

تعیین ساختار مولکولی و صورتبندی سیکلو تریس متا آزو بنزن به روش طیف سنجی و

محاسبات شیمی کوانتومی با استفاده از روش DFT- B3LYP

حسین طاهرپور*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۳۱

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۶/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۲۹

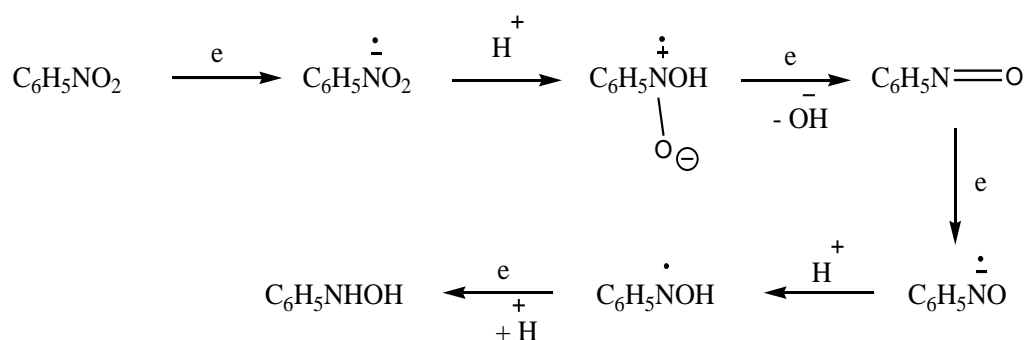
چکیده:

در شرایط کاملاً کنترل شده ترکیب ۱-۳ دی نیترو بنزن در روی الکتروود سربی تحت شدت جریان ثابت در یک سیستم الکتروشیمیایی با دو سل جدا از هم احیاء و سنتز شد. مطالعات طیفی مانند ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ ، $^{15}N-NMR$ و همچنین آنالیز عنصری هیدروژن، نیتروژن و کربن نشان داد که محصول سیکلوتریس متا آزو بنزن است که برای اولین بار سنتز شده است. جهت اطمینان بیشتر، مطالعات CV نیز حضور ترکیب آزو را تایید کرد. در این بررسی با استفاده از محاسبات کامپیوتری و بکارگیری روش B3LYP و مجموعه‌های پایه 6-31G و 6-31+G پنج ساختار بدست آمده است. دو ساختار مینیمم، یک ساختار حالت گذرا و دو ساختار نقطه زینی، طیف‌هایی که از ساختار بهینه شده (۲) حاصل گردیده است انطباق خوبی را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

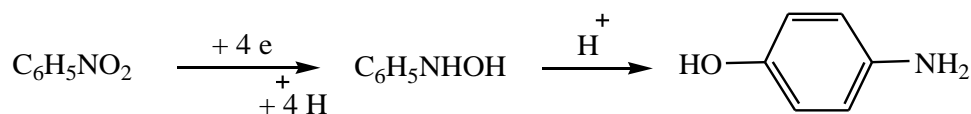
واژگان کلیدی: احیاء الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه ای، B3LYP، نقطه زینی، PES

۱- مقدمه:

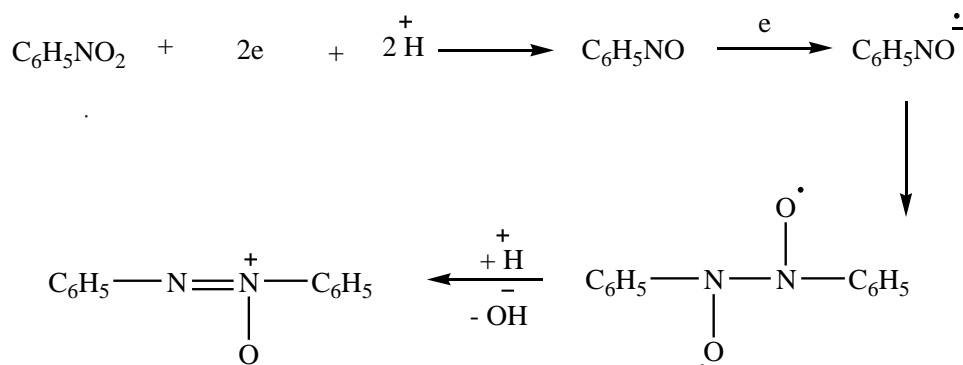
احیاء الکتروشیمیایی ترکیبات نیترو آروماتیک کاملاً شناخته شده است [۱، ۲]. محققین نشان داده اند که شرایط تجربی مانند pH، پتانسیل و دما اثر بسیار شدیدی بر روی گوناگونی محصول الکتروودی و مکانیسم واکنش الکتروشیمیایی دارد. روش پلاروگرافی، ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل ثابت بعنوان روشهای بسیار مؤثری در تایید و تعیین مکانیسم واکنش الکتروودی بکار گرفته می‌شوند. شرایط آزمایش همانطور که گفته شد بسیار مهم است. مثلاً در pH های زیر ۵ مطالعات پلاروگرافی نشان می‌دهد که احیای ترکیب نیترو بنزن بصورت زیر است (واکنش ۱).



این مکانیسم نشان می‌دهد که محصول واکنش فنیل هیدروکسی آمین است. در شرایط اسیدی تر (درحضور یک اسید قوی) محصول می‌تواند پارا آمینو فنل باشد (واکنش ۲).



احیاء ترکیبات نیترو آروماتیک در محیط قلیایی منجر به دیمریزه شدن این ترکیبات می‌شود که نتیجه آن ترکیبات آزوکسی، آزو و یا هیدرازینی است (واکنش ۳).



با ملاحظه چنین مکانیسمی و همچنین ساختار هندسی ترکیب ۱ و ۳- دی نیترو بنزن می‌توان پیش بینی نمود که احیاء متا دی نیترو بنزن منجر به تولید یک ترکیب حلقوی آزویی با گروه های آزاد شود. با این نگرش، دکتر علی اکبر و همکاران در سال ۱۳۷۷ با روش احیاء الکتروشیمیایی و با شروع از ترکیب ۱ و ۳- دی نیترو بنزن موفق به سنتز ترکیبی با فرمول شیمیایی $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$ شدند [۳]. در بررسی فعلی سعی شده است تا با کنار هم نهادن محاسبات مولکولی و تحلیل طیف های حاصل از نمونه سنتزی ساختاری مناسب برای این ترکیب بدست آوریم.

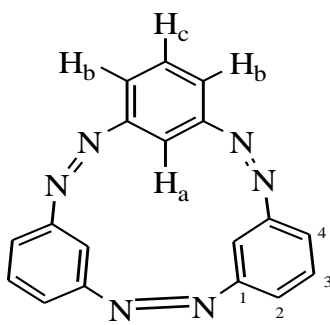
۲- تحلیل طیف ها

۱-۲- طیف IR

طیف IR ترکیب سیکلو تریس متا آزو بنزن بصورت قرص KBr گرفته شده است. در این طیف، جذب کششی ضعیف آزو $\text{N}=\text{N}$ در $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ و جذب فرعی مربوط به گروه آزوی با دو استخلاف آروماتیکی بصورت سپس در 1420 cm^{-1} - مشاهده می‌شود. همچنین، الگوی مربوط به حلقه بنزن با دو استخلاف بصورت متا در ناحیه $1800-1900 \text{ cm}^{-1}$ - و همچنین جذب دیگری در طول موج $680-900 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود.

۲-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ و طیف بسط داده شده آن (حلال CDCl_3)

با توجه به ساختار (الف) پروتون H_a با جابجایی شیمیایی ۹ ppm شکافتگی بسیار ظریفی را با پروتون های ناحیه متا H_b نشان می دهد و بصورت سه تایی (t) شکافته می شود. H_b با جابجایی شیمیایی ۸/۶ ppm توسط H_c به دو تایی با شکافتگی بزرگتر و سپس به صورت ظریفتر با H_a شکافته شده و بصورت dd دیده می شود. H_c با جابجایی شیمیایی ۷/۸ ppm توسط دو پروتون H_b به سه تایی (t) شکافته شده است. لازم به ذکر است که H_a به جهت قرار گرفتن بین دو گروه آزوی الکترون کشنده جابجایی شیمیایی بزرگتری را نسبت به H_c که در مجاورت یک گروه آزو قرار دارد، نشان می دهد.



الف

۲-۳- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (حلال CDCl_3)

در این طیف چهار جذب در ناحیه آروماتیکی دیده می شود. با توجه به جداول استاندارد موجود می توان جابجایی شیمیایی کربن های حلقه را بطور تقریبی محاسبه نمود که همخوانی مناسبی را با جذب های مشاهده شده نشان می دهد. البته وجود دو گروه آزو تغییراتی را ایجاد نموده است.

$$C_1 = 128/5 + 22/2 = 150/7 \text{ ppm}$$

$$C_2 = 128/5 - 6/2 = 122/3 \text{ ppm}$$

$$C_3 = 128/5 + 0/5 = 129 \text{ ppm}$$

$$C_4 = 128/5 - 3 = 125/5 \text{ ppm}$$

۲-۴- طیف $^{14}\text{N-NMR}$ (حلال CDCl_3)

در این طیف فقط یک جذب نیتروژن دیده می شود که می تواند دلالت بر وجود ساختاری بسیار متقارن داشته باشد.

۲-۵- طیف جرمی

جرم مولکول ۳۱۲ که منطبق با فرمول مولکولی $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$ است دیده می شود. جذب های پیک های مربوط به از دست دادن های متوالی گروه های N_2 در نواحی ۲۸۴ و ۲۵۶ و ۲۲۸ که با از دست دادن واحد های ۲۸ بدست می آیند مشاهده می شوند.

نتایج مربوط به آنالیز عنصری نیز با فرمول مذکور همخوانی دارد.

۳- محاسبات کامپیوتری

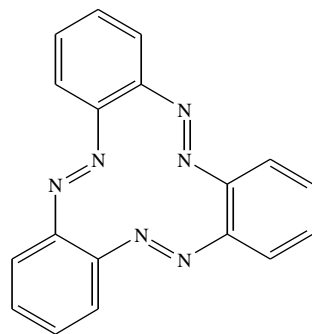
۳-۱- روش محاسبه

در تمامی محاسبات از متد DFT-B3LYP استفاده شده است. مجموعه پایه بکار رفته برای تمام اتمهای هیدروژن و کربن 6-31G و برای اتمهای نیتروژن 6-31+G است. به جهت محدودیت سیستم محاسباتی، انجام محاسبات با مجموعه پایه پیچیدهتر امکان پذیر نبوده است. برای تشخیص اینکه هر یک از ساختارهای اپتیمایز شده مینیمم است یا حالت گذرا و همچنین بدست آوردن مقادیر ZPE محاسبه فرکانس در همان سطحی که برای اپتیمایز کردن بکار رفته است انجام شد. در هر مورد از مقدار E_{el} برای بیان تفاوت انرژی ساختارهای مختلف استفاده شده است. تمامی محاسبات توسط برنامه گوسین ۹۸ انجام شده است [۴].

۴- نتایج و بحث:

هدف از انجام این محاسبات یافتن ساختارهای مینیمی است که با داده های تجربی منطبق باشند. یعنی توجیه کننده داده های طیفی باشند. و همچنین یافتن پاسخ مناسبی برای این پرسش که آیا با یک سیستم ثابت سرو کار داریم یا یک سیستم دینامیک؟ این سؤال از آنجا ناشی می شود که طیف ها دلالت بر وجود ساختاری با تقارن بسیار بالا دارند و می دانیم که ساختارهای بسیار متقارن لزوما کمترین انرژی را دارا نیستند و ممکن است با مولکول هایی سرو کار داشته باشیم که در دمای اتاق سریعا به یکدیگر تبدیل می شوند و طیف های NMR تنها نشان دهنده یک میانگین از ساختارهای مختلف باشند. می دانیم که مولکولها سعی می کنند که تقارن خود را به طریقی کاهش داده و به ساختارهایی با تقارن کمتر و مطلوبتر از نظر انرژی تبدیل شوند.

هر ساختار با انرژی کمتر لزوما پاسخ مناسبی به این پرسش نیست، چرا که در صورت امکان باید مسیر مناسبی برای تبدیل به ساختارهای هم شکل خود داشته باشد. در غیر اینصورت توجیه کننده تقارن بالای مشاهده شده در طیفهای NMR نخواهد بود. بنابراین در تلاش صورت گرفته سعی شده است تا نقاط مختلف روی PES این مولکول معین و اپتیمایز شوند. اولین نکته ای که باید خاطر نشان ساخت اینست که ساختارهایی با پیوند آزوی ترانس کنار گذاشته می شوند. به جهت فشار زاویه ای زیاد، مولکول نمی تواند سه پیوند ترانس داشته باشد. بررسی با مدل نشان داده است که در آن فشار زاویه ای و دافعه واندروالسی زیادی وجود خواهد داشت و پیوندهای دوگانه آزو فشار زیادی را متحمل خواهند شد. از طرفی سنتز مولکول (ب) قبلا گزارش شده است که در حالت بلوری تقارن C_2 دارد و احتمالا بصورت کنفورماسیون مارپیچ (helical) است. اما بصورت محلول چرخش سریعی حول پیوند C-N وجود دارد [۵].



ب

ساختارهای دارای یک یا دو پیوند ترانس نه تنها تقارن بالای مشاهده شده در طیف ها را توجیه نمی کنند بلکه روشی برای تبدیل سریع آنها بگونه ای که به سرعت معادل شوند نیز وجود ندارد. بدیهی است که هر سه پیوند باید به صورت سیس وجود داشته باشند.

در این بررسی، دو ساختار مینیمم، یک ساختار حالت گذرا و دو ساختار نقطه زینی یافته و بهینه سازی شده اند که در ادامه به چگونگی ارتباط آنها می پردازیم. انرژی نسبی آنها در جدول (۱) و ساختارهای بهینه شده آنها در شکل (۱) ارایه شده است. همچنین مختصات کارترین این ساختارها در قسمت اطلاعات تکمیلی آورده شده است.

بررسی طیف NMR نشان می دهد که سه نوع پروتون متفاوت، چهار نوع کربن و فقط یک نوع نیتروژن است. بنابراین میتوان اینگونه نتیجه گیری نمود که (۱) در حال بررسی یک مولکول با تقارن بالا هستیم و یا (۲) با مولکولهایی با تقارن پایین مواجه هستیم که می توانند از طریق حالت گذاری با انرژی فعالسازی پایین و در عین حال با تقارن بالا سریعتر از آنکه توسط دستگاه NMR تشخیص داده شوند به یکدیگر تبدیل شده و به صورت یک ساختار میانگین مشاهده می شوند.

بر این اساس، به عنوان نقطه آغازین در یافتن ساختار مناسب جهت بهینه سازی، ساختار (۴) با تقارن D_{3h} انتخاب گردید (شکل ۱).

جدول ۱. مقادیر مربوط به تقارن، انرژی الکترونی (Eel)، انرژی الکترونی نسبی نسبت به ساختار ۲، انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPE) و تعداد فرکانسهای موهومی (Nimag) ساختارهای بهینه شده ۱-۵.

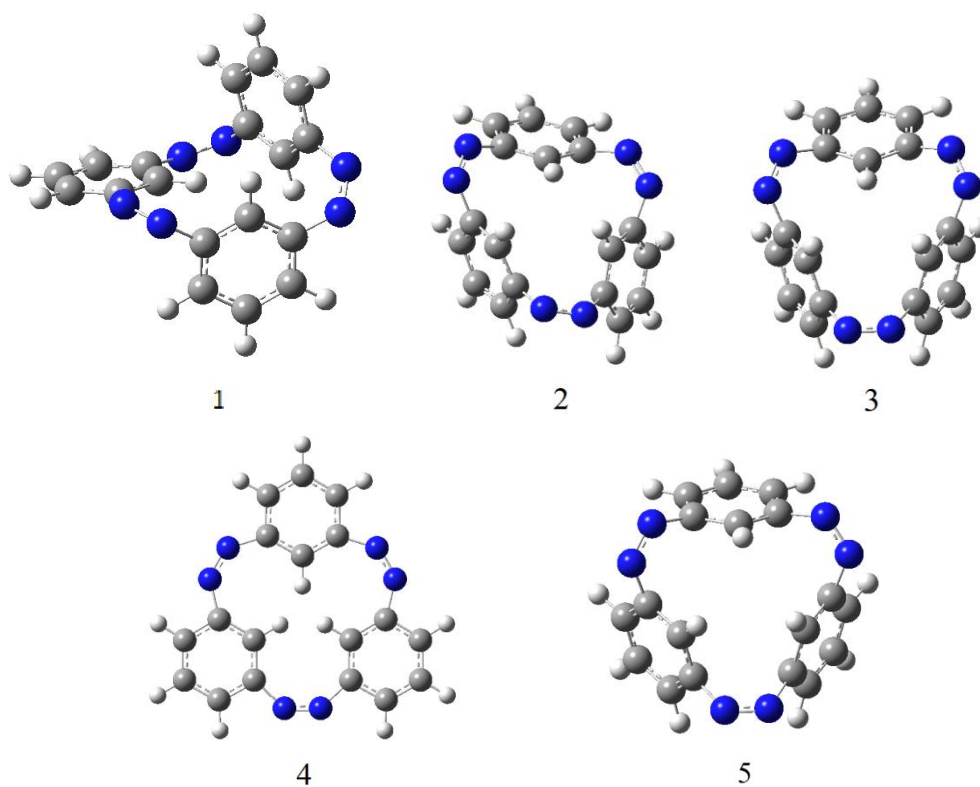
ساختار	تقارن	$-E_{el}$ (h)	نسبی E_{el} (kcal/mol)	ZPE (h)	Nimag
۱	C_1 (C_2)	۱۰۲۱/۱۶۶۶۷۹۹	-۷/۱۱۷	۰/۲۶۹۹۸۶	۰
۲	C_1	۱۰۲۱/۱۵۵۳۳۷۴	۰/۰۰۰	۰/۲۶۹۱۵۸	۰
۳	C_1 (C_S)	۱۰۲۱/۱۵۵۰۷۰۰	۰/۱۶۷	۰/۲۶۸۹۹۶	۱
۴	D_{3h}	۱۰۲۱/۱۰۲۳۰۵۸	۳۳/۲۷۸	۰/۲۶۷۳۳۲	۳
۵	C_1 (C_{3V})	۱۰۲۱/۱۵۲۵۲۱۴	۱/۷۶۷	۰/۲۶۸۳۵۰	۲

چرا که بطور منطقی این ساختار باید بتواند تعداد درستی از سیگنال های ^1H ، ^{13}C و ^{14}N را (و نه لزوماً جابجایی شیمیایی صحیح) در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی در دسترس قرار دهد. محاسبه فرکانس روی ساختار بهینه شده (۴) وجود سه فرکانس موهومی را نشان می‌دهد که اندازه و تقارن آنها به ترتیب عبارت است از:

(E'') $318/2599\text{ cm}^{-1}$ (اولین فرکانس)، (E'') $318/2599\text{ cm}^{-1}$ (دومین فرکانس) و (A_2'') $73/4444\text{ cm}^{-1}$.

(سومین فرکانس) و همچنین فقط فرکانس سوم در IR فعال است. در نتیجه این ساختار یک نقطه زینی بوده و نمی‌تواند مولکول مورد نظر ما باشد و کنار گذاشته می‌شود.

در ادامه، بهینه سازی مجدد ساختار (۴) بدون اعمال هر گونه عنصر تقارنی ساختار (۱) را بدست می‌دهد که فاقد فرکانس موهومی بوده و در نتیجه یک ساختار مینیمم است (شکل ۱). طبق مقادیر مندرج در جدول (۱) در بین تمامی ساختارهای بهینه سازی شده ساختار (۱) کمترین میزان انرژی را داراست، تقارن آن C_1 است (بسیار نزدیک به C_2) بنابراین دست کم



شکل ۱. ساختارهای بهینه شده ۵-۱ در سطح B3LYP.

انتظار می‌رود که سه سیگنال ^{14}N در طیف NMR آن دیده شود. همچنین، به گونه‌ای آشکار هیچ نوع ساختار حالت گذار با انرژی فعالسازی اندک وجود ندارد که از طریق آن ساختار (۱) چنان به سرعت به ساختارهایی همانند خود تبدیل شود که در نتیجه آن اتمهای نیتروژن، و همچنین هیدروژن و کربنهای نظیر به نظیر در حلقه‌های بنزن مختلف معادل هم شوند. بنابراین، انتظار می‌رود که تعداد سیگنالهای بسیار بیشتری از آنچه که در بررسی‌های طیفی مشاهده شده است برای عناصر

مورد نظر دیده شوند. بنابراین، ساختار (۱) نیز همانند (۴) کنار گذاشته می شود. دنبال نمودن سومین فرکانس ساختار (۴)، "A2" ساختار (۵) با تقارن C_1 (بسیار نزدیک به C_{3v}) را بدست می دهد. انتظار می رود که ساختاری چنین متقارن بتواند تمامی پیک های مشاهده شده در طیف های NMR مربوط به عناصر 1H ، ^{13}C ، و ^{14}N را به درستی پدید آورد (جدول ۲)، ولیکن محاسبه فرکانس وجود دو فرکانس موهومی نزدیک به هم با طول موج هایی که به ترتیب عبارتند از $-50/87.02 \text{ cm}^{-1}$ و $-48/8629 \text{ cm}^{-1}$ را حاصل نموده است که مؤید آنستکه این ساختار یک saddle point است. دنبال نمودن هر یک از این فرکانس های موهومی آنرا به ساختار (۲) با تقارن C_1 تبدیل میکند که فرکانس موهومی ندارد و یک مینیمم است.

جدول ۲. جابجایی های شیمیایی 1H NMR محاسبه شده برای ساختارهای ۱-۵^{الف} و مقایسه آنها با مقادیر تجربی

ساختار	δ (ppm)
۱	$5/7$ (۱H), $5/9$ (۲H), $6/1$ (۲H), $7/6$ (۲H), $7/7$ (۲H), $8/0$ (۱H), $8/6$ (2H)
۲	$5/0$ (۱H), $5/4$ (۱H), $5/9$ (۱H), $6/0$ (۱H), $6/4$ (۱H), $7/0$ (۲H), $7/2$ (۱H), $7/3$ (۱H), $7/5$ (۱H), $7/6$ (۱H), $7/8$ (۱H)
۳	$5/0$ (۱H), $5/9$ (۲H), $6/3$ (۲H), $6/4$ (۲H), $7/2$ (۲H), $7/6$ (۲H), $7/8$ (۱H)
۴	$7/1$ (۲H), $7/3$ (۱H), $8/6$ (۳H), $9/7$ (۳H), $9/8$ (۳H)
۵	$5/8$ (۳H), $6/4$ (۶H), $7/4$ (۳H)
نتیجه تجربی	$7/8$ (t, ۳H), $8/6$ (dd, ۶H), $9/0$ (t, ۳H)

الف. محاسبه شده در سطح GIAO B₃LYP/6-311+G(2d,p) نسبت به TMS در همان سطح به عنوان مرجع ساختار (۳) حالت گذاری با تقارن C_1 است (بسیار نزدیک به C_s) با فرکانس موهومی برابر $-18/3554 \text{ cm}^{-1}$ که انرژی آن فقط به میزان $0/17 \text{ kcal/mol}$ بیشتر از ساختار (۲) است و مسیری با حداقل انرژی را برای تبدیل سریع آن به ساختارهای کاملا همتراز خود در اختیار قرار می دهد. در نتیجه مباحث مطرح شده ساختار (۲) به عنوان ساختار پیشنهادی برای مولکول سنتز شده در نظر گرفته می شود.

اکنون ممکن است این سؤال مطرح شود که چه عاملی باعث سنتز ارجح ساختار (۲) در مقایسه با مولکول کم انرژی تر (۱) می شود. به عبارت دیگر پرسش اینستکه آیا ساختار (۲) مربوط به یک محصول سینتیکی و ساختار (۱) مربوط به یک محصول ترمودینامیکی است؟ برای پاسخ به این پرسش باید توجه خود را به روش سنتزی معطوف نماییم. این واکنش از نوع الکتروشیمیایی است و نقل و انتقال الکترونی مربوط به اتمهای نیتروژن در سطح الکتروود انجام می شود. به نظر می رسد که جزئیات واکنش باید به گونه ای باشد که نیتروژن ها بطور همزمان به سطح الکتروود متصل باشند و این فقط در مولکول (۲) امکان پذیر است. در مولکول (۱) همیشه یکی از حلقه های بنزن از نزدیک شدن اتمهای نیتروژن به سطح الکتروود ممانعت به عمل می آورد. می دانیم که نقل و انتقال الکترونی بسیار سریع تر از جابجایی اتمی صورت می گیرد، بنابراین اگر فرض کنیم که قبل از بسته شدن حلقه ها نقل و انتقال الکترونی صورت بگیرد در اینصورت باید انتظار تشکیل محصولات غیر حلقوی و پلیمری را نیز داشته باشیم که البته چنین محصولاتی مشاهده نشده اند. بنابراین اینگونه نتیجه گیری می شود که بسته شدن

حلقه قبل از اکسایش نهایی صورت می گیرد و این فرآیند با تولید ساختار (۲) که یک محصول سینتیکی است و در شرایط متعارفی قادر به تبدیل به ساختار (۱) نیست خاتمه می یابد.

۵- نتیجه گیری کلی:

این سنتز تاییدی بر کارایی و قابلیت روش های الکتروشیمیایی در سنتز مولکول های پیچیده و دارای شیمی فضایی جالب توجه می باشد. بدیهی است سنتز چنین ترکیبی توسط روش های متداول که در شیمی آلی می شناسیم کار دشواری خواهد بود و همچنین آشکار است که به کارگیری روش های محاسبات مولکولی تا چه اندازه می توانند در توجیه و تفسیر رخدادهای شیمیایی که با آنها مواجه می شویم مفید و پر کاربرد باشند.

۶- تشکر و قدردانی:

از دکتر علی اکبر به خاطر آنکه اجازه استفاده از اطلاعات طیفی مربوط به مولکول مورد بررسی را به اینجانب داده اند صمیمانه تشکر می کنم.

۷- اطلاعات تکمیلی:

این اطلاعات شامل مختصات کارتیزین ساختارهای بهینه شده است.

Molecular Structure and Conformational Determination of Cyclotris meta-azo benzene via Spectral and Computational Quantum Chemistry Using DFT-B3LYP Method

Hossein Taherpour*

Department of Chemistry, Payame Noor Universtiy, Tehran, IRAN

Received: 21 July 2012 Received in revised form: 19 September 2012 Accepted: 20 October 2012

Abstract

The desired compound was synthesized through electrochemical reduction of 1, 3-dinitro benzene under entirely controlled condition on Pb electrode and constant electrical current employing an electrochemical system containing two separated cells. The first time formation of Cyclotris meta-azo benzene was confirmed through elucidation of spectrums obtained such as $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and $^{14}\text{N-NMR}$ and also elemental analysis of H, N and C. Interestingly CV experiment provided more evidence for azo group generation. Furthermore, five structures were located computationally using B3LYP method and 6-31G and 6-31+G basis sets. Two minima, one TS and two saddle points. Spectral data calculated for structure (2) are in good agreement with experimental data.

Keywords: CV, Electrochemical reduction, B3LYP, Saddle point, PES

*. **Corresponding Author:** Department of Chemistry, Payame Noor Universtiy, Tehran, IRAN
E-mail address: h_taherpour@pnu.ac.ir

۸- مراجع

- [۱] N. F. Gunawardena and D. Pletcher, *Acta Chemical Scand.* **549** (1983)738.
- [۲] D. H. Geskc and A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.* **267** (1960) 82.
- [۳] علی اکبر، علیرضا؛ گنجعلی، محمد رضا و آرونند برمچی، مجید؛ بررسی واکنش های احیاء الکترودی بنزو آروماتیک ها و امکان سنتز هتروسیکل ها و رنگهای آزو از محصولات احیاء در شرایط مختلف، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۷.
- [۴] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, Ö. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- [۵] H. Hilpert, L. Hoesch and A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta.* **68** (1985) 325.