

بررسی پدیده‌های دینامیک در متیلن سیکلواکتان با روش مکانیک مولکولی

مهران غیائی

دانشکده شیمی - دانشگاه صنعتی اصفهان

جدول ۱. انرژی صورتبندیهای قایق - صندلی برای متیلن سیکلواکتان

نام	عنصر تقارن	انرژی فشار نسبی محاسبه شده (کیلو کالری بر مول)
BC-۳	C _v	۰٫۰
BC-۶	C _v	۰٫۰۹
BC-۸	C _v	۱٫۰
BC-۵	C _s	۴٫۰
BC-۱	C _s	۳٫۲
BC-۳	C _s	۶٫۸

چکیده: محاسبات مکانیک مولکولی تکرارپذیر برای هم‌صورتیهای قایق - صندلی متیلن سیکلواکتان گزارش می‌شود. وارونگی حلقه و چرخش کاذب در این مولکول با روش محاسباتی مکانیک مولکولی مطالعه شده و انرژی آزاد فعالسازی (ΔG^\ddagger) برای این فرایندها، به ترتیب، ۸٫۱ و ۳٫۹ کیلوکالری بر مول محاسبه شده است.

مقدمه

در این گزارش محاسبات مکانیک مولکولی برای صورتبندیهای قایق - صندلی متیلن سیکلواکتان، با استفاده از روش و برنامه کامپیوتری بوید (۱)، ارائه می‌شود. پارامترهای تجربی مکانیک مولکولی برای محاسبات انرژی فشار در متیلن سیکلواکتان همانهایی هستند که توسط بوید و دیگران برای هیدروکربنها به کار برده شده‌اند (۲ و ۳).

نتایج و بحث

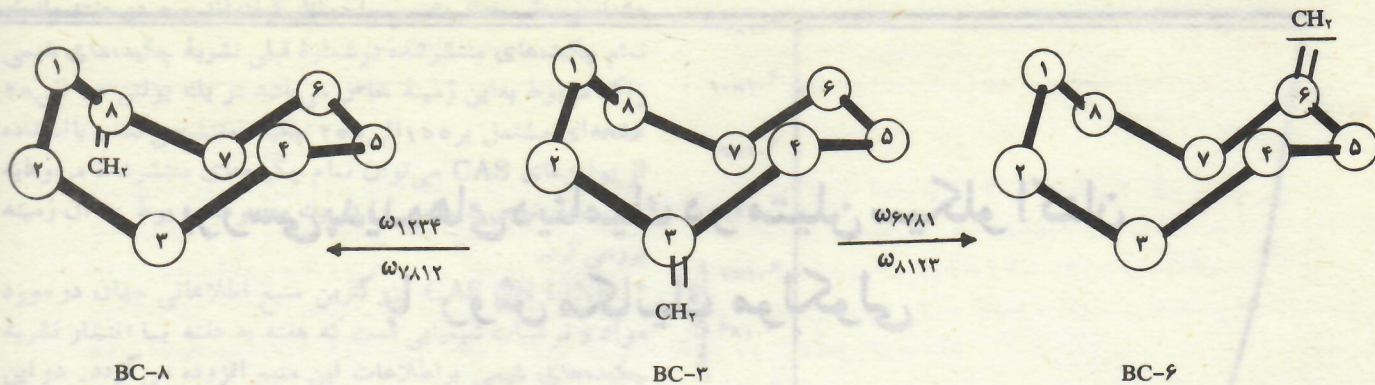
اولین گزارش درباره صورتبندی متیلن سیکلواکتان در سال ۱۹۷۰ منتشر شده که شواهد به دست آمده از طیف‌سنجی $^1\text{Hnmr}$ به تنهایی، به این نتیجه منجر شد که متیلن سیکلواکتان دارای صورتبندی BC-۱ است (۴). اما مطالعه ترکیب به کمک $^1\text{Hnmr}$ و $^{13}\text{Cnmr}$ در فرکانس ۳۵۰MHz نشان داد که این ترکیب دارای آرایش BC-۳ می‌باشد (۵).

محاسبات مکانیک مولکولی برای صورتبندیهای قایق-صندلی (BC) داده شده در جدول ۱ انجام گرفته‌اند. پایدارترین صورتبندی، فرمی از صورتبندی قایق - صندلی است که در آن گروه وینیلیدین ($\text{C}=\text{CH}_2$) در موقعیت ۳ باشد (BC-۳). صورتبندی دیگری که از لحاظ انرژی بعد از BC-۳ قرار دارد، آرایش BC-۶ (یا BC-۴) است که انرژی آن ۰٫۹ کیلوکالری از آرایش BC-۳ بیشتر است. بنابراین، بایستی در دمای اتاق صورتبندی BC-۳، صورتبندی غالب بوده و در دمای پایین و در انطباق با نتایج

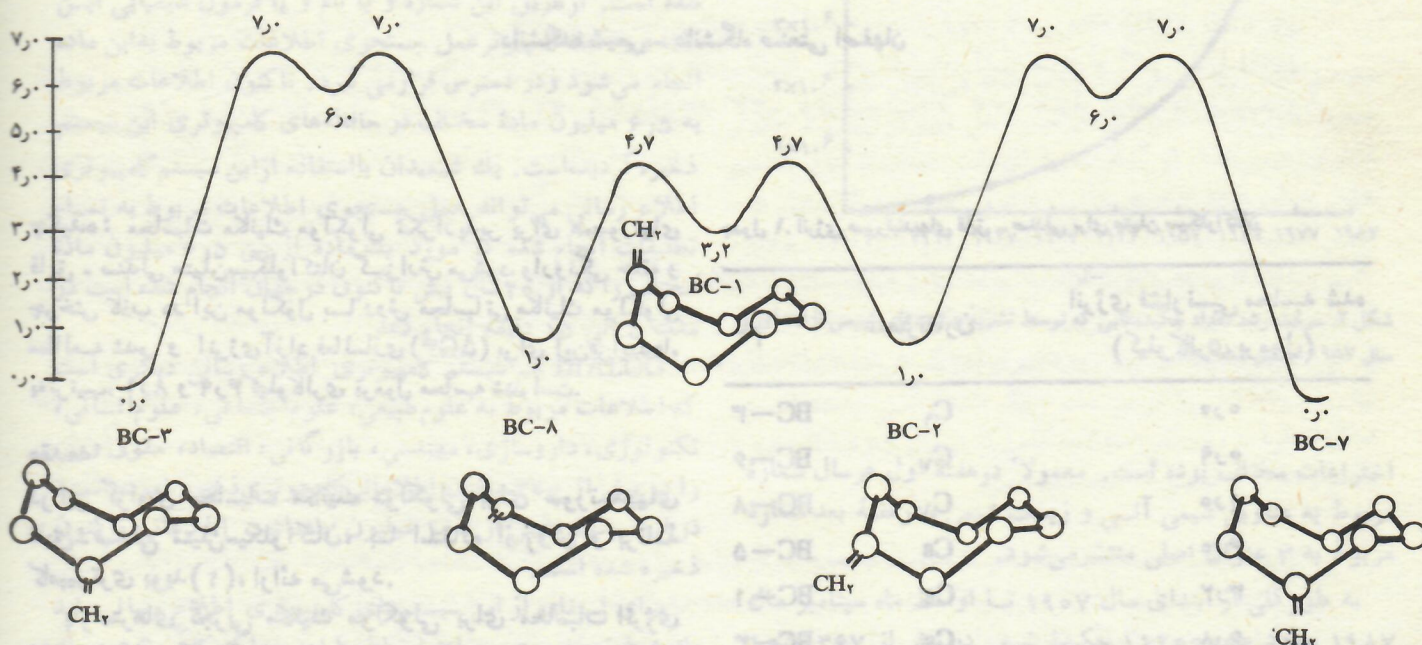
تجربی (۵) تنها صورتبندی عمده باشد.

تبدیل صورتبندیهای مختلف قایق-صندلی به یکدیگر. فرایندهای دینامیک

۱- فرایند چرخش کاذب یا شبه چرخش صورتبندیهای قایق - صندلی متیلن سیکلواکتان شبیه صورتبندیهای قایق - صندلی سیکلواکتان و سیکلواکتان (۶)، می‌توانند چندین فرایند دینامیک انجام دهند. یک فرایند، چرخش کاذب در صورتبندی قایق-صندلی است که دارای یک حد واسطه پر انرژی به نام صورتبندی قایق-صندلی تابدار (TBC) می‌باشد. فرایند دینامیک دیگر در سیستمهای حلقوی، وارونگی حلقه است که آنتالپی این فرایندها را به‌طور مشروح برای حلقه‌های هشت‌تایی تعریف کرده است (۷). BC-۳ و TBC، کایرال هستند، در نتیجه بسته به جهت حرکت درون چرخشی، دو مسیر برای آن وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، چرخش با حد واسطه TBC بسته به جهت



شکل ۱. مسیرهای تصویر آینه‌ای برای چرخش کاذب



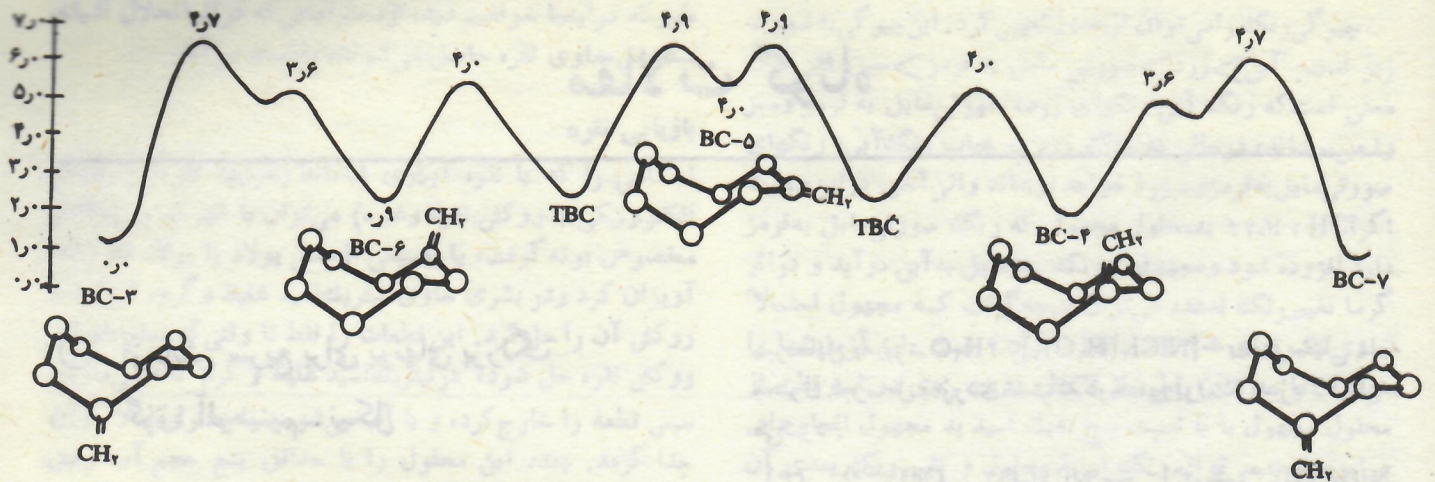
شکل ۲. مسیر (۱) برای چرخش کاذب در متیلن سیکلواکتان

جدول ۲. انرژی صورتبندیهای حالت گذار برای فرایندهای دینامیک در متیلن سیکلواکتان

انرژی فشار نسبی (کیلو کالری برمول)	زاویه پیچشی چرخانده شده	حالت گذار
۴۷	$\omega_{۶۷۸۱}$ و $\omega_{۸۱۲۳}$	$(BC-3 \rightleftharpoons BC-6)^\ddagger$
۴۹	$\omega_{۵۶۷۸}$ و $\omega_{۷۸۱۲}$	$(BC-6 \rightleftharpoons BC-5)^\ddagger$
۷۰	$\omega_{۱۲۳۴}$ و $\omega_{۷۸۱۲}$	$(BC-3 \rightleftharpoons BC-8)^\ddagger$
۴۷	$\omega_{۸۱۲۳}$	$(BC-8 \rightleftharpoons BC-1)^\ddagger$
۱۰۰۸	$\omega_{۳۴۵۶}$ و $\omega_{۴۵۶۷}$	$(BC-3 \rightleftharpoons BC-3)^\ddagger$
۱۶۳	$\omega_{۵۶۷۸}$ و $\omega_{۶۷۸۱}$	$(BB-3 \rightleftharpoons BC-1)^\ddagger$
۸۱	$\omega_{۸۱۲۳}$ و $\omega_{۳۴۵۶}$	$(BC-1 \rightleftharpoons BC-5)^\ddagger$
۸۴	$\omega_{۸۱۲۳}$ و $\omega_{۵۶۷۸}$	$(BC-6 \rightleftharpoons BC-8)^\ddagger$

انجام فرایند می‌تواند از یک صورتبندی BC-6 یا BC-8 بگذرد. هر دو مسیر چرخش کاذب، به تصویر آینه BC-3 یعنی BC-7 منتهی می‌شوند. نمودارهای انرژی پتانسیل محاسبه شده با مکانیک مولکولی در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. هر یک از مسیرها دارای یک حد واسطه قایق-صندلی است که دارای یک صفحه تقارن می‌باشند (BC-5 یا BC-1).

مسیری که از حد واسطه قایق-صندلی BC-5 می‌گذرد، در مقایسه با مسیر دوم (با حد واسطه BC-1) انرژی کمتری لازم دارد و با سد انرژی تجربی (۴۵ کیلوکالری) بیشتر همخوانی دارد (مقایسه شده: ۴۹ کیلوکالری برمول). وقتی هر یک از این فرایندهای چرخش کاذب سریع باشند، تقارن میانگین زمانی مولکول مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه متیلن سیکلواکتان دارای ۱۴ پروتون است، با آهسته شدن فرایند چرخش کاذب و از دست دادن این صفحه تقارن انتظار می‌رود که در طیف $^1H_{NMR}$ آن چهارده پیک جذب مشاهده شود. لازم به یادآوری است که مشاهده پیکهای مجزا فقط



شکل ۳. مسیر (۲) برای چرخش کاذب در متیلین سیکلو اکتان

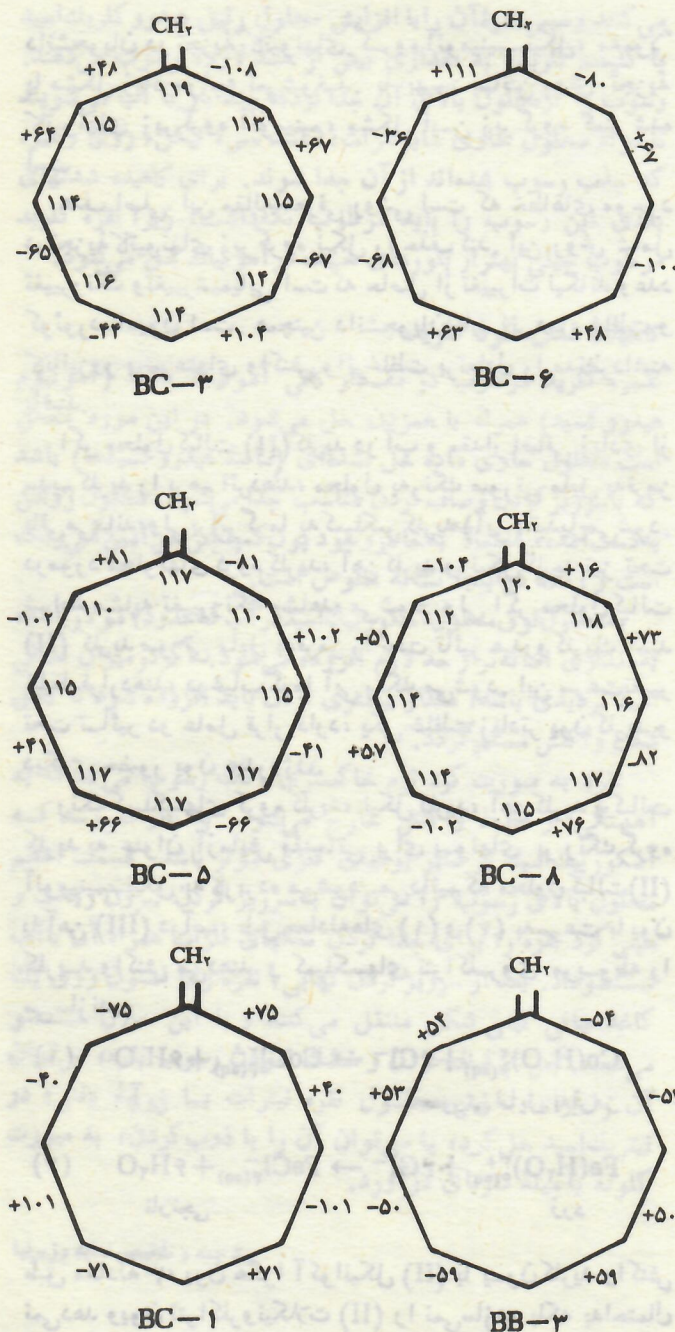
به کمک دستگاههای nmr که در فرکانسهای بالا کار می کنند متدوراست. مکانیسم دیگری برای چرخش کاذب، تبدیل $BC-3$ به تصویبر آینه اش $BC-7$ از طریق یک حد واسطه قایق- قایق است. سد انرژی محاسبه شده برای این مسیر (۱۵۸ کیلو کالری برمول) بسیار بزرگتر از سد انرژی مسیره های با حد واسطه TBC است. در جدول ۲ انرژی بیشینه صورتبندیهای مسیره های مختلف داده شده است. شکل ۴ زوایای پیچشی صورتبندیهای مختلف قایق- صندلی را نشان می دهد.

۲- فرایند وارونگی حلقه

محاسبات مکانیک مولکولی نشان می دهند که مسیر انجام فرایند وارونگی حلقه از طریق حد واسطه $BB-3$ با سد انرژی تجربی ۸۱ کیلو کالری برمول) سازگار است. اما محاسبات نشان می دهند که این فرایند می تواند از طریق تبدیل $BC-1$ به $BC-5$ یا از طریق تبدیل $BC-6$ به $BC-8$ با سد انرژیهای به ترتیب ۸۱ و ۸۴ کیلو کالری برمول انجام گیرد و اختلاف انرژی هر دو مسیر با سد انرژی تجربی ناچیز می باشد.

مراجع

1. Boyd, R.H., *J. Chem. Phys.*, **49**, 2574 (1968)
2. F.A.L. Anet and I. Yavari., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 7640 (1977).
3. ———, *Tetrahedron*, **34**, 2879 (1978).
4. F.A.L. Anet, M. St. Jacques, and P.M. Henrichs., *Intra-Science Chemistry Reports*, Vol.4 (1970).
5. F.A.L. Anet and M. Ghiaci., unpublished work.
6. (a) F.A.L. Anet, M. St. Jacques, P.M. Henrichs, A.K. Cheng, J. Krane and L. Wong., *Tetrahedron*, **39**, 1629 (1974);
(b) M. Ghiaci., submitted for publication
7. F.A.L. Anet., and R. Anet in «Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy» L.M. Jackman and F.A. Cotton, Academic Press, NY (1975).



شکل ۴. زوایای پیچشی زوایای بیرونی در صورتبندیهای مختلف.