

بررسی نظری سینتیک و سازوکار واکنش بین تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور NH- اسیدی 1- آمینوآنتراکینون

اشرف السادات قاسمی¹، محمد زکریا نژاد^{2*} و بتول مکی آبادی³

¹ استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی 19395-3697 تهران، ایران

² دانشیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی 19395-3697 تهران، ایران

³ دانشیار شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/4/6 تاریخ پذیرش: 1400/7/14)

در این پژوهش، سازوکار واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و تری فنیل فسفین در حضور 1- آمینو آنتراکینون به عنوان دارنده NH- اسیدی به صورت نظری با استفاده از روش B3lyp/6-311++G(d,p):HF/6-31G بررسی شد. با توجه به نتایج نظری، یک سازوکار منطقی برای واکنش پیشنهاد و مطلوبترین مسیر واکنش برای محصول پیش بینی شد. بر طبق نتایج به دست آمده، از بررسی سازوکار واکنش بین تری فنیل فسفین، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و 1- آمینو آنتراکینون، مرحله اول سازوکار واکنش به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت شناخته شد. محاسبات مکانیک کوانتومی چگونگی وجود محصول را به صورت مخلوطی از دو ایزومر هندسی E- و Z- نشان دادند. برای ارزیابی میزان پایداری هر یک از ساختارها و اثر ثابت دی الکتریک حلال، تمام ساختارها در حلال دی کلرومتان بهینه شدند. در پایان، برای درک بهتر برهمکنش های مولکولی، روش اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) مورد استفاده قرار گرفت.

کلید واژه: اوربیتال پیوندی طبیعی، ایلید فسفر، مطالعه نظری، NH- اسیدی، ایزومر های E- و Z-

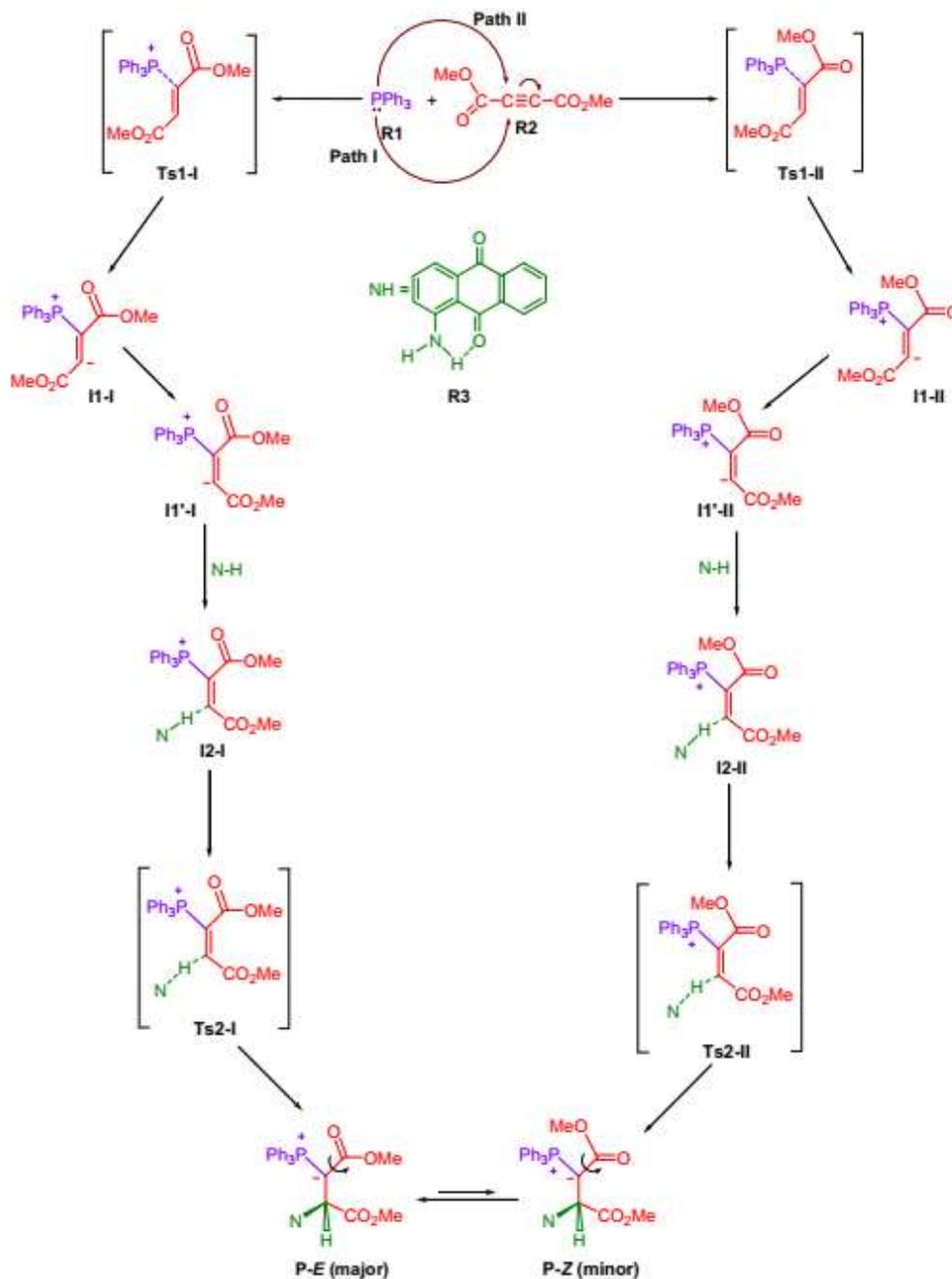
مقدمه

همچنین نمک های فسفونیوم از افزایش مایکل فسفین به اولفین های فعال شده به دست می آیند. این گونه های ناپایدار به وسیله یک عامل پروتون (NH) مانند متانول، آمید یا امید و... به دام می افتند و معمولاً به صورت مخلوطی از دو ایزومر وجود دارند. هر چند که در بعضی موارد به صورت یک ایزومر هم نشان داده می شوند [5]. با روش های تجربی از قبیل طیف-سنجی های زیر قرمز، جرمی، رزونانس مغناطیس هسته های کربن و هیدروژن و داده های آنالیز عنصری نمی توان پایداری دو فرم ایزومری Z- و E- را در ایلیدهای فسفر مشخص کرد. به همین منظور، محاسبات کوانتوم مکانیکی برای دستیابی به درک بهتر سنج های ساختاری مهمترین ایزومرها و بررسی چگونگی وجود دو نوع مختلف ایزومر های Z- و E- انجام می شود. پس از انجام بررسی های مختلف سینتیکی و سازوکاری واکنش های مختلف [6-15]، اکنون قصد داریم سازوکار این واکنش را با استفاده از محاسبات نظری مورد بررسی قرار دهیم. واکنش مورد مطالعه شامل تولید ایلیدهای فسفر با به کار بردن تری-فنیل-فسفین (R1)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (R2) و 1- آمینو آنتراکینون به عنوان NH- اسیدی (R3) می باشد [16] که در شکل 1 نشان داده شده است. این پژوهش شامل بررسی کامل سینتیک واکنش مورد نظر، از جمله تعیین مسیر سینتیکی ارجح، سطح انرژی پتانسیل تمام ساختارهای حواسط و حالت گذار درگیر در سازوکار و سد انرژی مسیرهای مختلف سینتیکی برای تعیین مسیر سینتیکی ارجح، تعیین پایداری سینتیکی و ترمودینامیکی محصول ها، تعیین مرحله تعیین کننده سرعت و در پایان تعیین معادله سرعت و تایید سازوکار پیشنهادی واکنش است.

روش های محاسباتی

همه ساختارهای شرکت کننده در سازوکار واکنش در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p):HF/6-31G با استفاده از نرم افزار گوسین نسخه 09 بهینه شده اند [17]. محاسبات بسامدی برای تشخیص حالت های گذار و همچنین ارزیابی سطوح انرژی پتانسیل در سطح نظری بالا انجام

در طول سه دهه گذشته، تنوع و کاربرد ترکیب های آلی فسفر دار بیش از هر زمان دیگری رشد و پیشرفت داشته است. ترکیب های آلی فسفر (ترکیب های کربو فسفر) بر پایه وجود گروه عاملی پایداری بنا شده که شامل پیوند کربن-فسفر یا مشتق های آلی اسیدهای معدنی فسفر است. امروزه حفاظت از گیاهان به عنوان یکی از اصلی ترین منابع غذایی از توجه روز افزونی برخوردار است. ترکیب های آلی فسفر به علت داشتن آثار کوتاه مدت (از نظر پایداری، تخریب و...)، تنوع و چگونگی عملکرد ویژه خود توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. از این رو، بررسی های ساختاری و سازوکاری ترکیب های آلی فسفر گسترش روز افزونی داشته و شیمی فسفر همچون شیمی کربن به سرعت توسعه یافته است. واکنش های چنین ترکیب هایی معمولاً در زیر مجموعه شیمی آلی طبقه بندی می شوند. چرا که از روش های آزمایشگاهی همسانی استفاده می شود و واکنش های مشترکی برای این دو عنصر (کربن و فسفر) وجود دارد [1]. امروزه روش های جدید و بهبود یافته سنتز فسفونات ها به دلیل ویژگی های مهم زیستی و به کارگیری در محصول های طبیعی مانند فسفات ها، فسفونوپپتیدها و آمینواسیدها توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این ترکیب ها نقش مهمی در رفتار درمانی ضدسرطان و داروهای ضد ویروس HIV دارند [2]. حمله موفق هسته-دوست های 3 ظرفیتی فسفر به پیوند دوگانه و سه گانه زمانی که این پیوندها با یک گروه کربونیل مزدوج باشند، به راحتی انجام می شود. بررسی های زیادی بر روی واکنش میان هسته دوست های سه ظرفیتی فسفر و ترکیب های کربونیل غیر اشباع در حضور یک منبع پروتون انجام شده است [3]. ایلیدهای فسفر سامانه های واکنش پذیری هستند که در بیشتر واکنش های مهم سنتز شیمی آلی شرکت می کنند [4]. این ایلیدها، معمولاً از واکنش بین نمک فسفونیوم و یک باز تهیه می شوند. نمک فسفونیوم نیز از واکنش فسفین با یک آلکیل هالید به دست می آید.



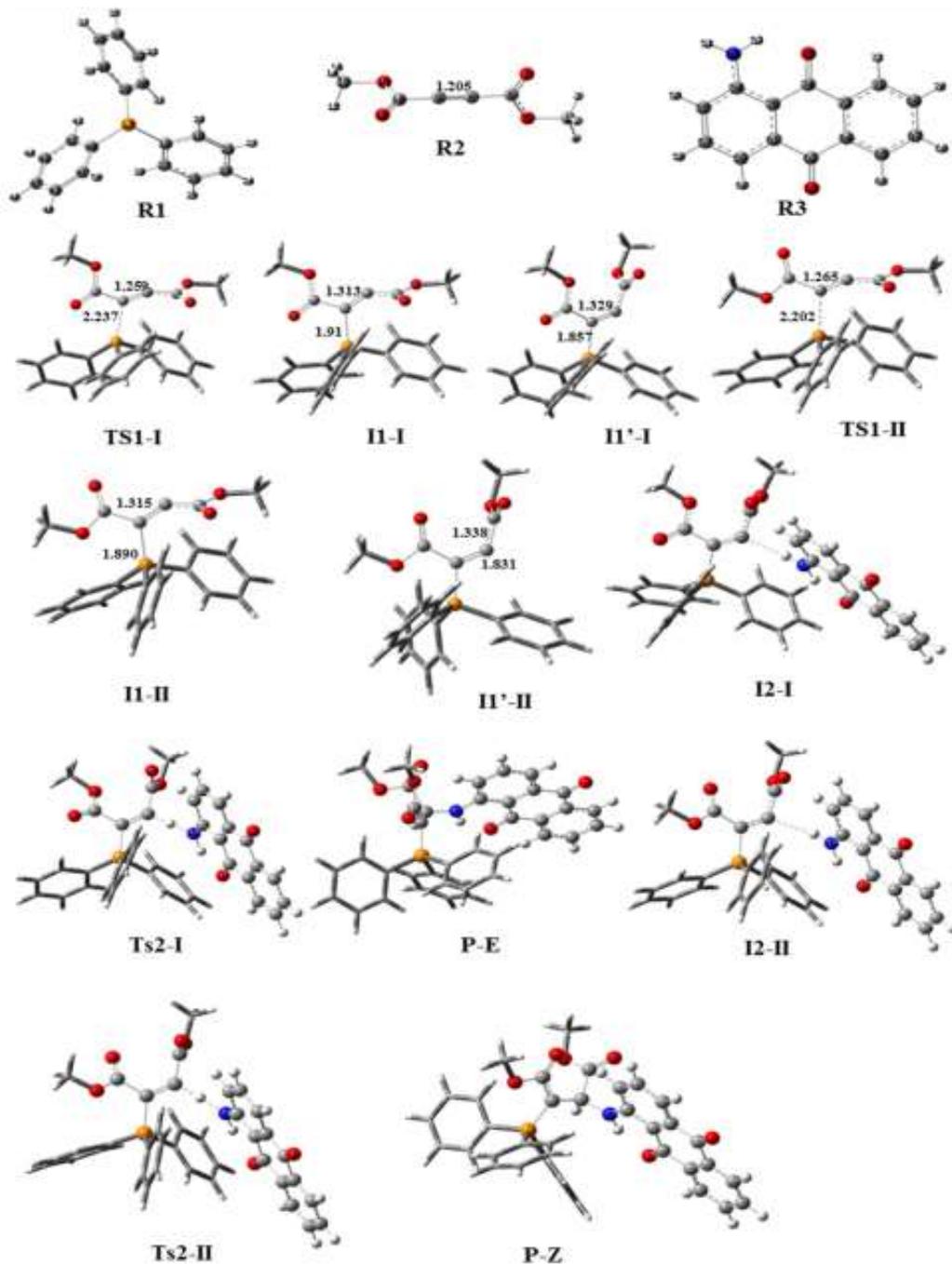
شکل 1. واکنش تری فنیل فسفین (R1)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (R2) و 1-آمینو آنتراکینون (R3) برای تولید فسفر ایلید پایدار.

نتایج و بحث

بررسی سازوکار و سطوح انرژی پتانسیل در حضور تری فنیل فسفین در فاز گازی

بر اساس بررسی‌های انجام شده، واکنش با حمله هسته‌دوستی اتم فسفر در مولکول تری فنیل فسفین (R1) به اتم C9 در مولکول دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (R2) آغاز می‌شود. در این مطالعه، حمله هسته دوستی

شده است. همچنین محاسبات مختصات ذاتی واکنش (IRC) برای اطمینان از اتصال ساختار حالت گذار به محصول‌ها و مواد اولیه انجام شد [18-20]. محاسبات فاز محلول با استفاده از روش ترکیب الگوی موازی (PCM) انجام شد [21-23]. تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی با استفاده از مدل 3/1 موجود در برنامه گوسین در سطح نظری فوق به منظور بدست آوردن اطلاعاتی درباره ساختار الکترونی کمپلکس‌ها صورت گرفته است [24].



شکل 2. ساختارهای بهینه‌شده (واکنش‌دهنده‌ها، حواسطها، حالت‌های گذار و محصول) در مسیرهای I و II در سطح نظری .B3LYP/6-311++G(d,p)/HF:6-31G

کند با II نام‌گذاری شده است. ساختارهای بهینه‌شده همه اجزاء شرکت‌کننده در واکنش (شامل واکنش‌دهنده‌ها، حالت‌های گذار، حواسطها و محصول‌ها) برای دو مسیر I و II در شکل 2 نشان داده شده است. همچنین، انرژی‌های الکترونی نسبی (ΔE_{ele})، تصحیح نقطه صفر نسبی (ΔE_0)، آنتالپی نسبی (ΔH) و انرژی آزاد گیبس نسبی (ΔG) بر حسب کیلوژول بر مول مربوط

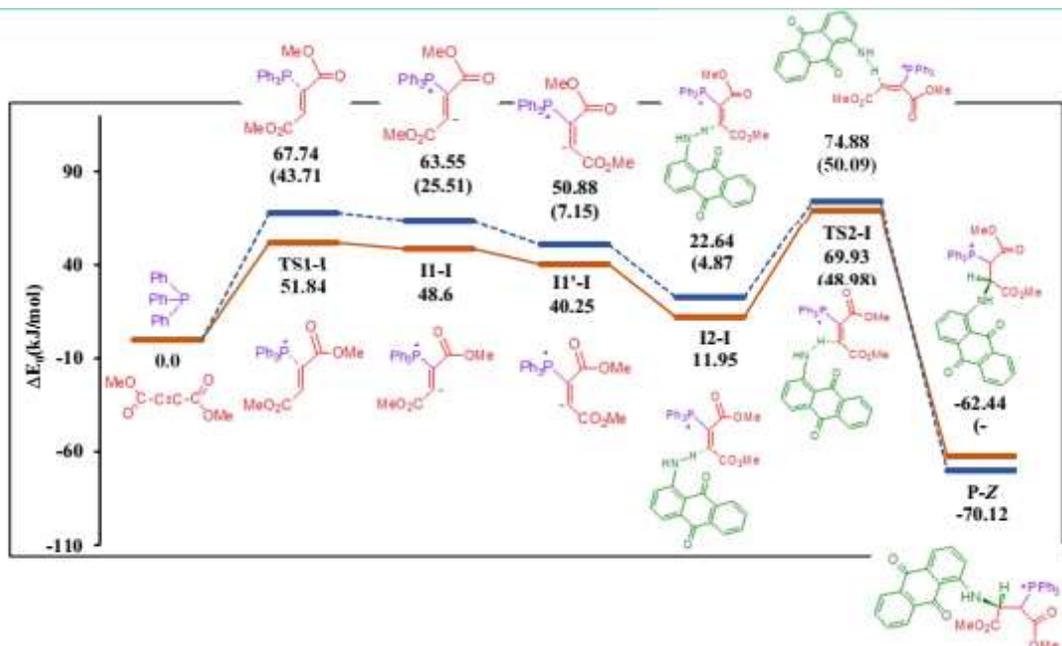
اتم P17 در چهار جهت مختلف بررسی شد و بر همین اساس، دو مسیر متفاوت I و II برای واکنش پیش‌بینی می‌شود. مسیری که در آن گروه تری‌فنیل فسفین با گروه COOMe در واکنشگر دی‌متیل استیلن-دی‌کربوکسیلات در خلاف جهت هم باشند و ایزومر E را تولید کند، با I و مسیری که این دو گروه در یک جهت باشند و ایزومر Z را تولید

به ساختارهای مختلف برای دو مسیر I و II در جدول I آمده است. واکنش با عبور از حالت گذارهای TS1-I و TS1-II و ایجاد حدواسطهای II-I و II-II و ادامه می‌یابد. در این مرحله، پیوند P17-C9 تشکیل می‌شود. طول پیوند سه گانه کربن-کربن در واکنشگر دی متیل استیلن دی کربوکسیلات از 1/205 آنگستروم به 1/315 آنگستروم (1/313 آنگستروم افزایش می‌یابد (شکل 2). ساختارهای II-I و II-II برای کاهش تکانهت فضایی برای انجام مرحله دوم واکنش، با یک تغییر جهت‌گیری فضایی (چرخش زاویه دای هدرال P-C≡C-C به II'-I و II'-II تبدیل می‌شوند. این تغییر پیکربندی منجر به کاهش سطح انرژی پتانسیل ساختارهای II' نسبت به II می‌شود. در ادامه واکنش، NH-اسیدی (1-آمینوآنتراکینون) از طریق اتم H51 متصل به N53 به C8 در ساختار II' حمله می‌کند. این امر با انتقال پروتون (H51) از ساختار I-آمینوآنتراکینون به اتم C8 در ساختار حد واسطهای II'-I و II'-II، به تشکیل حد واسطهای I2-I و I2-II می‌انجامد. در پایان، با عبور از حالت گذارهای TS2-I و TS2-II به تولید محصولهای P-E و P-Z ختم می‌شود. طی این فرایند که مرحله سوم واکنش نیز می‌باشد، پیوندهای C8-H51 و C8-N53 تشکیل می‌شود. آنتالپی نسبی و انرژی آزاد گیبس نسبی برای واکنش کلی در مسیر I و II به ترتیب (-81/83) و (-205/9) کیلوژول بر مول و (-53/29) و (-72/6) کیلوژول بر مول است (جدول 1) و بنابراین به عنوان یک واکنش گرمازا و خودبه‌خودی شناخته می‌شود. نمودار انرژی پتانسیل مربوط به دو مسیر I و II در شکل 3 نشان داده شده است.

مقایسه سطوح انرژی پتانسیل در شکل 3 نشان می‌دهد که به جز محصول، همه ساختارها، شامل حد واسطها و حالت‌های گذار در مسیر I، پایدارتر از مسیر II هستند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، واکنش کلی در هر مسیر از سه مرحله تشکیل شده است. در مرحله اول ارتفاع سد انرژی

جدول 1. انرژی‌های الکترونی نسبی (ΔE_{ele})، تصحیح نقطه صفر نسبی (ΔE_0)، آنتالپی نسبی (ΔH) و انرژی آزاد گیبس نسبی (ΔG) در فاز گازی بر حسب کیلوژول بر مول مربوط به ساختارهای مختلف در مسیرهای I و II

ساختار	ΔE_{ele}	ΔE_0	ΔH	ΔG
TS1-I	50.23	51.84	51.55	111.70
II-I	43.34	48.60	48.37	112.11
II'-I	35.28	40.25	40.11	100.21
I2-I	122.69	11.95	13.77	120.93
TS2-I	193.75	69.93	69.83	185.75
P-E	32.62	-62.44	-205.90	-81.83
TS1-II	65.98	67.74	67.35	127.90
II-II	59.22	63.55	63.57	125.98
II'-II	47.29	50.88	51.13	109.69
I2-II	132.45	22.64	24.38	132.62
TS2-II	77.21	74.88	74.88	190.56
P-Z	27.04	-70.12	-72.66	-53.29



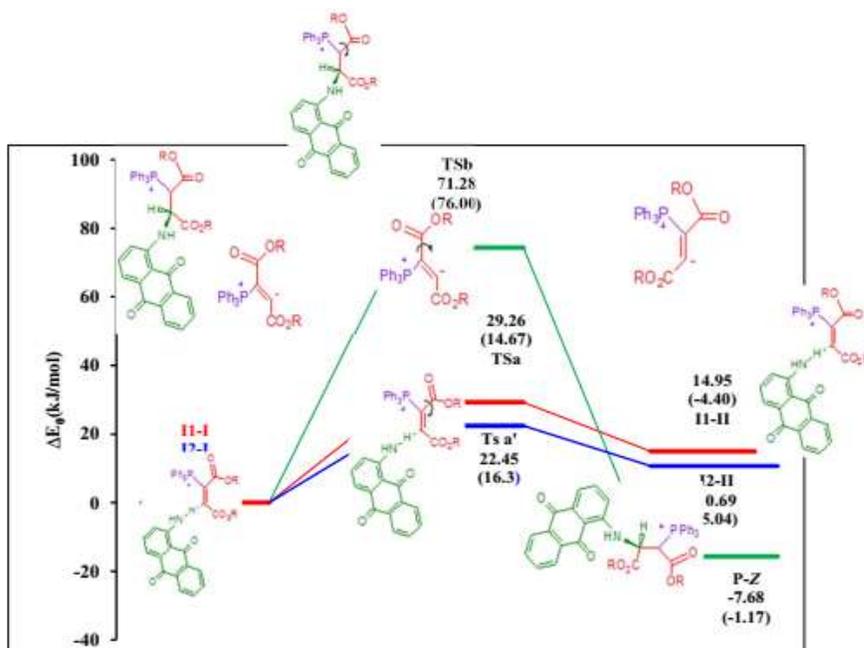
شکل 3. نمودار انرژی پتانسیل مربوط به ساختارهای شرکت‌کننده در مسیرهای سینتیکی I و II. اعداد موجود در پراونتز مربوط به محاسبات در فاز محلول (دی‌کلرومتان) می‌باشند.

مرحله اول واکنش به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت شناخته می شود. در مقایسه با نتایج به دست آمده از فاز گازی، سد انرژی تبدیل ایزومر P-E به P-Z به میزان 79/53 و 76/0 کیلوژول بر مول افزایش نشان می دهد (شکل 4). هم چنین سد انرژی تبدیل I1-I به I1-II و I2-I به I2-II در مقایسه با فاز گازی کاهش یافته است. در فاز محلول نیز همانند فاز گازی، مسیر I از نظر سینتیکی نسبت به مسیر II برتری دارد.

جدول 2. مقادیر تکانه دوقطبی (μ) بر حسب دبای (D) مربوط به ساختارهای شرکت کننده در سازوکار واکنش در فاز گازی و در حضور حلال دی کلرومتان

ساختار	گاز	دی کلرومتان	ساختار	گاز	دی کلرومتان
R1	1.39	1.90	P-E	7.08	8.79
R2	2.72	3.40	TS1-II	6.94	9.77
R3	2.21	2.94	I1-II	8.78	12.91
Ts1-I	3.37	4.34	I1'-II	9.84	13.68
I1-I	5.69	8.81	I2-II	10.63	17.25
I1'-I	6.11	9.01	TS2-II	13.95	16.38
I2-I	9.47	11.34	P-Z	10.06	12.81
TS2-I	13.30	13.47			

نتایج نظری نشان می دهند که ایزومر P-Z از ایزومر P-E با اختلاف انرژی 7/68 کیلوژول بر مول پایدارتر است و این موضوع با نتایج تجربی که P-Z را به عنوان ایزومر عمده (اصلی) نشان می دهد، همخوانی دارد [16]. سطوح انرژی پتانسیل در شکل 3 نشان می دهند که مسیری که منجر به تولید محصول P-Z می شود (مسیر II) ناپایداری سینتیکی در حدود 15/9 کیلوژول بر مول دارد که تقریباً مقدار زیادی است. از آن جایی که پایداری ترمودینامیکی محصول در این مسیر 7/68 کیلوژول بر مول است، بعید به نظر می رسد که واکنش از طریق مسیر II پیش برود. بنابراین عمده بودن محصول P-Z می تواند نتیجه دو فرض باشد: نخست آن که، می توان فرض کرد که واکنش از مسیر I پیش رفته و محصول P-E را تولید کند و سپس به P-Z به عنوان محصولی با برتری ترمودینامیکی تبدیل شود. در حالی که بررسی ها نشان می دهند که این فرایند به انرژی 71/28 کیلوژول بر مول نیاز دارد. دوم آن که، واکنش از مسیر سینتیکی I پیش رفته و پس از عبور از مرحله اول، مسیر واکنش از طریق تبدیل های I1-I به I1-II و I2-I به I2-II به ترتیب با سد انرژی 29/26 و 22/45 کیلوژول بر مول تغییر و سپس با پیش رفتن از مسیر II محصول P-Z را تولید می کند. شکل 4 سطوح انرژی پتانسیل این تبدیل ها را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، سد انرژی چرخشی تبدیل حد واسطها به یکدیگر، نسبت به سد انرژی تبدیل محصول ها به یکدیگر کمتر است. از سوی دیگر، واکنش در مسیر پیشرفت خود (مسیر I) برای عبور از مرحله دوم و رسیدن به محصول، به 57/98 کیلوژول بر مول انرژی نیاز دارد که نسبتاً مقدار زیادی است. هر چند، پایداری سینتیکی، مسیر برتر برای واکنش را تعیین می کند اما نسبت Z/E از نظر ترمودینامیکی کنترل خواهد شد. این نتیجه به دلیل بر هم کنش های دوقطبی حلال-حل شونده منطقی به نظر می رسد. بررسی ها در هر دو فاز گازی و محلول نشان می دهند که سد انرژی مرحله اول واکنش در مسیر های I و II بیشتر از مرحله دوم است، بنابراین



شکل 4. نمودار انرژی پتانسیل تبدیل ($P-E \rightarrow P-Z$ و $I1-I \rightarrow I1-II$ و $I2-I \rightarrow I2-II$) در فاز گازی و در فاز محلول.

واکنشگرهای تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات بستگی دارد که در توافق با نتایج به دست آمده از مطالعات سینتیکی است [26-31].
بر اساس نظریه حالت گذار (CTST) [32 و 33]، مقدار ثابت سرعت $k(T)$ در واکنش های دو مولکولی در فاز گازی به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$k = \kappa \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_A Q_B} \exp \left[-\frac{(E_{TS} - E_{A+B})}{RT} \right] \quad (6)$$

این نظریه بر اساس تقریب بورن اوپنهایمر و فرض توزیع بولتزمن پایه گذاری شده است. در رابطه (1)، κ ضریب انتقال، σ عامل تقارن، k_B ثابت بولتزمن، h ثابت پلانک، R ثابت عمومی گازها و $\frac{k_B T}{h}$ عامل بسامد (زیرا واحد بسامد دارد) است. E_{TS} و E_{A+B} انرژی حالت گذار و واکنش دهنده ها با در نظر گرفتن تصحیح نقطه صفر انرژی هستند. Q_A ، Q_B و Q_{TS} به ترتیب تابع تقسیم کل واکنش دهنده ها و حالت گذار هستند و از حاصل ضرب تابع تقسیم انتقالی، چرخشی و ارتعاشی در یکدیگر به صورت رابطه زیر به دست می آید:

$$Q = q_{rot} q_{vib} q_{trans} \times \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} (kT)^{3/2} \frac{\exp \left(\frac{-\theta_v}{2T} \right)}{1 - \exp \left(\frac{-\theta_v}{T} \right)} \times \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7)$$

در این رابطه برای مولکول های مورد بررسی عدد تقارنی σ برابر با 1 است. همچنین m جرم مولکولی واکنش دهنده ها و حدواسط، B_i ثابت های چرخشی در هر سه بعد و $\theta_v = \frac{h^2}{k}$ دمای مشخصه ارتعاش مولکول می باشند. با استفاده از رابطه (1)، ثابت سرعت مرحله اول واکنش به عنوان ثابت سرعت کلی واکنش در 298/15 کلون در مسیر I در فاز گازی $2/77 \times 10^{-28}$ سانتی متر مکعب بر مولکول بر دقیقه می باشد. نتایج نشان می دهد، انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش (مجموع سد انرژی های مرحله اول، دوم و سوم)، در فاز گازی و در محلول در مسیرهای I و II به ترتیب 101/48 (67/93) و 107/31 (70/57) کیلوژول بر مول است (اعداد موجود در پرانتز مربوط به محاسبات در فاز محلول می باشند). این نتایج نشان می دهد که انجام واکنش هم در فاز گازی و هم در فاز محلول از نظر انرژی از مسیر I مطلوبتر است.

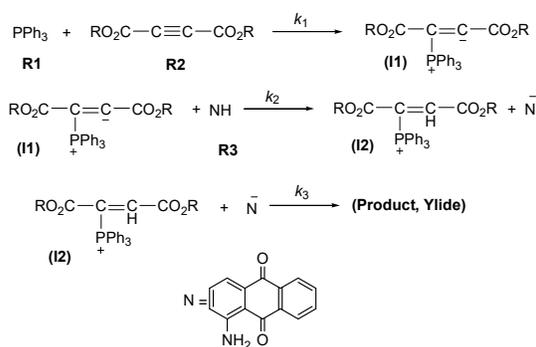
آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)

برای بررسی بار الکترونی اتمها و تحلیل برهمکنش های موجود در واکنش، آنالیز بار الکترونی اتمهای درگیر در واکنش در فاز گازی با نرم افزار NBO در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p):HF/6-31G انجام و نتایج در جدول 3 گزارش شده است. بررسی نتایج نشانگر آن است که اتم P17 در ساختار تری فنیل فسفین، دارای بار الکترونی 0/847 واحد اتمی و اتمهای C18، C29 و C40 به ترتیب دارای بار الکترونی -0/329،

بررسی ها نشان می دهند که علاوه بر برتری سینتیکی مسیر I، تبدیل P-E به P-Z به سد انرژی نسبتاً زیادی نیاز دارد. بررسی جزئی تر نتایج در فاز محلول نشان می دهند که کاهش سد انرژی مرحله اول (مرحله تعیین کننده سرعت) در هر دو مسیر سینتیکی در حلال دی کلرومتان مربوط به پایداری بیشتر حالت گذار در فاز محلول نسبت به مواد اولیه است که این پایداری در مسیر سینتیکی II بیشتر از مسیر I می باشد. همچنین، کاهش سد انرژی مرحله سوم واکنش در هر دو مسیر سینتیکی، مربوط به پایداری بیشتر حالت گذار TS2 نسبت به حدواسط I2 در فاز محلول است که این پایداری در مسیر سینتیکی I بیشتر از مسیر II می باشد.

محاسبه ثابت سرعت واکنش

بر اساس طرح واره سینتیکی گزارش شده برای سنتز ایلیدهای فسفر پایدار [160]، به بررسی این سازوکار پیشنهادی (شکل 5) می پردازیم:



شکل 5. سازوکار پیشنهادی واکنش تری فنیل فسفین، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و 1-آمینوآنتراکینون برای تولید ایلید فسفر پایدار.

محاسبات کوانتومی به خوبی نشان داده است که مرحله اول از این سازوکار پیشنهادی، همانند نتایج به دست آمده از بررسی های تجربی، مرحله تعیین کننده سرعت می باشد. با استفاده از تقریب مرحله تعیین کننده سرعت خواهیم داشت:

$$rate = \frac{d[P]}{dt} = k_3 [N^-][I2] \quad (1)$$

$$\frac{d[I1]}{dt} = k_1 [R1][R2] = -k_2 [I1][R3] \quad (2)$$

$$\frac{d[N^-]}{dt} = k_2 [R3][I1] = -k_3 [N^-][I2] \quad (3)$$

$$[N^-][I2] = \frac{k_2 [R3][I1]}{-k_3} \quad (4)$$

$$rate = k_1 [R1][R2] \quad (5)$$

این معادله سرعت به خوبی نشان می دهد که معادله کلی سرعت واکنش به غلظت واکنشگر 1-آمینوآنتراکینون وابسته نیست و تنها به غلظت

جدول 3. نتایج NBO شامل بار طبیعی اتم‌های درگیر در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p)/HF:6-31G

R1		R2		II-I		II-II	
اتم	بار	اتم	بار	اتم	بار	اتم	بار
P(17)	0.847	O(5)	-0.527	P(17)	1.493	P(17)	1.50
C(18)	-0.329	C(6)	0.731	O(5)	-0.571	O(5)	-0.571
C(29)	-0.329	O(7)	-0.549	C(6)	0.664	C(6)	0.662
C(40)	-0.329	C(8)	-0.008	O(7)	-0.665	O(7)	-0.667
		C(9)	-0.036	C(8)	-0.084	C(8)	-0.077
				C(9)	-0.512	C(9)	-0.535
TS1-I		TS1-I		TS1-II		TS1-II	
اتم	بار	اتم	بار	اتم	بار	اتم	بار
P(17)	1.057	C(9)	0.524	P(17)	1.271	C(9)	-0.307
C(1)	-0.204	C(10)	0.477	C(1)	-0.204	C(10)	0.764
O(5)	-0.556	O(11)	-0.632	O(5)	-0.554	O(11)	-0.568
C(6)	-0.68	O(12)	-0.532	C(6)	-0.688	O(12)	-0.563
O(7)	-0.629	C(13)	-0.205	O(7)	-0.634	C(13)	-0.201
C(8)	-0.344	CT	-0.316	C(8)	-0.074	CT	-0.549

TS1-II به ترتیب برابر با 0/316- و 0/549- واحد اتمی و نشان‌دهنده افزایش مقدار انتقال بار در ساختار TS1-II نسبت به ساختار TS1-I است. این مقدار افزایش در انتقال بار با میزان کاهش بار اتم P17 در ساختار TS1-II کاهش طول پیوند P17-C9 در ساختار TS1-II (2/237 آنگستروم) نسبت به ساختار TS1-I (2/237 آنگستروم) گواه این ادعا است.

نتیجه گیری

بررسی مکانیکی واکنش بین تری فنیل فسفین، دی‌متیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات، در حضور NH- اسیدی I- آمینوآنتراکینون، به صورت نظری انجام شد. نتایج را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: (1) بررسی کلی مسیرهای سینتیکی ممکن نشانگر آن است که مسیر سینتیکی I در حضور I- آمینوآنتراکینون مسیر ارجح سینتیکی می‌باشد. (2) با توجه به داده‌های نظری، اولین مرحله سازوکار پیشنهادی (k_1) به عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت شناخته شد. (3) نتایج نظری می‌توانند توضیح دهند که چگونه محصول، P-Z، می‌تواند بعنوان یک ایزومر اصلی وجود داشته باشد و علیرغم پایداری سینتیکی کمتر در مسیر II واکنش، عمده‌بودن محصول P-Z با محاسبه نظری اثبات شد. (4) هر چند، پایداری سینتیکی، مسیر ارجح برای واکنش را تعیین می‌کند اما نسبت Z/E از نظر ترمودینامیکی تنظیم خواهد شد. (5) اثر حلال بر سازوکار واکنش به صورت تغییر در سطوح انرژی پتانسیل ساختارهای سهیم در واکنش است نه تغییر سازوکار.

مراجع

- 1) A.K. Corbridge, W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. 95 (1995) 3358.

0/329- و 0/329- واحد اتمی هستند. این نتیجه نشاددهنده قطبی‌بودن پیوندهای P-C در این واکنشگر است. در ساختار TS1-I، مقدار بار الکترونی P17 به 1/057 واحد اتمی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده انتقال بار از اتم P17 به اتم C9 است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که هر چند بار الکترونی اتم‌های C18، C29 و C40 در ساختار TS1-I اندکی افزایش می‌یابد (0/377-، 0/367- و 0/361- واحد اتمی)، اما به نظر نمی‌رسد که عامل کاهش بار الکترونی اتم P17 باشد، بلکه کاهش بار الکترونی اتم P17 ناشی از انتقال آن به اتم C9 در اثر تشکیل پیوند قوی‌تر P17-C9 است. با تشکیل پیوند P17-C9 در ساختار II-I، بار الکترونی اتم P17 کاهش بیشتری یافته و به مقدار 1/493 واحد اتمی می‌رسد. بررسی بار الکترونی اتم C9 در ساختار TS1-I نشان می‌دهد که بار این اتم نه تنها در مقایسه با ساختار دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات (0/036- واحد اتمی) افزایش نداشته، بلکه کاهش نیز یافته است (0/524 واحد اتمی). در مقابل، بار الکترونی اتم C8 از مقدار 0/008- بار اتمی در ساختار دی‌متیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات به مقدار 0/344- واحد اتمی در ساختار TS1-I افزایش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که بار الکترونی اتم P17 به اتم C8 منتقل می‌شود. با تشکیل پیوند P-C در ساختار II-I انتظار می‌رود که با کاهش بیشتر بار الکترونی اتم P17، بار الکترونی اتم C8 نیز افزایش یابد. اما نتایج نشان می‌دهند که بار الکترونی این اتم نه تنها افزایش نداشته، بلکه به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد (0/084- واحد اتمی).

در ازای آن بار الکترونی اتم C8 به طور قابل ملاحظه‌ای به مقدار 0/512- واحد اتمی افزایش می‌یابد. این نتیجه در ساختارهای TS1-II و II-II تکرار می‌شود که نشان می‌دهد که پیوند P17-C9 نیز در ساختارهای II-II و II-I به شدت قطبی است. نتیجه کلی نشانگر آن است که کاهش بار الکترونی اتم P17 در ساختارهای TS1-I و TS1-II، ناشی از انتقال آن به اتم C8 و در ساختارهای II-I و II-II ناشی از انتقال آن به اتم C9 می‌باشد. مقدارهای انتقال بار در ساختارهای TS1-I و

- 17) M. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
- 18) A.M. Verma, N. Kishore, ChemistrySelect 2 (2017) 1556.
- 19) C. Gonzalez, H.B. Schlegel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5523.
- 20) C. Gonzalez, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. 90 (1989) 2154.
- 21) K.M. Al-Ahmary, M.M. Habeeb, S.H. Aljahdali, J. Mol. Liq. 277 (2019) 453.
- 22) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3032.
- 23) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 255 (1996) 327.
- 24) D.E. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, Version 3.1.
- 25) F. Biegler-Knig, J. Schnbohm, D. Bayles, J. Comput. Chem. 22 (2001) 545.
- 26) H. Ghasempour, M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, S.M. Habibi-Khorassani, Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci. 40 (2016) 255.
- 27) M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, S.S. Hosseini, Theor. Chem. Acc. 140 (2021) 214.
- 28) S.M. Habibi Khorassani, M.T. Maghsoodlou, A. Ebrahimi, H. Roohi, M. Zakarianezhad, H.R. Dasmeh, M. Moradian, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 181 (2006) 1103.
- 29) M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, M. Shool, J. Chil. Chem. Soc. 61 (2016) 2929.
- 30) M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, P. Sotoodeh, E. Zeydabadi, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 28 (2021) 656.
- 31) M. Zakarianezhad, S.M. Habibi-Khorassani, M.T. Maghsoodlou, B. Makiabadi, H. Ghasempour, Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci. 36 (2012) 251.
- 32) K.A. Conors, Chemical Kinetics-The Study of Reaction Rate in Solution, Wiley, New York, 1990.
- 33) D.G. Truhlar, B.C. Garrett, S.J. Klippenstein, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12771.
- 2) S. Contorno, R.E. Darienzo, R. Tannenbaum, Sci. Rep. 11 (2021) 1698.
- 3) P.L.A. Rostami, Atoms in Molecules. An Introduction, Prentice, Pearson Education. Essex. England, 2011.
- 4) A. Ramazani, N. Shajari, A. Tofangchi Mahyari, M. Khoobi, Y. Ahmadi, A. Souldozi, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 185 (2010) 2496.
- 5) H.S. Kalantari, R. Graham, J. Chem. 52 (2006) 1415.
- 6) S.M. Habibi Khorassani, M.T. Maghsoodlou, A. Ebrahimi, H. Roohi, M. Zakarianezhad, M. Moradian, Prog. React. Kinet. Mech. 30 (2005) 127.
- 7) M. Feyzi, L. Nourozi, M. Zakarianezhad, Mater. Res. Bull. 60 (2014) 412.
- 8) H.R. Masoodi, S. Bagheri, M. Mohammadi, M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, Chem. Phys. Lett. 588 (2013) 31.
- 9) M. Zakarianezhad, H. Ghasempour, S.M. Habibi-Khorassani, M.T. Maghsoodlou, B. Makiabadi, M. Nassiri, Z. Ghahghayi, A. Abedi, Arkivoc. 2013 (2013) 171.
- 10) H. Roohi, B. Mackiabadi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (2007) 1914.
- 11) B. Makiabadi, H. Kian, Monatshefte fur Chemie. 146 (2015) 69.
- 12) M. Zakarianezhad, S.M. Habibi-Khorassani, M.T. Maghsoodlou, B. Makiabadi, Orient. J. Chem. 28 (2012) 1259.
- 13) H.R. Masoodi, M. Zakarianezhad, S. Bagheri, B. Makiabadi, M. Shool, Chem. Phys. Lett. 614 (2014) 143.
- 14) S.M.H. Khorassani, M.T. Maghsoodlou, H. Ghasempour, M. Zakarianezhad, M. Nassiri, Z. Ghahghaie, J. Chem. Sci. 125 (2013) 387.
- 15) M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, S.M. Habibi-Khorassani, M. Shool, M. Eslamlou, Res. Chem. Intermed. 44 (2018) 2653.
- 16) S.M. Habibi-Khorassani, B. Adrom, Z. Gharechahi, M.T. Maghsoodlou, R. Heydari, M. Ghahramaninezhad, R. Kabiri, G. Marandi, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 185 (2010) 1395.