



بررسی تئوری واکنش نوآرایی کورتیوس مولکول اُکسالیل دی آزید با استفاده از محاسبات کوانتومی در فاز گازی و حلال

رقیه طاهریان، بهزاد چهکندی*، احسان زاهدی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۳/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۵

چکیده

در این تحقیق، واکنش نوآرایی کورتیوس مولکول اُکسالیل دی آزید (ODA) برای کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی در فاز گازی و حلال‌های آبی و سیکلوهگزان مورد بررسی قرار گرفته است. در فاز گازی کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی ODA و حالات گذار مربوط به واکنش‌های نوآرایی آنها با استفاده از روش تئوری تابع چگال (DFT)، در سطوح محاسباتی B3LYP, M06-2X, WB97XD و سری پایه-6-311++G(2d,d,p) و روش CBS-QB3 بهینه شده‌اند و در حلال محاسبات در سطح B3LYP/6-311++G(2d,d,p) صورت گرفته است. کنفورمر سین-سین طی یک مکانیسم یک مرحله‌ای هماهنگ (Concerted) و کنفورمر آنتی-آنتی با استفاده از یک مکانیسم دو مرحله‌ای (Stepwise)، و به ترتیب با عبور از ۱ و ۲ حالت گذار تحت نوآرایی کورتیوس قرار گرفته و محصول کربونیل دی ایزوسیانات (CAI) را ایجاد می‌کنند. در مکانیسم Concerted انرژی آزاد گیس فعالسازی مسیر رفت کمتر از برگشت است، به عبارتی در مسیر برگشت انرژی آزاد گیس فعالسازی حدود ۴ برابر مسیر رفت هستند. در مکانیسم Stepwise مرحله اول گرماگیر و مرحله دوم فرایندی گرمازا است. در فاز حلال برای مکانیسم یک مرحله‌ای با افزایش ضریب دی الکتریک حلال سد انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد. به طور کلی می‌توان گفت در فاز حلال فرآیندهای نوآرایی کورتیوس از طریق هر دو مکانیسم هماهنگ و مرحله‌ای، با سرعت بیشتری رخ می‌دهند.

واژه های کلیدی: نوآرایی کورتیوس، حالت گذار، اُکسالیل دی آزید، مکانیسم هماهنگ، مکانیسم مرحله‌ای، تئوری تابع چگال

۱. مقدمه

واکنش‌های نوآرایی (Rearrangement reactions)، گونه‌ای از واکنش‌های آلی هستند، که در آن یک گروه از یک اتم، به اتم دیگر در همان مولکول مهاجرت می‌کند. بیشتر مهاجرت‌ها به اتم مجاور اتفاق می‌افتد اما در برخی موارد انتقال به اتم‌هایی

*عهده دار مکاتبات: بهزاد چهکندی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: bchahkandi@gmail.com E-mail:

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۶۲۸۹

دورتر صورت می گیرد [۱]. یکی از انواع نوآرایی ها، تبدیل یک آسیل آزید به ایزوسیانات تحت تجزیه نوری یا گرمایی است که نوآرایی کورتیوس نامیده می شود و اولین بار توسط تئودور کورتیوس در سال ۱۸۹۰ گزارش شده است. نوآرایی کورتیوس یک روش مفید جهت سنتز مشتقات آمین ها از کربوکسیلیک اسیدها می باشد. آسیل آزید مشتق شده از یک کربوکسیلیک اسید، از طریق تشکیل یک آسیل نیترون که نقش حدواسط را بازی می کند، به یک ایزوسیانات متناظر تبدیل می شود. انجام این واکنش با حذف مولکول نیتروژن همراه است [۲-۶]. نوآرایی کورتیوس یک روش مفید جهت سنتز مشتقات آمین ها از کربوکسیلیک اسیدها است [۷] و همچنین کاربردهای گسترده ای در تولید داروها و در سنتز محصولات طبیعی زیست فعال دارد [۸-۹]. نوآرایی کورتیوس طی دو مکانیسم قابل انجام می باشد (شکل ۱):

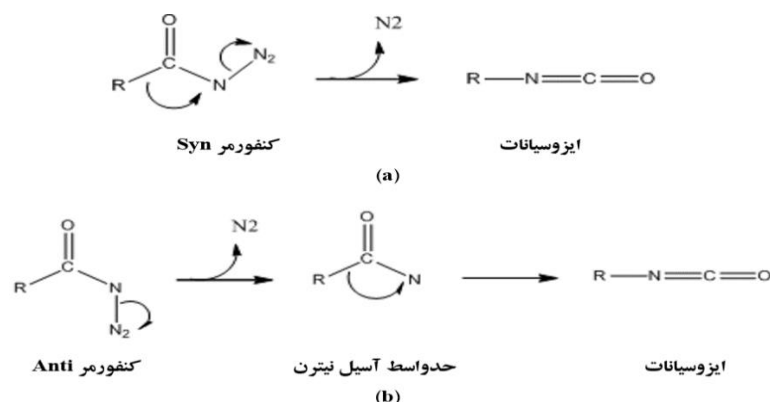
۱. هماهنگ (Concerted): در این مکانیسم مهاجرت کربن به نیتروژن رخ داده و همزمان مولکول نیتروژن نیز آزاد می شود (در این مکانیسم حدواسط آسیل نیترون تشکیل نمی شود).

۲. مرحله ای (Stepwise): این مکانیسم شامل دو مرحله مجزا می باشد:

الف) تشکیل حدواسط آسیل نیترون و آزاد شدن مولکول نیتروژن (شکستن پیوند N-N).

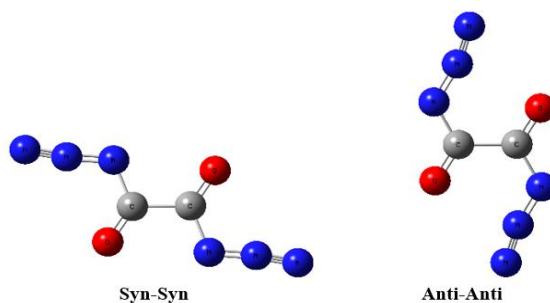
ب) تشکیل ایزوسیانات از مهاجرت کربن به نیتروژن در حدواسط آسیل نیترون [۱۰-۱۳].

شواهدی وجود دارد که بیان می کند، ماهیت هماهنگ و یا مرحله ای بودن مکانیسم واکنش، به نوع تجزیه آزیدها بستگی دارد [۱۴]. براساس مطالعات انجام شده، نوآرایی کورتیوس فتوشیمیایی توسط هر دو مکانیسم قابل انجام است، در حالیکه نوآرایی کورتیوس گرمایی، توسط مکانیسم هماهنگ قابل انجام می باشد [۱۵-۱۶]. آسیل آزیدها می توانند، به صورت دو کنفورمر پایدار Anti و Syn وجود داشته باشند (نسبت به پیوند C-N) [۱۷]. براساس مطالعات انجام شده توسط محققین در این زمینه، نوآرایی کورتیوس کنفورمر Syn، تحت مکانیسم هماهنگ، ایزوسیانات را تولید کرده، در حالیکه، نوآرایی کورتیوس کنفورمر Anti، تحت مکانیسم مرحله ای و از طریق تشکیل حدواسط آسیل نیترون، اقدام به تولید ایزوسیانات می کند [۱۸-۲۰]. درک حالت کوانتومی آسیل نیترون حدواسط، در مطالعه مکانیسم نوآرایی کورتیوس بسیار اهمیت دارد [۲۱-۲۲].



شکل ۱. نوآرایی کورتیوس دو کنفورمر سین و آنتی آسیل آزیدها (a) مکانیسم هماهنگ (Concerted) (b) مکانیسم مرحله ای (Stepwise)

محاسبات کوانتومی و نتایج تجربی بدست آمده از برخی آسیل نیترو ها نشان می دهد، زاویه NCO در آسیل نیترو نزدیک ۹۰ درجه است و برهمکنش های پیوندی N-O، نیترو یگانه را پایدارتر از نیترو سه گانه می کند [۲۳-۲۶]. با توجه به کاربرد گسترده نوآرایی کورتیوس در کشف داروهای مدرن و شیمی پزشکی، درک سنتیک و مکانیسم واکنش های نوآرایی و کسب دانش در این زمینه، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر به بررسی واکنش نوآرایی کورتیوس و حالت های گذار دو کنفورمر سین-سین و آنتی-آنتی مولکول اُکسالیل دی آزید (ODA) (شکل ۲)، با استفاده از محاسبات کوانتومی در فاز گازی و حلال پرداخته شده است.



شکل ۲. کنفورمرهای Syn-Syn و Anti-Anti مولکول اُکسالیل دی آزید (ODA)

۲. روش های محاسباتی

در این تحقیق بهینه سازی کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی ODA و حالات گذار مربوط به واکنش های نوآرایی آنها با استفاده از روش تئوری تابع چگال (DFT)، در سطوح محاسباتی B3LYP، M06-2X، WB97XD و سری پایه 6-2d,d,p) و 311++G) و روش CBS-QB3 انجام شده اند. در ابتدا ساختارهای اولیه مربوط به ماده اولیه، محصول و حالت گذار مربوط به هر نوآرایی، توسط نرم افزار Gauss view ترسیم و سپس محاسبات فرکانس و بهینه سازی در سطوح فوق برای مکانیسم هماهنگ و مرحله ای در فاز گازی و حلال (آب و سیکلوهگزان) انجام شده است. عدم وجود فرکانس منفی در محاسبات فرکانس، تأییدی بر پایداری ترمودینامیکی کنفورمرها است. برای بدست آوردن حالات گذار از روش QST3 استفاده شده و سپس مقادیر سنتیکی و ترمودینامیکی واکنش های نوآرایی محاسبه گردیده است. جهت درک بهتر مکانیسم واکنش در هر دو مسیر هماهنگ و مرحله ای، از محاسبات IRC نیز استفاده شده است. برای محاسبه ثابت سرعت رفت و برگشت معادله ایرینگ (رابطه ۱) بکاربرده شده است [۲۸] و مقادیر ترمودینامیکی شامل ΔG ، ΔH و ΔE نیز محاسبه گردیده است:

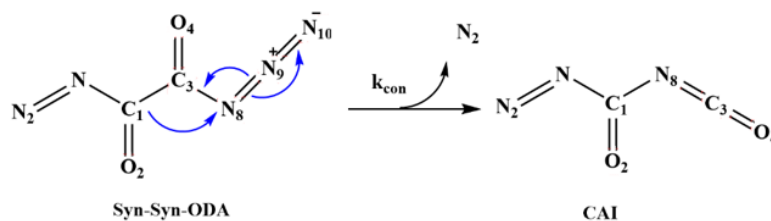
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1)$$

در رابطه بالا k ، k_B ، h و ΔG^\ddagger به ترتیب ثابت سرعت، ثابت بولتزمن، ثابت پلانک و انرژی آزاد گیبس فعال سازی هستند. همه محاسبات در دمای ۲۹۸/۱۵ کلون و فشار ۱ اتمسفر و با استفاده از نرم افزار Gaussian09 انجام شده است [۲۷].

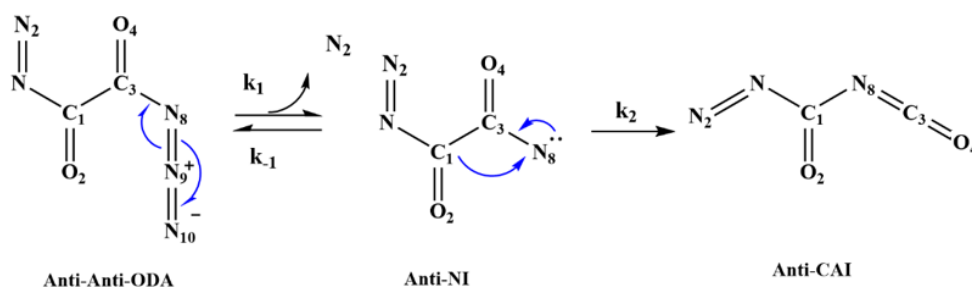
۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی مکانیسم واکنش نوآرایی کورتیوس مولکول ODA در فاز گازی

دو مکانیسم اصلی جهت نوآرایی کورتیوس دوکنفورمر Syn-Syn و Anti-Anti مولکول ODA در شکل ۳ نشان داده شده است. مکانیسم هماهنگ (Concerted)، از طریق مهاجرت کربن به نیتروژن، تشکیل مستقیم کربونیل آزید ایزوسیانات (CAI) و آزاد شدن مولکول نیتروژن انجام می‌شود در حالی که در مکانیسم مرحله‌ای (Stepwise) در مرحله اول حدواسط نیترن (NI) از طریق آزاد شدن مولکول نیتروژن، ایجاد و سپس در مرحله دوم، مهاجرت کربن به نیتروژن و تشکیل CAI رخ می‌دهد.



(a)



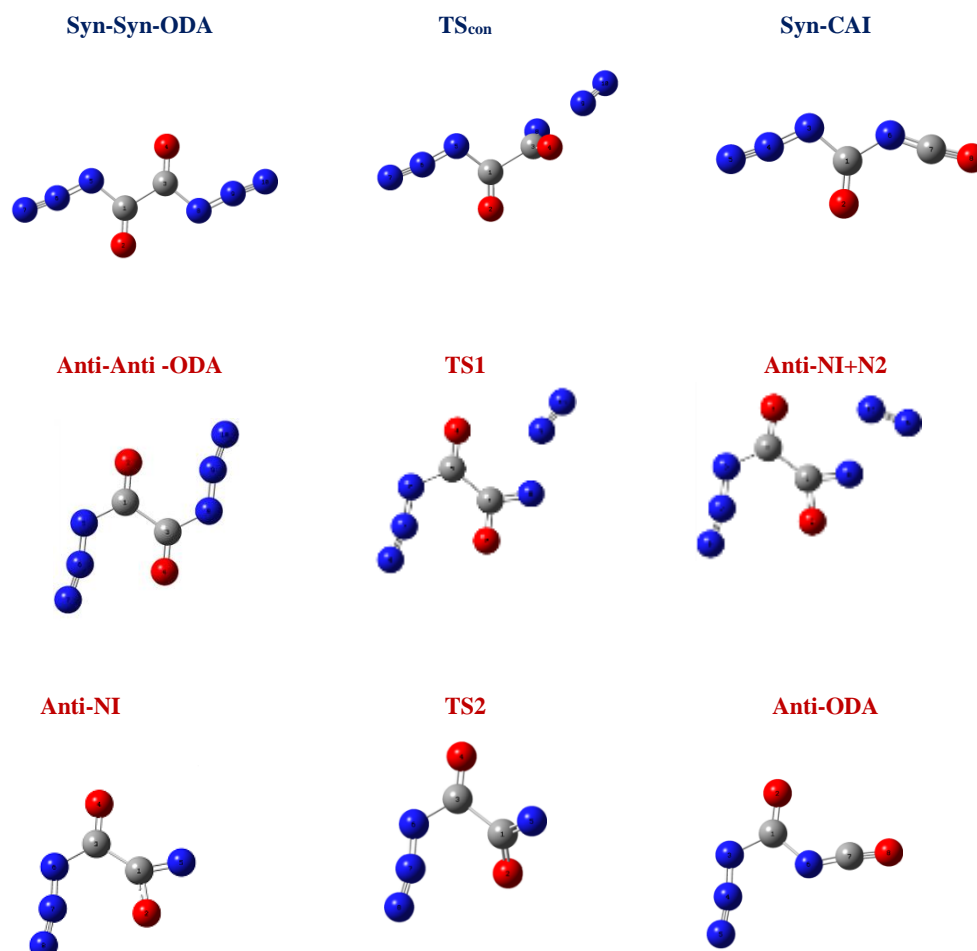
(b)

شکل ۳. نوآرایی کورتیوس کنفورمرهای (a) Syn-Syn و (b) Anti-Anti اکسالیل دی‌آزید.

ساختارهای بهینه شده شامل ماده اولیه، محصول و حالت گذار مولکول ODA در سطح محاسباتی CBS-QB3 برای مکانیسم‌های Concerted و Stepwise در شکل ۴ نشان داده شده است.

با استفاده از محاسبات فرکانس در سطوح محاسباتی B3LYP، M06-2X، WB97XD و سری پایه 6-311++G(2d,d,p) و روش CBS-QB3 برای کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی و عدم وجود فرکانس منفی، پایداری ترمودینامیکی آنها تایید شده و یا به عبارتی در نقطه مینیم انرژی پتانسیل خود قرار دارند. همچنین با استفاده از این محاسبات، مقادیر ترمودینامیکی و سنتیکی مربوط به واکنش نوآرایی کورتیوس (مکانیسم هماهنگ و مرحله‌ای) مولکول ODA، شامل ثابت تعادل (K_{eq}) تغییرات انرژی آزاد

گیس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات انرژی درونی (ΔE)، تغییرات انرژی آزاد گیس فعالسازی مراحل رفت و برگشت (ΔG^\ddagger) و ثابت‌های سرعت مراحل رفت و برگشت (k) نیز بدست آمده است (جدول ۱).



شکل ۴. ساختارهای بهینه شده و حالت‌های گذار واکنش نوآرایی کورتیوس کنفورمرهای Syn-Syn و Anti-Anti مولکول ODA با استفاده از روش CBS-QB3

همانطور که از نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود، کنفورمر سین-سین طی یک مرحله و کنفورمر آنتی-آنتی طی دو مرحله و به ترتیب با عبور از ۱ و ۲ حالت گذار تحت نوآرایی کورتیوس قرار می‌گیرند. واکنش نوآرایی کورتیوس مولکول سین-سین اکسالیل آزید گرمازا بوده و از طریق مسیر هماهنگ و حالت گذار TS_{con} ، با شکستن پیوند N_8-N_9 و C_1-C_3 و تشکیل پیوند C_1-N_8 تولید محصول کربونیل آزید ایزوسیانات می‌کند (شکل ۳).

در فاز گازی برای این کنفورمر مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH و ΔG از بین سطوح محاسباتی DFT، به ترتیب در سطوح M06-2X و WB97XD کمترین و بیشترین مقادیر را دارند. مقدار تغییرات انرژی درونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس در سطوح محاسباتی M06-2X و WB97XD به ترتیب $(-۶۹/۴۳، -۶۸/۸۴، -۷۹/۰۲)$ و $(۶۷/۴۰، -۶۶/۸۱، -۷۶/۶۴)$ کیلوکالری بر مول هستند.

جدول ۱: مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های نوآرایی کورتیوس کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی مولکول ODA در سطوح مختلف محاسباتی و سری پایه 6-311++G(2d,d,p) در فاز گازی و حلال.

	ΔE	ΔH	ΔG	Keq	ΔG^\ddagger forward	ΔG^\ddagger reverse	k forward	k reverse
Syn-Syn \rightarrow CAI								
CBS-QB3	-67.97	-67.38	-77.63	8.11×10^{56}	25.40	103.03	1.49×10^{-6}	1.84×10^{-63}
M062X	-69.43	-68.84	-79.02	1.36×10^{58}	26.99	106.01	8.66×10^{-8}	6.38×10^{-66}
WB97XD	-67.40	-66.81	-76.64	2.41×10^{56}	27.89	104.53	1.88×10^{-8}	7.82×10^{-65}
B3LYP (Gas)	-67.77	-67.17	-77.33	7.75×10^{56}	24.28	101.61	8.53×10^{-6}	1.10×10^{-62}
B3LYP (Water)	-65.79	-65.20	-75.65	4.50×10^{55}	24.10	99.75	1.16×10^{-5}	2.57×10^{-61}
B3LYP (Cyclohexane)	-67.11	-66.52	-76.79	3.11×10^{56}	24.10	100.89	1.16×10^{-5}	3.73×10^{-62}
Anti-Anti \rightarrow Anti NI								
CBS-QB3	19.16	19.76	8.50	5.92×10^{-7}	26.95	18.46	1.75×10^{-20}	2.96×10^{-14}
M062X	28.05	28.65	17.21	2.18×10^{-13}	33.15	15.94	2.54×10^{-12}	1.17×10^1
WB97XD	28.39	28.99	17.23	2.11×10^{-13}	32.11	14.88	1.48×10^{-11}	7.02×10^2
B3LYP (Gas)	26.27	26.86	16.41	8.46×10^{-13}	30.36	13.95	2.87×10^{-10}	3.39×10^2
B3LYP (Water)	26.18	26.77	15.99	1.72×10^{-12}	30.47	14.48	2.38×10^{-10}	1.38×10^2
B3LYP (Cyclohexane)	26.19	26.78	15.62	3.22×10^{-12}	29.81	14.19	7.29×10^{-10}	2.26×10^2
Anti NI \rightarrow Anti CAI								
CBS-QB3	-88.60	-88.60	-88.07	2.74×10^{65}	10.02	106.06	2.8×10^5	1.1×10^{-65}
M062X	-99.74	-99.74	-99.09	7.90×10^{72}	12.39	111.48	4.77×10^3	6.03×10^{-70}
WB97XD	-98.00	-98.00	-97.04	2.45×10^{71}	12.31	109.35	5.87×10^3	2.22×10^{-68}
B3LYP (Gas)	-95.59	-95.59	-94.96	7.23×10^{69}	9.85	104.31	3.52×10^5	4.87×10^{-65}
B3LYP (Water)	-94.74	-94.74	-94.32	2.44×10^{69}	9.18	103.50	1.09×10^6	4.48×10^{-64}
B3LYP (Cyclohexane)	-95.33	-95.33	-94.85	6.00×10^{69}	9.89	104.75	3.29×10^5	5.39×10^{-65}

* مقادیر انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول و واحد ثابت‌های سرعت sec^{-1} هستند.

بیشترین مقدار ثابت تعادل 36×10^{58} است. همچنین مقادیر انرژی آزاد گیبس فعالسازی مسیر رفت کمتر از برگشت است، به عبارتی در مسیر برگشت انرژی آزاد گیبس فعالسازی حدود ۴ برابر مسیر رفت هستند. کمترین و بیشترین مقدار انرژی آزاد گیبس فعالسازی در مسیر رفت و برگشت به ترتیب $(۲۴/۲۸، ۱۰۱/۶۱)$ و $(۲۷/۸۹، ۱۰۶/۰۱)$ کیلوکالری بر مول در سطوح محاسباتی

WB97XD، B3LYP و M06-2X است، در نتیجه بیشترین و کمترین مقادیر ثابت سرعت برای مسیرهای رفت و برگشت به ترتیب $(\Delta H, \Delta E)$ $(1/8-10 \times 88, 8/6-10 \times 53)$ و $(1/6^2-10 \times 10, 1/6^2-10 \times 38)$ هستند. همچنین در روش محاسباتی CBS-QB3 مقادیر ΔH ، ΔG و ΔE به ترتیب $67/97$ ، $67/38$ ، $77/63$ کیلوکالری بر مول هستند. مقادیر انرژی آزاد گیس فعالسازی و ثابت سرعت مسیرهای رفت و برگشت برای این روش محاسباتی به ترتیب $(103/03, 25/40)$ و $(1/6^3-10 \times 84, 1/6^3-10 \times 49)$ هستند.

نوآرایی کورتیوس کنفورمر آنتی-آنتی، مولکول ODA طی دو مرحله به ترتیب شامل حذف مولکول نیتروژن از طریق شکستن پیوند N_8-N_9 و ایجاد حد واسط نیتروژن و سپس تبدیل نیتروژن به محصول CAI از طریق شکستن پیوند C_1-C_3 و تشکیل پیوند C_1-N_8 انجام می‌شود (شکل ۳). نتایج بدست آمده در فاز گازی نشان می‌دهند مرحله اول گرماگیر و مرحله دوم فرایندی گرمازا است. ΔE ، ΔH و ΔG برای مرحله اول واکنش نوآرایی کنفورمر آنتی-آنتی به ترتیب در سطوح محاسباتی B3LYP و WB97XD کمترین و بیشترین مقادیر را دارند. تغییرات انرژی درونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیس مرحله اول در این دو سطح محاسباتی به ترتیب $(26/27)$ ، $(26/86, 16/41)$ و $(17/23, 28/99, 28/39)$ کیلوکالری بر مول هستند. این مقادیر در روش CBS-QB3 به ترتیب $19/76$ و $8/50$ کیلوکالری بر مول بدست آمده‌اند. در مرحله دوم فرایند نوآرایی مقادیر ΔE ، ΔH و ΔG در سطوح محاسباتی M06-2X و B3LYP به ترتیب $(99/09, 99/74, 99/74)$ و $(95/59, 95/59, 94/96)$ و برای روش CBS-QB3 به ترتیب $88/60$ ، $88/60$ و $88/07$ کیلوکالری بر مول هستند. سد انرژی آزاد گیس فعالسازی در مرحله اول برای مسیر رفت حدود دو برابر مسیر برگشت است در حالیکه برای مرحله دوم نوآرایی این سد در مسیر برگشت بسیار بیشتر از مسیر رفت بوده و بین ۹ تا $10/5$ برابر آن است که در سطوح محاسباتی M06-2X و B3LYP به ترتیب بیشترین و کمترین مقادیر بدست آمده‌اند. مقادیر ΔG^\ddagger برای مسیرهای رفت و برگشت مرحله اول $(15/94, 33/15)$ ، $(13/95, 30/36)$ و دوم $(111/48, 12/39)$ ، $(104/31, 9/85)$ نوآرایی به ترتیب در سطوح محاسباتی M06-2X و B3LYP بدست آمده‌اند. در روش CBS-QB3 این مقادیر برای مراحل اول و دوم به ترتیب $(26/95)$ ، $(18/46)$ و $(106/06, 10/02)$ کیلوکالری بر مول هستند. بیشترین مقدار ثابت سرعت برای مرحله اول و دوم نوآرایی مولکول ODA در مسیرهای رفت و برگشت با استفاده از روش CBS-QB3 به ترتیب $(3/10^2 \times 39, 2/10^1 \times 87)$ و $(3/10^5 \times 52, 4/6^5 \times 87)$ هستند.

۳-۲. بررسی مکانیسم واکنش نوآرایی کورتیوس مولکول ODA در فاز حلال

در فاز حلال، محاسبات در سطح B3LYP با استفاده از سری پایه $G(2d,d,p)$ 6-311++ انجام شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال مقادیر ΔE ، ΔH و ΔG افزایش می‌یابند. این مقادیر به ترتیب در فاز گاز، حلال‌های سیکلو هگزان ($\epsilon = 2.02$) و آب ($\epsilon = 80.1$) به ترتیب $(67/77, 67/11, 65/79)$ ، $(67/17, 67/17, 66/52)$ و $(77/33, 76/79, 75/65)$ کیلوکالری بر مول هستند. همچنین با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال سد انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد. مقادیر ΔG^\ddagger برای مسیرهای رفت و برگشت در فاز گاز، حلال‌های سیکلو هگزان و آب به ترتیب $(24/28, 24/10, 24/10)$ و

(۱۰۱/۶۱، ۱۰۰/۸۹، ۹۹/۷۵) کیلوکالری بر مول هستند. به طور کلی می‌توان گفت در فاز حلال فرآیندهای نوآرایی کورتیوس از طریق هر دو مکانیسم Concerted و Stepwise، با سرعت بیشتری رخ می‌دهند.

نتایج محاسبات در فاز حلال نشان می‌دهد برای مرحله اول نوآرایی کنفورمر آنتی-آنتی، با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال تغییر مقادیر ΔE ، ΔH ، ΔG و ΔG^\ddagger روند منظمی ندارد. به عنوان مثال با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال ΔG^\ddagger برای مسیر رفت ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد، ولی در مسیر برگشت روند افزایشی نشان می‌دهد. برای مرحله دوم واکنش نوآرایی با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال مقادیر ΔE ، ΔH ، ΔG افزایش می‌یابند. این مقادیر در حلال‌های آب و سیکلوهگزان به ترتیب (۹۴/۷۴، -۹۴/۳۲) و (۹۵/۳۳، -۹۵/۳۳، -۹۴/۸۵) هستند. سد انرژی گیس فعالسازی در حلال آب برای هر دو مسیر رفت و برگشت کمتر از سیکلوهگزان است به عبارتی سرعت فرآیند در حلال آب بیشتر است. مقادیر ΔG^\ddagger و ثابت سرعت (k)، در حلال آب برای مسیرهای رفت و برگشت به ترتیب (۹/۱۸، ۰۹ × ۱۰^۶/۱) و (۱۰۳/۵۰، ۱۰ × ۴۸ - ۴/۶۴) هستند.

۴- نتیجه گیری

نوآرایی کورتیوس کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی مولکول ODA از طریق مکانیسم‌های هماهنگ (Concerted) و مرحله-ای (Stepwise) در فاز گازی و حلال، با استفاده از محاسبات کوانتومی به روش تئوری تابع چگال (DFT)، در سطوح محاسباتی B3LYP، M06-2X، WB97XD و سری پایه 6-311++G(2d,d,p) و روش CBS-QB3 مورد بررسی قرار گرفته‌اند که نتایج آن به شرح زیر است:

۱- انجام نوآرایی کورتیوس برای کنفورمرهای سین-سین و آنتی-آنتی به ترتیب از طریق مکانیسم‌های Concerted و Stepwise انجام می‌شوند.

۲- در فاز گازی مقادیر ترمودینامیکی ΔE ، ΔH و ΔG نوآرایی کنفورمر سین-سین از بین سطوح محاسباتی DFT، به ترتیب در سطوح M06-2X و WB97XD کمترین و بیشترین مقادیر را دارند. همچنین مقادیر انرژی آزاد گیس فعالسازی در مسیر برگشت انرژی آزاد گیس فعالسازی حدود ۴ برابر مسیر رفت هستند. بیشترین و کمترین مقادیر ثابت سرعت برای مسیرهای رفت و برگشت به ترتیب (۵۳ × ۱۰^۶، ۸۸ × ۱۰^۸) و (۱۰ × ۱۰^۶، ۳۸ × ۱۰^{۶۶}) هستند.

۳- برای کنفورمر آنتی-آنتی در فاز گازی سد انرژی آزاد گیس فعالسازی در مرحله اول برای مسیر رفت حدود دو برابر مسیر برگشت است در حالیکه برای مرحله دوم نوآرایی این سد در مسیر برگشت بسیار بیشتر از مسیر رفت بوده و بین ۹ تا ۱۰/۵ برابر آن است که در سطوح محاسباتی M06-2X و B3LYP به ترتیب بیشترین و کمترین مقادیر بدست آمده‌اند.

۴- برای نوآرایی کنفورمر سین-سین در فاز حلال، با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال مقادیر ΔE ، ΔH و ΔG افزایش می‌یابند. همچنین با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال سد انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد.

۵- مرحله اول نوآرایی کنفورمر آنتی-آنتی، با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال تغییر مقادیر ΔE ، ΔH ، ΔG و ΔG^\ddagger روند منظمی ندارد ولی برای مرحله دوم با افزایش ضریب دی‌الکتریک حلال مقادیر ΔE ، ΔH ، ΔG افزایش می‌یابند. همچنین سد انرژی گیس فعالسازی در حلال آب برای هر دو مسیر رفت و برگشت کمتر از سیکلوهگزان است به عبارتی سرعت فرآیند در حلال آب بیشتر است.

۶- به طور کلی می‌توان گفت در فاز حلال فرآیندهای نوآرایی کورتیوس از طریق هر دو مکانیسم Concerted و Stepwise، با سرعت بیشتری رخ می‌دهند.

۵. مراجع

- [1]. Jerry, March, *Advanced Organic Chemistry: reactions, Mechanisms, and structure*, Newyork, **1985**
- [2]. P. A. S. Smith, *Organic Reactions* **1946**, 3, 337-449.
- [3]. T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023-3033.
- [4]. T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1894**, 50, 275-294
- [5]. J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Chem. Rev.* **1948**, 43, 203-218.
- [6]. A. K. Ghosh, A. Sarkar, M. Brindisi, *Org Biomol Chem* 2018, 16, **2006-2027**.
- [7]. Curtius, T, *Ber.* **1890**, 23 3023.
- [8]. E. F. V. Scriven and K. Turnbull, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 297-368.
- [9]. G. L'abbé, *Chem. Rev.*, **1969**, 69, 345-363
- [10]. Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents: Curtius rearrangement*, Chap. 172, John Wiley & Sons, Inc., USA, **2010**.
- [11]. Y. Kuramoto, Y. Ohshita, J. Yoshida, A. Yazaki, M. Shiro, T. Koike, *J. Med. Chem.* **2003**, 46.
- [12]. D. L. Shinabarger, K. R. Marotti, R. W. Murray, A. H. Lin, E. P. Melchior, S. M. Swaney, D. S. Duniak, W. F. Demyan, J. M. Buysse, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1997**, 41, 2132-2136.
- [13]. S. J. Brickner, M. R. Barbachyn, D. K. Hutchinson, P. R. Manninen, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 1981-1990.
- [14]. (3) (a) Lwowski, W.; Tissue, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 82, 4022. (b) Tissue, G. T.; Linke, S.; Lwowski, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6303. (c) Linke, S.; Tissue, G. T.; Lwowski, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6308.
- [15]. C. Wentrup, H. Bornemann, *The Curtius rearrangement of acyl azides revisited—Formation of cyanate (R-O-CN)*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005** (**2005**) 4521-4524.
- [16]. W. Lwowski, in: *Azide and Nitrenes* (Ed.; E. F. V. Scriven), Academic Press, New York, **1984**, p. 205.

- [17]. M. V. Zabalova and R. P. Tiger, Mechanism and structural aspects of thermal Curtius rearrangement. Quantum chemical study, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 10, pp. 2270—2280, October, **2005**.
- [18]. (a) Stieglitz, J. Am. Chem. J. **1896**, 18, 751. (b) Brower, K. R. J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 4370. For a thorough discussion of early mechanistic proposals on the Curtius rearrangement, see: (c) Smith, P. A. In Molecular Rearrangements; de Mayo, P., Ed.; Interscience Publishers: New York, **1963**; pp 457-591.
- [19]. (4) (a) Wentrup, C.; Bornemann, H. Eur. J. Org. Chem. 2005, 4521. (b) Lwowski, W. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1967, 6, 897. (c) Linke, S.; Tissue, G. T.; Lwowski, W. J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 6308. (d) Lwowski, W.; Tissue, G. T. J. Am. Chem. Soc. **1965**, 87, 4022. (e) Tissue, G. T.; Linke, S.; Lwowski, W. J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 6303. (f) Hauser, C. R.; Kantor, S. W. J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 4284. (g) Horner, L.; Bauer, G.; Doering, J. Chem. Ber. **1965**, 98, 2631. (h) Huisgen, R.; Anselme, J.-P. Chem. Ber. **1965**, 98, 2998. (i) See pp 171-172 in Abramovitch, R. A.; Davis, B. A. Chem. Rev 1964, 64, 149.
- [20]. V. Tarwade, O. Dmitrenko, R.D. Bach, J.M. Fox, The Curtius rearrangement of cyclopropyl and cyclopropenyl azides. A combined theoretical and experimental mechanistic study, J. Org. Chem., 73 (**2008**) 8189-8197.
- [21]. Umar, Y. Spectrochim. Acta Part A, 64, 568–573 (**2006**)
- [22]. Badawi, H.M. (**2008**) J. Mol. Struct., 888, 379 –385
- [23]. M. Barbieux-Flammang, S. Vandevoorde, R. Flammang, M. W. Wong, H. Bibas, C. H. L. Kennard, C. Wentrup, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **2000**, 473.
- [24]. N. P. Gritsan, E. A. Pritchina, Mendeleev Comm. **2001**, 94.
- [25]. L. Liu, S. Mandel, C. M. Hadad, M. S. Platz, J. Org. Chem. **2004**, 69, 8583.
- [26]. C. Wentrup, H. Bornemann, The Curtius rearrangement of acyl azides revisited—Formation of cyanate (R–O–CN), Eur. J. Org. Chem., (**2005**) 4521-4524.
- [27]. 39. 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, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision D.01, **2013**.
- [28]. H. Eyring, Chem. Rev., 17 (**1935**) 65.

Theoretical investigation of Curtius rearrangement of oxalyl di azide molecule using quantum calculations in gas phase and solution

Roghaye Taheryan , Behzad Chahkandi*, Ehsan Zahedi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Submitted: 10 April 2021, Revised: 10 June 2021, Accepted: 26 June 2021

Abstract

In this study, was investigated the Curtius rearrangement reaction of the molecule oxalyl diazide (ODA) for syn-syn and anti-anti-conformers in the gas and solvent phases (water and cyclohexane). the syn-syn and anti-anti-ODA conformers and transition states related to their rearrangement reactions are optimized in the gas phase using by Density functional theory (DFT) at computational levels WB97XD, M06-2X, B3LYP and the basis sets 6-311 ++ G (2d, d, p) and the CBS-QB3 method .in the solvent phase, calculations have been performed at the level of B3LYP / 6-311 ++ G (2d, d, p).the syn-syn conformer through a concerted mechanism and anti-anti-conformer using a stepwise mechanism product Carbonyl di isosyanate (CAI) , respectively by passing 1 and 2 transition states under curtius rearrangement.in the concerted mechanism the Gibbs free activation energy of the path went is less than the return path of the reaction, in other words, the Gibbs free activation energy of the return path is about 4 times the path went reaction.in the stepwise mechanism, the first stage is the endothermic and the second stage is the exothermic process.in the solvent phase, the activation energy barrier is reduced by increasing the dielectric coefficient of the solvent in the concerted mechanism .in general, it can be said that in the solvent phase, the Curtius rearrangement processes occur through both concerted and stepwise mechanisms, more quickly.

Keywords: *Curtius rearrangement, Transition state, Oxalyl diazide, Concerted mechanism, Stepwise mechanism, Density functional theory*

*Corresponding author : Behzad Chahkandi

Address: Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Tel: 02332394289

E-mail: bchahkandi@gmail.com