

# مطالعه هامت وارونگی نیتروژن در N- فنیل آزیریدین‌ها به روش MP2

صفا علی عسگری\*، احسان عطری

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

**چکیده:** ترکیب‌های نیتروژن سه‌ظرفیتی با وجود زوج الکترون آزاد روی نیتروژن دارای شکل به تقریب چهاروجهی هستند، به طوری که زوج الکترون یکی از موقعیت‌های چهاروجهی را اشغال می‌کند. همین امر سبب وارونگی این مولکول‌های چهاروجهی می‌شود. در این پژوهش، با استفاده از نرم‌افزار گوسین، فرایند وارونگی در مولکول N-فنیل‌آزیریدین و مشتق‌های به دست آمده از جایگزینی اتم هیدروژن با هشت گروه استخلافی گوناگون ( $Me$  و  $OH$ ،  $NO_2$ ،  $NH_2$ ،  $CN$ ،  $Br$ ،  $Cl$ ،  $F$ ) در دو موقعیت پارا و متا حلقه فنیل مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار هندسی بهینه حالت‌های اولیه و گذار از محاسبه‌های آغازین (*ab initio*) در سطح MP2 با استفاده از مجموعه پایه ۶-۳۱G\* و در دو فازگازی و حلال دی‌کلرومتان به دست آمد و سپس اثرهای استخلاف‌های گوناگون بر روی پارامترهای سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت و به کمک معادله هامت، نمودارهای هامت رسم شد. با توجه به ثابت‌های سرعت به دست آمده و نمودارهای هامت می‌توان به این نتیجه رسید که گروه‌های استخلافی الکترون‌گیرنده سرعت وارونگی را به علت ربایش زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن به سوی خود و در نتیجه به وجود آمدن یک جریان رزونانسی پایدار کننده، افزایش می‌دهند و بر عکس، استخلاف‌های الکترون‌دهنده سرعت وارونگی را کم می‌کنند. حالت گذار وارونگی مولکول N-فنیل‌آزیریدین با استخلاف  $NO_2$  در موقعیت پارا کم‌ترین انرژی فعال‌سازی را دارد.

**واژه‌های کلیدی:** وارونگی نیتروژن؛ N-فنیل‌آزیریدین‌ها؛ محاسبه‌های آغازین؛ اثرهای استخلاف.

**KEYWORDS:** Nitrogen inversion; N-phenylaziridines; ab initio; Substituent effects.

## مقدمه

### فرایند وارونگی

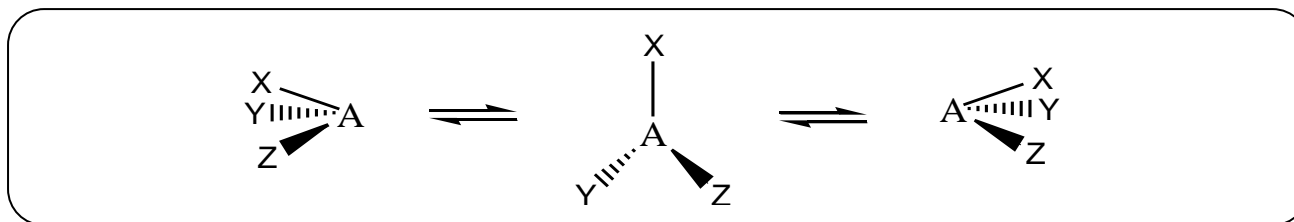
قرارگرفتن اتم سه‌ظرفیتی A در مرکز مولکول‌های چند اتمی XYZ به طور معمول دو نوع هندسه مولکولی را ایجاد می‌کند: هرمی یا مسطح. اگر حالت پایدار XYZ هرمی باشد، مولکول دارای دو شکل انانیتومری است که می‌توانند با عبور از یک حالت گذار مسطح به یک‌دیگر تبدیل شوند (شکل ۱). این تبدیل درونی در محل اتم A اتفاق می‌افتد [۲، ۱].

### وارونگی نیتروژن

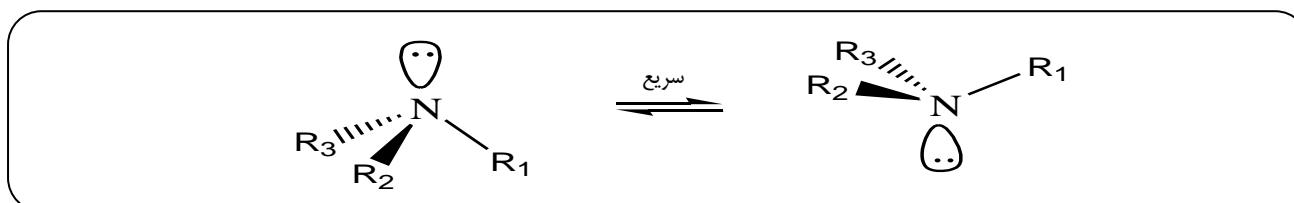
اگرچه اتم‌های کربن با استخلاف‌های متفاوت متداول‌ترین نوع مرکزهای فضازایی در ترکیب‌های آلی هستند، چند نوع دیگر از مرکزهای فضازایی نیز دیده می‌شود. یون‌های چهاروجهی نیتروژن (آمونیم) و فسفر (فسفونیوم) نمونه‌هایی روشن در این مورد هستند. فسفین اکسیدها نیز چهاروجهی بوده و در صورتی که سه استخلاف آن‌ها (افزون بر اکسیژن) متفاوت باشند، کایرال خواهند بود.

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: safal308@yahoo.com ; s\_aliasgari@iauh-shahrood.ac.ir



شکل ۱- وارونگی شکل هرمی مولکول XYZ.



شکل ۲- وارونگی نیتروژن در آمین‌ها.

$$k = x \frac{k_B T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_t} e^{-E_0/RT} \quad (1)$$

در این معادله،  $x$  ضریب انتقال،  $k_B$  ثابت بولتسمان،  $h$  ثابت پلانک و  $E_0$  انرژی فعال‌سازی نقطه صفر است و  $F_t$  و  $F^\ddagger$  توابع تقسیم حالت گذار و حالت اولیه می‌باشند [۹، ۱۰].

### محاسبه سد انرژی وارونگی

انرژی آزاد فعال‌سازی،  $\Delta G^\ddagger$ ، در دمای  $T$  را می‌توان با استفاده از معادله سرعت زیر به دست آورد [۱۱].

$$k = x \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (2)$$

با توجه به  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  (آنتالپی فعال‌سازی و  $\Delta S^\ddagger$  آنتروپی فعال‌سازی است)،  $x=1$  و مقادیر عددی ثابت‌ها و استفاده از لگاریتم اعشاری خواهیم داشت:

$$\log(k/T) = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.57T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.57} \quad (3)$$

اگر  $k$  در دماهای گوناگون تعیین شود، می‌توان  $\log(k/T)$  را بر حسب  $1/T$  رسم کرد؛ بنابراین آنتالپی و آنتروپی فعال‌سازی مشخص می‌شوند. همچنین می‌توان از معادله آرنیوس استفاده کرد و  $\log(k/T)$  را بر حسب  $1/T$  رسم کرد (معادله (۴)) [۱۲].

$$\log(k/T) = -E_a/4.57T + \log A \quad (4)$$

شیب خط راست به دست آمده، انرژی فعال‌سازی  $E_a$  را

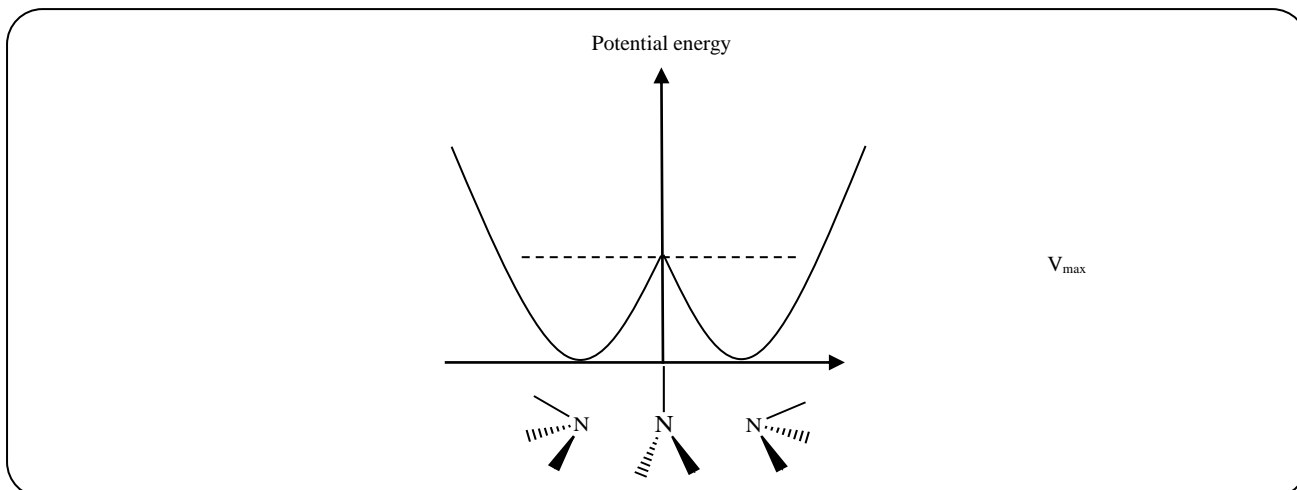
چون یک سد انرژی به نسبت بالا در برابر وارونگی این مولکول‌های چهاروجهی وجود دارد، می‌توان آنها را به صورت انانتیومر خالص تهیه کرد.

ترکیب‌های نیتروژن سه‌ظرفیتی نیز با وجود زوج الکترون آزاد روی نیتروژن دارای شکل به تقریب چهاروجهی می‌باشند. در مورد آمین‌ها سد وارونگی کوچک است و بنابراین به علت وارونگی خیلی سریع نمی‌توان آن‌ها را به صورت انانتیومرهای خالص در دمای عادی به دست آورد (شکل ۲) [۳-۶].

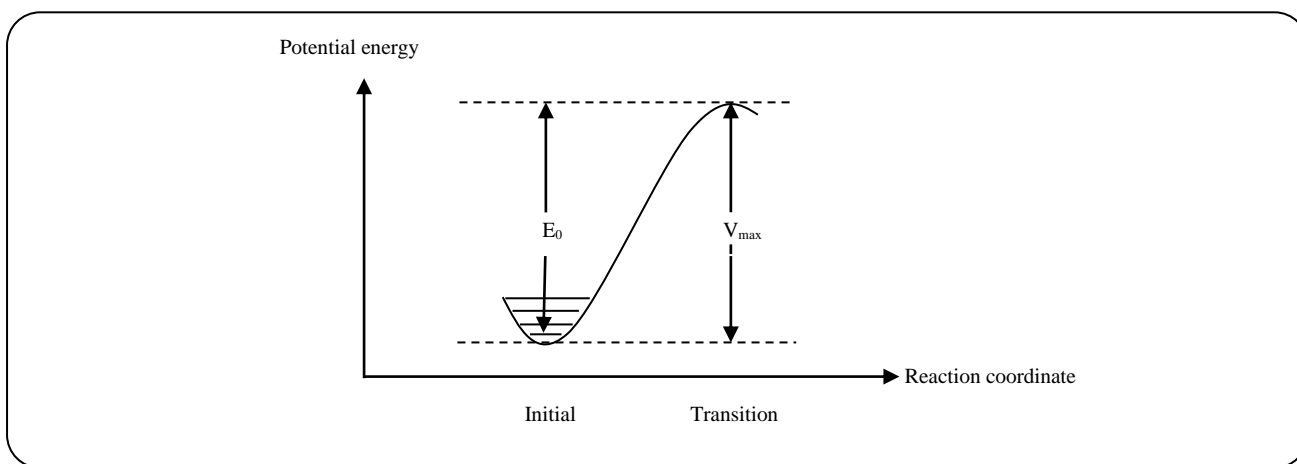
هتروسیکل‌های سه‌عضوی به علت کشش حلقه، مولکول‌هایی با فعالیت بالا هستند. در میان هتروسیکل‌های سه‌عضوی، آزیریدین‌ها اهمیت ویژه‌ای دارند و در سنتز ترکیب‌های آلی به عنوان اسکلت اصلی نقش بازی می‌کنند [۷، ۸].

### مکانیسم و سرعت وارونگی

منحنی انرژی پتانسیل برای وارونگی نیتروژن در  $NX_3$ ، یک منحنی دوتایی متقارن با سد انرژی  $V_{max}$  است (شکل ۳). وارونگی ممکن است به روش کلاسیک با عبور از سد انرژی یا از طریق تونل‌زنی در راستای سد انرژی انجام شود. بستگی سرعت طی کردن و سرعت نفوذ کردن به ارتفاع و شکل سد انرژی به یک اندازه نیست. بنابراین با تعیین ارتفاع سد انرژی از روی سرعت تبدیل باید بدانیم که کدام مکانیسم در یک مورد ویژه شیوع دارد. مکانیسم وارونگی کلاسیک فرایندی است که با گرما فعال می‌شود. سرعت‌های وارونگی برای عبور از سد انرژی را می‌توان با استفاده از نظریه سرعت واکنش محاسبه کرد (معادله (۱)).



شکل ۳- منحنی انرژی پتانسیل برای وارونگی نیتروژن در NX<sub>۳</sub>.



شکل ۴- رابطه بین E<sub>0</sub> و V<sub>max</sub>.

$$\Delta H^\ddagger = E_0$$

اگرچه  $N \sum \frac{1}{2} h \nu$  از GS به TS تغییر می‌کند، تغییر آن در مقایسه با ارتفاع سد شاید بسیار کم است. در نتیجه:

$$E_0 \approx V_{max}$$

بنابراین  $\Delta H^\ddagger$  را می‌توان به عنوان تقریب خوبی برای سد پتانسیل وارونگی در نظر گرفت [۱۳]. در شکل ۴، رابطه بین E<sub>0</sub> و V<sub>max</sub> نشان داده شده است.

#### روش انجام محاسبات

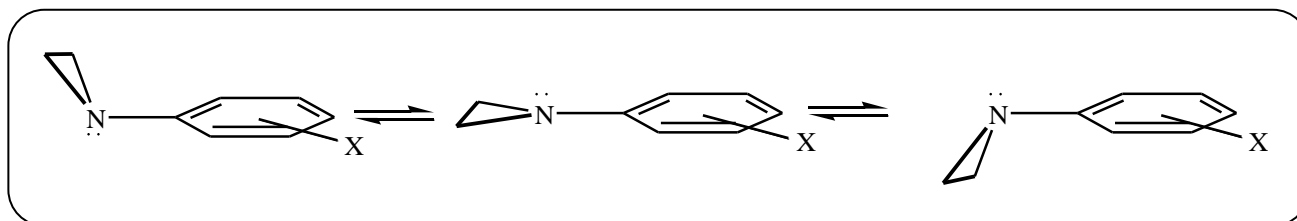
در این پژوهش اثرهای استخلاف‌های گوناگون بر روی سرعت وارونگی N-فنیل آزیریدین (شکل ۵) و در دو فاز گازی و

مشخص می‌کند و عرض از مبدأ، فاکتور فرکانس A است. معادله (۵) نشان می‌دهد که رابطه بین انرژی فعال‌سازی نقطه صفر E<sub>0</sub> و آنتالپی فعال‌سازی  $\Delta H^\ddagger$  به صورت زیر است:

$$\Delta H^\ddagger = E_0 + RT^2 \frac{d \ln \left( \frac{F^\ddagger}{F_t} \right)}{dT} \quad (5)$$

$$E_0 = V_{max} + N \sum \frac{1}{2} h \nu^\ddagger - N \sum \frac{1}{2} h \nu_i \quad (6)$$

در معادله (۶)،  $\nu_i$  و  $\nu^\ddagger$  فرکانس‌های ارتعاش‌های حالت گذار (TS) و حالت اولیه (GS) بوده و N عدد آووگادرو می‌باشد. از آنجا که شاید تغییر دمایی لگاریتم توابع تقسیم بسیار کوچک باشد، می‌توان نوشت:



شکل ۵ - وارونگی نیتروژن در N-فنیل آزیریدین‌ها.

حلال با استفاده از محاسبه‌های کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور در مرحله اول ساختار مولکولی با کمک نرم‌افزار کامپیوتری ChemDraw رسم شد. سپس شکل ترسیمی در برنامه Chem 3D مشاهده شد و فایل شکل با فرمت input برای برنامه Gaussian 09 [۱۴، ۱۵] ذخیره شد. با استفاده از نرم‌افزار گوسین، بهینه‌سازی هندسی برای مولکول‌های ماده اولیه و حالت گذار در سطح محاسباتی MP2/6-31G\* و در دو فاز گازی و حلال دی‌کلرومتان انجام پذیرفت. برای محاسبه‌های فاز محلول از مدل PCM استفاده شد. مواد اولیه بدون وجود فرکانس موهومی و حالت‌های گذار با یک فرکانس موهومی بسیار منفی، بهینه‌سازی شدند. پس از بهینه‌سازی هندسی مولکول‌ها برای به دست آوردن مقدارهای توابع ترمودینامیکی، محاسبه‌های فرکانس‌های ارتعاشی در دمای ۲۹۸٫۱۵ کلوین و فشار یک اتمسفر انجام شد. محاسبه‌ها برای هشت گروه استخلافی گوناگون (Me و OH، NO<sub>۲</sub>، NH<sub>۲</sub>، CN، Br، Cl، F) و در موقعیت‌های متا و پارا بر روی حلقه فنیل مولکول N-فنیل آزیریدین صورت گرفت.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + mRT \quad (۸)$$

برای مقایسه با نتیجه‌های تجربی [۱۷] (برای نمونه، سد انرژی وارونگی هرمی برای آزیریدین ۱۲ kcal/mol است)، دیده می‌شود که سطح محاسباتی MP2/6-31G\* سازگاری بسیار خوبی را نشان می‌دهد.

اعداد کوچک منفی برای تمام مقدارهای آنتروپی فعال‌سازی،  $\Delta S^\ddagger$ ، حاکی از افزایش جزئی نظم در نتیجه پیشرفت به سوی حالت گذار می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که مقدارهای آنتالپی فعال‌سازی و انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی در مورد استخلاف‌های الکترون‌دهنده بزرگ‌تر از استخلاف‌های الکترون‌گیرنده می‌باشند و این نیز به نوبه خود نشان دهنده کاهش سرعت وارونگی در مورد استخلاف‌های الکترون‌دهنده است؛ وارونگی با استخلاف به طور قوی الکترون‌گیرنده NO<sub>۲</sub> در موقعیت پارا کم‌ترین انرژی آزاد فعال‌سازی و با استخلاف به طور قوی الکترون‌دهنده NH<sub>۲</sub> در موقعیت پارا بیش‌ترین انرژی آزاد فعال‌سازی را دارد.

در فاز حلال نسبت به فاز گازی مقدارهای این توابع فعال‌سازی بزرگ‌تر می‌باشد (به استثناء CN و NO<sub>۲</sub> در موقعیت پارا). به ظاهر برای استخلاف‌های CN و NO<sub>۲</sub> با توجه به رزونانس الکترون کشندگی قدرتمند و مستقیم این گروه‌ها در موقعیت پارا

ماهیت ثابت‌های سرعت  $k_f$  برای هر کدام از مراحل شیمیایی را می‌توان بر حسب نظریه حالت گذار بحث کرد که روشی عمومی برای تحلیل مؤلفه‌های انرژی‌تیک و آنتروپیک یک فرایند به شمار می‌رود. در نظریه حالت گذار، یک واکنش شامل رسیدن به کمپلکس فعالی می‌شود که با سرعت بسیار زیاد به سمت فرآورده پیش می‌رود. سرعت تجزیه کمپلکس فعال در دمای اتاق بسیار زیاد می‌باشد. ثابت سرعت  $k_f$  از معادله زیر به دست می‌آید:

حلال با استفاده از محاسبه‌های کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور در مرحله اول ساختار مولکولی با کمک نرم‌افزار کامپیوتری ChemDraw رسم شد. سپس شکل ترسیمی در برنامه Chem 3D مشاهده شد و فایل شکل با فرمت input برای برنامه Gaussian 09 [۱۴، ۱۵] ذخیره شد. با استفاده از نرم‌افزار گوسین، بهینه‌سازی هندسی برای مولکول‌های ماده اولیه و حالت گذار در سطح محاسباتی MP2/6-31G\* و در دو فاز گازی و حلال دی‌کلرومتان انجام پذیرفت. برای محاسبه‌های فاز محلول از مدل PCM استفاده شد. مواد اولیه بدون وجود فرکانس موهومی و حالت‌های گذار با یک فرکانس موهومی بسیار منفی، بهینه‌سازی شدند. پس از بهینه‌سازی هندسی مولکول‌ها برای به دست آوردن مقدارهای توابع ترمودینامیکی، محاسبه‌های فرکانس‌های ارتعاشی در دمای ۲۹۸٫۱۵ کلوین و فشار یک اتمسفر انجام شد. محاسبه‌ها برای هشت گروه استخلافی گوناگون (Me و OH، NO<sub>۲</sub>، NH<sub>۲</sub>، CN، Br، Cl، F) و در موقعیت‌های متا و پارا بر روی حلقه فنیل مولکول N-فنیل آزیریدین صورت گرفت.

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی سینتیکی

برای تحلیل مؤلفه‌های انرژی‌تیک و آنتروپیک یک فرایند به شمار می‌رود. در نظریه حالت گذار، یک واکنش شامل رسیدن به کمپلکس فعالی می‌شود که با سرعت بسیار زیاد به سمت فرآورده پیش می‌رود. سرعت تجزیه کمپلکس فعال در دمای اتاق بسیار زیاد می‌باشد. ثابت سرعت  $k_f$  از معادله زیر به دست می‌آید:

$$k_f = \frac{k_B T}{h} (RT)^{-\Delta ng} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (۷)$$

$\Delta ng$  اختلاف مول‌های حالت گذار و حالت اولیه است و چون در وارونگی تعداد مول‌ها در هر دو حالت برابرند، در نتیجه

جدول ۱- مقادیرهای تابع‌های ترمودینامیکی فعال‌سازی وارونگی N-فنیل آزیریدین‌ها در فاز گازی و حلال.

X	فاز گازی			فاز حلال		
	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.K	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol.K	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol
H	۱۲/۲۰	-۰/۹۸۷	۱۲/۵۰	۱۲/۷۰	-۱/۱۲۵	۱۳/۰۴
F	p	۱۲/۵۳	-۰/۹۰۷	۱۲/۸۰	-۰/۹۵۳	۱۳/۲۸
	m	۱۱/۸۲	-۱/۰۷۲	۱۲/۱۴	-۱/۰۷۲	۱۲/۴۷
Cl	p	۱۲/۰۱	-۰/۹۹۳	۱۲/۳۰	-۰/۹۲۸	۱۲/۶۲
	m	۱۱/۷۴	-۱/۰۸۱	۱۲/۰۶	-۰/۹۸۲	۱۲/۳۲
Br	p	۱۱/۹۰	-۱/۰۴۱	۱۲/۲۰	-۰/۹۳۹	۱۲/۴۷
	m	۱۱/۶۹	-۱/۰۹۱	۱۲/۰۲	-۱/۲۶۶	۱۲/۳۶
CN	p	۱۰/۸۳	-۱/۰۶۳	۱۱/۱۴	-۱/۰۴۸	۱۱/۰۸
	m	۱۱/۲۴	-۱/۱۲۳	۱۱/۵۸	-۱/۰۳۰	۱۱/۸۰
NH <sub>۲</sub>	p	۱۲/۲۹	-۰/۵۲۰	۱۳/۴۵	-۰/۵۶۴	۱۴/۱۱
	m	۱۲/۵۷	-۰/۹۰۶	۱۲/۸۴	-۰/۹۵۲	۱۳/۳۱
NO <sub>۲</sub>	p	۱۰/۵۱	-۱/۳۲۵	۱۰/۹۰	۵/۷۷۷	۸/۹۳
	m	۱۰/۹۹	-۱/۱۹۵	۱۱/۳۵	-۱/۷۷۷	۱۱/۷۱
OH	p	۱۳/۰۱	-۰/۵۸۹	۱۳/۱۹	-۰/۴۵۷	۱۳/۷۴
	m	۱۲/۱۲	-۰/۸۹۵	۱۲/۳۹	-۰/۷۳۷	۱۲/۸۵
CH <sub>۳</sub>	p	۱۲/۴۲	-۱/۰۹۰	۱۲/۷۵	-۱/۱۰۲	۱۳/۳۲
	m	۱۲/۳۰	-۱/۱۱۸	۱۲/۶۴	-۱/۱۳۳	۱۳/۱۷

فلوئور به علت الکترون‌گاتیوی، بالاترین الکترون کشندگی را دارد ولی از سوی دیگر به خاطر قرار گرفتن زوج الکترون ناپیوندی آن در اوربیتال 2p و در نتیجه مناسب‌ترین برهم‌کنش با اوربیتال‌های 2p حلقه بنزی، بهترین الکترون‌دهنده نیز است و برعکس، اتم برم با کم‌ترین الکترون‌گاتیوی، کم‌ترین الکترون کشندگی را دارد و به دلیل قرار گرفتن زوج الکترون ناپیوندی آن در اوربیتال 4p ضعیف‌ترین الکترون‌دهنده می‌باشد. مصالحه این دو اثر متضاد در اینجا سبب افزایش الکترون کشندگی از فلوئور به طرف برم شده است.

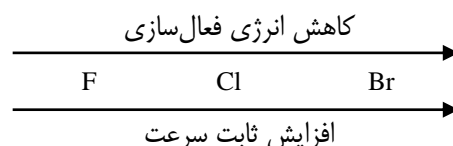
#### مطالعه هامت

هدف اصلی معادله هامت برقرار کردن ارتباط کمی در یک فرایند است و همچنین روشن ساختن سهم اثرهای القایی و رزونانس در تغییرهای انرژی آزاد از یک سوی تعادل به سوی دیگر یا از حالت اولیه به حالت گذار در یک واکنش می‌باشد. چنین تغییرهای انرژی آزاد متناسب با لگاریتم ثابت‌های سرعت یا تعادل خواهد بود [۳، ۱۸، ۱۹].

با زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن حلقه آزیریدین در حالت گذار مسطح، حلال‌پوشی به علت قطبیت بیش‌تر ناشی از این رزونانس افزایش یافته و بنابراین حالت گذار پایدارتر می‌شود، اتفاقی که برای دیگر گروه‌های استخلافی نمی‌افتد.

همان‌گونه که نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند، به‌طور کلی این فرایند وارونگی با سرعت چشمگیری در دمای اتاق انجام می‌شود و سرعت وارونگی در فاز حلال نسبت به فاز گازی کم‌تر می‌باشد.

در مورد هالوژن‌ها روند تغییر انرژی فعال‌سازی و ثابت سرعت به صورت زیر می‌باشد:



ترتیب بالا با ماهیت الکترونی این اتم‌ها هماهنگی دارد؛ افزایش الکترون کشندگی از فلوئور به طرف برم، در حالی که

جدول ۲- مقادیر انرژی فعال سازی و ثابت سرعت وارونگی N-فیل آزیریدین ها در فاز گازی و حلال.

X	E <sub>a</sub> (kcal/mol)		k (s <sup>-1</sup> )	
	فاز گازی	فاز حلال	فاز گازی	فاز حلال
H	۱۲,۸۰	۱۳,۲۹	۴,۲۸×۱۰ <sup>۳</sup>	۱,۷۲×۱۰ <sup>۲</sup>
F	p	۱۳,۱۲	۲,۵۷×۱۰ <sup>۳</sup>	۱,۱۵×۱۰ <sup>۲</sup>
	m	۱۲,۴۱	۷,۸۰×۱۰ <sup>۳</sup>	۴,۴۸×۱۰ <sup>۳</sup>
Cl	p	۱۲,۶۰	۵,۹۳×۱۰ <sup>۳</sup>	۳,۵۰×۱۰ <sup>۲</sup>
	m	۱۲,۳۳	۸,۹۸×۱۰ <sup>۳</sup>	۵,۷۴×۱۰ <sup>۲</sup>
Br	p	۱۲,۴۹	۷,۰۹×۱۰ <sup>۳</sup>	۴,۴۶×۱۰ <sup>۲</sup>
	m	۱۲,۲۹	۹,۵۶×۱۰ <sup>۳</sup>	۵,۳۶×۱۰ <sup>۲</sup>
CN	p	۱۱,۴۲	۴,۲۰×۱۰ <sup>۴</sup>	۴,۶۵×۱۰ <sup>۴</sup>
	m	۱۱,۸۴	۲,۰۲×۱۰ <sup>۴</sup>	۱,۳۹×۱۰ <sup>۴</sup>
NH <sub>۲</sub>	p	۱۲,۸۸	۸,۶۰×۱۰ <sup>۲</sup>	۲,۸۰×۱۰ <sup>۲</sup>
	m	۱۳,۱۶	۲,۴۰×۱۰ <sup>۳</sup>	۱,۰۹×۱۰ <sup>۳</sup>
NO <sub>۲</sub>	p	۱۱,۱۰	۶,۳۹×۱۰ <sup>۴</sup>	۱,۷۷×۱۰ <sup>۶</sup>
	m	۱۱,۵۸	۲,۹۸×۱۰ <sup>۴</sup>	۱,۶۲×۱۰ <sup>۴</sup>
OH	p	۱۳,۶۰	۱,۳۴×۱۰ <sup>۳</sup>	۵,۲۴×۱۰ <sup>۲</sup>
	m	۱۲,۷۱	۵,۱۴×۱۰ <sup>۳</sup>	۲,۳۸×۱۰ <sup>۳</sup>
CH <sub>۳</sub>	p	۱۳,۰۲	۲,۸۰×۱۰ <sup>۳</sup>	۱,۰۷×۱۰ <sup>۳</sup>
	m	۱۲,۹۰	۳,۳۸×۱۰ <sup>۳</sup>	۱,۳۷×۱۰ <sup>۳</sup>

مطمئن می‌سازد که گروه‌ها در این موقعیت‌ها نمی‌توانند با مرکز واکنش برهم‌کنش فضایی داشته باشند. مقدار  $\sigma_X$  برای هر گروه استخلافی منعکس کننده برهم‌کنش استخلاف با مرکز واکنش با ترکیبی از اثرهای رزونانسی و القایی است. مقدار  $\rho$  منعکس کننده حساسیت یک واکنش به اثرهای استخلاف می‌باشد.

با رسم نمودار  $\text{Log } k_X/k_H$  واکنش‌ها بر حسب  $\sigma_X$  برای گروه‌های استخلافی گوناگون در موقعیت‌های متا و پارا و در فاز گازی و حلال، نمودارهای هامت به دست می‌آیند (شکل‌های ۶ و ۷).

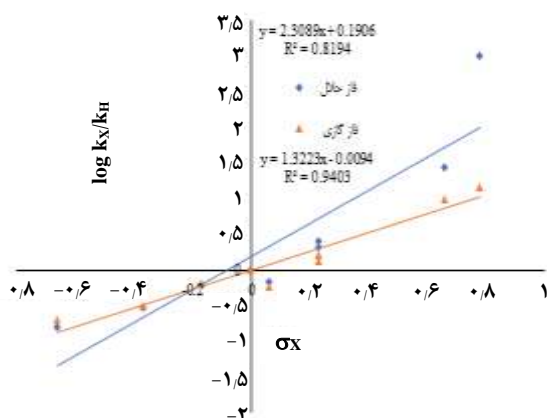
مثبت بودن ثابت واکنش هامت نمایانگر این است که گروه‌های الکترون گیرنده ثابت سرعت را افزایش می‌دهند. همچنین مقدار  $R^2$  برای هر دو فاز به عدد یک نزدیک است که نشان دهنده نزدیک بودن نقاط به خط نمودار می‌باشد. در واقع روش MP2 برای وارونگی مورد نظر، در هر دو فاز گازی و حلال، ضریب همبستگی بالایی را نشان می‌دهد. همچنین بزرگ‌تر بودن ثابت واکنش هامت برای گروه‌های استخلافی پارا نسبت به متا، حساسیت بیش‌تر وارونگی را به ماهیت الکترونی گروه‌های

معادله هامت، یک معادله خطی انرژی آزاد است. هر گونه تغییری در انرژی آزاد واکنش موجب تغییری همانند در انرژی فعال‌سازی حالت گذار واکنش می‌شود. معادله انرژی آزاد هامت برای داده‌های سرعت و تعادل‌ها به ترتیب به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{Log } k_X/k_H = \rho\sigma \quad (9)$$

$$\text{Log } K_X/K_H = \rho\sigma \quad (10)$$

در معادله (۹)،  $k_X$  ثابت سرعت واکنش برای واکنش با عامل استخلافی X و  $k_H$  ثابت سرعت واکنش بدون استخلاف (X=H) است و در معادله (۱۰)،  $K_X$  ثابت تعادل واکنش تعادلی با عامل استخلافی X و  $K_H$  ثابت تعادل واکنش بدون استخلاف (X=H) می‌باشد. این معادله‌ها دو پارامتر دارند:  $\sigma$  ثابت استخلاف هامت و  $\rho$  ثابت واکنش هامت است. معادله هامت به صورت‌های (۹) و (۱۰) بدون پیچیدگی‌های ناشی از اثرهای فضایی می‌باشد، زیرا تنها برای استخلاف‌های متا و پارا به کار گرفته می‌شود. شکل هندسی حلقه بنزن



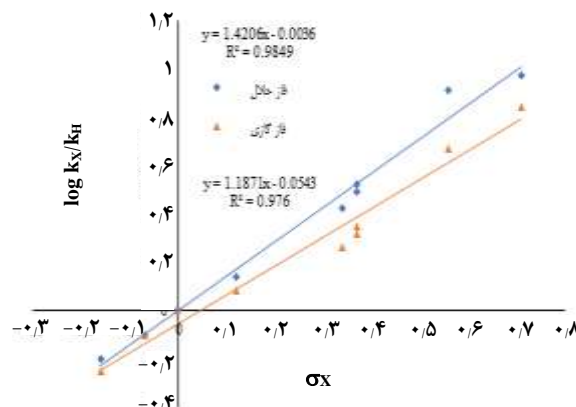
شکل ۷- نمودار هامت وارونگی N-فنیل آزیريدین ها (بدون استخلاف و با گروه‌های استخلافی پارا) در فاز گازی و حلال.

الکترون گیرنده می‌باشند که این موضوع نشان دهنده کاهش سرعت وارونگی در مورد استخلاف‌های الکترون دهنده است. به طور کلی این فرایند وارونگی با سرعت چشمگیری در دمای اتاق انجام می‌شود و سرعت وارونگی در فاز حلال نسبت به فاز گازی کمتر می‌باشد.

در مورد هالوژن‌ها روند کاهش انرژی فعال‌سازی و افزایش ثابت سرعت از فلئوئر به طرف برم است که با ماهیت الکترونی این اتم‌ها هماهنگ می‌باشد.

مثبت بودن ثابت واکنش هامت نمایانگر این است که گروه‌های الکترون گیرنده، ثابت سرعت را افزایش می‌دهند. همچنین حساسیت وارونگی به ماهیت الکترونی گروه‌های استخلافی در موقعیت پارا نسبت به متا بیش‌تر است و در فاز حلال نسبت به فاز گازی؛ وارونگی مولکول N-فنیل آزیريدین در حلال با استخلاف به طور قوی الکترون گیرنده  $\text{NO}_2$  در موقعیت پارا بیش‌ترین سرعت و با استخلاف به طور قوی الکترون دهنده  $\text{NH}_2$  در موقعیت پارا کم‌ترین سرعت را دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶



شکل ۶- نمودار هامت وارونگی N- فنیل آزیريدین ها (بدون استخلاف و با گروه‌های استخلافی متا) در فاز گازی و حلال.

استخلافی در این موقعیت نشان می‌دهد که این موضوع با توجه به امکان رزونانس مستقیم گروه‌های استخلافی در موقعیت پارا با زوج الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن حلقه آزیريدین قابل درک می‌باشد. از مقایسه نمودارهای هامت در فاز گازی و حلال دیده می‌شود که فاز حلال دارای ثابت واکنش بزرگ‌تری می‌باشد. در واقع با رزونانس زوج الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن حلقه آزیريدین با حلقه بنزنی، هم در ماده اولیه و هم در حالت گذار تا حدی جدایی بار به وجود می‌آید و بنابراین اثر حلال برای استخلاف‌های الکترون گیرنده که به این رزونانس و در نتیجه جدایی بار کمک می‌کنند، بارزتر می‌شود.

## نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه اثرهای استخلاف بر وارونگی مولکول N-فنیل آزیريدین با استفاده از سطح محاسباتی \*MP2/6-31G سازگاری خوبی را با نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهند. مقدارهای آنتالپی فعال‌سازی و انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی برای استخلاف‌های الکترون دهنده بزرگ‌تر از استخلاف‌های

## مراجع

- [1] Walsh A.D., *The Properties of Bonds Involving Carbon*, *Discussions of Faraday Soc.*, 2:18-25 (1947).
- [2] Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., "The Theory of Rate Processes", McGraw Hill Book Co., New York (1941).
- [3] Carey F.A., Sundberg R.J., "Advanced Organic Chemistry", Springer, New York (2007).
- [4] Ager D., East M.B., "Asymmetric Synthetic Methodology", CRC Press, Boca Raton, Florida (1996).

- [5] Atkinson R.S., "Stereoselective Synthesis", John Wiley & Sons, New York (1995).
- [6] Kuprianowicz M., Kaźmierczak M., Wójtowicz-Rajchel H., [The Nitrogen Inversion in Fused Isoxazolidinyl Derivatives of Substituted Uracil: Synthesis, NMR and Computational Analysis](#), *Struct. Chem.*, **27**(4): 1265-1278 (2016).
- [7] Tanner D., [Chiral Aziridines-Their Synthesis and Use in Stereoselective Transformations](#), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**(6): 599-619 (1994).
- [8] Dermer O.C., Ham G.E., "Ethyleneimine and Other Aziridines", Academic Press, New York (1969).
- [9] Townes C.H., Schawlow A.L., "Microwave Spectroscopy", Dover Publications, New York (2012).
- [10] Herzberg G., "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Co., New York (1945).
- [۱۱] رشیدی رنجبر، پرویز؛ تاج خورشید، عمادالدین، [موفقیت‌های طراحی مولکول‌ها با کمک کامپیوتر](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۶(۱): ۸۶ تا ۱۰۰ (۱۳۷۱).
- [12] Wales D.J., Berry R.S., [Melting and Freezing of Small Argon Clusters](#), *J. Chem. Phys.*, **92**(7): 4283-4295 (1990).
- [13] Brot C., [The Pre-Exponential Factor in Activated Reorientational Processes](#), *Chem. Phys. Letters*, **3**(5): 319-322 (1969).
- [14] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., "Gaussian 09 Revision-A.02 SMP", Gaussian Inc., Wallingford CT (2009).
- [15] Foresman J.B., Frisch A.E., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Gaussian Inc., Wallingford CT (2015).
- [16] Pilling M.J., Seakins P.W., "Reaction Kinetics", Oxford University Press, Oxford (1995).
- [17] Andose J.D., Lehn J.M., Mislow K., Wagner J., [Effect of Substituents on the Rate of Pyramidal Inversion of 1-aryl-2,2-Dimethylaziridines](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(13): 4050-4056 (1970).
- [18] Hammett L.P., "Physical Organic Chemistry: Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms", McGraw-Hill, New York (1970).
- [19] Hansch Corwin., Leo A., Taft R.W., [A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters](#), *Chem. Rev.*, **91**(2): 165-195 (1991).