پژوهش های شیمی
C
R

مطالعه نظری سینتیک و مکانیسم واکنش بین ۶،۲-دی متیل فنیل ایزوسیانید و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۲-ایزوسیاناتو-۳،۱-دی متیل بنزن

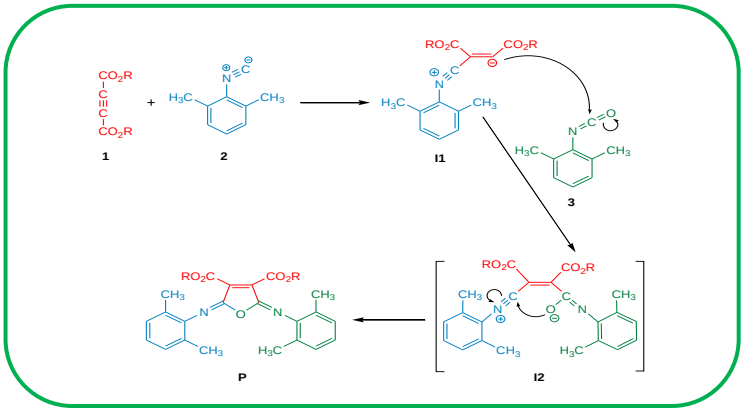
محمد زکریانژاد[۱]* و بتول مکی آبادی[۲]

[۱]دانشیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، ایران
[۲]دانشیار شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۱ آبان ۱۴۰۴ **تاریخ پذیرش: ۲۶ مرداد ۱۴۰۵**

چکیده: در این پژوهش، سینتیک و مکانیزم واکنش بین ۶،۲-دی‌متیل‌فنیل ایزوسیانید و دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-ایزوسیاناتو-۳،۱-دی‌متیل بنزن از طریق محاسبات کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی در سطح B3LYP-6-311++g(d,p) انجام شد و ساختار هندسی گونه‌های واکنش‌دهنده، حدواسط‌ها، حالت‌های گذار و فرآورده‌های احتمالی بهینه شد. به‌منظور شناسایی مسیر واکنش مطلوب، انرژی‌های نسبی، انرژی فعال‌سازی و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شدند. نتایج نشان داد که واکنش از طریق تشکیل یک حدواسط زویتریونی اولیه آغاز شده و سپس با حمله نوکلئوفیلی و بازآرایی‌های متوالی به سمت تشکیل فرآورده نهایی پیش می‌رود. بررسی پروفایل انرژی واکنش نشان داد که مرحله تشکیل حدواسط اولیه، تعیین‌کننده سرعت واکنش بوده و بیشترین سد انرژی را داراست. همچنین، اثر گروه‌های متیل و لثر حلال بر سطوح انرژی پتانسیل ساختارها مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته‌های این مطالعه دیدگاه جامعی درباره جزئیات مکانیزمی و عوامل مؤثر بر سینتیک این واکنش ارائه می‌دهد و می‌تواند در طراحی و سنتز هدفمند ترکیبات هتروسیکل و مشتقات آلی جدید مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت به منظور درک بهتر برهمکنش های مولکولی، روش اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) مورد استفاده قرار گرفت.

کلید واژه: مکانیسم واکنش، ایزوسیانید، محاسبات کوانتومی، NBO، ثابت سرعت واکنش



۱- مقدمه

ایزوسیانیدها دارای شیمی متفاوت با سایر گروه‌های عاملی طبقه‌بندی‌شده در ترکیبات آلی می‌باشند، زیرا تنها دسته‌ای از ترکیبات آلی پایدار هستند که در آن‌ها کربن دو ظرفیتی وجود دارد. مسیر واکنش ایزوسیانیدها به‌گونه‌ای است که کربن دو ظرفیتی به کربن چهار ظرفیتی تبدیل می‌شود. افزایش هسته‌دوست و الکترون‌دوست هر دو بر روی کربن دو ظرفیتی

(کاربنی) صورت می‌گیرد. وجود کربن دو ظرفیتی منجر به واکنش‌های گوناگونی به‌ویژه واکنش‌های حلقه‌زایی و واکنش‌های چند جزئی می‌شود. توانایی ایزوسیانیدها برای ترکیب آسان با هردوی هسته دوست‌ها (نوکلئوفیل) و الکترون دوست ها (الکتروفیل) باعث شده تا به‌عنوان یک واکنش‌دهنده محبوب برای توسعه واکنش های چندجزئی جدید استفاده شود [۱]. به طور معمول آلکیل ایزوسیانیدها در واکنش های حلقه زایی با هترودی ان های الکتروفیل مزدوج شرکت می کنند که این واکنش ها به دلیل کاربرد وسیعی که در سنتز سیستمهای حلقوی ۵ عضوی هترو سیکلیک دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. واکنش بین ایزوسیانیدها با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) منجر به تشکیل حدواسط های زویتریونی فعال می شود که در حضور الکتروفیل های مختلف قادر به تولید طیف وسیعی از هتروسیکلها هستند. واکنش سیکلوهگزیل ایزوسیانید و DMAD در حضور آلدهیدها منجر به تشکیل مشتقات-2 آمینوفوران می شود. این پژوهش اهمیت حدواسط های زویتریونی را در سنتز ترکیبات پیچیده آشکار ساخت [۲]. واکنش حدواسط ایزوسیانید- دی متیل استیلن دی کربوکسیلات با کینونها، ایزاتینها و سایر ترکیبات الکتروفیل بررسی شد. نتایج این مطالعات تشکیل ایمینولاکتونها، فورانها و سایر هتروسیکلهای ارزشمند را نشان داد. همچنین مشخص شد که ماهیت ایزوسیانید و نوع الکتروفیل نقش مهمی در انتخاب پذیری واکنش دارد [۲و۳]. مطالعات بعدی دامنه این واکنشها را به واکنش های چندجزئی گسترش دادند. حدواسط زویتریونی حاصل از افزوده شدن ایزوسیانید به DMAD توسط الکتروفیلهای مختلف به دام افتاده و محصولات متنوعی تولید شد [۳-۵]. این نتایج زمینه را برای استفاده از ایزوسیاناتهای آروماتیک در چنین فرآیندهایی فراهم کرد.

ایزوسیاناتهای آروماتیک به دلیل وجود گروه N=C=O از الکتروفیلهای مهم محسوب میشوند. گزارشهای موجود نشان میدهد که این ترکیبات میتوانند با حدواسطهای حاصل از واکنش ایزوسیانید و DMAD وارد واکنش شده و ساختارهای حلقوی جدیدی را ایجاد کنند [۳و۵]. با این حال، بررسی سیستمهای دارای جانشینهای حجیم مانند مشتقات دی متیل دار هنوز محدود است [۴و۵]. بر این اساس، واکنش ۶،۲- دیمتیلفنیل ایزوسیانید با دیمتیل استیلن دیکربوکسیلات در حضور ۲-ایزوسیاناتو-۳،۱-دی متیل بنزن ادامه منطقی مطالعات پیشین در حوزه واکنشهای چندجزئی مبتنی بر ایزوسیانید محسوب میشود. مطالعه این سامانه میتواند اطلاعات ارزشمندی درباره اثرات فضایی و الکترونی جانشینها بر مسیر واکنش و تشکیل محصولات جدید هتروسیکلی فراهم آورد.

۶،۲- دی متیل فنیل ایزوسیانید با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ها ۱ (شامل دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات) در حضور ۶،۲- دی متیل فنیل ایزوسیانات ۲ و ۲-ایزوسیاناتو-۳،۱-دی متیل بنزن ۳ در واکنشهای حلقه زایی در شرایط ملایم در دمای اتاق بدون حضور کاتالیزور شرکت کرده و سیستمهای حلقوی فوران با بازده بالا را تولید می کنند و منجر به تولید ۵،۲- بیس (۶،۲- دی متیل فنیل) ایمینو- ۵،۲- دی هیدرو فوران— ۴،۳-دی کربوکسیلات P می شود (شکل ۱) [۶]. پس از انجام مطالعات متعدد در مورد سینتیک و مکانیسم واکنش های مختلف [۷-۱۳]، اکنون به بررسی مطالعات نظری، در این تحقیق با محاسبات کوانتومی جامع قصد داریم تا شواهدی مستدل برای مکانیسم صحیح واکنش ارائه دهیم.

۱-روش های نظری

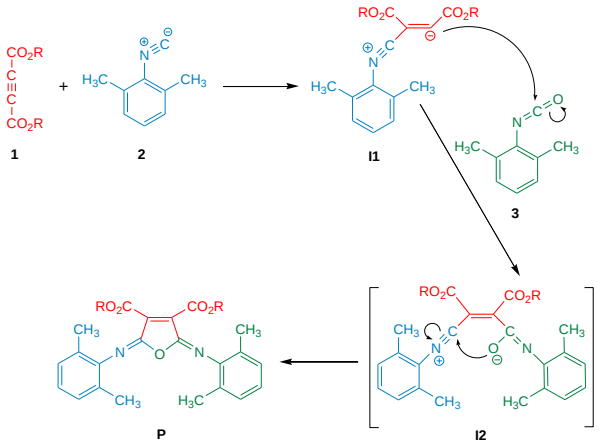
تمام ساختارهای شرکت کننده در مکانیسم واکنش در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) با استفاده از نرم افزار Gaussian09 بهینه شده‌اند [۱۴]. محاسبات فرکانسی برای تشخیص حالت‌های گذار و هم‌چنین ارزیابی سطوح انرژی پتانسیل در سطح نظری فوق انجام شده است. تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) با استفاده از نرم افزارNBO نسخه ۳/۱ در سطح نظری مذکور انجام شده است [۱۵]. اثر حلال، با استفاده از مدل پیوسته قطبش پذیر (PCM) در نظر گرفته شد و حلال دی کلرومتان به عنوان محیط حلال انتخاب شد.

۲- بررسی مکانیسم و سطوح انرژی پتانسیل در فاز گازی

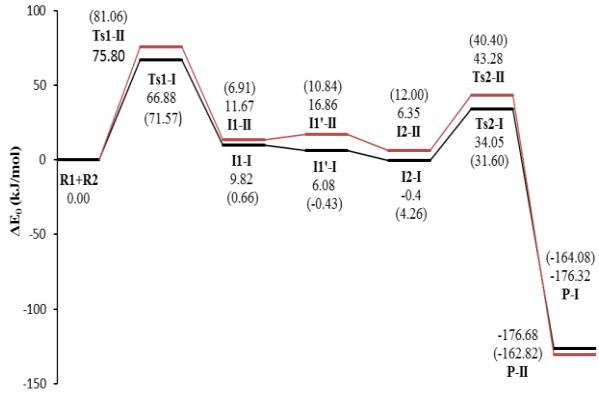
مکانیسم احتمالی واکنش شامل حمله نوکلئوفیلی ۶،۲- دی متیل فنیل ایزوسیانید (**۲**) به دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**۱**) و تشکیل دو حد واسط متوالی I1 و I1’

می باشد. سپس حد واسط I1' در حضور ۶،۲-دی متیل فنیل ایزوسیانات (**۳**) طی یک مرحله افزایشی- حلقه زایی [۲+۲+۱] از طریق حد واسط I2 به محصول نهایی (P) تبدیل می شود (شکل **۱**). گروه های آلکیل شرکت کننده در ساختار دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (**1**)، می توانند به دو طریق (اثرات فضایی و القایی) انرژی الکترونی ساختارها را دستخوش تغیرات کنند. اینک به منظور بررسی اثرات فضایی و القایی این گروه ها، مکانیسم واکنش در حضور واکنشگر های دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) و دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) مورد بررسی قرار گرفته است. بر همین اساس دو مسیر پیشنهادی برای واکنش ارائه می‌شود که با I و II نام گذاری شده اند. در این تحقیق جهت تعیین ساختارها در طول مسیر واکنش، تعیین مرحله تعیین کننده سرعت، مسیرهای رقابتی احتمالی در طول واکنش، اثر ساختار و اثر حلال و همچنین اثر گروههای آلکیل بر روی سطوح انرژی پتانسیل، مکانیسم واکنش با استفاده از محاسبات کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته است. این مکانیسم با حمله نوکلئوفیلی اتم C9 در ۶،۲- دی متیل فنیل ایزوسیانید به اتم C4 دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در مسیر سینتیکی I آغاز می شود و سپس با عبور از حالت گذار Ts1-I و تشکیل حدواسط I1-I ادامه می یابد. در این فرایند که مرحله اول واکنش نیز می باشد، پیوند C4-C9 تشکیل می‌شود. در ادامه، این حدواسط با تغییر جهت گیری فضایی به حدواسط I1'-I تبدیل می شود.

این حدواسط دارای شرایط مناسب تری برای حمله نوکلئوفیلی به واکنشگر سوم در طول مسیر واکنش می باشد. برهم کنش ۶،۲- دی متیل فنیل ایزوسیانات **۳** با I1-I' سبب تشکیل حدواسط I2-I می شود که با عبور از حالت گذار چهار مرکزی Ts2-I به محصول پایانی P-I ختم می شود. مراحل کلی در مسیر سینتیکی II کاملا مشابه با مراحل ذکر شده در مسیر سینتیکی I است، و این مسیر منجر به تولید محصول P-II می شود. همچنین نمودار سطوح انرژی پتانسیل برای این واکنش در شکل ۲ نشان داده شده است. تصحیح انرژی نقطه صفر نسبی (ΔE_0)، آنتالپی نسبی (ΔH) و انرژی آزاد گیبس نسبی (ΔG) بر حسب کیلوژول بر مول مربوط به ساختارهای مختلف در فاز گازی در جدول ۱ نشان داده شده است.



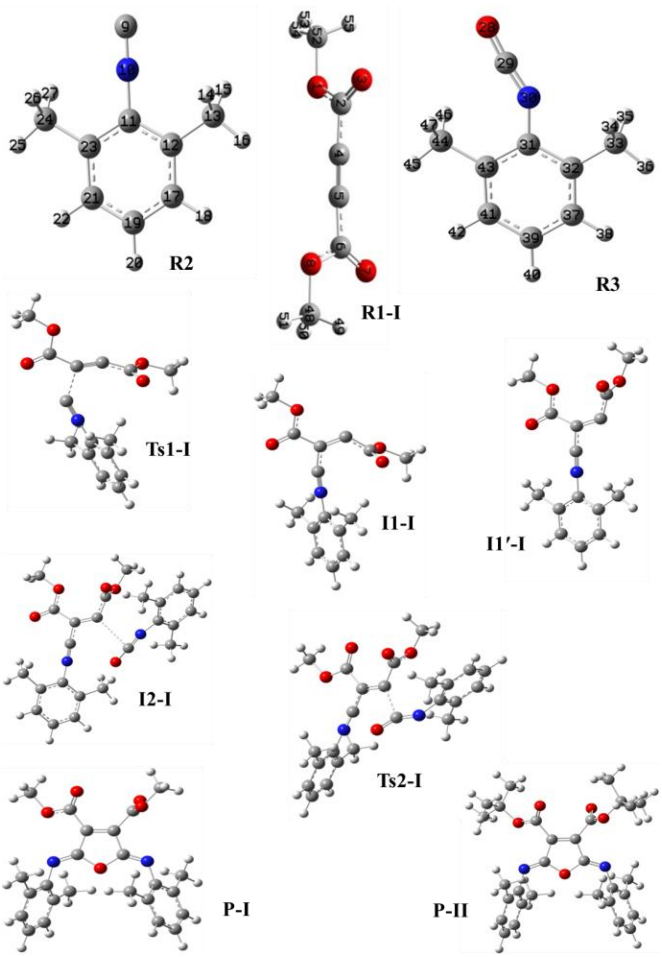
شکل ۱. مکانیسم واکنش بین۶،۲-دی متیل فنیل ایزوسیانید با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۶،۲-دی متیل فنیل ایزوسیانات.



شکل ۲. نمودار انرژی پتانسیل مربوط به ساختارهای شرکت کننده در مسیر سینتیکی I و II. (اعداد گزارش شده در پرانتز مربوط به محاسبات در حلال دی کلرومتان است).

همان طور که از شکل ۲ مشاهده می شود، واکنش کلی از دو مرحله تشکیل شده است. مقایسه سطوح انرژی پتانسیل در مسیر های سینتیکی I و II نشان می دهد که به جز محصول، همه ساختارها (اعم از حالت های گذار و حدواسط ها) در مسیر سینتیکی I پایدارتر از مسیر سینتیکی II هستند. در مسیر سینتیکی I، در مرحله اول ارتفاع سد انرژی (اختلاف انرژی Ts1-I و واکنش دهنده ها) ۶۶/۸۸ kJ/mol و در مرحله دوم ارتفاع سد انرژی ۳۴/۴۵ کیلوژول بر مول است. در مسیر سینتیکی II، اارتفاع سد انرژی مرحله اول ۷۵/۸۰ kJ/mol و ارتفاع سد انرژی در مرحله دوم ۳۶/۹۳ kJ/mol است. همان طور که نتایج نشان می دهد، در هر دو مسیر سینتیکی I و II،

سد انرژی مرحله اول واکنش به ترتیب ۳۲/۴۳ kJ/mol و ۳۸/۱۵ kJ/mol بیشتر از سد انرژی مرحله دوم بوده و به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش شناخته می شود. بررسی نتایج نمودار انرژی پتانسیل شکل ۲ نشان می دهد که سد انرژی مرحله اول واکنش در مسیر I کمتر از مسیر II است و پایداری سینتیکی در مسیر I با مقدار انرژی ۸/۹۲ kJ/mol ایجاد می شود. واضح است که واکنش ازمسیر I که سد انرژی کمتری دارد پیش می‌رود و منجر به تولید P-I می شود. بررسی مقادیر ΔH و ΔG گزارش شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که واکنش های کلی در مسیرهای I و II با آنتالپی نسبی ۱۸۱/۲۳- و kJ/mol ۱۸۱/۰۲- گرمازا و با انرژی گیبس نسبی ۶۱/۴۱- و kJ/mol ۶۰/۸۶- به عنوان یک واکنش خود به خودی شناخته می‌شوند.



شکل ۳. ساختارهای بهینه شده در مکانیسم واکنش شامل واکنش‌دهنده ها، حدواسط‌ها، حالت های گذار و محصول.

نتایج بدست آمده نشان می دهد که وجود گروه های آلکیل حجیم در ساختار دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) با ایجاد ممانعت فضایی و همچنین با خاصیت الکترون دهندگی سبب افزایش سد انرژی مرحله اول (Ts1-II) و مرحله دوم (Ts2-II) واکنش به ترتیب به میزان ۸/۹۲ و ۹/۲۴ kJ/mol در مقایسه با حضور واکنشگر دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) شده است.

جدول ۱. انرژی‌های الکترونی نسبی (ΔE_{ele})،تصحیح نقطه صفر نسبی (ΔE_0)،آنتالپی نسبی (ΔH) و انرژی آزاد گیبس نسبی (ΔG) بر حسب kJ/mol مربوط به ساختارهای مختلف. اعداد گزارش شده در پرانتز مربوط به محاسبات در حلال دی کلرومتان است.

ساختار	ΔE_{ele}	ΔE_0	ΔH	ΔG
Ts1-I	۶۵/۵۲ (۱۳۹/۵۲)	۶۶/۸۸ (۷۱/۵۷)	۶۶/۵۸ (۱۴۲/۰۰)	۱۱۷/۶۵ (۱۲۲/۳۳)
I1-I	۳/۸۷ (-۱۰/۴۸)	۹/۸۲ (۰/۶۶)	۹/۷۷ (۸/۰۰)	۵۷/۹۹ (۵۵/۴۶)
I1′-I	-۰/۸۳ (-۱۴/۵۸)	۶/۰۸ (-۰/۴۳)	۵/۱۹ (-۱۲/۱۰)	۵۹/۹۰ (۴۶/۷۷)
I2-I	-۸/۹۲ (-۸/۴۸)	-۰/۴۶ (۴/۲۶)	۲/۴۴ (-۳/۵۲)	۹۳/۱۹ (۱۰۶/۵۴)
Ts2-I	۲۴/۵۹ (۴۳/۹۹)	۳۴/۰۵ (۳۱/۶۰)	۳۲/۴۷ (۷۸/۹۵)	۱۴۴/۰۰ (۱۵۰/۲۵)
P-I	-۱۹۹/۱۲ (-۳۷۱/۳۵)	-۱۷۶/۳۲ (-۱۶۴/۰۸)	-۱۸۱/۲۳ (-۳۶۶/۳۹)	-۶۱/۴۱ (-۴۰/۴۷)
Ts1-II	۷۵/۷۱ (۱۶۰/۴۹)	۷۵/۸۰ (۸۱/۰۶)	۷۵/۹۳ (۱۶۲/۹۷)	۱۲۶/۵۵ (۱۳۱/۸۱)
I1-II	۵/۳۶ (۱/۱۹)	۱۱/۶۷ (۶/۹۱)	۱۰/۹۴ (۳/۶۷)	۶۷/۲۵ (۶۲/۴۹)
I1′-II	۱۱/۱۴ (۱۰/۱۶)	۱۶/۸۶ (۱۰/۸۴)	۱۶/۷۸ (۱۲/۶۴)	۶۸/۳۱ (۶۲/۲۸)
I2-II	-۱/۵۳ (۸/۱۸)	۶/۳۵ (۱۲/۰۰)	۹/۶۷ (۱۳/۱۴)	۹۹/۵۲ (۱۵۸/۷۳)
Ts2-II	۳۴/۹۳ (۶۳/۶۷)	۴۳/۲۸ (۴۰/۴۰)	۴۲/۳۶ (۶۸/۶۳)	۱۵۲/۹۱ (۱۱۳/۸۷)
P-II	-۱۹۸/۸۰ (-۳۶۷/۷۱)	-۱۷۶/۶۸ (-۱۶۲/۸۲)	-۱۸۱/۰۲ (-۳۶۲/۷۵)	-۶۰/۸۶ (-۳۸/۳۰)

۳- سطوح انرژی پتانسیل در فاز محلول

به منظور بررسی اثر حلال روی سطوح انرژی پتانسیل، محاسبات فاز محلول در حضور حلال دی‌کلرو متان با ثابت دی الکتریک (ε=۱۰/۳۶) با روش PCM انجام شد. دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2) به عنوان حلال در مدل پیوسته قطبش‌پذیر

(PCM) انتخاب شد، زیرا واکنش مورد مطالعه به‌صورت تجربی در این حلال انجام شده است و در نتیجه شبیه‌سازی شرایط واقعی آزمایشگاهی از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه بر این، دی‌کلرومتان دارای ثابت دی‌الکتریک متوسط (ε ≈۸/۹) بوده و توانایی مناسبی در حل کردن بسیاری از ترکیبات آلی و حدواسط‌های واکنش دارد. استفاده از این حلال در محاسبات سبب می‌شود اثرات حلال‌پوشی بر پایداری گونه‌های واکنشی، حدواسط‌ها و حالت‌های گذار به‌طور واقع‌بینانه‌تری در نظر گرفته شود. اعداد گزارش شده در پرانتز در شکل 2 مربوط به محاسبات در حضور حلال دی‌کلرو متان می‌باشد. بررسی ها نشان می‌دهند که ممان دو قطبی کلیه ساختارها در حلال در مقایسه با فاز گازی افزایش یافته است (جدول ۲). ساختارهای Ts2-I و Ts2-II دارای بیشترین مقدار ممان دو قطبی در دو فاز گازی و حلال می‌باشند.

جدول ۲. ممان دو قطبی (μ) بر حسب دبای(D) کلیه ساختارهای سهیم در واکنش در فاز گازی و در حلال دی کلرومتان

ساختار	گاز	دی کلرومتان
R1-I	۲/۶۶	۳/۱۳
R2	۳/۵۵	۴/۴۵
R3	۲/۴۲	۲/۸۸
TS1-I	۳/۳۱	۴/۳۱
I1-I	۵/۵۴	۷/۵۱
I1'-I	۵/۸۵	۷/۴۶
I2-I	۴/۳۴	۵/۶۵
TS2-I	۹/۷۲	۱۲/۱۶
P-I	۱/۱۳	۱/۴۴
R1-II	۲/۸۴	۳/۵۷
Ts1-II	۱/۸۰	۲/۵۶
I1-II	۴/۷۳	۶/۵۹
I1'-II	۵/۱۲	۶/۵۶
I2-II	۳/۰۷	۳/۸۷
Ts2-II	۹/۸۸	۱۲/۵۳
P-II	۱/۱۳	۱/۲۳

همان گونه که نتایج نشان می‌دهند، سطوح انرژی پتانسیل در حضور حلال دستخوش تغییر می‌شوند. سد انرژی مرحله اول برای هر دو مسیر سینتیکی I و II در حلال دی کلرومتان در مقایسه با فاز گازی، افزایش نشان می دهد. محاسبات نشان می‌دهند که سد انرژی دو مرحله از واکنش (Ts1-I و Ts2-I) در فاز محلول در مسیر سینتیکی I به ترتیب ۷۱/۵۷ و ۲۷/۳۴ $kJ\ mol^{-1}$ و سد انرژی دو مرحله از واکنش در مسیر سینتیکی II (Ts1-II و Ts2-II) به ترتیب ۸۱/۰۶ و ۲۸/۴۰ کیلوژول برمول می‌باشد. با وجود تغییرات قابل ملاحظه در سطوح انرژی پتانسیل، مشابه فاز گازی همچنان در هردو مسیرسینتیکی I و II مرحله اول واکنش دارای بیشترین سد انرژی می باشد و بنابراین به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت شناخته می‌شود. نتایج به دست آمده از فاز محلول نشان می‌دهند که محصول نهایی واکنش در هر دو مسیر سینتیکی نسبت به فاز گازی ناپایدار شده است. بررسی های جزئی تر نتایج در فاز محلول نشان می دهند که افزایش سد انرژی مرحله اول (مرحله تعیین کننده سرعت) در مسیرهای سینتیکی I و II مربوط به پایداری بیشتر مواد اولیه در فاز محلول نسبت به حالت گذار است که ساختار R1 در این افزایش سد انرژی سهم بیشتری دارا است. از طرف دیگر کاهش سد انرژی مرحله دوم واکنش در هر دو مسیرسینتیکی I و II مربوط به پایداری بیشتر ساختارهای حالت گذار Ts2-I و Ts2-II در فاز محلول نسبت به حد واسطهای I2-I و I2-II است.

۴-محاسبه ثابت سرعت واکنش کلی

نتایج حاصل از محاسبات کوانتومی در فاز گازی و در حضور حلال دی کلرومتان نشان می‌دهد که سد انرژی مرحله اول به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر از سد انرژی مراحل دیگر است، لذا در تمام مسیرهای سینتیکی ارائه شده مرحله اول مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود. با استفاده از تقریب مرحله تعیین کننده سرعت خواهیم داشت:

$$\text{rate} = k_1[\text{R1}][\text{R2}] \qquad (۱)$$

این رابطه سرعت عدم وابستگی ثابت سرعت کلی واکنش را به غلظت واکنشگر ۳، به خوبی نشان می دهد.

ثابت سرعت واکنش‌ها با استفاده از نظریه حالت گذار (TST) مطابق رابطه زیر محاسبه شد [۱۶]:

$$k(T) = {}^{k_B T}/_{h} \exp\left({}^{-\Delta G^{\neq}}/_{RT}\right)$$

که در آن k_B ثابت بولتزمن، h ثابت پلانک، R ثابت گازها، T دمای مطلق و $\Delta G^{\neq}$ انرژی آزاد گیبس فعالسازی است. مقادیر ثابت سرعت کلی واکنش در جدول ۳ گزارش شده اند.

جدول ۳. مقادیر ثابت سرعت k در مسیرهای سینتیکی **I** و **II**

مسیر سینتیکی	k(cm^3/molecule.s)	
	دی کلرومتان	فاز گازی
I	$۹/۳۴\times۱۰^{-۲۹}$	$۶/۱۹\times۱۰^{-۲۸}$
II	$۲/۰۴\times۱۰^{-۳۰}$	$۱/۷\times۱۰^{-۲۹}$

بررسی نتایج نشان می دهد که ثابت سرعت واکنش در فاز حلال در هر دو مسیر سینتیکی در مقایسه با فاز گازی کاهش می‌یابد.

۵-آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی NBO

آنالیز بار الکترونی اتم های شرکت کننده در مکانیسم واکنش در فاز گازی توسط نرم افزار NBO در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d) انجام شد. همان گونه که ذکر شد واکنش با حمله نوکلئوفیلی اتم C9 به اتم C4 آغاز می شود. در این حمله نوکلئوفیلی بار الکترونی پیوندی پیوند سه گانه C4-C5 کاهش می‌یابد. بررسی بار الکترونی اتم های C9 و N10 نشان دهنده یک پیوند بسیار قطبی C ≡ N در ساختار R2 می‌باشد. اتم C9 با وجود داشتن جفت الکترون غیر پیوندی، دارای بار مثبت می‌باشد. این نتیجه به دلیل قطبیت شدید این پیوند است. با حمله نوکلئوفیلی اتم C9 به اتم C4، انتظار می‌رفت که تمرکز بار الکترونی بر روی اتم C5 به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر شود. نتایج به دست آمده از آنالیز بار در جداول ۴ و ۵ نشان می‌دهند که تمرکز بار الکترونی بر روی اتم C4 در ساختار TS1-I افزایش می‌یابد، در حالی که هیچ تمرکز بار مشهودی روی اتم C5 مشاهده نمی‌شود. تمرکز بار بر روی اتم C4 در ساختار I1-I به حداکثر مقدار خود می‌رسد (۰/۴۱۶- au). این در حالی است که بار الکترونی اتم C5 از مقدار آن در ماده اولیه (R1-I) نیز کمتر می‌شود. نتایج جزئی تر حاکی از آن است که بخش اعظمی از تمرکز بار الکترونی روی اتم C4 ناشی از انتقال آن از اتم C9 می‌باشد. در اثر این انتقال بار، اتم C9 به مقدار قابل ملاحظه ای بار الکترونی خود را از دست می‌دهد (۰/۶۰۲ au). این میزان انتقال بار به گونه ای است که حتی بار الکترونی اتم N10 نیز منتقل می‌شود به گونه ای که مقدار آن از ۰/۵۲۱- a.u به ۰/۴۰۲- a.u کاهش می‌یابد.

جدول ۴. نتایج آنالیز بار اتمهای شرکت کننده در مکانیسم

اتم	R1-I	Ts1-I	I1-I	I1′-I
O1	-۰/۵۲	-۰/۵۲	-۰/۵۲۱	-۰/۵۳۳
O3	-۰/۵۴	-۰/۵۶	-۰/۶۲۰	-۰/۶۲۲
C4	-۰/۰۱	-۰/۱۳	-۰/۴۱۶	-۰/۳۹۸
C5	-۰/۰۳	-۰/۰۴	۰/۰۰۶	-۰/۰۷۳
O7	-۰/۵۴	-۰/۶۰	-۰/۶۴۲	-۰/۶۲۰
O8	-۰/۵۲	-۰/۵۴	-۰/۵۶۳	-۰/۵۶۷
C9		۰/۴۱	۰/۶۰۲	۰/۶۴۵
N10		-۰/۵۰۷	-۰/۴۲۰	-۰/۳۰۷
اتم	**I2-I**	**Ts2-I**	**P-I**	
O1	-۰/۵۳۷	-۰/۵۶۵	-۰/۵۱۶	
O3	-۰/۶۲۵	-۰/۵۶۷	-۰/۵۷۶	
C4	۰/۴۸۲	۰/۴۴۵	-۰/۱۲۴	
C5	-۰/۲۶۶	-۰/۱۹۹	-۰/۰۶۴	
O7	-۰/۶۳۶	-۰/۵۹۸	-۰/۵۵۸	
O8	-۰/۵۶۵	-۰/۵۴۷	-۰/۵۲۳	
C9	۰/۴۱۹	۰/۴۴۵	۰/۵۷۳	
N10	-۰/۳۰۷	-۰/۵۵۰	-۰/۴۳۷	
O28	-۰/۵۴۵	-۰/۶۳۳	-۰/۵۳۷	
C31	۰/۱۳	۰/۱۴۳	۰/۱۲۶	

در ساختار I1′ با تغییر کنفورماسیون، تمرکز بار بر روی اتم C5 بیشتر شده اما از میزان بار الکترونی اتم C4 به مقدار اندک کاسته می‌شود. با این نتیجه شرایط بهتری برای دریافت اتم هیدروژن توسط اتم C9 فراهم می‌شود. همان طور که نتایج جدول ۴ نشان داده شده است، بار کل اتم های ۱ تا ۸ (به جز گروه های استخلافی) در ساختار R1 در گروه های DMAD و DTAD به ترتیب ۰/۷۱۷- au و ۰/۸۱۰- au است که اثر الکترون دهندگی گروه های آلکیل استخلافی را نشان می دهد. در ساختارهای Ts1-I و Ts1-II انتقال بار از سمت ۶,۲-دی متیل فنیل ایزوسیانید به سمت دی آلکیل-استیلن دی کربوکسیلات DAAD صورت می گیرد.

مقادیر انتقال بار در ساختار Ts1-I و Ts1-II به ترتیب ۰/۲۵۳- و ۰/۲۷۶ au- است. علیرغم افزایش اثر الکترون دهندگی گروه های آلکیل استخلافی از DMAD تا DTAD مقادیر انتقال بار نیز در ساختار Ts1-II نسبت به Ts1-I افزایش می یابد. انتظار می رود اثر الکترون دهندگی گروه های استخلافی در ساختار دی ترشیو بوتیل، تمایل ۶,۲- دی متیل

فنیل ایزوسیانید را برای حمله نوکلئوفیلی از طریق افزایش دانسیته بار در C4 و C5 کاهش دهد. اما نتایج نشان می دهند، با جایگزینی گروه های آلکیل الکترون دهنده، بار الکترونی اتم های C4 و C5 تقریباً ثابت باقی مانده و تجمع بار فقط روی اتم های O ایجاد می شود. همه‌ی نتایج پیشنهاد می کنند که، عامل اصلی ناپایداری ساختارها، فاکتور فضایی این گروه ها است نه فاکتور الکترون دهندگی گروه های آلکیل.

جدول ۵. نتایج آنالیز بار اتمهای شرکت کننده در مکانیسم

اتم	R1-II	R2	I1-II
O1	-۰/۵۶		-۰/۵۹
C2	۰/۷۴		۰/۷۸
O3	-۰/۵۶		-۰/۶۳
C4	-۰/۰۲		-۰/۳۰
C5	-۰/۰۲		-۰/۳۰
C6	۰/۷۴		۰/۶۷
O7	-۰/۵۶		۰/۶۵
O8	-۰/۵۶		-۰/۶۰
C9		۰/۷۲	۰/۵۸
N10		-۰/۵۲	-۰/۳۴
C11		۰/۰۹	۰/۲۱
اتم	**I1′-II**	**Ts1-II**	**Ts2-II**
O1	-۰/۵۷	-۰/۵۶	-۰/۶۰
C2	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۸
O3	-۰/۶۴	-۰/۵۹	-۰/۵۹
C4	-۰/۳۰	-۰/۲۴	-۰/۳۲
C5	-۰/۰۹	-۰/۰۴	۰/۰۴
C6	۰/۷۰	۰/۷۲	۰/۷۰
O7	-۰/۶۳	-۰/۶۱	۰/۶۰
O8	-۰/۶۰	-۰/۵۷	-۰/۵۹
C9	۰/۶۲	۰/۴۶	۰/۶۲
N10	-۰/۳۱	-۰/۴۳	-۰/۳۲
C11	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۲۱
O28			-۰/۶۲
C29			۰/۷۸
N30			-۰/۵۷
C31			۰/۱۴

۶-نتیجه گیری

محاسبات شیمی کوانتومی در سطح نظری ذکر شده به منظور بررسی ساختارها، انرژی ها و فرکانسهای ارتعاشی بر روی واکنش بین ۶,۲- دی متیل فنیل ایزوسیانید (۲) و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) در حضور ۲- ایزوسیاناتو -۳,۱- دی متیل بنزن (۳) در فاز گازی و در حلال دی کلرو متان انجام شد که نتایج به شرح زیر می باشد:

۱- با توجه به نمودار انرژی پتانسیل، واکنش کلی در هر مسیر سینتیکی I و II از دو مرحله تشکیل شده است.

۳- مسیر I با داشتن سد انرژی کمتر و در واقع انرژی فعال سازی کمتر نسبت به مسیر II ارجحیت سینتیکی دارد.

۳- با توجه به داده های نظری،مرحله اول (k_1) به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش شناخته شده است.

۴- اثر فضایی گروه های آلکیل حجیم در ساختار دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات، سد انرژی واکنش را افزایش داده است.

۵- بررسی مقادیر ΔH و ΔG واکنش کلی نشان میدهد که واکنش به مقدار قابل ملاحظه ای گرمازا و خود به خودی است.

۶- فاکتور فضایی گروه های آلکیل حجیم نقش مهم تری نسبت به فاکتور القایی آنها ایفا می کند.

۷- نتایج به دست آمده از فاز محلول نشان می‌دهند که هر دو محصول P-I وP-II در حلال دی کلرومتان ناپایدارتر از فاز گازی می‌باشند. با وجود تغییرات قابل ملاحظه در سطوح انرژی پتانسیل، همچنان مرحله اول تمامی مسیرها مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می‌باشد. بررسی ها نشان میدهد که ممان دوقطبی کلیه ساختارها در حلال در مقایسه با فاز گازی افزایش می‌یابد.

۸- درهر دو مسیر سینتیکی رابطه سرعت عدم وابستگی ثابت سرعت کلی واکنش را به غلظت واکنشگر R3، به خوبی نشان می¬دهد. بررسی نتایج نشان می دهد که ثابت سرعت واکنش در فاز حلال در مقایسه با فاز گازی مقداری کاهش می‌یابد.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. پیام نگار:
m.zakarianejad@yahoo.com;
m.zakarianejad@pnu.ac.ir

۸-مراجع

[1] A. Shaabani, A. Maleki, A. H. Rezayan, A. Sarvary, Mol. Divers. **15**, 41 (**2011**).
[2] V. Nair, A. U. Vinod, Chem. Commun. 1019 (**2000**).
[3] R. S. Menon, V. Sreekumar, Tetrahedron. **59**, 10279 (**2003**).
[4] V. Nair, R. S. Menon, P. B. Beneesh, Org. Lett. **6**, 767 (**2004**).
[5] R. Dhanya, S. Viji, Tetrahedron. **61**, 5843 (**2005**).

[6] M. T. Maghsoodlou, K. Khandan-Barani, N. Hazeri, S. M. Habibi-Khorasani, A. C. Willis, Chem. Intermed. **40**, 779 (**2014**).
[7] M. Zakarianezhad, S. S. Hosseini, Struct. Chem. **32**, 1019 (**2021**).
[8] M. Zakarianezhad, S. M. Habibi-Khorassani, A. Ebrahimi, M. T. Maghsoodlou, H. Ghasempour, Heteroat. Chem. **21**, 462 (**2010**).
[9] M. Zakarianejad, H. Ghasempour, S. M. Habibi-Khorassani, M. T. Maghsoodlou, B. Makiabadi, M. Nassiri, Z. Ghahghayi, A. Abedi, ARKIVOC. **4**, 171 (**2013**).
[10] D. Suarez, M. Zakarianezhad, R. Lopez, Theor. Chem. Acc. **132**, 1409 (**2013**).
[11] M. Zakarianezhad, B. Makiabadi, S. M. Habibi-Khorassani, M. Shool, M. Eslamlou, Res. Chem. Intermed. **44**, 2653 (**2018**).
[12] M. Zakarianezhad, S. M. Habibi-Khorassani, B. Makiabadi, E. Zeydabadi, Prog. React. Kinet. Mech. **46**, 1468 (**2021**).
[13] M. Zakarianezhad, H. R. Masoodi, M. Shool, Int. J. Chem. Kinet. **48**, 770 (**2016**).
[14] 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**).
[15] D. E. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, Version 3.1.
[16] E. Dzib, A. Quintal, G. Merino, Chem. Theory Comput. **20**, 22 (**2024**).