



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۷  
زمستان ۱۳۹۲، صفحات ۱۱-۹

## بررسی اثرات الکترونی استخلاف‌ها در واکنش چلوتروپی سولفون با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی آغازین و DFT

پرستو پیکی

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

زهرا جوانشیر

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

Z\_Chem2005@yahoo.com

سعید جامه بزرگی

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

### چکیده

در این تحقیق به اثرات الکترونی گروه‌های استخلافی  $CF_3$ ،  $CCl_3$  و  $CBr_3$  در واکنش چلوتروپی ۵و۲ دی هیدروتیوفن سولفون با استفاده از روش‌های مکانیک کوانتومی آغازین و DFT پرداخته شده است. سرعت و انرژی اکتیواسیون واکنش‌های چلوتروپی مورد بررسی قرار گرفتند. روند واکنش‌ها در حالت فضایی ترانس با سطح نظری B3LYP/3-21G مطالعه شدند. نتایج حاصل از الکترون‌گاتیویته و طول پیوند و داده‌های مولیکن‌بار و Occupancy نشان دادند که اثرات فضایی و اثرات الکترونی در سرعت واکنش و انرژی اکتیواسیون واکنش چلوتروپی مؤثر است که این نتایج مطابق با تجربیات می‌باشند. ۵،۲ تری برومومتیل سولفون دارای بیش‌ترین انرژی اکتیواسیون و کم‌ترین سرعت است.

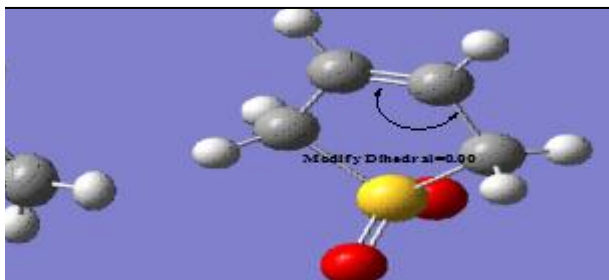
**کلید واژه:** اثرات الکترونی، بار مولیکن، سولفون، واکنش چلوتروپی، روش‌های مکانیک کوانتومی آغازین DFT

## مقدمه

واکنش‌های چلوتروپی توسط وودوارد و هوفمن به‌عنوان واکنش پری‌سیکلی که در آن دو یا چند پیوند  $\sigma$  در یک اتم تنها تشکیل و یا شکسته می‌شود تعریف شده است، این واکنش از کلیه قواعد وودوارد و هافمن پیروی می‌کند. یک مثال از واکنش‌های چلوتروپی افزایش دی‌اکسید گوگرد، به بوتادی‌ان برای تولید ۲ و ۵-دی‌هیدروتیوفن ۱ و ۱-دی‌اکسید (سولفون)، این واکنش به صورت افزایشی است و در دمای بالاتر برگشت‌پذیر است، سولفون را می‌توان برای تولید بوتادی‌ان در واکنش برگشتی چلوتروپی به کار برد. اطلاعات تجربی نشان داده است که یک محصول واکنش دیلز-آلدر واکنش‌های سولفور دی‌اکسید با دی‌ان‌های مزدوج یک محصول سینتیکی می‌باشد. به عبارت دیگر این محصول از نظر ترمودینامیکی پایدار نبوده و به آسانی دست‌خوش یک واکنش دیلز-آلدر برگشتی به ۱ و ۳-بوتادی‌ان و سولفور دی‌اکسید می‌شود. در سال ۱۹۹۵ دکتر سوآرز و همکارش واکنش‌های چلوتروپی و حلقه‌زایی گرمایی کاتالیز شده با اسید لوئیس  $BH_3$  و سولفور دی‌اکسید با [۳ و ۱ بوتادی‌ان و ایزوپرن] را مورد بررسی قرار دارند [۱]. در سال ۱۹۹۶ اثر حلال بر واکنش-های چلوتروپی توسط دسیمونی و فایتا مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش تأثیر قطبیت حلال را بر روی سرعت واکنش چلوتروپی ۳ و ۴-دی‌متیل-۵ و ۲-دی‌هیدروتیوفن ۱ و ۱-دی‌اکسید نشان می‌دهد [۲]. در سال ۲۰۰۵ شینیچی یامب و نوریکو سوچیدا واکنش چلوتروپی دو ترکیب ۴ و ۱-دی‌ان و ۴ و ۱-پنتا دی‌ان و تری‌سیلکو

[۵ و ۳ و ۱ و ۰ و ۲-۵ دی‌ان با ترکیب‌های  $PCl_2 - Cl_2 - C_2H_5$

$SiCl_2 - CO - SO_2$  مورد بررسی قرار دارند [۳].



شکل ۱: فشار زاویه‌ای در مواد اولیه و محصول واکنش سولفون

## مواد و روش

مولکول‌های سولفون پس از رسم به محیط نرم‌افزار Chem Bio 3D برده شده و از روش  $MM_2$  برای بهینه‌سازی مواد اولیه استفاده شده است. بهینه‌سازی نهایی ساختارها توسط نرم‌افزار Gaussian03 صورت گرفته و تمامی انرژی‌ها از جمله انرژی الکترونی Eel انرژی فعالسازی  $E_a^c$  فواصل پیوندی و طول زوایا توسط این نرم‌افزار محاسبه شدند.

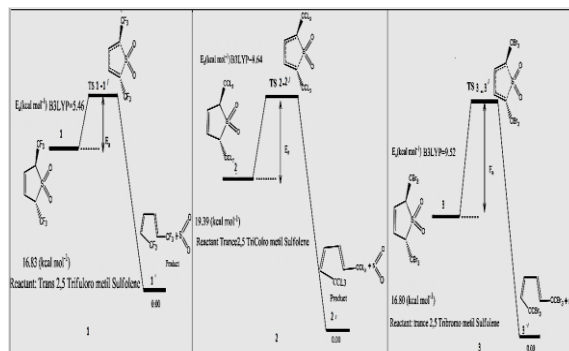
## یافته‌ها

تغییرات انرژی فعال‌سازی برای سه ترکیب نشان می‌دهد که بزرگ‌ترین ترکیب: ترانس ۲ و ۵-تری‌برومومیل (۳) بیش‌ترین انرژی آزاد شده ۹/۵۲ کیلوکالری بر مول را دارد (نمودار ۱). علت این امر را می‌توان حجم بزرگ برم در ترکیب ترانس ۲ و ۵-تری‌برومومیل سولفون دانست. در این نتایج اثرات فضایی بیش‌تر از اثرات الکترونی دیده می‌شود و نشان می‌دهد که واکنش با استخلاف ترانس ۲ و ۵-تری

نتایج حاصل از بررسی Occupancy و تغییرات فشار زاویه‌ای هم اثرات فضایی و هم اثرات الکترونی را بر روند انرژی مؤثر می‌داند. حجم بزرگ برم در این ترکیب می‌تواند باعث ناپایداری مواد اولیه و محصول شود. پس از حذف SO<sub>2</sub> اختلاف انرژی محصول و ماده‌ی اولیه به بیش‌ترین مقدار برسد.

برمومتیل به علت بزرگی بیش‌ترین انرژی اکتیواسیون را داشته باشد (جدول ۱).

نمودار ۱: دیاگرام انرژی ترکیبات ۱ و ۲ و ۳



جدول ۱: محاسبات انرژی در ترکیبات ۱ و ۲ و ۳

Compounds structure	1	1-1'	1	2	2-2'	2'	3	3-3'	3'
ZPE	0.106582	0.104774	0.103126	0.094188	0.091896	0.090749	0.091476	0.089094	0.090749
Eel	-1371.247	-1371.237	-1371.271	-3523.355	-3523.340	-3523.383	-16146.203	-16146.185	-16146.229
E <sub>a</sub> = Eel + ZPE <sup>c</sup>	-1371.147	-1371.138	-1371.174	-3523.267	-3523.253	3523.298	-16146.116	-16146.101	-16146.138
ΔE <sub>a</sub> <sup>b</sup> (Hartree)	0.026830	0.035523	0.00	0.0309126	0.0446991	0.00	0.0267840	0.0419526	-16146.143
ΔE <sub>a</sub> (kcal mol <sup>-1</sup> )	16.83	22.29	0.00	19.39	28.04	0.00	16.80	26.32	0.00
E <sub>a</sub> <sup>c</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )		5.46			8.64			9.52	0.00

[2] Desimoni G, Faita G, Garau S, and Righetti P, Tetrahedron, 52, 6241–6248 (1996).

[3] Yamabe Sh, Tsuchida N, and Minato T, Theor Chem Acc, 113, 95-106 (2005).

## بحث و نتیجه گیری

محاسبات در سطح نظری DFT//B3LYP/ 3-21G برای ایزومرهای ترانس: ۲ و ۵-تری فلورمتیل سولفون (۱)، ۲ و ۵-تری کلرومتیل سولفون (۲) و ۲ و ۵-تری برمومتیل سولفون (۳) نشان می‌دهد که در واکنش حذف چلوتروپی با استخلاف ترانس هم اثرات الکترونی و اثرات فضایی بر روی سرعت واکنش اثرگذار است که به دلیل شکل فضایی محصول است.

## منابع

[1] Suarez D, Sordo T.L, and Sordo J..A, J. Org. Chem. 60, 2848 -2852 (1995).