

بررسی مکانیسم

واکنش‌های هترو دیلر – آلدو
مشتقات آزرین‌ها

کوثر نوروزی آهنگر

سرشناسه	: نوروزی آهنگر، کوثر، ۱۳۷۴ -
عنوان و نام پدیدآور	: بررسی مکانیسم واکنش‌های هترو دیلز- آلدو مشتقات آزیرین‌ها/ کوثر نوروزی آهنگر.
مشخصات نشر	: تهران: انتشارات صالحیان، ۱۴۰۰.
مشخصات ظاهری	: ۱۲۳ ص.: مصور (بخشی رنگی)، جدول.
شابک	: ۹۷۸-۶۲۲-۲۱۴-۷۴۳-۳
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
یادداشت	: کتابنامه: ص. (۱۱۷) - ۱۲۳.
موضوع	: شیمی -- واکنش‌ها
موضوع	: Chemical reactions
موضوع	: ترکیب‌های آلی -- سنتز
موضوع	: Organic compounds -- Synthesis
موضوع	: مکانیسم‌های واکنش آلی
موضوع	: Organic reaction mechanisms
رده بندی کنگره	: QD ۵۰۱
رده بندی دیویی	: ۵۴۷.۹
شماره کتابشناسی ملی	: ۲۶۶۴۷۵
اطلاعات رکورد کتابشناسی	: فیپا

بررسی مکانیسم واکنش‌های هترو دیلز- آلدو مشتقات آزیرین‌ها

که مولف: کوثر نوروزی آهنگر

که صفحه آرا: معصومه اسفندیاری

که ناشر: صالحیان

که طراح جلد: سمیرا صفاری

که شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

که سال و نوبت چاپ: ۱۴۰۰ - اول

بهاء: ۵۰۰۰۰ تومان

ISBN: 978-622-214-743-3

شابک: ۹۷۸-۶۲۲-۲۱۴-۷۴۳-۳

دفتر انتشارات: میدان انقلاب - خیابان ۱۲ فروردین - کوچه ژاندارمری - پلاک ۱۳۲ - طبقه دوم

تلفن: ۰۹۱۹۰۸۱۰۱۴۲-۶۶۹۷۹۳۰۰

سایت انتشارات: www.pubsalehiyan.com



فهرست مطالب

صفحه

عنوان

پیشگفتار..... ۱۳

فصل اول

شیمی محاسباتی..... ۱۵

۱-۱- مقدمه..... ۱۵

۱-۲- کاربردهای شیمی محاسباتی..... ۱۶

۱-۳- روش های محاسبات در شیمی..... ۱۷

۱-۳-۱- روش مکانیک مولکولی (MM)..... ۱۹

۱-۳-۲- روش مکانیک کوانتومی (ساختمان الکترونی) (QM)..... ۲۰

۱-۳-۳- روش آغازین (ab initio)..... ۲۰

۱-۳-۳-۱- روش نیمه تجربی..... ۲۱

۱-۳-۳-۲- روش AMI..... ۲۳

۱-۳-۳-۳- روش هارتری فاک..... ۲۳

۱-۳-۳-۴- روش تابع واره چگالی (DFT)..... ۲۴

۱-۴- روش اوربیتال مولکولی مرزی (FMO)..... ۲۵

۱-۵- مجموعه پایدها..... ۲۵

۱-۶- برنامه ها..... ۲۶

- ۷-۱- کاربرد نظریه تابع واره چگالی در خواص شیمیایی و واکنش پذیری ۲۷
- ۷-۱-۱- پتانسیل شیمیایی ۲۷
- ۷-۱-۲- قطبش پذیری (سختی و نرمی شیمیایی) ۲۸
- ۷-۱-۳- اندیس الکترون دوستی (σ) ۲۹
- ۷-۱-۴- توابع پار ۳۰

فصل دوم

- واکنش‌های دیلز-آلدِر و هترو دیلز-آلدِر ۳۳
- ۱-۲- مقدمه ۳۳
- ۲-۲- واکنش‌های دیلز-آلدِر ۳۴
- ۳-۲- واکنش‌های هترو دیلز-آلدِر ۳۶
- ۴-۲- مکانیسم واکنش‌های دیلز-آلدِر و هترو دیلز-آلدِر ۳۶
- ۴-۲-۱- مکانیسم هماهنگ ۳۶
- ۴-۲-۲- مکانیسم مرحله‌ای ۳۷
- ۵-۲- شیمی فضایی واکنش‌های دیلز-آلدِر ۳۸
- ۶-۲- اثرات استخلاف‌ها بر واکنش‌های دیلز-آلدِر ۴۰
- ۷-۲- بررسی جهت‌گزینی با توجه به نوع استخلاف‌ها ۴۱
- ۸-۲- بررسی اثرات کاتالیزور بر روی واکنش‌های دیلز-آلدِر ۴۳
- ۹-۲- تئوری اوربیتال مولکولی مرزی FMO ۴۵
- ۱۰-۲- بررسی مکان‌گزینی با استفاده از اوربیتال‌های HOMO و LUMO ۴۶
- ۱۱-۲- بررسی فضا‌گزینی با استفاده از اوربیتال‌های HOMO و LUMO ۴۷
- ۱۲-۲- بررسی مکانیسم واکنش حلقه‌زایی آزومتین‌ایمین‌ها با تعدادی دوقطبی دوست با روش محاسباتی ۴۸
- ۱۳-۲- بررسی مکانیسم واکنش حلقه‌زایی (۲+۳) منتهی به تشکیل ایزو کسازولیدین‌ها به روش محاسباتی ۵۰
- ۱۴-۲- بررسی مکانیسم واکنش دیلز-آلدِر N-آسیل بوتادی اتیل با متیل وینیل آمین ۵۱

فصل سوم

- مکانیسم واکنش آزا دیلز-آلدر آزرین ها ۵۳
- ۱-۳- مقدمه ۵۳
- ۲-۳- روش ۵۵
- ۳-۳- بررسی مکانیسم واکنش حلقه افزایی هترو دیلز-آلدر مشتقات آزرین ها (۱) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) ۵۶
- ۱-۳-۳- تحلیل کلی از واکنش ۵۷
- ۲-۳-۳- بررسی مکانیسم واکنش هترو دیلز-آلدر (۳H-آزرین-۲- ایل)- (۱۰ و ۱۰- دی متیل-۳ و ۳- دی اکسو-۶۸۳- تیا-۴- آزا- تری سیکلو (۵, ۲, ۱, 0, 1, 5) دک-۴- ایل)- متانون (1A) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) ۵۷
- ۱-۲-۳-۳- انرژی ۵۷
- ۳-۳-۳- بررسی مکانیسم واکنش هترو دیلز-آلدر 3H-آزرین-۲- کربوکسیلیک اسید-۵- متیل-۲- (۱- متیل-۱- فنیل- ایل)- سیکلو هگزیل استر (IB) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) ۶۱
- ۱-۳-۳-۳- انرژی ۶۱
- ۴-۳-۳- بررسی مرتبه پیوند و انتقال بار در حالت های گذار واکنش هترو دیلز-آلدر مشتق آزرین تری سیکلو (1A) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) و مشتق آزرین سیکلو هگزیل (IB) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) ۶۴
- ۵-۳-۳- بررسی مکانیسم واکنش هترو دیلز-آلدر (۳H-آزرین-۲- ایل)- (۱۰ و ۱۰- دی متیل-۳ و ۳- دی اکسو-۶۸۳- تیا-۴- آزا- تری سیکلو (۵, ۲, ۱, 0, 1, 5) دک-۴- ایل)- متانون (1A) با ۱- متوکسی- بوتان-۱ و ۳- دی ان (۲) کاتالیز شده با اسیدلویس منیزیم بر مید (MGBR₂) ۶۵
- ۱-۵-۳-۳- انرژی ۶۶

پیشگفتار

در کتاب حاضر، مکانیسم واکنش های هترو دیلز-آلدر مشتقات آزرین ها با دو واکنش دهنده ۱- متوکسی- بوت-۱ و ۳- دی آن و سیکلوهگزا-۱ و ۳- دی آن، برای انجام کارهای محاسباتی (DFT)، مورد توجه قرار گرفته است. لذا تمام ساختارهای واکنش دهنده ها، محصولات و حالت های گذار، در سطح $m06-2x/cc$ و $pVDZ$ وبا استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۰۹ بهینه شده اند. ساختارهای بهینه شده از نظر انرژی و ساختارهای فضایی مورد بررسی قرار گرفته اند.

در واکنش های مورد بررسی، مشتق آزرین تری سیکلو و مشتق آزرین سیکلو هگزیل به عنوان دی آن دوست انتخاب شده اند.

واکنش هترو دیلز-آلدر مشتقات آزرین ها با ۱- متوکسی- بوت-۱ و ۳- دی آن در حضور اسیدلوییس منیزیم برمید و با سیکلوهگزا-۱ و ۳- دی آن در حضور اسیدلوییس های منیزیم برمید و روی کلرید نیز بررسی شده است. نتایج حاصل از محاسبات نشان داد که استفاده از اسیدلوییس های فوق در واکنش های هترو دیلز-آلدر مورد بررسی، سطح انرژی حالت های گذار را کاهش می دهد.

بررسی نتایج تئوری نشان می دهد که در اکثر این واکنش ها مسیر اگزو، مسیر مطلوب می باشد. همچنین بررسی اندیس های الکترونی بر روی واکنش دهنده ها نیز بیانگر این مسئله است که آزرین ها به عنوان جزء الکترون دوست با بوت-۱ و سیکلوهگزا-۱ دی آن به عنوان اجزا هسته دوست وارد واکنش حلقه افزایی می شوند.