

## بررسی نوآرایی‌های اکسی‌کوپ آنیونی و استر انولات کلایزن و مشابه‌های دارای اتم‌های S و Se با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی آغازین

شریعه حسینی\*

دانشکده فنی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری

(تاریخ دریافت: 1400/3/20 تاریخ پذیرش: 1400/5/30)

در این پژوهش، روش مکانیک کوانتومی آغازین  $B_3LYP/6-311++G^{**}$  برای بررسی اثر رزونانسی در واکنش نوآرایی کوپ در هگزا-1،5-دی‌ان-3-اولات (1)، هگزا-1،5-دی‌ان-3-تیولات (2) و هگزا-1،5-دی‌ان-3-سلنولات (3) بررسی شده است. یافته‌ها از روش  $B_3LYP/6-311++G^{**}$  نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی لازم برای واکنش کوپ از ترکیب 1 به 3 افزایش می‌یابد. همچنین، یافته‌های حاصل از بررسی‌های رزونانس مغناطیس هسته نشان می‌دهد که مقدارهای جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) برای حالت‌های گذار واکنش کوپ که شکل صندلی دارند و گروه‌های O، S و Se در حالت استوایی هستند، در ترکیب‌های 1 تا 3، به ترتیب برابر 14/7851- و 8/5457- و 5/5876- ppm است. این سنججه برای موقعیت‌های محوری گروه‌های O، S و Se در ترکیب‌های 1 تا 3، به ترتیب برابر 15/0750- و 14/1705- و 7/8536 ppm است. بر اساس یافته‌های حاصل از بررسی‌های رزونانس مغناطیس هسته، جابجایی شیمیایی مستقل از هسته برای حالت‌های گذار، از ترکیب 1 به 3 افزایش می‌یابد که نشانگر کاهش خاصیت آروماتیکی حالت گذار از ترکیب 1 به 3 است. پس بر پایه یافته‌های این پژوهش، کاهش خاصیت آروماتیکی حالت‌های گذار باعث افزایش انرژی حالت‌های گذار مربوطه و در نتیجه باعث افزایش سد انرژی واکنش کوپ از ترکیب 1 به 3 می‌باشد.

**کلید واژه:** اوربیتال پیوند طبیعی، جابجایی شیمیایی مستقل از هسته، روش مکانیک کوانتومی، نوآرایی کوپ، نوآرایی سیگماتروپیک

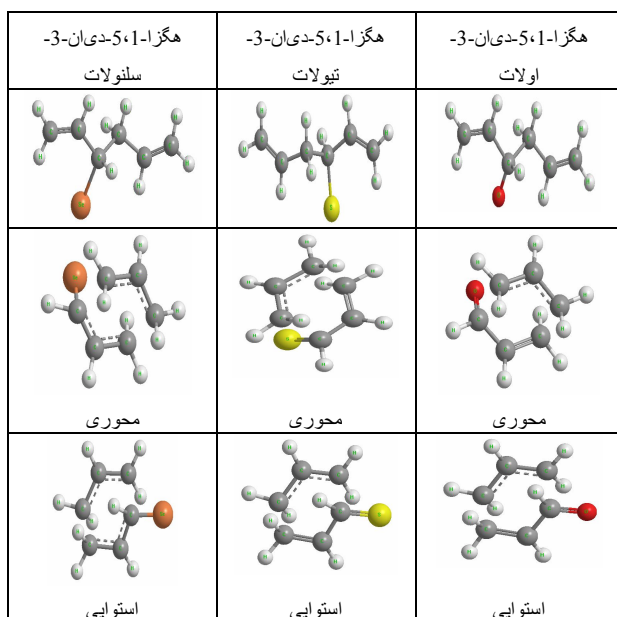
### مقدمه

مغناطیس هسته، اثرهای رزونانسی بر روی هگزا-1،5-دی‌ان-3-اولات (1)، هگزا-1،5-دی‌ان-3-تیولات (2) و هگزا-1،5-دی‌ان-3-سلنولات (3) بررسی شد. همچنین، با استفاده از اطلاعاتی که از اوربیتال پیوند طبیعی به‌دست آمده است [5]، انرژی پایداری ( $E_2$ ) حاصل از برخی از انتقال‌های الکترونی، انرژی اوربیتالی مولکول و نیز جمعیت الکترونی اوربیتال‌های دهنده و گیرنده بررسی شده است. از سوی دیگر، پایداری ترمودینامیکی این ترکیب‌ها با توجه به یافته‌های حاصل از محاسبه‌های مکانیک کوانتومی DFT/B3LYP مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. ترکیب‌های بررسی‌شده به صورت زیر هستند:

در طی سالها، نوآرایی‌های سیگماتروپیک 3،3، توجه شیمی فیزیکدانان آلی را به خود جلب کرده و به عنوان یک گروه استثنایی از واکنش‌ها در سنتز فضاگزین مورد توجه و بررسی قرار گرفته است [1]. در سال 1975، رابرت ایرلند، ریچارد مولر و الوین ویلارد نوآرایی کلایزن استر انولات را بررسی کردند [2]. بررسی‌ها روی گستره‌ای از استرها انجام و مشخص شد که انوله‌شدن با لیتیم دی‌ایزوپروپیل‌آمید انولات هندسی را در تتراهیدروفوران و انولات ایزومری را در HMPA-THF ایجاد می‌کند [3]. در همان سال، ایوانس و گولوب بررسی‌هایی را بر روی نوآرایی اکسی کوپ هگزا-1،5-دی‌ان آلکوکسیدها انجام دادند [1]. در این پژوهش، ارتباط کمی بین سد انرژی همپارش اکسی کوپ آنیونی هگزا-1،5-دی‌ان-3-اولات و مشابه‌های دارای اتم‌های S و Se با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی نظریه تابع چگالی در سطح نظری  $B_3LYP/6-311++G^{**}$  بررسی و تحلیل‌های اوربیتال پیوند طبیعی و رزونانس مغناطیس هسته روی آن انجام شده است. برای اولین بار، عوامل مؤثر مانند اثرهای فضایی و رزونانسی بر واکنش نوآرایی اکسی کوپ آنیونی بررسی شدند. در این پژوهش، ابتدا به بررسی روند تغییرهای انرژی پرداخته شد. سپس عوامل مؤثر بر پایداری مولکول بررسی گردیدند و این‌که آیا این یافته‌ها می‌توانند نتایج حاصل از تغییرهای انرژی را توجیه کنند یا خیر؟

### روش‌های تجربی و تئوری

در این پژوهش، با استفاده از نرم افزار گوسین 09، روش‌های مکانیک کوانتومی [4] و تحلیل‌های اوربیتال پیوند طبیعی و رزونانس



## نتایج و بحث روی نتایج

برای انرژی فعال‌سازی از ترکیب 1 به 3 نمی‌باشد.

### بررسی سنج‌های ترمودینامیکی

در جدول (1)، مقدارهای محاسبه شده مربوط به سنج‌های ترمودینامیکی  $\Delta H$  (تغییر آنتالپی)،  $\Delta S$  (تغییر آنتروپی) و  $\Delta G$  (تغییر انرژی آزاد گیبس) برای ترکیب شماره (1) (دارای اتم اکسیژن)، ترکیب شماره (2) (دارای اتم گوگرد) و ترکیب شماره (3) (دارای اتم سلنیوم) در حالت‌های پایه، محوری (AX) و استوایی (EQ) ارائه شده است. مقدارهای به‌دست‌آمده نشانگر آن است که انرژی فعال‌سازی از ترکیب 1 به 3 افزایش پیدا می‌کند و این بدان معنی است که جریان حلقه از 1 به 3 کاهش و در نتیجه خاصیت آروماتیکی کاهش پیدا کرده است. روند تغییرهای جابجایی شیمیایی مستقل از هسته، با خاصیت آروماتیکی همسو نبوده و در خلاف جهت یکدیگر عمل می‌کنند. بدین ترتیب، مقدار جابجایی شیمیایی مستقل از هسته برای ترکیب 1، نسبت به دو ترکیب دیگر منفی‌تر است (جدول 2).

### بررسی اثر تکانه دوقطبی

بررسی مقدارهای مربوط به تکانه دوقطبی نشان می‌دهد که حالت گذار از ترکیب 1 به 3 کوچکتر می‌شود، مشاهده می‌شود که تکانه دوقطبی برای ترکیب شماره (1)، 4/8533 و برای ترکیب شماره (2)، 4/3284 و برای ترکیب شماره (3)، 2/7139 دی‌بای به‌دست آمده است (جدول 3). روند تغییرها نشانگر روند افزایشی بررسی‌شده برای انرژی فعال‌سازی نیست. در نتیجه، تغییرهای تکانه دوقطبی توصیف‌گر مناسبی

### بررسی اثر آنومری

#### بررسی انرژی پایداری حاصل از انتقال‌های الکترونی ( $E_2$ )

در جدول 4 مقدارهای محاسبه‌شده مربوط به برخی از مهم‌ترین انتقال‌های الکترونی نشان داده شده است. مهم‌ترین انتقال الکترونی در نظر گرفته‌شده مربوط به انتقال  $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \pi_{C_1-C_2}^*$  می‌باشد. نتایج حاصل از انرژی رزونانس انتقال الکترون از  $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \pi_{C_1-C_2}^*$  برای ترکیب شماره (1)، 2/87 و برای ترکیب شماره (2)، 2/29 و برای ترکیب شماره (3)، 2/09 کیلوکالری بر مول به‌دست آمده است. هر اندازه انتقال الکترون‌ها از  $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \pi_{C_1-C_2}^*$  بیشتر شود،

پیوندهای  $\sigma$  و  $\pi$  سست‌تر شده و بین کربن‌های 2 و 3 و همچنین 4 و 5 در حالت گذار، پیوند  $\pi$  تشکیل می‌شود. بدین ترتیب با افزایش مقدارهای انرژی، نوآرایی کوپ راحت‌تر انجام می‌شود. در حالیکه نتایج حاصل نشان می‌دهند که مقدارهای انرژی روند کاهش داشته و این روند به معنای کاهش انتقال الکترون بوده و نوآرایی سخت‌تر انجام می‌شود. در نتیجه انرژی حالت گذار نسبت به حالت پایه افزایش پیدا می‌کند.

**بررسی جمعیت الکترونی اوربیتال‌ها.** جمعیت الکترون‌ها در اوربیتال‌های دهنده الکترون و گیرنده الکترون از عوامل مؤثر بر انرژی پایداری حاصل از انتقال‌های الکترونی ( $E_2$ ) می‌باشد. هرچه اختلاف انرژی اوربیتال دهنده و گیرنده ( $\Delta E$ ) کاهش یابد،  $E_2$  افزایش یافته، هم‌پوشانی اوربیتال‌ها مؤثرتر و از جمعیت اوربیتال‌های دهنده کاسته به

جدول 1. تابع‌های ترمودینامیکی محاسبه شده آنتالپی و انرژی آزاد گیبس (هارتری) و آنتروپی ( $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) برای حالت‌های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب‌های 1-3 در سطح نظری  $B_3LYP/6-311++G^{**}$

$\Delta G^a$	$\Delta S^a$	$\Delta H^a$	G	S	H	
0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	10.804	0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	-309.232	86.903	-309.191	O-GS
0.0662	0.000	0.061	-309.166	76.099	-309.130	O-TS-AX
0.0520 (32.67) <sup>b</sup>	4.281	0.0490 (30.72) <sup>b</sup>	-309.180	80.380	-309.142	O-TS-EQ
0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	12.416	0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	-632.236	89.344	-632.194	S-GS
0.173 (108.64) <sup>b</sup>	0.644	0.167 (105.13) <sup>b</sup>	-632.063	77.572	-632.026	S-TS-AX
0.204 (128.03) <sup>b</sup>	0.000	0.198 (124.32) <sup>b</sup>	-632.032	76.928	-631.995	S-TS-EQ
0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	13.658	0.000000 (0.00) <sup>b</sup>	-2635.581	92.976	-2635.536	Se-GS
0.53269 (334.27) <sup>b</sup>	1.82	0.527 (330.73) <sup>b</sup>	-2635.048	81.138	-2635.009	Se-TS-AX
0.316 (198.43) <sup>b</sup>	0.000	0.309 (194.36) <sup>b</sup>	-2635.264	79.318	-2635.227	Se-TS-EQ

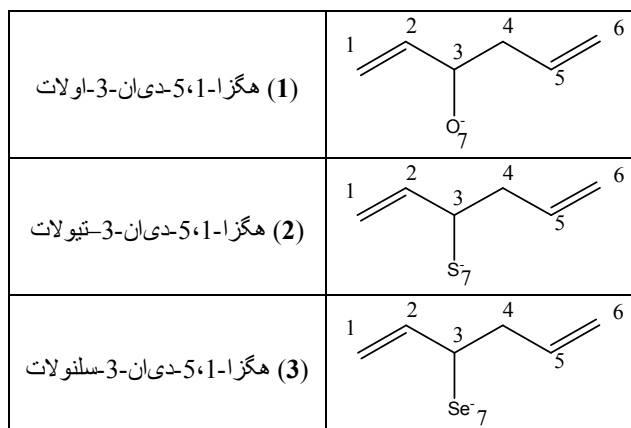
<sup>b</sup>Number in parenthesis are the corresponding thermodynamic functions in  $\text{k cal mol}^{-1}$ .

جمعیت اوربیتال‌های گیرنده افزوده می‌شود. انرژی پایداری حاصل از انتقال‌های الکترونی ( $E_2$ ) از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E_2 = q_i F_{ij}^2 / \Delta E$$

$\Delta E$  اختلاف انرژی اوربیتال دهنده و گیرنده،  $F(i, j)$  بیانگر عناصر غیرقطری دترمینان سکولار و  $q_i$  بیانگر اوربیتال دهنده است.

مقدارهای به‌دست آمده از جدول 5 نشان‌دهنده روند افزایشی از ترکیب 1 به 3 برای اوربیتال دهنده الکترون و روند کاهشی برای اوربیتال گیرنده الکترون می‌باشد. این مقدارها برای ترکیب شماره (1)،  $1/94716$  و برای ترکیب شماره (2)،  $1/96425$  و برای ترکیب شماره (3)،  $1/96638$  به دست آمده و به همین ترتیب، برای اوربیتال گیرنده از



**جدول 2.** جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) برای حالت‌های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب‌های 1-3

Compound	(0.0) جابجایی شیمیایی مستقل از هسته					
	O-TS-N-13	O-TS-N-14	S-TS-N-13	S-TS-N-14	Se-TS-N-13	Se-TS-N-14
$\sigma_{iso}$	-15.0750	-14.7851	-14.1705	-8.5457	7.8536	-5.5876
$\sigma_{xx}$	6.9686	5.1117	6.1980	5.7303	-39.4906	6.7208
$\sigma_{yy}$	11.8477	10.0701	20.5409	5.3657	4.9662	3.5560
$\sigma_{zz}$	26.4087	29.1736	15.7724	14.5412	10.9636	6.4860

**جدول 3.** تکانه دوقطبی اوربیتال‌های گیرنده → دهنده برای حالت‌های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب‌های 1-3 محاسبه شده در سطح  $B_3LYP/6-311++G^{**}$

Dipole moment	O-GS	O-TS-AX	O-TS-EQ	S-GS	S-TS-AX	S-TS-EQ	Se-GS	Se-TS-AX	Se-TS-EQ
$\mu$ (Debye)	4.4516	3.9433	4.8335	6.1187	5.1657	4.3284	4.6362	3.3220	2.7139
$\Delta\mu_{2-1}$		-0.5083			-0.953			-1.3142	
$\Delta\mu_{3-1}$		0.3819			-1.7903			-1.9223	

**جدول 4.** انرژی پایداری حاصل از انتقال‌های الکترونی گیرنده → دهنده برای حالت‌های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب‌های 1-3 محاسبه شده در سطح نظری  $B_3LYP/6-311++G^{**}$

Resonance energy ( $E_2$ )	1			2			3		
	O-GS	O-TS-AX	O-TS-EQ	S-GS	S-TS-AX	S-TS-EQ	Se-GS	Se-TS-AX	Se-TS-EQ
$LP_1O_7 \rightarrow \sigma^*_{C3-C4}$	0.78	1.31	1.53	0.70	1.48	2.88	0.54	3.80	3.34
$LP_2O_7 \rightarrow \sigma^*_{C3-C4}$	11.05	13.07	11.11	3.65	5.28	3.01	2.13	6.69	4.13
$\sigma_{C3-C4} \rightarrow \sigma^*_{C1-C2}$	1.52	2.51	2.07	1.94	3.94	2.96	2.05	4.33	3.64
$\sigma_{C3-C4} \rightarrow \pi^*_{C1-C2}$	2.87	2.83	2.68	2.29	3.11	1.55	2.09	3.12	1.31
$\sigma_{C3-C4} \rightarrow \sigma^*_{C5-C6}$	2.23	2.16	3.09	1.77	2.94	3.64	1.69	2.93	4.46
$\sigma_{C3-C4} \rightarrow \pi^*_{C5-C6}$	3.13	3.42	1.29	2.08	1.25	4.75	2.01	7.38	4.57

**جدول 5.** جمعیت الکترونی اوربیتال های گیرنده → دهنده برای حالت های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب های 1-3 محاسبه شده در سطح B<sub>3</sub>LYP/6-311++G\*\*

Orbital occupancy	O-GS	O-TS-AX	O-TS-EQ	S-GS	S-TS-AX	S-TS-EQ	Se-GS	Se-TS-AX	Se-TS-EQ
LP <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	1.98164	1.97726	1.97832	1.99211	1.97613	1.97281	1.99424	1.97099	1.97384
LP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.86332	1.85051	1.87411	1.93257	1.86775	1.82215	1.95329	1.85812	1.82902
σ* <sub>C3-C4</sub>	0.08105	0.01309	0.01421	0.03903	0.01416	0.02555	0.03150	0.01890	0.03130
σ <sub>C3-C4</sub>	1.94716	1.98230	1.98436	1.96425	1.98289	1.98106	1.96638	1.97972	1.97825
σ* <sub>C1-C2</sub>	0.01087	0.01260	0.01641	0.01105	0.01124	0.02733	0.01107	0.01447	0.03306
π* <sub>C1-C2</sub>	0.05939	0.31930	0.28854	0.04603	0.38016	0.20257	0.04417	0.34499	0.19863
σ* <sub>C5-C6</sub>	0.00962	0.01270	0.01409	0.00995	0.01237	0.01487	0.00986	0.01199	0.01499
π* <sub>C5-C6</sub>	0.05577	0.43982	0.44216	0.03946	0.41107	0.46579	0.03750	0.53773	0.47239

**جدول 6.** انرژی اوربیتال های محاسبه شده گیرنده → دهنده در سطح نظری B<sub>3</sub>LYP/6-311++G\*\*

Orbital energy	O-GS	O-TS-AX	O-TS-EQ	S-GS	S-TS-AX	S-TS-EQ	Se-GS	Se-TS-AX	Se-TS-EQ
LP <sub>1</sub> O <sub>7</sub>	-0.47082	-0.43603	-0.44556	-0.49396	-0.47426	-0.47496	-0.55983	-0.62050	-0.59701
LP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.00552	-0.01860	-0.02517	-0.00607	-0.00149	-0.02358	-0.00967	-0.01071	-0.02654
σ* <sub>C3-C4</sub>	0.49957	0.69246	0.72119	0.51093	0.66970	0.69207	0.51287	0.68118	0.69233
σ <sub>C3-C4</sub>	-0.37062	-0.48485	-0.49967	-0.43321	-0.51982	-0.49650	-0.44547	-0.52200	-0.49896
σ* <sub>C1-C2</sub>	0.82821	0.74359	0.76222	0.81492	0.70262	0.75594	0.81078	0.70128	0.74854
π* <sub>C1-C2</sub>	0.20686	0.20002	0.20357	0.19258	0.17461	0.19891	0.18809	0.16688	0.19338
σ* <sub>C5-C6</sub>	0.80818	0.66381	0.65178	0.79799	0.66097	0.61814	0.79468	0.66534	0.61863
π* <sub>C5-C6</sub>	0.18733	0.21570	0.22127	0.17435	0.17819	0.17915	0.17080	0.15009	0.17231

**جدول 7.** F<sub>ij</sub> اوربیتال های گیرنده → دهنده برای حالت های پایه و گذار واکنش نوآرایی کوپ ترکیب های 1-3 محاسبه شده در سطح نظری B<sub>3</sub>LYP/6-311++G\*\*

F <sub>ij</sub> (off-diagonal element)	O-GS	O-TS-AX	O-TS-EQ	S-GS	S-TS-AX	S-TS-EQ	Se-GS	Se-TS-AX	Se-TS-EQ
LP <sub>1</sub> O <sub>7</sub> →σ* <sub>C3-C4</sub>	0.025	0.036	0.039	0.024	0.038	0.053	0.022	0.065	0.061
LP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> →σ* <sub>C3-C4</sub>	0.068	0.092	0.085	0.039	0.058	0.062	0.030	0.065	0.053
σ <sub>C3-C4</sub> →σ* <sub>C1-C2</sub>	0.038	0.050	0.046	0.044	0.064	0.055	0.046	0.067	0.061
σ <sub>C3-C4</sub> →π* <sub>C1-C2</sub>	0.036	0.043	0.041	0.034	0.047	0.031	0.033	0.047	0.029
σ <sub>C3-C4</sub> →σ* <sub>C5-C6</sub>	0.046	0.045	0.055	0.042	0.054	0.060	0.041	0.054	0.067
σ <sub>C3-C4</sub> →π* <sub>C5-C6</sub>	0.037	0.028	0.030	0.032	0.030	0.048	0.031	0.057	0.047

دارد. نتایج حاصل برای انتقال  $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \pi_{C_1-C_2}^*$  نشانگر روند افزایشی از ترکیب 1 به 3 در حالت های گذار مربوطه است. تغییرهای انتگرال همپوشانی همسو با تغییرهای انرژی پایداری می باشد [7]. بافاهای جدول 7 مؤید همین مطلب است.

ترکیب 1 به 3 به ترتیب برابر با 0/05939، 0/04603 و 0/04417 می باشد (جدول 6).

**بررسی انتگرال همپوشانی (F<sub>ij</sub>).** انتگرال همپوشانی بیانگر عناصر غیرقطری دترمینان سکولار می باشد [6]. F<sub>ij</sub> به نحو قرارگیری اوربیتال ها در فضا و اندازه اوربیتال هایی که همپوشانی می کنند، بستگی

## نتیجه‌گیری

روند تغییرهای جمعیت الکترونی را برای اوربیتال دهنده افزایشی و برای گیرنده کاهش یافته یافتیم که این امر منجر به افزایش انرژی پایداری حالت‌های گذار می‌شود. بررسی‌ها افزایش مقدارهای مربوط به انتگرال همپوشانی را از ترکیب **1** به **3** نشان دادند که این روند نیز باعث افزایش انرژی پایداری می‌گردد و همسو با تغییرهای آن است.

## مراجع

- 1) D. Evans, A. Golob, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4765.
- 2) R.M. Coates, I.M. Said, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2355.
- 3) A. Ramirez, X. Sun, D.B. Collum, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10326.
- 4) S. Boys, *et al.*, Nature 178 (1956) 1207.
- 5) M. Monajjemi, *et al.*, International J. Phys. Sci. 7 (2012) 2010.
- 6) R. Mulliken, *et al.*, J. Chem. Phys. 17 (1949) 1248.
- 7) A.R. Belverdi, *et al.*, Phys. B: Cond. Matter. 542 (2018) 37.

مهم‌ترین دست آورد این بررسی، مقایسه روند تغییر مقدارهای مربوط به جابجایی شیمیایی مستقل از هسته می‌باشد. افزایش جابجایی‌های شیمیایی مستقل از هسته منجر به کاهش خصلت آروماتیکی می‌شود. مقدارهای جابجایی شیمیایی مستقل از هسته برای حالت‌های گذار که شکل صندلی داشته و گروه‌های  $O^-$  و  $S^-$  و  $Se^-$  در حالت استوایی هستند از ترکیب **1** به **3** به ترتیب برابر  $-14/7851$ ،  $-8/5457$  و  $-5/5876$  ppm و برای موقعیت‌های محوری از **1** به **3** برابر با  $-15/0750$ ،  $-14/1705$  و  $7/8536$  ppm به دست آمد. کاهش خصلت آروماتیکی منجر به افزایش انرژی حالت‌های گذار مربوطه شده و در نتیجه باعث افزایش سد انرژی واکنش کوپ از ترکیب **1** به **3** می‌شود. از مقایسه روند تغییرهای جابجایی شیمیایی مستقل از هسته با دیگر حالت‌های بررسی شده در جدول جابجایی شیمیایی مستقل از هسته، روند تغییر  $\sigma_{zz}$  را همسو با تغییر جابجایی شیمیایی مستقل از هسته یافتیم و این دست‌آورد مهم دیگر این بررسی می‌باشد. بررسی تکانه دوقطبی نشان داد که از ترکیب **1** به **3**، حالت گذار کوچکتر می‌شود در حالی که انرژی فعال سازی افزایش یافته است. در نتیجه از تکانه دوقطبی نمی‌توان به عنوان یک توصیف‌گر مناسب برای انرژی فعال‌سازی استفاده کرد.