

کاوشی در سطوح انرژی پتانسیل واکنش استادینگر بین تری متیل فسفین و ایزوبوتیل آزید با استفاده از نظریه تابع چگال

حسین طاهر پور نهزمی^{۱*}، محمد رضا پور هروی^۲، فاطمه عاشوری میرصادقی^۳

^۱دانشگاه پیام نور، دانشکده شیمی

^۲دانشگاه پیام نور، دانشکده شیمی

^۳رشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۲/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۲۱

چکیده

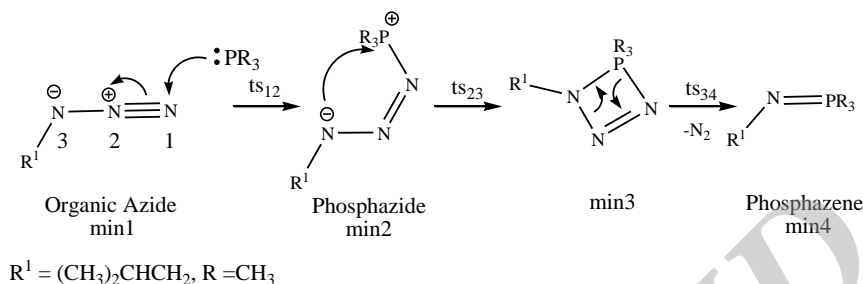
سطوح انرژی پتانسیل برای واکنش استادینگر فسفین و آزید آلی با استفاده از نظریه تابع چگال مورد بررسی قرار گرفته است. چهارده ساختار در سه مسیر مختلف حاصل شده است. مسیرهای مختلف به ترتیب شامل حمله اولیه سیس، حمله اولیه ترانس و حمله تک مرحله ای است. با توجه به نتایج بدست آمده، ترتیب سد انرژی مرحله اول بصورت $E_{a\text{ cis-attack}} < E_{a\text{ con-attack}} < E_{a\text{ trans-attack}}$ می باشد. بنابراین مسیر واکنش با حمله اولیه سیس مسیر غالب واکنش استادینگر است. حمله ترانس به اتم نیتروژن انتهایی و مسیر تک مرحله ای شامل حمله اتم فسفر به نیتروژن دارای استخلاف از نظر انرژی نامطلوب هستند. همچنین حمله سیس شامل سه مرحله است که در میان آنها دومین مرحله که فرآیندی جهت تشکیل حلقه چهار عضوی است دارای بزرگترین سد انرژی است.

واژگان کلیدی: واکنش استادینگر، سطوح انرژی پتانسیل، نظریه تابع چگال، آزید، تری متیل فسفین

۱- مقدمه

کاهش ترکیب آلی آزید به آمین با استفاده از فسفین نوع سوم، PR_3 ، و آب واکنش استادینگر نامیده می شود [۱،۲]. در طول زمان انواع جدیدی از واکنش های ایمین دار شدن اکسایشی با استفاده از ترکیبات فسفر سه ظرفیتی به منظور تهیه مشتقات فسفازو کشف و مورد بررسی قرار گرفته اند [۳]. در راستای تهیه مشتقات فسفازو، علاوه بر فسفین نوع سوم، می توان استرهای فسفرو اسید را نیز بکار گرفت [۴]. با این شیوه می توان بیشتر ترکیبات فسفازو قابل تصور را که واجد انواع استخلاف ها روی اتم های فسفر و نیتروژن باشند، تهیه نمود. واکنش استادینگر از جمله مناسب ترین روش ها برای سنتز ترکیباتی است که اتم فسفر آنها دارای گروه هایی همچون آلکوکسی، تیو آلکیل، آریلوکسی و آمین باشد. تحقیقات تجربی و نظری فراوانی به منظور ارزیابی و درک عوامل موثر بر روند واکنش به انجام رسیده است [۵-۹]. مثالی از این واکنش، سنتز ترکیب آلی پین ویل است [۱۰].

مکانیسم واکنش با حمله فسفر روی دورترین نیتروژن آزید آلی که منجر به تولید حدواسط فسفازید می شود، آغاز می گردد. که آن نیز متحمل فرآیند حلقه زایی شده و حدواسط حلقوی چهار عضوی را پدید می آورد که به نوبه خود از طریق حالت گذار حلقوی یک مولکول نیتروژن را از دست داده تا ایمینوفسفوران حاصل گردد. در نهایت آبکافت آزا ایلید منجر به تولید فسفین اکسید و آمین مربوطه می شود، (شماتیک ۱).



شماتیک ۱: واکنش بین ایزو بوتیل آزید و تری متیل فسفین

در اینجا ما نتایج محاسبات نظریه تابع چگال، که بینشی در مورد مکانیسم و رفتار شیمی فضایی واکنش را فراهم می آورد ارائه می کنیم.

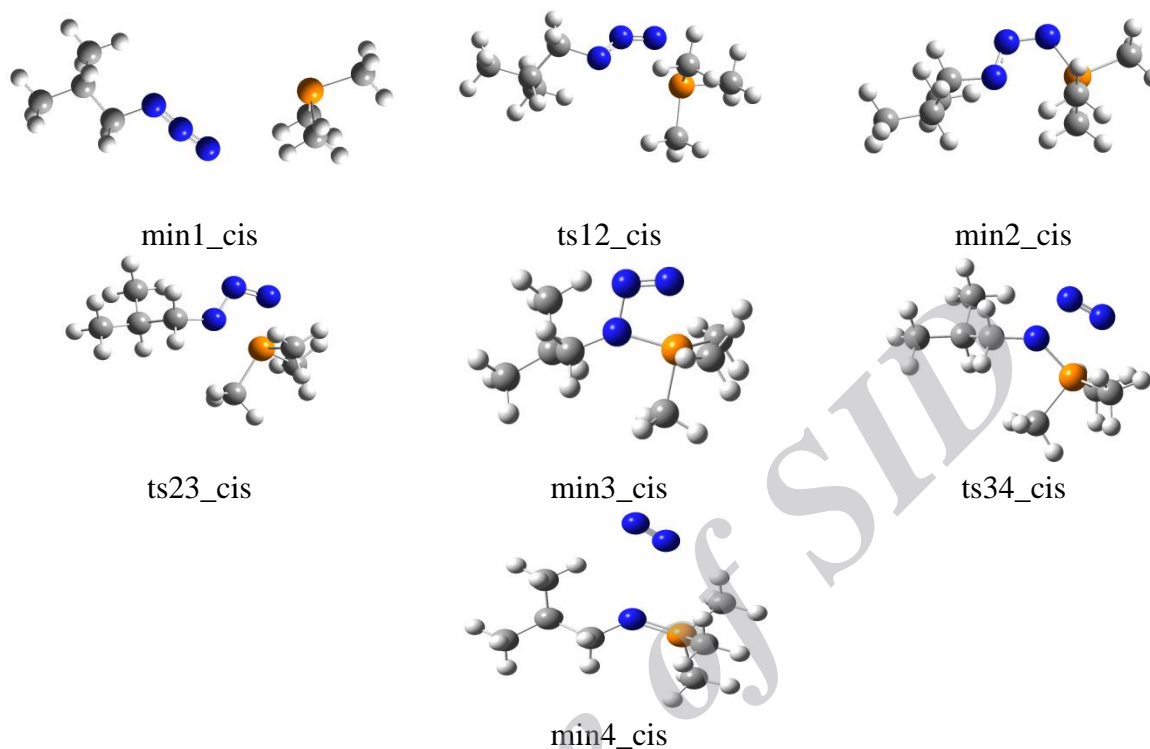
۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه تابع چگال و در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d) برای همه ساختارهای مورد بررسی به وسیله برنامه گوسین ۲۰۰۹ به انجام رسیده است [۱۱]. فرکانس ارتعاشی با همان سطح محاسباتی قبلی برای تمام حدواسط ها و حالت گذار مورد ارزیابی قرار گرفته است که نشان می دهد بترتیب دارای فرکانس موهومی صفر و یک هستند.

۳- نتایج و بحث

سطوح انرژی پتانسیل واکنش استادینگر بین تری متیل فسفین، Me₃P، و ایزو بوتیل آزید به وسیله روش تابع چگال مورد بررسی قرار گرفته است. در این مورد تری متیل فسفین به عنوان یک مدل ساده به جای تری فنیل فسفین مورد استفاده قرار گرفته است. اولین سیستم مورد مطالعه از حالت گذار سیس عبور می کند. اولین مرحله شامل حمله هسته دوستی تری متیل فسفین به نیتروژن انتهایی گروه آزید، N₁، می باشد. ساختارهای بهینه شده در شکل ۱ نشان داده شده اند. انرژی نسبی و سد انرژی برای حالت گذار مربوطه در جدول ۱ آورده شده است. برخی از طول پیوند ها، زاویه ها و چگالی بار مولیکن در جدول ۲ گنجانده شده است. با پیشرفت واکنش فاصله بین P و N₁ کاهش می یابد. بار مثبت روی P و بار منفی روی N₃ افزایش می

یابد. در min1_cis اتم N_2 بیشترین بار مثبت جزئی در بین سه اتم نیتروژن را داراست، اما در min2_cis اندکی بار جزئی منفی کسب می کند.



شکل ۱: ساختارهای هندسی روی سطوح انرژی پتانسیل حمله سیس با روش B3LYP/6-31G(d)

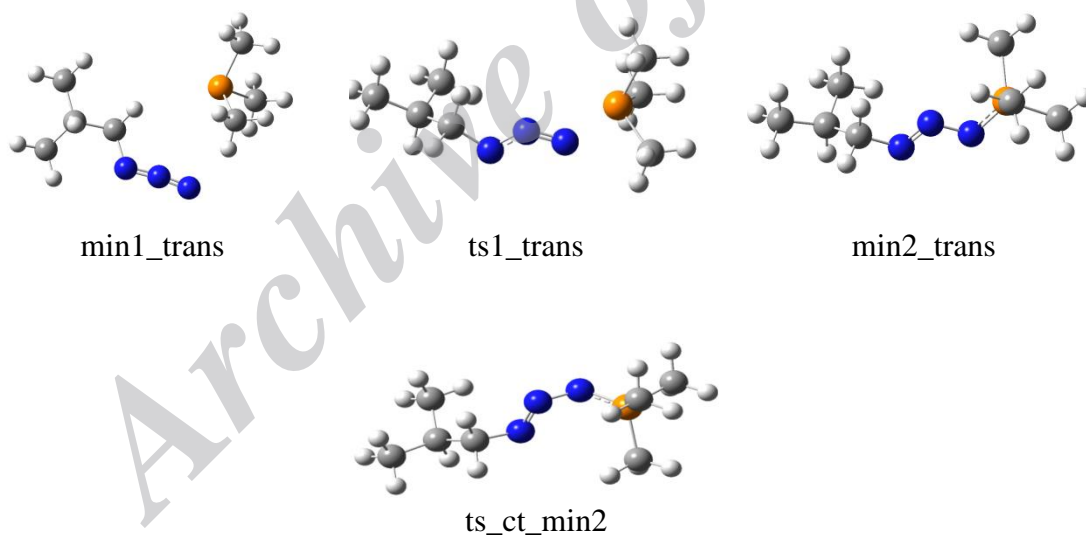
دومین احتمال برای مرحله اول، شامل حمله ترانس Me_3P به N_1 با سد انرژی $37/4 \text{ Kcal/mol}$ است که درمقایسه با حمله اولیه سیس به میزان $23/4 \text{ Kcal/mol}$ بزرگتر است. در این مرحله min2_trans فسفازید بدست می آید، شکل ۲، جدول ۱. بررسی بیشتر روی سطح انرژی پتانسیل فرآیند، ساختار حالت گذار دیگری، ts_ct_min2 ، که مربوط به ایزومری شدن مولکول فسفازید به وسیله چرخش حول پیوند $\text{N}_1\text{-N}_2$ است را بدست می دهد. این بدان معنی است که ایزومر S - ترانس می تواند با عبور از حالت گذاری با سد انرژی براحتی قابل حصول $10/8 \text{ Kcal/mol}$ از ایزومر S - سیس تشکیل شود. (شکل ۲، جدول ۱).

مرحله دوم واکنش به اینصورت رخ می دهد که min2_cis (S - سیس- فسفازید) با عبور از حالت گذاری شامل تشکیل پیوند و حلقه زایی با سد انرژی $17/9 \text{ Kcal/mol}$ ، ساختار min3_cis را ایجاد می کند. تجزیه و تحلیل فرکانس ارتعاشی حالت گذار ts23_cis چرخش همزمان پیوند $\text{N}_1\text{-P}$ همراه با نزدیک شدن اتم های N_3 و فسفر را نشان می دهد.

جدول ۱: انرژی ساختارهای هندسی بدست آمده روی سطوح انرژی پتانسیل مختلف با روش B3LYP/6-31G(d)

ردیف	ساختار	انرژی ^a (Hartree)	انرژی نسبی ^b (Kcal/mol)	سد انرژی ^c (Kcal/mol)
1	min1_cis	-782.888457	0.0	14.0
2	ts12_cis	-782.866150	14.0	
3	min2_cis	-782.889054	-0.4	17.9
4	ts23_cis	-782.860473	17.6	
5	min3_cis	-782.862220	16.5	1.5
6	ts34_cis	-782.859846	18.0	
7	min4_cis	-782.961025	-45.5	
8	min1_trans	-782.890428	-1.2	37.4
9	ts12_trans	-782.830757	36.2	
10	min2_trans	-782.884090	2.7	
11	min1_con	-782.890185	-1.1	33.4
12	ts_con	-782.836932	32.3	
13	min2_con	-782.960207	-45.0	
14	ts_ct_min2	-782.871883	10.4	10.8 ^d

$E = E_{\text{elec}} + ZPE^a$ ، انرژی نسبی^b، اختلاف انرژی بین هر ساختار و min1-cis^c اختلاف انرژی بین حالت گذار و مینیمم مربوطه،^d اختلاف انرژی بین min2_cis و ts_ct_min2.

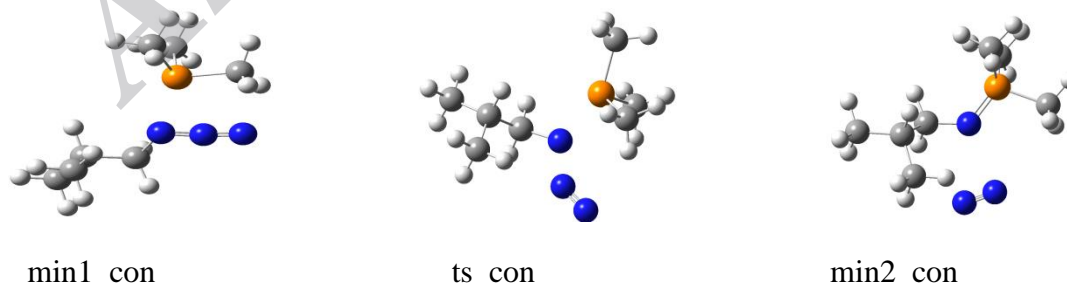


شکل ۲: ساختارهای هندسی روی سطوح انرژی پتانسیل حمله ترانس با روش B3LYP/6-31G(d)

جدول ۲: برخی مقادیر انتخابی فاصله، زاویه و بار اتمی مولیکن تعدادی از ساختارهای بدست آمده

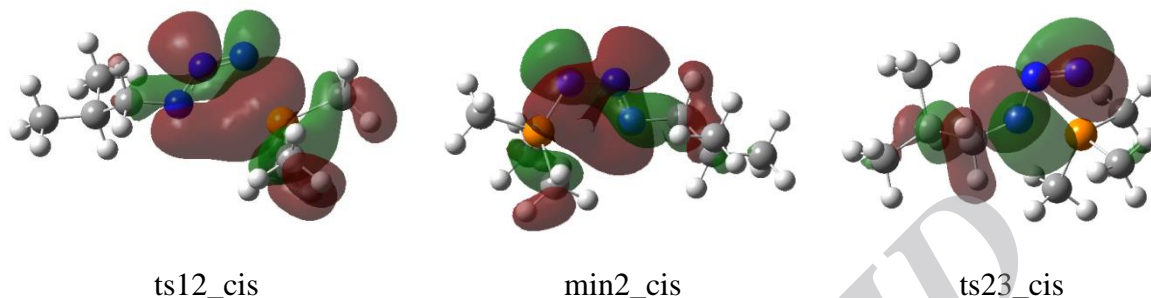
ساختار	فاصله (A°)		زاویه (degree)		توزیع بار مولیکن	
	پیوند	اندازه	زاویه	اندازه	اتم	بار
min1_cis	P-N1	3.96	P-N1-N2	114.2	P	0.485
	P-N3	5.29	N1-N2-N3	173.7	N1	-0.285
	N1-N2	1.23			N2	0.447
	N2-N3	1.14			N3	-0.397
ts12_cis	P-N1	2.26	P-N1-N2	106.3	P	0.599
	P-N3	3.02	N1-N2-N3	135.4	N1	-0.291
	N1-N2	1.20			N2	0.139
	N2-N3	1.27			N3	-0.325
min2_cis	P-N1	1.66	P-N1-N2	117.8	P	0.826
	P-N3	2.71	N1-N2-N3	116.8	N1	-0.438
	N1-N2	1.34			N2	-0.038
	N2-N3	1.27			N3	-0.307
ts23_cis	P-N1	2.13	P-N1-N2	92.5	P	0.953
	P-N3	1.71	N1-N2-N3	102.0	N1	-0.358
	N1-N2	1.19			N2	-0.017
	N2-N3	1.63			N3	-0.471

سومین مسیر احتمالی برای این واکنش از طریق حمله تک مرحله ای فسفر به N₃ اتفاق می افتد. که شامل حذف همزمان مولکول N₂ می باشد، (شکل ۳، جدول ۱). محاسبه نشان می دهد که سد انرژی این مرحله ۳/۹ kcal/mol کمتر از حمله ترانس می باشد.



شکل ۳: ساختارهای هندسی روی سطوح انرژی پتانسیل حمله تک مرحله ای با روش B3LYP/6-31G(d)

به محض ایجاد حدواسط min3_cis ، واکنش از طریق حالت گذاری که مسیری برای از دست دادن مولکول نیتروژن را فراهم می کند، پیش رفته و محصول نهایی min4_cis را تولید می کند. اوربیتال HOMO برای ساختار های ts12_cis ، min2_cis و ts23_cis در شکل ۴ آمده است. روشن است که با پیشرفت واکنش برهمکنش اوربیتالی و خصلت پیوندی بین فسفر و اتم N_3 افزایش می یابد.



شکل ۴: اوربیتال های HOMO مربوط به سه ساختار روی سطوح انرژی پتانسیل حمله سیس با روش B3LYP/6-31G(d)

۴- نتیجه گیری

این نتایج نشان می دهد که مسیر واکنش با حمله اولیه سیس که از نظر انرژی مطلوب است، در واکنش استادینگر غالب است. برهمکنش الکترواستاتیکی بین اتم فسفر و اتم N_3 ، انتقال بار و همپوشانی کوالانسی از جمله عوامل تاثیر گذار بر سیستم جهت غلبه بر سد انرژی اولیه هستند.

۵- تشکر و قدردانی

بر خود لازم می دانیم تا از حمایت دانشگاه پیام نور و دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رشت تشکر و قدردانی کنیم که انجام این محاسبات را برای ما ممکن ساختند.

۶- منابع

- [1]. Staudinger, H., Meyer, J, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.
- [2]. Gololobov, Y. G., *Tetrahedron* **1981**, 37 (3), 437.
- [3]. Derkach, G. I., Gubnitskaya, E. S., Shokol, V. A., Kirsanov, A. V., *zh. Ovshch. Khim.*, **1962**, 32, 1201, 1874.
- [4]. Kabachnik, M. I., Gilyarov, V. A., *izv. Akad. Nauk sssr. Otd. Khim. Nauk*, **1956**, 790.
- [5]. Thomas, S., Collins, C. J., Cuzens, J. R., Spiciarich, D., Goralski, C. T. and Singaram, B., *J Org. Chem.*, **2001**, 66, 1999.
- [6]. Tian, W Q., Wang, Y A., *J Org. Chem.*, **2004**, 69(13), 4299.
- [7]. Lin, E L., Hoyt, H. M., Halbeek, H. V., Bergman, R. G., Bertozzi, C. R., *J Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(8), 2686.

- [8]. Leffler, J. E., Temple, R. d., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (20), 5235–5246.
- [9] Tian, W. Q. Wang, Y. A, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, 1 (3), 353–362.
- [10]. Wallace, K J, Hanes, R., Anslyn, E., Morey, J., Kilway, K. V., Siegeld J , *Synthesis* **2005**, (12), 2080.
- [11]. Gaussian 09, Revision *A.1*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Archive of SID