



محاسبه ی خواص ترمودینامیکی ایزومرهای دی سیکلوپنتادی ان با نظریه تابعی چگال

منصوره زاهدی تبریزی*، سمیه حسنی

تهران، ونک، دانشگاه الزهراء، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۹۹۳۸۹۱۱۷۶

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۴/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۵/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۶/۱۹

چکیده

چهارده ایزومر مختلف ترکیب دی سیکلو پنتادی ان به وسیله محاسبات تئوری مورد بررسی قرار گرفته اند. محاسبات ساختار هندسی مولکولی ایزومرها به روش DFT در سطح محاسباتی *B3LYP/6-31G انجام شد. پایداری و خواص ترمودینامیکی (انرژی آزاد، آنتروپی و آنتالپی و ثابت تعادل) همه ایزومرها گزارش شده است. این محاسبات، نشان می دهند که ممانعت فضایی کمتر پایداری ترکیبات را مساعدتر می سازد. در بین ایزومرها، دو ترکیب Cis-transoid و Cis-cisoid-1,2-cis-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien پایدارترین ایزومر بوده که با تجربه سازگار است.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگال، دی سیکلو پنتادی ان، پایداری ترمودینامیکی، خواص ترمودینامیکی.

۵٪ است. از طرفی دیمریزاسیون فوتوشیمیایی سیکلوپنتادی ان منجر به بوجود آمدن مخلوط برابری از اگرو و اندو می گردد. علاوه بر دو ایزومر عمده یاد شده امکان به وجود آمدن دوازده ایزومر دیگر ناشی از افزایش [۲+۲]، [۴+۲] و [۴+۴] دو حلقه وجود دارد. بعضی از این ایزومرها از سنتز مستقیم دو حلقه حاصل می شوند، ایزومر شماره ۲ و ۶ از هیدروژناسیون واکنش سیکلوازیایی (۲+۲) سیکلو پنتادی ان با سیکلوپنتانون حاصل می شود [۴] دو ایزومر ۵ و ۱۳ از تجزیه ی پیش ماده آزا حاصل می شود [۶-۵]. ایزومر شماره ۱۴ نیز از مشتقات کمپلکس کلره حاصل می شود [۸-۷]. در این تحقیق مقادیر انرژی و پارامترهای ترمودینامیکی برای چهارده ایزومر دی سیکلو پنتادی ان به روش DFT در سطح *B3LYP/6-31G محاسبه شده است.

۱. مقدمه

سیکلوپنتادی ان به طور عمده به عنوان مونومر برای رزین های هیدروکربنی آلیسیکلیک استفاده می شود [۱]. این ترکیب بسیار فعال بوده و اگر در دمای کمتر از ۸۰°C نگهداری نشود، به دی سیکلو پنتادی ان تبدیل می شود. دی سیکلو پنتادی ان به طور گسترده در زمینه های دارویی، آفت کشها، ادویه جات و لاستیک مصنوعی به کار برده می شود [۳-۲]. ساختار شیمیایی و نام ایزومرها در جدول ۱ گزارش شده است. محصول دیمریزاسیون همدمای سیکلوپنتادی ان خالص و کراکینگ گرمایی به طور عمده شامل دو ایزومر اگرو (۹) و اندو (۱۰) است که از افزایش [۴+۲] پیوند پای دو حلقه بوجود می آید. نسبت اندو به اگرو در دیمریزاسیون همدمای ۹۵٪ به

* عهده دار مکاتبات: منصوره زاهدی تبریزی

نشانی: تهران، ونک، دانشگاه الزهراء، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۹۹۳۸۹۱۱۷۶

تلفن: ۰۲۱۸۵۶۹۲۶۱۰ پست الکترونیکی: E-Mail: zahedi@alzahra.ac.ir

۲. روش محاسباتی

در ابتدا همه ساختارهای مولکولی با استفاده از برنامه GaussView طراحی شد و سپس محاسبات DFT با برنامه Gaussian03 [۹] اجرا شد. پارامترهای ساختاری سیکلوپنتادی ان، فرکانسهای ارتعاشی، انرژی و پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تبدیل سیکلوپنتادی ان به ایزومرهای مختلف دی سیکلوپنتادی ان با روش B3LYP [۱۰-۱۲] و سری پایه 6-31G* محاسبه شده اند.

۳. بحث و نتیجه گیری

انرژی و پارامترهای ترمودینامیکی ایزومرهای مختلف سیکلو پنتادی ان در جدول ۱ آمده است. با توجه به مقادیر انرژی نسبی گزارش شده دو ایزومر آگزو (۹) و اندو (۱۰) به ترتیب کمترین مقدار انرژی را دارند و پایدارترین ایزومرها هستند که به طور تجربی حاصل شده است [۱۴]. علت آنکه ایزومر آگزو (۹) با داشتن انرژی پایدارتر به نسبت کمتری در واکنش همدمای دیمریزاسیون حاصل می شود، این است که این محصول دارای سد انرژی بالاتر ی نسبت به ایزومر اندو است [۱۴] و این موجب می شود که اندو (محصول سینتیکی واکنش) به نسبت بیشتری حاصل شود سپس به آهستگی اندو به آگزو تبدیل می شود. در واکنش فوتوشیمیایی به دلیل فراهم شدن انرژی برای سد انرژی به نسبت برابری از این دو محصول حاصل می شود.

ایزومرهای شماره (۴)، (۸)، (۳)، (۷)، (۱۱) و (۱۲) به ترتیب نامطلوب ترین میزان انرژی را دارند و این ناپایداری با توجه به

شکل فضایی این ایزومرها قابل انتظار است. چراکه مقادیر ثابت تعادل برای این ترکیبات بسیار کوچک است شاید به همین علت هنوز این ترکیبات شناخته نشده اند. دوایزومر شماره (۱۳) و (۱۴) که حاصل از افزایش [۴+۴] دو حلقه هستند به میزان ۲۱/۲ و ۱۵/۷ کیلوکالری بر مول به ترتیب از پایدارترین ایزومر، انرژی بالاتری دارند و تنها در واکنش های فوتوشیمیایی که این میزان از انرژی فراهم می شود، حاصل می گردند. ثابت تشکیل به ترتیب برای این دو ایزومر از مرتبه ۱۸- و ۱۴- می باشد.

ایزومرهای شماره (۲) و (۶) حدوداً ۶ کیلو کالری از پایدارترین ایزومر، انرژی بیشتری دارند و دو ایزومر (۱) و (۵) در حدود ۷ کیلو کالری بر مول از پایدارترین ایزومر انرژی بیشتری دارند. ثابت تعادل ایزومر ۶ بیشترین مقدار را بعد از دو ایزومر آگزو و اندو دارد و به همین دلیل در واکنش فوتوشیمیایی به همراه دو محصول آگزو و اندو دیده می شود.

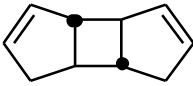
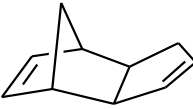

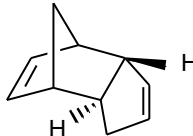
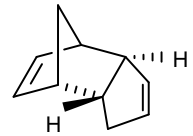
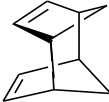

۴. نتایج

ساختار چهارده ایزومر دی سیکلوپنتادی ان که نتیجه دیمریزاسیون [۲+۲]، [۴+۲] و [۴+۴] سیکلو پنتادی ان می باشد از طریق محاسبات بهینه شد و پارامترهای ترمودینامیکی برای همه ایزومرها محاسبه شد. ثابت تعادل محاسبه شده برای ایزومرها هماهنگی خوبی با نتایج تجربی دارد و دو ایزومر آگزو و اندو بالاترین مقدار ثابت تعادل و کمترین میزان انرژی را دارند که در نتایج تجربی نیز به طور عمده این دو محصول دیده می شوند.

جدول ۱- ساختار شیمیایی و پارامترهای ترمودینامیکی ایزومرهای مختلف دی سیکلوپنتادی ان

| ساختار شیمیایی | نام شیمیایی | # | انرژی نسبی | ΔH^0 | ΔG^0 | ΔS^0 | K_p^0 |
|---|--|---|------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| | | | | kcal/mol | kcal/mol | Cal/mol.K | |
|  | cis-cisoid-1,2-cis-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 α , 6 α , 7 α -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۱ | ۷/۳۵۳۵۳۳ | -۶/۴۶۹ | ۸/۰۸۷ | -۴۸/۸۱۸ | ۱/۱۷۸ × ۱۰ ^{-۶} |
|  | cis-transoid-1,2-cis-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 β , 6 β , 7 α -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۲ | ۵/۲۸۸۸۳۸ | -۸/۶۰۱ | ۵/۵۶۶ | -۴۷/۵۴۷ | ۸/۳۰۲ × ۱۰ ^{-۵} |
|  | cis-cisoid-1,2-trans-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 β , 6 β , 7 β -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۳ | ۳۷/۳۴۰۸۹ | ۲۳/۳۳۷ | ۳۸/۰۹۲ | -۴۹/۴۸۵ | ۱/۱۹ × ۱۰ ^{-۲۸} |
|  | trans-transoid-1,2-trans-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 β , 2 α , 6 β , 7 α -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۴ | ۶۰/۲۱۰۶ | ۴۶/۱۴۲ | ۶۱/۰۷۵ | -۵۰/۰۸۷ | ۱/۶۸۶ × ۱۰ ^{-۴۵} |
|  | cis-cisoid-1,2-cis-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien 1 β , 2 β , 6 β , 7 β -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien | ۵ | ۸/۵۳۶۷۶۵ | -۵/۲۹۵ | ۸/۹۴۶ | -۴۷/۷۶۶ | ۲/۷۶۷ × ۱۰ ^{-۷} |
|  | cis-transoid-1,2-cis-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien 1 α , 2 β , 6 β , 7 α -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien | ۶ | ۴/۷۱۸۵۵۸ | -۹/۲۱۴ | ۵/۲۳۱ | -۴۸/۴۵۱ | ۰/۰۰۰۱۵ |
|  | cis-cisoid-1,2-trans-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien 1 α , 2 β , 6 β , 7 β -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien | ۷ | ۳۷/۳۴۹۲۴ | ۲۳/۳۴۵ | ۳۸/۰۸۱ | -۴۹/۴۲۶ | ۱/۲۱۱ × ۱۰ ^{-۲۸} |

ادامه جدول ۱.

| ساختار شیمیایی | نام شیمیایی | # | اترزی نسبی | ΔH^0 | ΔG^0 | ΔS^0 | K_p^0 |
|---|--|----|------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|
| | | | | kcal/mol | kcal/mol | Cal/mol.K | |
|  | tranc- transoid -1,2-tranc-Tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien 1 β , 2 α , 6 β , 7 α -tricyclo[5.3.0.0 ^{2,6}]deca-3,9-dien | ۸ | ۷/۳۵۳۵۳۳ | ۴۶/۰۸۶ | ۶۱/۰۲۸ | -۵۰/۱۱۶ | ۱/۸۲۵×۱۰ ^{-۴۵} |
|  | cis-cisoid-1,2-cis-Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 β , 6 β , 7 α -tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۹ | ۰ | -۱۳/۴۱۴ | ۱/۹۸۶ | -۵۱/۶۵۳ | ۰/۰۳۵ |
|  | cis-transoid-1,2-cis-Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 α , 6 α , 7 α -tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۱۰ | ۱/۱۰۱۱۵۴ | -۱۲/۳۸۹ | ۳/۰۹۹ | -۵۱/۸۴۹ | ۰/۰۰۵ |
|  | cis-transoid-1,2-trans-Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 α , 6 β , 7 α -tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۱۱ | ۳۲/۱۱۸۶۳ | ۱۸/۶۴۱ | ۳۴/۲۵۱ | -۵۲/۳۵۸ | ۷/۷۷۲×۱۰ ^{-۲۶} |
|  | cis-cisoid-1,2-trans-Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien 1 α , 2 β , 6 α , 7 α -tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien | ۱۲ | ۳۲/۰۶۱۹۱ | ۱۸/۶۵۲ | ۳۴/۱۵۸ | -۵۲/۳۱۱ | ۹/۱۰۱×۱۰ ^{-۲۶} |
|  | cis-cisoid-1,2-cis-Tricyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]deca-3,7-dien 1 α , 2 α , 5 α , 6 α -tricyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]deca-3,7-dien | ۱۳ | ۲۱/۲۹۰۷۷ | ۸/۰۶ | ۲۴/۱۶۴ | -۵۴/۰۱۶ | ۱/۹۲۹×۱۰ ^{-۱۸} |
|  | cis-transoid-1,2-cis-Tricyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]deca-3,7-dien 1 α , 2 β , 5 β , 6 α -tricyclo[4.2.1.1 ^{2,5}]deca-3,7-dien | ۱۴ | ۱۵/۷۳۹۲۶ | ۲/۵۴۵ | ۱۸/۷۶۹ | -۴۱/۵۴ | ۱/۷۳۹×۱۰ ^{-۱۴} |

۵. مراجع

- Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, *J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004)*.
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [11] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [13] M. E. Jamroz, S. Galka, J. Cz Dobrowolski, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 634 (2003) 225.
- [14] p. Caramella, P. Quadrelli, I. Toma, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1130.
- [1] W. Meyer, DCPD: *abundant resin raw material, Hydrocarbon Process.* 9 (1972) 235.
- [2] J.A. Klang, L.S. Yang, *Process for making dicyclopentadiene polyetherester resins*, Patent USA 5,780,558, (1998).
- [3] I. Palmova, J. Kosek, J. Scongut, M. Mark, K. Stepanek, *Chem. Engng Sci.*, 56(2001) 927.
- [4] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 8 (1969) 781.
- [5] L.A. Paquette, C.W. Doecke, G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7599-7604.
- [6] C.W. Doecke, G. Klein, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1596.
- [7] W. Grimme, I. Schumachers, R. Glieter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* 93 (1981) 98.
- [8] W. Grimme, I. Schumachers, W.R. Roth, R. Bruckmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3197.
- [9] Gaussian 03, Revision B.05, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K.