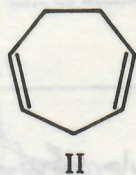
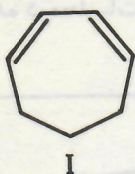


بررسی نظری صورتبندیهای گوناگون ۳،۱ - سیکلو هپتادی ان و ۴،۱ - سیکلو هپتادی ان با روش آمپرک مکانیک مولکولی

عیسی یآوری - میر فضل الله موسوی کوزه کنان
بخش شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران



محاسبات مکانیک مولکولی و پارامترها

محاسبات مکانیک مولکولی برای ترکیبات I و II با برنامه تکراری کامپیوتری بویید (۴) که به تازگی دقت و توانایی آن، نسبت به برنامه‌های مشابه، مورد تأکید قرار گرفته است (۳)، انجام شد. پارامترهای مربوط به خمش پیوندها و پیچش حول پیوندهای ساده و اتیلنی، همان است که پیشتر گزارش شده بود (۲). انرژی مزدوج شدن پیوندهای دو گانه در I از انرژی پیچش حول پیوند یگانه کربن-کربن در بوتادی ان به دست آمد. پتانسیلی با پایداری ۴۲۵ کیلو کالری بر مول برای آرایش مسطح (زاویه پیچشی صفر یا ۱۸۰ درجه) انتخاب گردید (۵).

مختصات تقریبی ساختار اولیه برای هر یک از دو مولکول با استفاده از برنامه کامپیوتری COORD با حدس زاویه‌های پیچشی از مدل‌های مولکولی فیژر-درایدینگ^۱ به دست آمد. محاسبات بر روی دستگاه کامپیوتر UNIVAC-۱۱۰۰ در مرکز محاسبات شبکه کامپیوتری وزارت کشاورزی از طریق پایانه‌هایی که در اختیار دانشگاه تربیت مدرس گذاشته شده است، انجام گرفت.

نتایج و بحث

نتایج محاسبات مکانیک مولکولی برای ۳،۱ - سیکلو هپتادی ان (I) در جدول ۱ و در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در مجموع، سه صورتبندی متمایز برای توصیف سطح انرژی پتانسیل

چکیده

محاسبات مکانیک مولکولی، با استفاده از برنامه کامپیوتری بویید، برای بررسی ساختار و انرژی صورتبندیهای گوناگون ۳،۱ - سیکلو هپتادی ان (I) و ۴،۱ - سیکلو هپتادی ان (II) انجام گرفته است. مولکول I دارای دو صورتبندی متقارن پایدار $I-C_2$ و $I-C_s$ و یک صورتبندی پرنرژی (حالت گذار) می‌باشد. تنها صورتبندی پایدار ترکیب II نامتقارن ($II-C_1$) است که برای رسیدن به تقارن میانگین-زمانی C_{2v} از صورتبندیهای پرنرژی و متقارن $II-C_2$ و $II-C_s$ می‌گذرد. ویژگیهای نمودار انرژی پتانسیل و شیوه‌های تبدیل صورتبندیهای گوناگون به همدیگر، مورد بحث قرار گرفته و پیشگوییهای در مورد بررسی تجربی صورتبندیهای این دو مولکول به عمل آمده است.

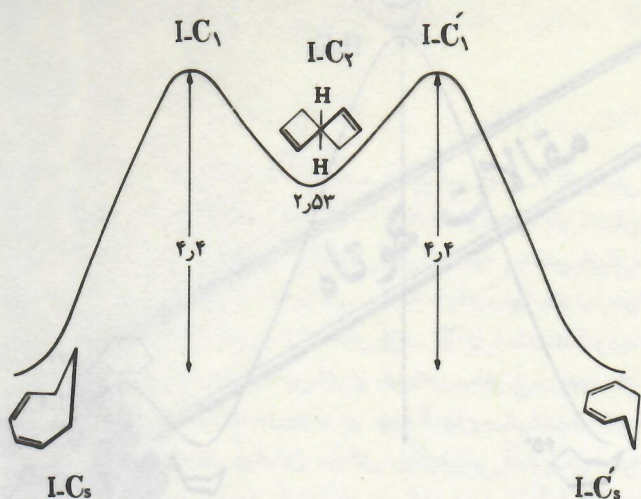
مقدمه

در سالهای اخیر، تلاش برای دستیابی به یک روش ساده نظری که توانایی پیشگویی پارامترهای انرژی و ویژگیهای ساختاری مولکولها را دارا باشد، منجر به تکوین مکانیک مولکولی (یامیدان نیرو) گردیده است (۱).

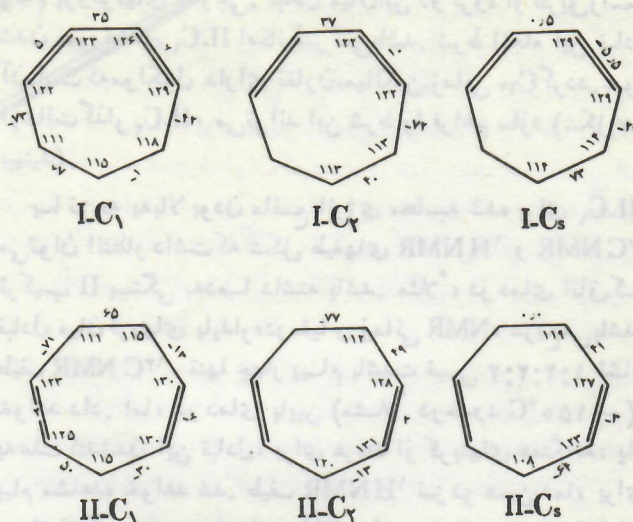
محاسبات آمپرک مکانیک مولکولی، با بهینه‌سازی وضعیت هندسی به وسیله برنامه‌های کامپیوتری، را می‌توان به سهولت و به ارزانی، حتی برای مولکولهای بزرگ آلی مورد استفاده قرار داد (۳۰۲). این محاسبات ارزش نظری و عملی فراوان دارد و می‌تواند نگرش ما را در باره ساختار و انرژی صورتبندیهای گوناگون مولکولها ژرفا بخشد.

در این نوشتار، نتیجه محاسبات مکانیک مولکولی برای صورتبندیهای گوناگون دو ایزومر ۳،۱ - سیکلو هپتادی ان (I) و ۴،۱ - سیکلو هپتادی ان (II)، و همچنین، شیوه تبدیل صورتبندیها به همدیگر را با استفاده از روش و برنامه کامپیوتری بویید (۵۰۴) گزارش می‌کنیم.

1. Fieser-Driending



شکل ۲. نتایج محاسبات آمبریک مکانیک مولکولی برای ۱، ۳-سیکلو هپتادی ان (I). انرژیها بر حسب واحد کیلوکالری بر مول هستند.



شکل ۱. زاویه‌های پیوندی داخلی و زاویه‌های پیچشی (دو وجهی) در صورتبندیهای گوناگون ۱، ۳-سیکلو هپتادی ان (I) و ۱، ۴-سیکلو هپتادی ان (II)

توزیع بولتسمان، بیش از ۱ درصد مولکولها را، در دمای اتاق، در بر نمی‌گیرد. بنابراین، در تبادل دو صورتبندی $I-C_5$ و $I-C_6$ تنها یک حد واسط به‌شمار می‌آید (شکل ۲ را ببینید).

میزان مشارکت انرژی مربوط به خمش زاویه پیوندی در صورتبندیهای $I-C_1$ و $I-C_2$ نسبت به صورتبندی $I-C_3$ ، کاهش پیدا کرده است. اما، انرژی پیچشی، و همچنین، انرژی مربوط به کنشهای ناپیوندی بالا رفته است.

در پایدارترین صورتبندی مولکول ۱، ۳-سیکلو هپتادی ان، یعنی صورتبندی $I-C_3$ ، پروتونهای هر یک از گروههای $-CH_2-$ ، نسبت به همدیگر، موقعیتهای متفاوتی دارند. لذا، انتظار می‌رود در طیف 1H NMR به صورت یک سیستم اسپینی AB پدیدار شوند. تبادل موقعیت این پروتونها، هنگامی صورت می‌گیرد که مولکول بتواند با عبور از حالت گذار ($I-C_1$) و حالت حدواسط $I-C_2$ ، دارای تقارن - میانگین - زمانی (C_{2v} time-averaged-symmetry) گردد. با توجه به کم بودن مانع انرژی (ΔG^\ddagger) بر سر راه این تبادل، انتظار می‌رود که حتی در حدود $170^\circ C$ - نیز به سرعت

این مولکول شناسایی شدند. پایدارترین صورتبندی، دارای صفحه تقارن (C_s) است که در آن پیوندهای دو گانه در یک صفحه قرار دارند. امکان جابه‌جایی الکترونها، این پیوندها، عامل پایداری بخش صورتبندی $I-C_3$ می‌باشد. صورتبندی متقارن $I-C_3$ ، علی‌رغم برخوردار بودن از انرژی پیچشی مناسب (جدول ۱)، انرژیهای مربوط به خمش زاویه‌های پیوندی (به علت گسترش زاویه‌های داخلی کرنهای اشباع نشده) و انرژی مربوط به برهم کنشهای ناپیوندی آن نسبتاً بالاست.

برای بررسی تبادل میان صورتبندیهای گوناگون، یکی از زاویه‌های پیچشی مناسب، مثلاً $C(4)-C(5)$ ، تغییر داده شد تا صورتبندی حالت گذار، که بالاترین انرژی را در نمودار انرژی پتانسیل دار است، به دست آید. صورتبندی اخیر، تقارن C_1 دارد و انرژی آن 4.74 کیلوکالری بالاتر از صورتبندی $I-C_3$ است. عبور از حالت گذار با تغییر اندازه زاویه پیچشی $C(5)-C(6)$ انجام گردید و صورتبندی متقارنی که انرژی آن 2.53 کیلوکالری بالاتر از $I-C_3$ می‌باشد به دست آمد. صورتبندی اخیر، بر اساس قانون

جدول ۱. انرژیهای محاسبه شده (کیلوکالری بر مول) در صورتبندیهای گوناگون ۱، ۳-سیکلو هپتادی ان و ۱، ۴-سیکلو هپتادی ان

۱، ۴-سیکلو هپتادی ان (II)			۱، ۳-سیکلو هپتادی ان (I)			انرژی
II-C ₅	II-C ₂	II-C ₁	I-C ₁	I-C ₂	I-C ₃	
۰.۴۸	۰.۲۴	۰.۲۹	۰.۴۲	۰.۳۷	۰.۲۴	کشش پیوندها
۳.۹۳	۴.۵۵	۲.۵۶	۲.۸۲	۰.۹۶	۴.۱۰	خمشی زاویه‌های پیوندی
۹.۰۶	۴.۳۵	۴.۸۴	۲.۷۷	۲.۱۸	-۱.۹۶	پیچشی زاویه‌های دو وجهی
۰.۰۵	۰.۰۲	۰.۰۶	۰.۱۳	۰.۳۷	۰.۱۰	خمشی برون صفحه‌ای
۶.۷۷	۵.۷۳	۶.۲۰	۷.۱۹	۷.۵۷	۶.۴۴	برهم کنشهای ناپیوندی
۲۰.۲۹	۱۴.۸۹	۱۳.۹۵	۱۳.۳۳	۱۱.۴۵	۸.۹۲	انرژی کل
۶.۳۴	۰.۹۴	۰.۰۰	۴.۴۱	۲.۵۳	۰.۰۰	انرژی نسبی

(ب) پروتونهای خارجی. تبادل میان این دو گروه از طریق راسمی شدن صورتبندی II-C₁ امکانپذیر نمی باشد. شرط انجام این تبادل آن است که مولکول دارای تقارن-میانگین-زمانی C_{2v} گردد. عبور از حالت گذار II-C₂، می تواند این شرط را فراهم سازد (شکل ۳ را ببینید).

با توجه به بالا بودن مانع انرژی محاسبه شده برای II-C₁، می توان انتظار داشت که شکل طیفهای ¹H NMR و ¹³C NMR ترکیب II بستگی به دما داشته باشد. مثلاً، در دمای اتاق که تبادل میان فرمهای پایدار، در مقیاس زمانی NMR، سریع می باشد، طیف ¹³C NMR، تنها چهار پیام باشدت نسبی ۱:۲:۲:۲ نشان خواهد داد. اما، در دمای پایین (مثلاً در حدود ۱۵۰°C-)، به علت کند شدن این تبادل، برای هر یک از کرینهای هفتگانه، یک پیام مشاهده خواهد شد. طیف ¹H NMR نیز در همین دما، برای هر یک از گروههای متیلن (-CH₂-) دو نوع پروتون داخلی و خارجی نشان خواهد داد.

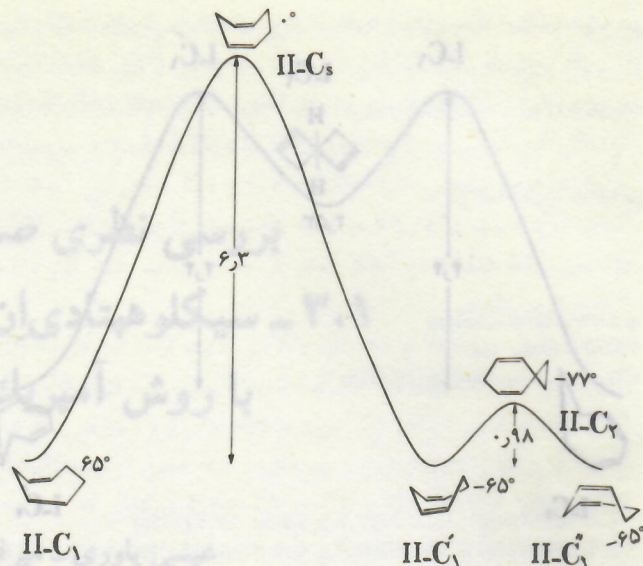
این محاسبات نشان می دهد که ۱، ۳-سیکلو هیتادی ان حدود ۵ کیلوکالری برمول پایدارتر از ۱، ۴-سیکلو هیتادی ان می باشد (جدول ۱). گرمای هیدروژن دار کردن این دو ترکیب به صورت تجربی به دست آمده است (۱۰)، و مقدار آن (۶ کیلوکالری برمول) با مقدار محاسبه شده سازگاری دارد.

سپاسگزاری

از مرکز محاسبات شبکه کامپیوتر وزارت کشاورزی، به خاطر همکاری صمیمانه شان، و از همکاران دانشگاهی، آقای محسن محمدزاده، به خاطر تلاش و شکیبایی شان در راه اندازی برنامه های کامپیوتری مورد استفاده در این پژوهش، سپاسگزاریم.

مراجع

1. U. Burkert and N. L. Allinger, «Molecular Mechanics», ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, 1982.
2. F. A. L. Anet and I. Yavari, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 7640 (1977).
3. F. A. L. Anet and R. Anet, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5355 (1985).
4. R. H. Boyd, *J. Chem Phys.*, **49**, 2574 (1968).
5. F. A. L. Anet and I. Yavari, *Tetrahedron*, **34**, 2789 (1978).
6. G. Favini, G. Buemi and M. Raimondi, *J. Mol. Structure*, **2**, 137 (1968).
7. J. Kao and N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 975 (1977).
8. J. F. Chiang and S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 420 (1968).
9. K. Hagen and M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3643 (1972).
10. R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. V. E. Doering, W. R. Roth, and G. Schröder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8605 (1973).



شکل ۳. نتایج محاسبات آمبریک مکانیک مولکولی برای ۱، ۴-سیکلو هیتادی ان (II). انرژیها بر حسب واحد کیلوکالری بر مول هستند. اندازه یکی از زاویه های پیچشی برای سهولت درک تغییر صورتبندی، نشان داده شده است.

صورت گیرد.

پیشتر، دو گزارش (۷ و ۶) در باره نتایج محاسبات مولکولی برای I منتشر گردیده بود. در یکی از این گزارشها (۶)، صورتبندی C_{2v} حدود ۴۳ کیلوکالری پایدارتر از صورتبندی C_s پیشگویی گردیده است؛ در حالی که در گزارش دیگر (۷)، انرژی هر سه صورتبندی I-C₁، I-C₂، I-C₃ نزدیک به هم دیگر محاسبه شده اند. بررسیهای تجربی پراش الکترون در فاز گاز برای I نشان می دهد که بهترین صورتبندی این مولکول، تقارن C_s دار است (۹ و ۸). محاسباتی که در این نوشتار گزارش می شود با نتایج تجربی سازگاری بیشتری دارد. نتایج محاسبات مکانیک مولکولی برای ۱، ۴-سیکلو هیتادی ان (II) در جدول ۱ و در شکلهای ۱ و ۳ نمایش داده شده است. پایدارترین صورتبندی این مولکول، یعنی صورتبندی II-C₁، کایرال می باشد. انرژی لازم برای تبادل صورتبندی اخیر با تصویر آئینه ای اش (یعنی انرژی راسمی شدن) حدود ۶ کیلوکالری برمول محاسبه گردیده است. علت بالا بودن انرژی حالت گذار II-C₂، نامناسب بودن زاویه های پیچشی آن است (جدول ۱ را ببینید).

پایدارترین صورتبندی مولکول II دارای هفت نوع کرین متفاوت می باشد. هنگامی که فرایند راسمی شدن، با سرعت کافی صورت گیرد، مولکول دارای تقارن C_s می شود و تنها ۴ نوع کرین متفاوت خواهد داشت. پروتونهایی که بر روی کرینهای سیر شده در II قرار دارند، دو دسته هستند: (الف) پروتونهای داخلی و