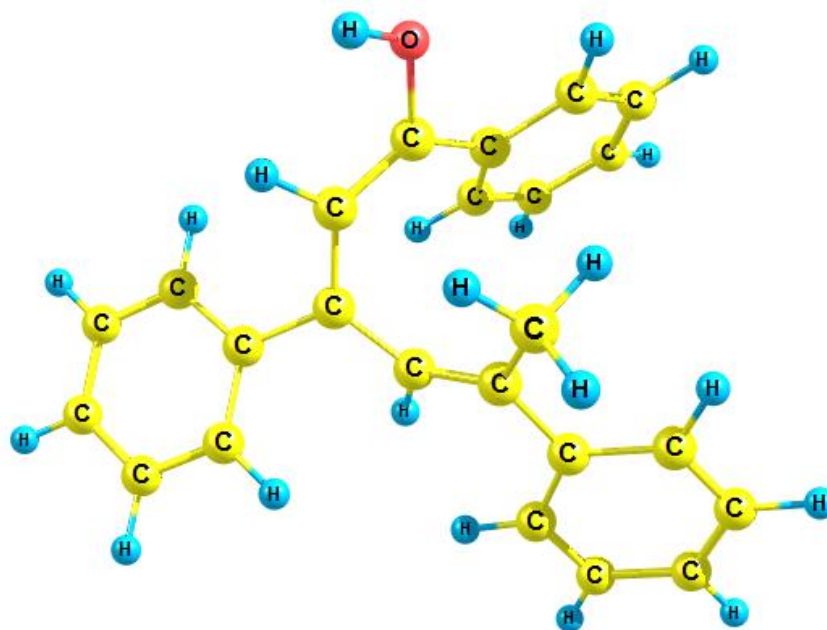
C-D-EITER-TS بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



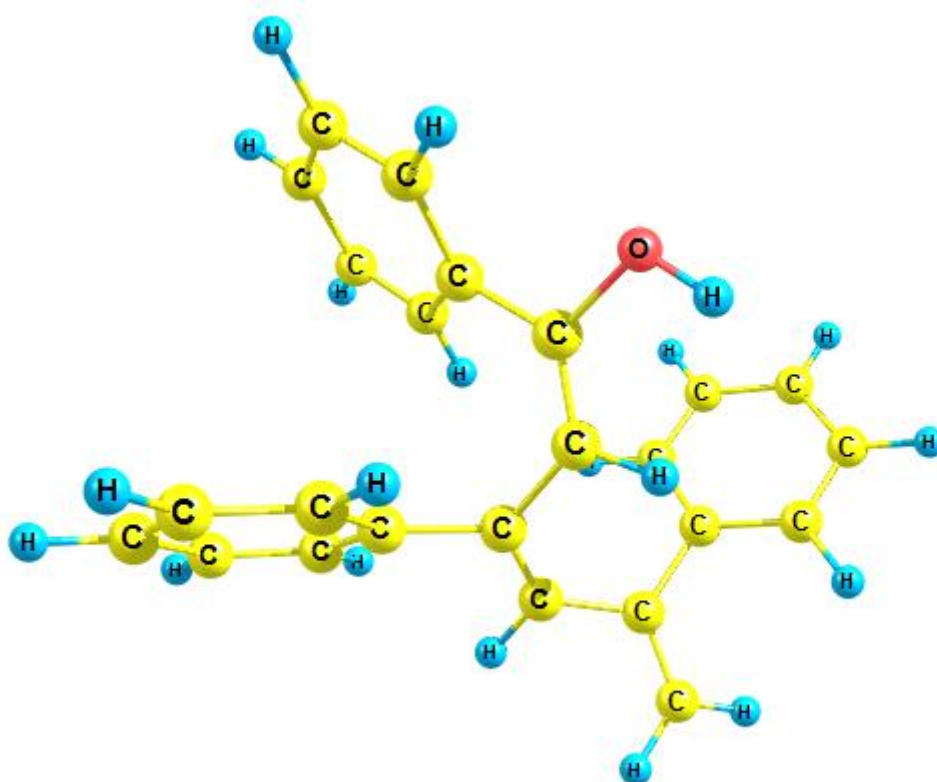
D بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



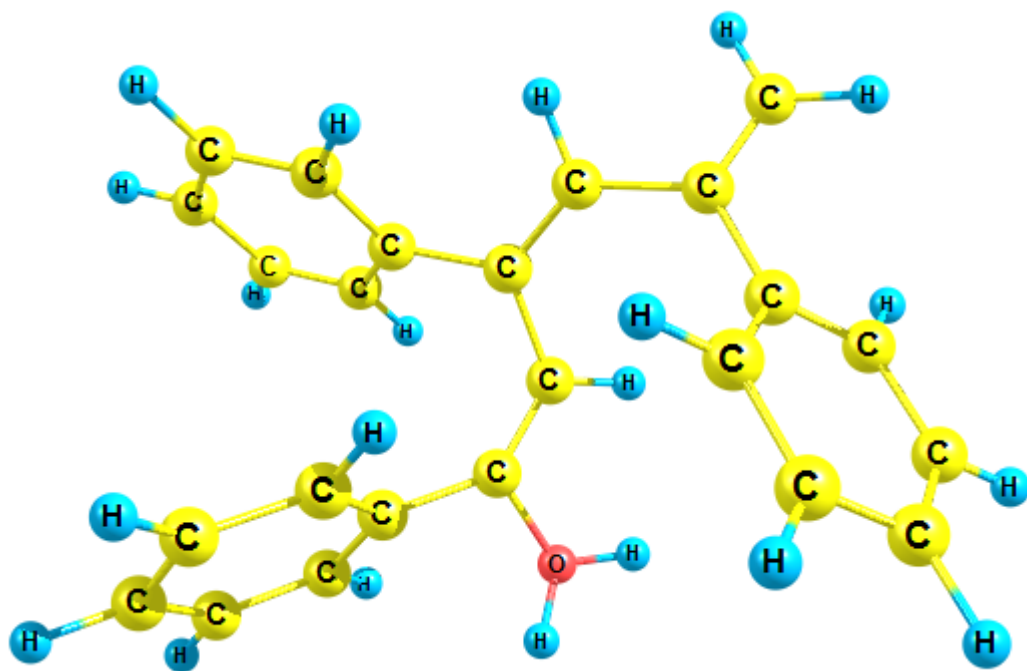
D-E-INTER1 بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



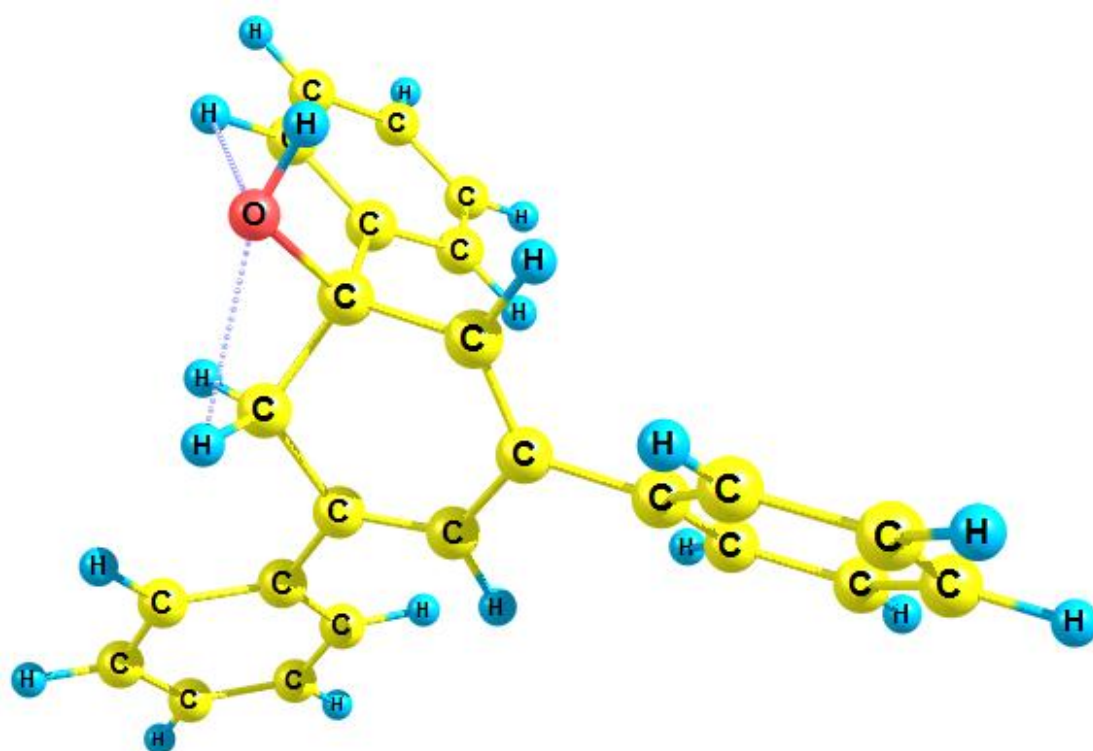
D-E-INTER2 بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



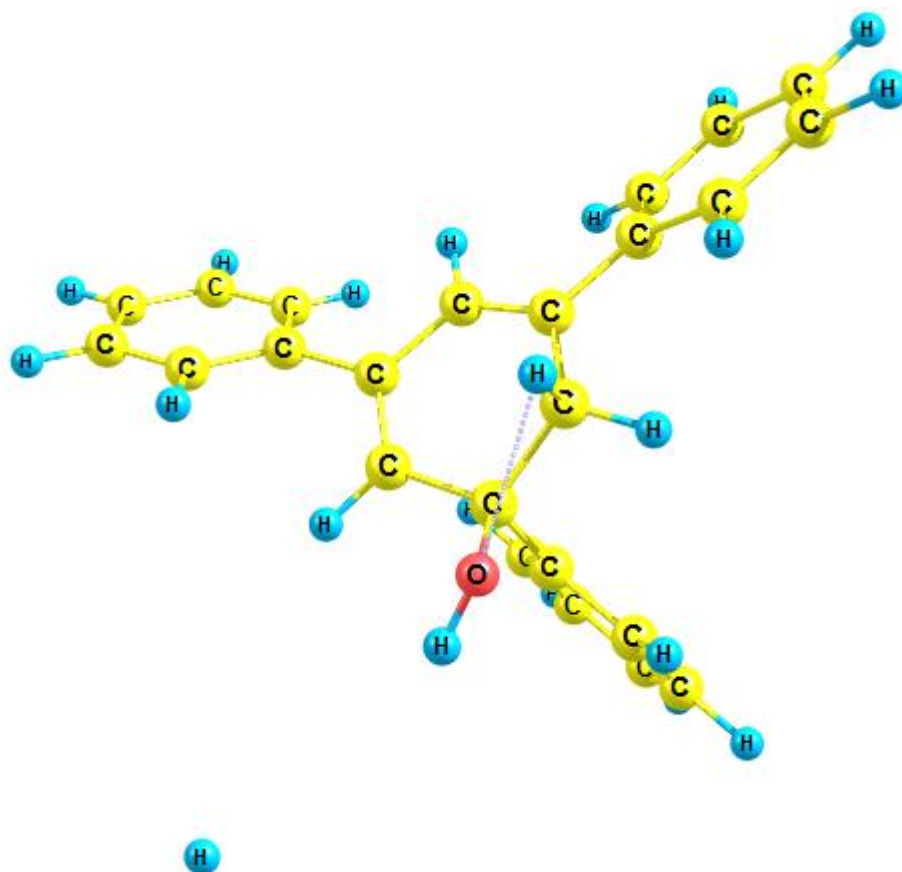
E-opt بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



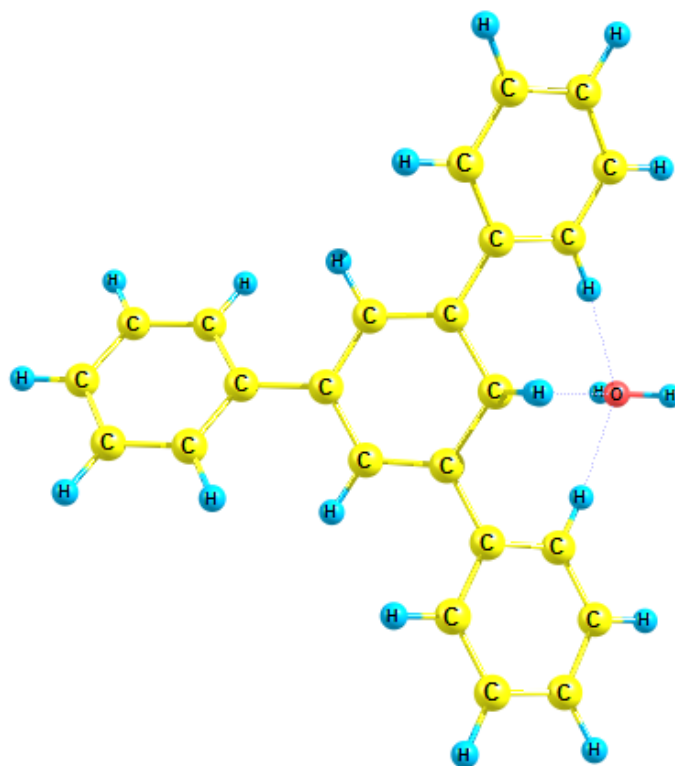
E-TS بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



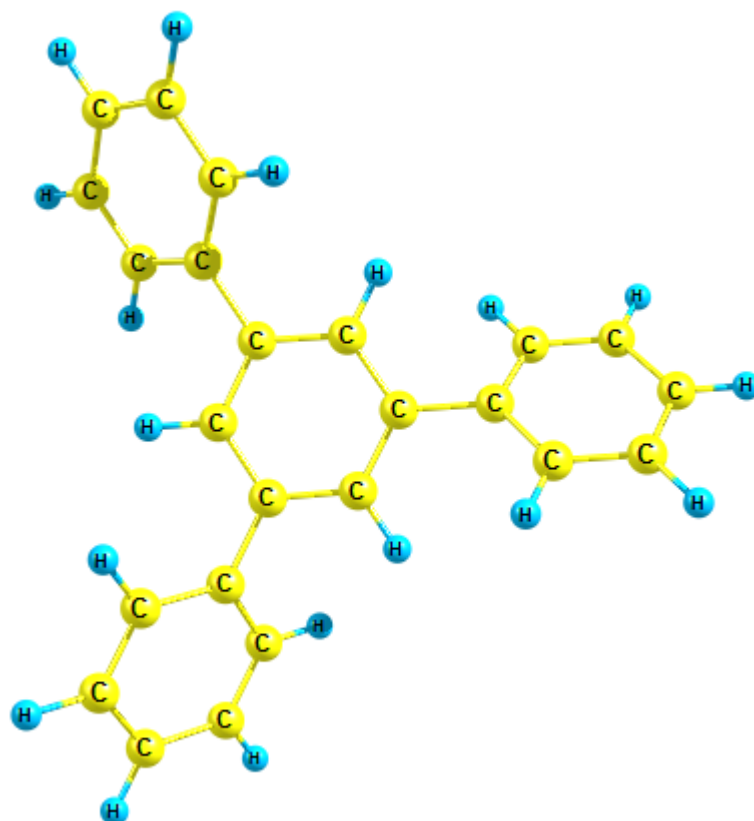
F-opt بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



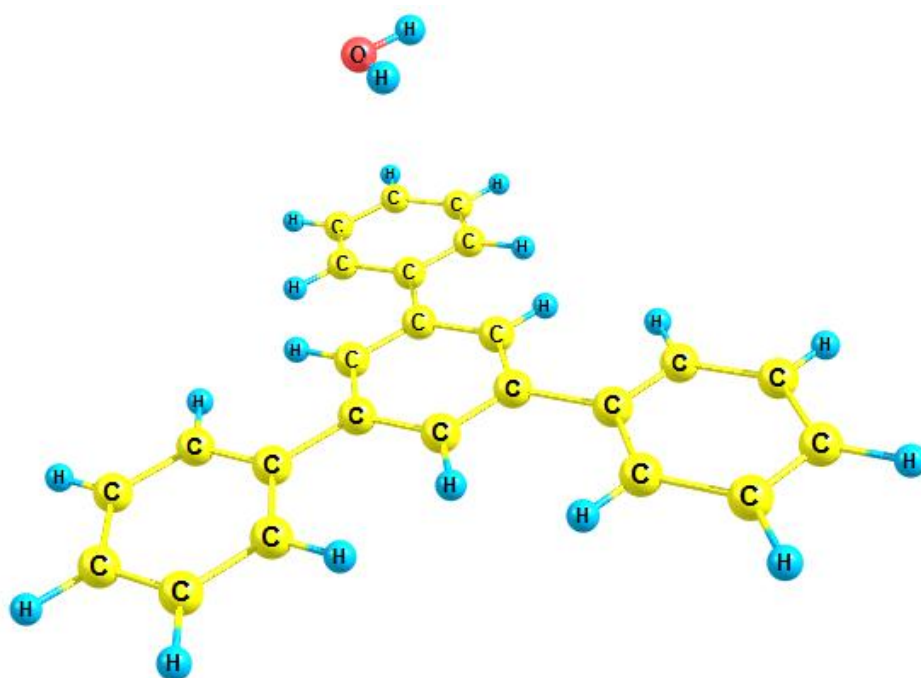
F-TS بهینه شده درگیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



F-G-INTER بهینه شده در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



۱ و ۳ و ۵ تری آریل بنزن محصول نهایی واکنش سه حلقه ای شدن استوفنون که در سطح ذکر شده بهینه شده است. در گیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱)



محصول نهایی در برابر یک ملکول آب درگیر در مکانیسم پیشنهادی (شکل ۱-۱) منابع

۱- فرانسیس کری ، ریچارد ج.ساندبرگ "شیمی آلی پیشرفته" ابراهیم عامل محرابی ، مجید هروی ، محمد حکیمی. ویرایش پنجم تهران -دانش نگار(۱۴ آذر ۱۳۸۸) فصل هفتم

۲- ایرالواین "شیمی فیزیک پیشرفته" غلامرضا اسلامپور، غلامعباس پارسا، علی مقاری، بیژن نجفی، انتشارات فاطمی (چاپ اول ۱۳۹۰) تهران -ویرایش ششم فصل شانزدهم (سینتیک شیمیایی)

۳- مهتاب غریبی، مریم السادات مطلبی پور "شیمی محاسباتی" (چاپ اول ۱۳۹۲) تهران اندیشه سرا- فصل اول، دوم، پنجم

4- Gold . V. Pure Appi . chem. . **1933** , 51 . 1231 – 1371 .

5- Laippler , K . J . Pure appl . Chem . **1981** , 53 . 753 – 771.

6- Eyring , H , J , Chem . Phys . **1935** . 3 . 107 – 115 .

7- E. V . ans , M , G : Polanyi . M . Trans . Faraday soc . **1935** , 31 , 875 – 694 .

8- Laidler , K . J . Chemical Kinetics , 3 rd ed . : Harper & Row : New Yourk **1987**

9- Arrowsmith , R . : Bartcszak , F , E . : Bly , S . H . P : Carrington , T . : Chaners , P , E . : Peladyl J. C . J . Ch , Phys . **1930** , 73 , 5895 – 5897 . & several later papers .

10- Nernst . W . Z . Elektrochem . **1918** , 24 , 335 – 359 .

11- Bodenstein , M , Z . Physik . Chem . **1913** , 85 , 323 – 397 .

12- M.J.Plater , M.Mckay , T.Jackso . / Chem Soc.Perkintrans.**2000**,1,2695.

13 - D.Prasad et al./ Comptes Rendus Chimie .2013,16,252-256.

14- L.Zhang et al . / Tetrahedron ltters .**2012**,53,2436-2439.

15- R.Ghanbaripour et al./ Pdyhedron **2012**,31,721-728.

16- I.Amer et al./ Journal of Melecular Catalysis.**1993**,85,163-171.

17- M.G. Evans, M. Polanyi, Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution, Transactions of the Faraday Society, Vol. 31 (**1935**), pp. 875-894.

- 18- Mary Jo Nye, Working tools for theoretical chemistry: Polanyi, Eyring, and debates over the semiempirical method, *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 28 (**2006**), pp. 98 – 108 (مقاله ی ایرینگ حالت گذار)
- 19- Napoletano, M.V. Russo, A. Camus and N. Marsich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 27 (**1989**) and references therein.
- 20- See e.g., C.I. Simionescu, V. Percec and S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15(**1977**) 2497.
- 21- A. Furlani, C. Napoletano, M.V. Russo and W.J. Feast, *Polym. Bull.*, 16 (**1986**) 311.
- 22- R. Us6n, L.A. Oro, C. Ciaver and M.A. GarraIda, *J. Organomet. Chem.*, 105 (**1976**) 365.
- 23- R. Udn, L.A. Oro, M.A. Ciriano, M.T. Pinillos, A. Tiripicchio and M. Tiripicchio-CameIlini, *J. Organomet. Chem.*, 205 (**1981**) 247.
- 24- V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann and J. Blum, *Synth. Commun.*, 22 (**1992**) 841; 22
- 25- H.Z. Cummins and P.N. Pusey in H.Z. Cummins and E.R. Pike (Editors), *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*, Plenum, New York, 1977, p. 172.
- 26- R.E. Lyle, E.J. Dewitt, N.M. Nichols and W. Cleiand, *J. Am. Chem. Sot.*, 75 (**1953**) 5959.
- 27- K. Bernhauer, P. Mliller and F. Neiser, *J. Prakt. Chem.*, 145 (**1936**) 301.
- 28- K. Griesbaum, V.V.R. Rao and G. Leifker, *J. Org. Chem.*, 47 (**1982**) 4975.
- 29- W. Baidossi, N. Goren, J. Bhnn, H. Schumann and H. Hemling, *J. Mol. Catal.*, 85 (1993)153.
- 30- A.F. Borowski, D.J. Cole-Hamilton and G. Wilkinson, *Nov. J. Chem.*, 2 (**1978**) 137.
- 31- K.C. Eapen and C. Tamborski, *J. Org. Chem.*, *Syntheses and Processes*, Oxford Science Publications, New York, **1998**.

Abstract

Herein, the tri-cyclotrimerization mechanism of acetophenone with the aid of Density Functional Theory (DFT) in the absence and presence of H_2SO_4 , H_3PO_4 , TiCl_4 , and FeCl_3 as catalysts has been performed. These catalysts showed the highest experimental rate constants. The mechanism includes the rearrangement of acetophenone because of its protonation and then nucleophilic attack of acetophenone to its protonated form. These catalysts showed the highest experimental rate constants. The proposed mechanism proceeds through three rate determining steps. These steps contain proton transformation and formation of protonated cycle. Therefore, three transition states (TS1, TS2, and TS3) in the absence and presence of mentioned catalysts have been determined. The catalysts with ability of proton catching increase rate of reactions and decrease activation energy barrier. Our results show that FeCl_3 and TiCl_4 catalyze the mechanism with lower activation energy. All calculations were executed with Gaussian 09 using B3LYP with LANL2DZ and 6-311+g(d,p) basis sets for transition metals and other atoms, respectively.

Keywords: Molecular Dynamics - Design 1,3 isomer from of 1,3,5three aryl benzene- absorb energy without soulvent



Shahrood University

Faculty of Chemistry

M.S.c Thesis

Inorganic Chemistry

**Computer aided studies on the synthesis
of 1,3,5-triarylbenzenes in the gas phase
conditions And the effect of Nano scale
metal oxide as a catalyst in the reaction**

Abbass Nazemi Pour

Thesis Advisor:

Mohammad Chakandi Ph.D

Consulting Advisor:

Reza Tayebee Ph.D

February 2015