

بررسی ساختار، پایداری و راسمیزاسیون ایزومرهای تری آزا سیکلو هپتاترآن از دیدگاه محاسبه‌های نظری

سمیه سلیمانی امیری*

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

چکیده: با توجه به طبیعت و نقش مهم آزا سیکلو هپتاترآن و آزا سیکلو هپتاتری انیلیدن در شیمی آلی، ساختار و پایداری و راسمیزاسیون ده ایزومر تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن از طریق کاربن‌های مربوطه با استفاده از روش‌های محاسباتی از اساس و تابعیت چگالی الکترون مورد بررسی قرار گرفت. ایزومر 7a به عنوان پایدارترین ایزومر تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن معرفی شد. این ایزومر دارای تقارن غیر مسطح بوده و بزرگ‌ترین زاویه‌ی دی‌ایمینی و کوچک‌ترین زاویه‌ی چرخش را در بین ایزومرهای تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن مورد مطالعه به خودش اختصاص داده است. ایزومرهای 9a, 1a به دلیل دافعه بین زوج الکترون‌های غیر پیوندی در اتم‌های نیتروژن مجاور، جزو ناپایدارترین ایزومرهای آلنی می‌باشند. تقارن غیر مسطح آلن‌ها منجر به فعالیت نوری آنها می‌شود. راسمیزاسیون تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن از طریق حالت گذار یک‌تایی تری آزا سیکلو هپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن انجام می‌شود و به موقعیت اتم نیتروژن در حلقه وابسته است. ایزومرهایی دارای اتم نیتروژن در موقعیت ۱ حلقه (ایزومرهای ۱،۲،۴،۵ و ۱،۲،۳،۴ و ۱،۳،۴،۵ و ۱،۳،۵،۴ و ۱،۴،۵،۳) تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن از طریق حالت گذار ضد آروماتیک گونه‌های یک‌تایی تری آزا سیکلو هپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن راسمیزه می‌شوند. در حالی که ایزومرهای ۲،۳،۴،۵-تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن از طریق حالت گذار آروماتیک یک‌تایی تری آزا سیکلو هپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن راسمیزه می‌شوند. همچنین گونه‌هایی دارای اتم نیتروژن در موقعیت ۱ حلقه ΔE^\ddagger و ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger کوچک‌تری برای راسمیزه شدن نشان می‌دهند. ایزومر 2a با کوچک‌ترین ΔE^\ddagger و ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger بالاترین سرعت راسمیزاسیون را به خودش اختصاص می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: تری آزا سیکلو هپتاترآن؛ تری آزا سیکلو هپتاتری انیلیدن؛ راسمیزاسیون؛ از اساس؛ تابعیت چگالی الکترون.

KEYWORDS: Triazacycloheptatetraenes; Triazacycloheptatrienylidenes; Racemization; Ab initio; DFT.

مقدمه

یک حلقه هفت عضوی آلنی است را تولید می‌کند [۱۴-۶]. دانشمندان همچنین به مطالعه مشتقات نیتروژنه آن یعنی ۲-آریل نابترن‌ها نیز علاقه‌مند شدند که به ترتیب بالا می‌توانند به آلن‌های مربوطه تبدیل شود. شایان ذکر است که چنین واکنشی گرمازا است.

تغییر اندازه حلقه در آریل کاربن‌ها و آریل نابترن‌ها طی واکنش فتوشیمیایی از دیرباز مورد توجه بوده است [۱-۶]. به طوری که بزرگ شدن حلقه بنزنی آریل کاربن در دو مرحله و از طریق حدواسط‌های دو حلقه‌ای مربوطه انجام شده و سیکلو هپتا-۱،۲،۴،۶-تترآن که

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: s.soleimsni@kiauo.ac.ir ; solesomy@yahoo.com

نقش مهم کاربن‌های مزدوج مسطح حلقوی در راسمیزاسیون ایزومرهای آلنی غیر مسطح موجب شد تا این گونه‌ها مورد مطالعه قرار بگیرند [۳۳-۲۸]. در نتیجه پیرو کارهای گذشته بر روی دی‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران‌ها و کاربن‌های مربوطه [۳۳]، در این بخش راسمیزاسیون ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران از طریق کاربن‌های تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بخش نظری

شیمی محاسباتی ساختارها و واکنش‌های شیمیایی را بر اساس قانون‌های بنیادی فیزیک، به صورت عددی شبیه‌سازی می‌کند. در نتیجه بدون انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی و تنها از طریق اجرای برنامه‌های محاسباتی می‌توان بسیاری از پدیده‌های شیمیایی را مورد مطالعه و بررسی قرار داد. به گونه‌ای که به تازگی دانشمندان توانستند اطلاعات با ارزشی در مورد مولکول‌ها و واکنش‌هایی که با مشاهده‌های مستقیم قابل دستیابی نبودند به دست آورند [۳۴-۳۶]. از این رو در این کار پژوهشی بر آن شدیم تا به مطالعه محاسباتی ساختار و ویژگی‌های و راسمیزاسیون تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران‌ها و همچنین بررسی کاربن‌های مربوطه آنها بپردازیم. نخست همه ساختارهای مربوط به ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران و تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن با استفاده از نرم افزار گوس ویو ۰۵ و بدون اعمال بهینه‌سازی اولیه، به عنوان ورودی برای انجام محاسبه با برنامه گوسین ۰۹ آماده‌سازی شدند [۳۷]. برای تمامی گونه‌ها از محاسبه‌های DFT و از توابع سه پارامتری هیبریدی بک با استفاده از همبستگی لی-یانگ-پار که توسط *Adamo* و *Baron* پیاده‌سازی شده است، استفاده شد [۳۹-۳۸]. همچنین مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311++G^{**}$ برای این روش به کار گرفته شد [۴۰]. برای روش مرتبه‌ی دوم مولر-پلست (MP2)، هم از مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311++G^{**}$ استفاده شد. به منظور بهبود بخشیدن به پیش‌بینی مقدارهای انرژی، ساختارهای بهینه‌سازی شده با روش MP2 به عنوان ورودی برای محاسبه‌های تک‌قطه‌ای در روش $PM4(SDTQ)$ با مجموعه‌ی پایه‌ی $6-311++G^{**}$ قرار گرفت [۴۴-۳۹]. حالت‌های الکترونی یک‌تایی با روش تابع موج اسپین محدود و حالت‌های الکترونی سه‌تایی و پنج‌تایی با استفاده از تابع موج اسپین نامحدود محاسبه شد. فرکانس‌های ارتعاشی هارمونی و انرژی‌های نقطه صفر (ZPE) برای این ساختارهای بهینه‌سازی شده در روش‌های *ab-initio* و DFT (به جز در موارد یاد شده) محاسبه شد. فرکانس‌های ارتعاشی و داده‌های ZPE در روش B3LYP با ضریب تصحیح ۰/۹۸، اصلاح شدند [۴۵، ۴۶].

دانشمندان همچنین به مطالعه مشتقات نیتروژن دار سیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران یعنی ۲-آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران و ۳-آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران و همچنین مشتقات حاوی دو اتم نیتروژن آن یعنی ۵،۱-دی‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران علاقمند می‌باشند [۱۵-۱۷]. همچنین از نقش مشتق دارای سه اتم نیتروژن یعنی تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران در فتولیز آریل‌نایترن‌های مربوطه نمی‌توان چشم پوشی کرد [۱۸].

در ضمن، طبیعت و نقش کاربن‌های مربوطه یعنی سیکلوهپتا- و آزاسیکلوهپتا- و دی‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن هم مورد توجه بوده است. ولی مطالعات آزمایشگاهی نتوانستند به روشنی ارتباط بین سیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران و سیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن را بیان کنند. از سوی دیگر، نقش محاسبه‌های نظری در درک بیش‌تر و عمیق‌تر مکانیسم واکنش‌های شیمیایی بسیار دارای اهمیت است. پژوهشگران برای مطالعه دقیق‌تر سینتیک، ترمودینامیک و مکانیسم واکنش‌ها و همچنین جلوگیری از اتلاف زمان و هزینه به محاسبه روی آوردند. مطالعه محاسباتی واکنش‌ها در پیش‌گویی و تعیین ساختار و پایداری حالت گذار و حدواسط‌های مربوطه کمک شایانی می‌کند. به طوری که نتیجه‌های به دست آمده از بررسی و پیش‌گویی ساختار حالت گذار و حدواسط‌ها می‌تواند راهی جدید در طراحی و سنتز ترکیبات نو پیش‌روی محققین بگذارد [۲۷-۱۹]. در این راستا دانشمندان برای مطالعه دقیق‌تر سیکلوهپتا- و آزاسیکلوهپتا- و دی‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن و ارتباطشان با سیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران از محاسبات بهره گرفتند. مطالعات تئوری نشان دادند که حالت الکترونی یک‌تایی پوسته‌باز برای گونه‌های ۱-آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن و سیکلوهپتا-تری‌ان‌یلین، پایدارتر از حالت الکترونی یک‌تایی پوسته بسته است. همچنین حالت الکترونی یک‌تایی پوسته‌باز این گونه‌ها، حالت گذار در راسمیزاسیون سیکلوهپتا-تتران مربوطه است [۱۱-۸].

سیکلوهپتا-تری‌ان‌یلین حالت پایه یک‌تایی دارد در صورتی که ۱-آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن حالت الکترونی پایه سه‌تایی دارد. اختلاف بین یک‌تایی پوسته‌باز و سه‌تایی آن حدود 1 kcal/mol است. همین امر یعنی اختلاف کم بین دو حالت الکترونی گونه‌ی ۱-آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن موجب شده که دانشمندان نتوانند کاربن سه‌تایی آن را توسط تکنیک EPR شناسایی کنند.

همچنین مطالعه‌های محاسباتی نشان داده است که سیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران‌ها پایدارترین گونه در منحنی انرژی پتانسیل (EPS) می‌باشند و از طریق حالت گذار سیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن به انانتیومر مربوطه تبدیل می‌شوند [۱۱-۸].

تری آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران، ده ایزومر ساختاری با انرژی‌های متفاوت دارد که بیش‌ترین اختلاف انرژی آن‌ها ۶۰/۵۸ kcal/mol می‌باشد (شکل ۱ و جدول ۱).

پایداری آلن‌ها بسته به موقعیت اتم‌های نیتروژن نسبت به هم و نزدیکی و دوری به مرکز آلنی تغییر می‌کند (شکل ۱ و جدول ۱). همچنین پایداری هر کدام از این آلن‌ها به هیبریداسیون مرکز آلنی، طول پیوندهای مرکز آلنی، میزان انحراف مرکز آلنی از حالت مسطح و اندازه‌ی زاویه آلنی بستگی دارد (شکل ۱ پیوست و جدول ۱ و جدول‌های ۱ و ۲ پیوست).

ایزومر ۶,۳,۱-تری آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران (7a) یک مرکز دی‌ایمینی دارد که نسبت به یک دی‌ایمینی ایده‌آل خمیدگی و چرخش دارد (شکل ۱ پیوست). به طوری که زاویه دی‌ایمینی آن $N_1C_7N_6$ حدود $163/0^\circ$ است که در مقایسه با دی‌ایمینی $NH=C=NH$ با زاویه $169/80^\circ$ که در $B3LYP/6-311++G^{**}$ محاسبه شده، خمیده‌تر است. اگر زاویه چرخش را اختلاف بین 90° و زاویه دای هدرال $C_2N_1N_6C_5$ در نظر بگیریم، ایزومر 7a زاویه چرخشی در حدود $35/46^\circ$ دارد. در صورتی که زاویه چرخش دی‌ایمینی $NH=C=NH$ تنها $7/64^\circ$ می‌باشد. در نتیجه پایدارترین ایزومر آلنی یعنی 7a دارای کم‌ترین خمیدگی در زاویه دی‌ایمینی بوده و با داشتن دو باند ایمینی با طول به تقریب یکسان ($1/23$ و $1/23$ Å) و مرتبه‌ی پیوند $1/43$ و $1/41$ ، بیش‌ترین خصلت آلنی (ایمینی) در بین کلیه آلن‌های $C_4N_3H_3$ را به خود اختصاص می‌دهد (شکل ۱ پیوست و جدول‌های ۱ و ۱ پیوست). همچنین هیبریداسیون با نشان دادن سهم بالای اربیتال p در پیوند π دی‌ایمینی مطالب بالا را تأیید می‌کند (جدول ۲ پیوست).

ایزومرهای 6a و 7a به دلیل نداشتن اتم‌های نیتروژن مجاور هم از پایدارترین گونه‌ها محسوب می‌شوند (شکل ۱ و جدول ۱). به طوری که ایزومر 6a دارای مرکز کیتین ایمینی است و در بین آلن‌های $C_4N_3H_3$ در رده دوم پایداری قرار می‌گیرد (جدول ۱). زاویه $N_1C_7C_6$ در ایزومر 6a، $8/149^\circ$ محاسبه شده که در مقایسه با کیتین ایمینی $CH_2=C=NH$ محاسبه شده در $B3LYP/6-311++G^{**}$ با زاویه $174/18^\circ$ خمیده‌تر است (شکل ۱ پیوست). همچنین زاویه‌ی چرخش در ایزومر 6a حدود $30/34^\circ$ است. در صورتی که زاویه‌ی چرخش در کیتین ایمینی $CH_2=C=NH$ تنها $24/1^\circ$ محاسبه شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود روند پایداری این دو ایزومر با افزایش $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ آن‌ها مطابقت دارد (شکل ۲). ایزومرهای آلنی دیگر با افزایش خمیدگی و چرخش، خصلت آلنی کم‌تری را نشان می‌دهند (شکل ۱ پیوست و جدول‌های ۱ و ۲ پیوست). ایزومرهای 2a-5a و 8a و 10a با دو اتم نیتروژن مجاور

از این داده‌ها برای واقعی بودن ساختارهای مورد مطالعه استفاده می‌شود. اگر تمام مقدارهای فرکانس‌های ارتعاشی هارمونی مثبت باشد ساختار مورد نظر به عنوان کمینه در نظر گرفته می‌شود، اما اگر یک فرکانس مجازی (علامت منفی) داشته باشد آن ساختار به عنوان حالت گذار می‌باشد و ایزومر واقعی نخواهد بود. محاسبه‌های مربوط به آنالیز NBO در روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ انجام شد [۴۷].

نتیجه‌ها و بحث

در این بخش ساختار، پایداری و راسمیزاسیون تری آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران از طریق حالت گذار کاربن‌های مربوطه با استفاده از روش‌های DFT و *ab-initio* مورد بررسی قرار می‌گیرد (شکل‌های ۱ تا ۳ و جدول‌های ۱ تا ۳). روش‌های محاسباتی که در این بخش مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از:

$B3LYP/6-311++G^{**}$, $MP2/6-31G^*$, $MP4(SDTQ)/6-31G^*$.

مقدار انرژی نسبی با قراردادن پایدارترین گونه برابر $0/0$ kcal/mol محاسبه شده است (جدول ۱). همه روش‌ها در معرفی پایدارترین ایزومر هم‌خوانی دارند. این هم‌خوانی دیده شده در روند نتیجه‌ها باعث قابل اعتمادتر شدن نتیجه‌ها می‌شود. در این میان، درستی و کارایی روش $B3LYP$ در محاسبه ساختار، پارامترهای هندسی، انرژی و سایر نتیجه‌های به دست آمده به خوبی مشخص شده است در نتیجه در این کار، نتیجه‌های به دست آمده از روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد [۲۹-۳۳]. مواردی که در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرند عبارتند از:

- ۱) بررسی ساختار، پایداری و فعالیت نوری ایزومرهای تری آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران
- ۲) حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی ایزومرهای کاربنی تری آزاسیکلوهپتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-ایلیدن
- ۳) راسمیزاسیون آلن‌های مطرح شده در بند ۱

بررسی ساختار، پایداری و فعالیت نوری ایزومرهای تری-

آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران

ساختار بهینه‌سازی شده ده ایزومر تری آزاسیکلوهپتا-۶,۴,۲,۱-تتران با استفاده از روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ در شکل ۱ پیوست آمده است. هر کدام از این ساختارهای آلنی از گونه‌های کاربنی مربوطه پایدارترند. بسته به موقعیت اتم‌های نیتروژن در حلقه، مرکزهای آلنی، دی‌ایمینی و یا کیتین ایمینی خمیده شده در حلقه وجود دارد.

مجاور هستند (شکل ۱ پیوست و جدول ۲ پیوست). ایزومر **9a** به علت ساختار آلنی خود از ایزومر **1a** با شکل ایلیدی پایدارتر است (شکل ۱ پیوست و جدول ۱ و جدول ۲ پیوست). ایزومر **1a** به علت داشتن سه اتم نیتروژن مجاور دارای دافعه‌ی زوج الکترون‌های غیرپیوندی است. رهایی از این دافعه مستلزم این است که به شکل ایلید درآید. فاصله‌ی زیاد گروه CN از C₇ از یک طرف و وجود N₂ و N₃ در مجاورت N₁ از طرف دیگر موجب شد ایزومر **1a** به عنوان ناپایدارترین ایزومر شناخته شود (شکل ۱ پیوست و جدول ۱). دافعه‌ی شدید بین سه اتم نیتروژن مجاور در حلقه‌ی هفت‌تایی افزون بر ایزومر **1a** در ایزومر **9a** نیز دیده می‌شود. بنابراین **9a** در ردیف دومین آلن ناپایدار قرار می‌گیرد (جدول ۱). همان‌گونه که انتظار می‌رود روند پایداری این دو ایزومر با افزایش $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ آن‌ها مطابقت دارد (شکل ۲).

شایان ذکر است که ایزومر **1a** امکان راسمیزاسیون ندارد. چون راسمیزاسیون مستلزم گذار از یک شکل مسطح یا به نسبت مسطح است که برای ایزومر **1a** به دلیل دارا بودن سه اتم نیتروژن در موقعیت‌های ۱ و ۲ و ۳ حلقه، به شدت ناپایدار است.

حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی ایزومرهای کاربنی تری‌آزاسیکلوپنتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-یلیدن

انرژی‌های نسبی محاسبه شده برای دو حالت الکترونی مسطح یا به تقریب مسطح تری‌آزاسیکلوپنتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-یلیدن **1b-10b** در جدول ۱ نمایش داده می‌شود. حالت الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی هر کدام از ایزومرهای تری‌آزاسیکلوپنتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-یلیدن دارای انرژی به نسبت نزدیک بوده و ناپایدارتر از گونه‌های آلنی مربوطه می‌باشند (جدول ۱). همچنین حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی تری‌آزاسیکلوپنتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-یلیدن از نظر ساختار و انرژی متفاوت هستند (شکل ۲ پیوست). برای بررسی دقیق‌تر گونه‌های تری‌آزاسیکلوپنتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۷-یلیدن می‌توان آن‌ها را به دو دسته تقسیم کرد:

- سری الف: گونه‌هایی که دارای اتم نیتروژن در موقعیت ۱ حلقه بوده و شامل ایزومرهای **1b-8b** می‌باشند.
- سری ب: گونه‌هایی که هیچ نیتروژنی در موقعیت موقعیت ۱ حلقه ندارد و شامل ایزومرهای **9b** و **10b** می‌باشند (شکل ۱).

سری الف

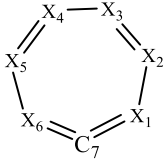
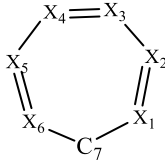
حالت‌های الکترونی یک‌تایی با تقارن مسطح از ایزومرهای **8b_s**, **7b_s**, **6b_s**, **5b_s**, **3b_s** و حالت‌های الکترونی یک‌تایی با تقارن غیرمسطح

از ایزومرهای به نسبت ناپایدار به‌شمار می‌آیند (شکل ۱ پیوست و جدول ۱). در بین آن‌ها **5a** و **10a** چون ساختار ایلیدی ندارد از بقیه پایدارترند (شکل ۱ و جدول ۱ و جدول ۲ پیوست). ایزومر **5a** با داشتن گروه کیتین‌ایمین و زاویه کیتین‌ایمینی $152/2^\circ$ و زاویه‌ی چرخش $32/45^\circ$ در ردیف سوم پایداری قرار دارد (جدول ۱). گونه‌ی **10a** دارای مرکز آلنی بوده و زاویه‌ی آلنی $\angle C_1C_7C_6$ آن $140/1^\circ$ می‌باشد. همچنین زاویه‌های چرخش آن نیز $32/17^\circ$ است (شکل ۱ پیوست). همان‌گونه که انتظار می‌رود روند پایداری این دو ایزومر با افزایش $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ آنها مطابقت دارد (شکل ۲). باوجود این که زاویه‌ی مرکز کیتین‌ایمینی و میزان اربیتال p شرکت‌کننده در پیوند π ، در ایزومر **5a** نسبت به **6a** بزرگتر است ولی ایزومر **5a** از پایداری کم‌تری نسبت به ایزومر **6a** برخوردار است (جدول ۱). این ناپایداری ناشی از دافعه‌ی زوج الکترون‌های غیرپیوندی در اتم‌های نیتروژن مجاور N₃ و N₄ در ایزومر **5a** است (شکل ۱ پیوست). ساختارهای بهینه‌سازی شده در B3LYP/6-311++G** نشان می‌دهد که کیتین‌ایمین بسیار خمیده ($108^\circ-103^\circ$)، به همراه زاویه چرخش بالا ($76^\circ-64^\circ$) و همچنین دو مرتبه‌ی پیوند متفاوت برای باندهای کیتین‌ایمین در ایزومرهای **1a** و **2a** و **3a** و **8a**، آن‌ها را به شکل ایلید سوق می‌دهد (شکل ۱ و جدول ۳ پیوست). باید خاطر نشان کرد که گونه‌هایی با ساختار ایلید به پایداری گونه‌های آلنی نمی‌رسند [۴۸-۴۹]. ایزومرهای **2a** و **3a** فرم ایلیدی خود را مدیون دافعه‌ی بین زوج الکترون‌های غیرپیوندی اتم‌های نیتروژن N₁ و N₂ می‌باشند، به طوری که با رسیدن به فرم ایلیدی از این دافعه رها می‌شوند (شکل‌های ۱ پیوست و **3aI** و جدول ۲ پیوست). افزون بر دافعه‌ی بین N₁ و N₂، وجود گروه الکترون‌کشنده CN در مجاورت کربن منفی C₇ به پایداری ایزومر **3a** کمک می‌کند (شکل **3aI**). همچنین الکترون‌گاتیوی بالای N₅ در ایزومر **8a** علاوه بر مجاورت N₁ با مرکز کاربنی موجب به‌وجود آمدن فرم رزونانسی ایلید می‌شود، ولی چون N₅ در مجاورت N₄ وجود دارد الکترون‌کشندگی را به خوبی ایزومر **3a** انجام نمی‌دهد (شکل ۱ پیوست و **3aI**). در بین ایزومرهای آلنی، **4a** تنها ایزومری است که مینیمم نبوده بلکه حالت‌گذار است (جدول ۱). وجود دو اتم نیتروژن مجاور در موقعیت‌های ۱ و ۲ حلقه، **4a** را به فرم ایلیدی سوق می‌دهد، ولی وجود N₆ در مجاورت C₇ منفی به ناپایداری شکل ایلیدی می‌انجامد (شکل **3aI**). بنابراین ایزومر **4a** به صورت آلنی وجود ندارد بلکه به شکل کاربن یک‌تایی غیرمسطح به عنوان حالت‌گذار ظاهر می‌شود (شکل ۱ پیوست). ناپایدارترین ایزومرها، ایزومرهای **9a**, **1a** با سه اتم نیتروژن

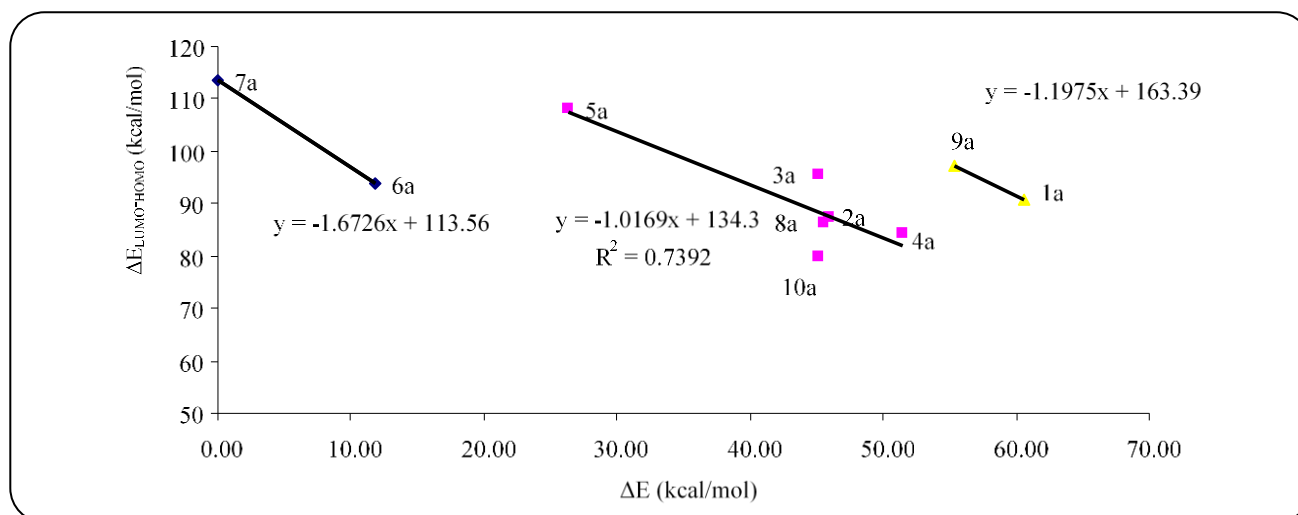
جدول ۱- انرژی‌های نسبی (ΔE) محاسبه شده در سه روش نظری برای ایزومرهای تری آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران (1a-10a) و حالت‌های الکترونی یک‌تابی (s) و سه‌تابی (t) از ایزومرهای تری آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تریان-۷-یلیدن (2b-10b) به همراه انرژی نقطه صفر (ZPE) محاسبه شده در روش B3LYP/6-311++G**

گونه‌ها	انرژی نسبی (kcal/mol)			VZPE (kcal/mol)
	B3LYP/6-311++G**	*MP2/6-31G*	*MP4(SDTQ)/6-31G*	B3LYP/6-311++G**
1a	۶۰/۵۸	۶۵/۲۰	۶۱/۶۳	۴۱/۷۶
2a	۴۵/۹۳	۵۰/۸۶	۴۸/۷۹	۴۲/۰۱
2b _s	۵۱/۱۵	۵۰/۸۶	۴۸/۸۰	۴۰/۷۷
2b _t (C _s)	۵۴/۰۷	۸۴/۴۳	۷۶/۲۳	۴۰/۳۴
2b _t (C _i)	۵۴/۰۲	۸۴/۱۵	۷۷/۲۸	۴۰/۶۹
3a	۴۵/۱۶	۴۸/۴۴	۴۷/۷۹	۴۱/۹۷
3b _s	۵۵/۱۳	۶۸/۴۰	۶۳/۷۶	۳۹/۳۶
3b _t (C _s)	۵۷/۲۵	۹۱/۲۳	۸۱/۱۸	۳۹/۸۲
3b _t (C _i)	۵۴/۳۹	۹۰/۰۵	۸۰/۴۴	۴۰/۶۴
4a	۵۱/۵۱	۵۸/۸۸	۵۵/۴۰	۴۱/۱۲
4b _s	۹۳/۲۵	۱۰۲/۲۷	۹۷/۸۸	۳۹/۴۵
4b _t (C _i)	۵۴/۰۴	۸۳/۷۴	۷۶/۳۸	۴۰/۲۳
4b _t (C _s)	۵۵/۳۸	۸۳/۶۶	۷۶/۴۳	۴۰/۹۳
5a	۲۶/۳۸	۲۶/۷۶	۲۵/۹۶	۴۱/۹۸
5b _s	۵۰/۶۲	۵۹/۱۰	۵۵/۶۶	۴۰/۰۰
5b _t (C _s)	۵۴/۹۳	-	-	۴۰/۴۳
6a	۱۱/۸۴	۹/۱۱	۱۲/۷۰	۴۲/۳۳
6b _s	۳۱/۴۲	۴۰/۱۱	۳۶/۵۰	۴۰/۹۸
6b _t (C _s)	۳۲/۹۵	-	-	۴۰/۹۶
6b _t (C _i)	۳۲/۶۰	-	-	۴۱/۱۲
7a	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۲/۷۲
7b _s	۱۲/۷۰	۱۷/۴۸	۱۵/۸۷	۴۲/۱۲
7b _t (C _s)	۳۲/۸۶	۴۸/۳۳	۴۵/۶۷	۴۰/۸۹
7b _t (C _i)	۳۲/۸۷	۴۸/۳۳	۴۵/۶۷	۴۱/۱۴
8a	۴۵/۵۴	۵۰/۳۲	۵۲/۳۶	۴۱/۶۰
8b _s	۵۸/۷۱	۷۱/۴۴	۶۶/۰۴	۳۹/۸۳
8b _t (C _s)	۶۰/۳۱	-	-	۳۹/۹۸
8b _t (C _i)	۵۷/۶۱	-	-	۴۰/۶۵
9a	۵۵/۲۹	۵۶/۶۵	۵۳/۹۹	۴۱/۲۰
9b _s	۹۰/۲۸	۵۶/۶۵	۵۳/۹۸	۳۹/۹۵
9b _t (C _s)	۸۵/۱۰	-	۱۰۴/۸۶	۳۸/۸۷
9b _t (C _i)	۷۴/۸۹	-	-	۴۰/۷۱
10a	۴۵/۰۹	۴۵/۲۷	۴۵/۹۳	۴۱/۵۸
10b _s	۶۹/۸۱	۴۵/۲۸	۴۵/۹۳	۴۰/۶۶
10b _t (C _s)	۶۱/۴۶	-	-	۴۰/۳۲
10b _t (C _i)	۵۹/۴۹	-	-	۴۱/۰۶

^aتصحیح ZPE در این موارد لحاظ نشده است

 (a) آلن		 (b) کاربن				
گونه‌ها	اتم‌ها					
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1a, 1b	N	N	N	C	C	C
2a, 2b	N	N	C	N	C	C
3a, 3b	N	N	C	C	N	C
4a, 4b	N	N	C	C	C	N
5a, 5b	N	C	N	N	C	C
6a, 6b	N	C	N	C	N	C
7a, 7b	N	C	N	C	C	N
8a, 8b	C	N	N	C	C	N
9a, 9b	C	N	N	N	C	C
10a, 10b	C	N	N	C	N	C

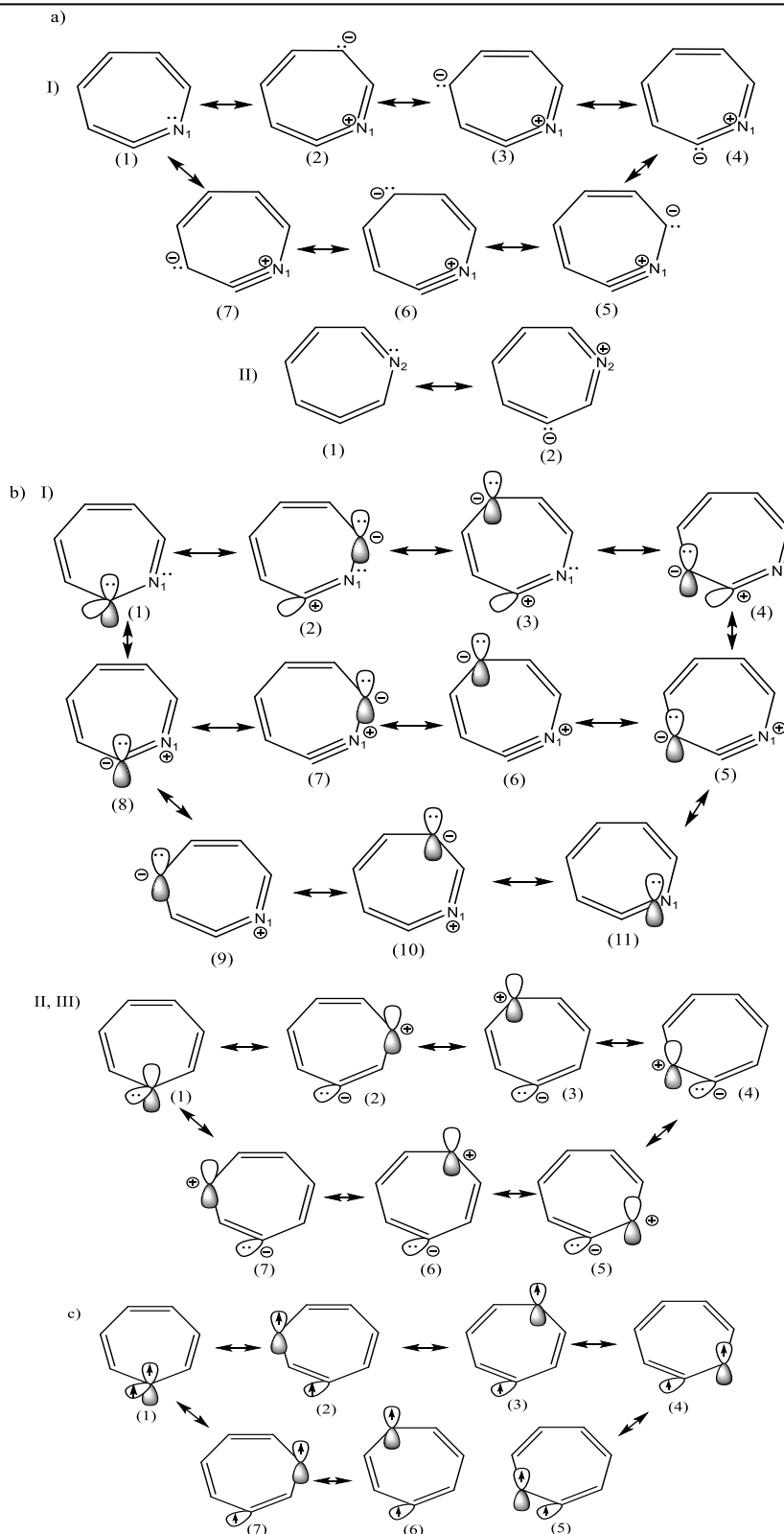
شکل ۱- ساختارهای ورودی ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۳-تتران (1a-10a) و تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن (1b-10b)



شکل ۲- رابطه‌ی بین شکافتگی انرژی $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (kcal/mol) برای سه سری از ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-تتران (1a-10a): 6a, 7a (a)؛ 2a, 3a, 4a, 5a, 8a, 10a (b)؛ 1a, 9a (c) و انرژی نسبی ΔE (kcal/mol) مربوطه در روش B3LYP/6-311++G**

دافعه شدید بین زوج الکترون کربن کاربنی C_7 و زوج الکترون غیرپیوندی نیترژن N_1 ایجاد می‌شود. وجود این دافعه منجر به این می‌شود که زوج الکترون موجود در اربیتال σ مرکز کاربنی C_7 به اربیتال p آن منتقل شده و سامانه با هشت الکترون π ضدآروماتیک و ناپایدار شود (شکل ۳bI و جدول‌های ۲ و ۳ پیوست). وجود بار اتمی مثبت روی C_7 و بار اتمی منفی روی C_6 در این ایزومرها فرم‌های رزونانسی به‌دست آمده از ساختار ضدآروماتیسیته را تأیید می‌کند (جدول ۲). این ساختارهای یک‌تایی با وجود داشتن هشت الکترون π

از ایزومرهای $10b_s, 9b_s, 2b_s$ ، همچنین حالت الکترونی سه‌تایی با تقارن مسطح از گونه‌های $1b_t-8b_t$ حالت گذار می‌باشند، درحالی‌که حالت‌های الکترونی سه‌تایی غیرمسطح مربوطه کمینه هستند (شکل ۲ پیوست). حالت الکترونی یک‌تایی ایزومرهای $8b_s, 7b_s, 6b_s, 5b_s, 3b_s, 2b_s$ در صورت وجود آروماتیسیته ناشی از شش الکترون π دارای دافعه بین زوج الکترون کربن کاربنی C_7 و زوج الکترون غیرپیوندی نیترژن N_1 می‌باشند. حالت الکترونی یک‌تایی ایزومرهای $8b_s, 7b_s, 6b_s, 5b_s, 3b_s, 2b_s$ ضدآروماتیک و ناپایدار است. در صورت آروماتیک بودن این ایزومرها،



شکل ۳- شکل‌های رزونانسی مهم برای (a) ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴-تتران و (b) حالت الکترونی یک‌تایی (s) ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن و (c) حالت الکترونی سه‌تایی (t) ایزومرهای تری‌آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-ایلیدن (سری I: زمانی که X_1 نیتروژن باشد، ایزومرهای 1b-8b; سری II: زمانی که X_1 کربن باشد ایزومرهای 9b, 10b).

جدول ۲- بار اتمی NBO به دست آمده از روش $B3LYP/6-311++G^{**}$ برای ایزومرهای تری آزاسیکلوهپتا-۱،۲،۴،۶-تتران (1a-10a) و حالت‌های الکترونی یک‌تابی (s) و سه‌تابی (t) ایزومرهای تری آزاسیکلوهپتا-۱،۳،۵-تریان-۷-ایلیدن (2b-10b)

گونه‌ها	بار اتمی			گونه‌ها	بار اتمی		
	N ₁	N ₆	C ₇		N ₁	N ₆	C ₇
1a	-۰/۰۸	-۰/۱۷	۰/۱۱	7a	-۰/۵۵	-۰/۵۳	۰/۶۷
	N ₁	C ₆	C ₇	7b _s	-۰/۶۱	-۰/۵۷	۰/۷۹
2a	-۰/۰۵	-۰/۲۵	۰/۱۳	7b _t (C _s)	-۰/۵۷	-۰/۵۲	۰/۵۶
2b _s	-۰/۱۱	-۰/۴۲	۰/۳۴	7b _t (C ₁)	-۰/۵۶	-۰/۵۱	۰/۵۸
2b _t (C _s)	-۰/۲۶	-۰/۳۲	۰/۳۲		C ₁	N ₆	C ₇
2b _t (C ₁)	-۰/۲۵	-۰/۳۱	۰/۳۲	8a	-۰/۳۳	۰/۰۵	۰/۱۷
	N ₁	C ₆	C ₇	8b _s	-۰/۴۹	-۰/۳۹	۰/۵۶
3a	-۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۰۸	8b _t (C _s)	-۰/۴۴	-۰/۰۳	۰/۳۱
3b _s	-۰/۳۱	-۰/۲۴	۰/۴۴	8b _t (C ₁)	-۰/۴۴	-۰/۰۶	۰/۳۲
3b _t (C _s)	-۰/۲۸	-۰/۰۱	۰/۲۷		C ₁	C ₆	C ₇
3b _t (C ₁)	-۰/۲۵	۰/۰۰	۰/۲۷	9a	-۰/۱۲	-۰/۳۲	۰/۰۸
	N ₁	C ₆	C ₇	9b _s	۰/۰۰	-۰/۲۱	-۰/۰۴
4a	-۰/۱۴	-۰/۴۳	۰/۳۶	9b _t (C _s)	۰/۰۱	-۰/۲۷	۰/۱۱
4b _s	-۰/۲۱	-۰/۴۹	۰/۲۳	9b _t (C ₁)	-۰/۰۴	-۰/۳۴	۰/۱۲
4b _t (C _s)	-۰/۳۳	-۰/۵۱	۰/۵۰		C ₁	C ₆	C ₇
4b _t (C ₁)	-۰/۳۰	-۰/۵۰	۰/۵۱	10a	-۰/۱۲	-۰/۰۵	۰/۰۰
	N ₁	C ₆	C ₇	10b _s	-۰/۱۹	-۰/۱۹	۰/۱۷
5a	-۰/۴۸	-۰/۴۶	۰/۴۴	10b _s n	۰/۰۷	۰/۰۲	-۰/۱۱
5b _s	-۰/۵۳	-۰/۶۰	۰/۶۳	10b _t (C _s)	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۵
5b _t (C _s)	-۰/۴۹	-۰/۳۴	۰/۳۶	10b _t (C ₁)	-۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۴
	N ₁	C ₆	C ₇				
6a	-۰/۴۸	-۰/۱۹	۰/۳۷				
6b _s	-۰/۵۸	-۰/۳۲	۰/۵۶				
6b _t (C _s)	-۰/۵۲	-۰/۰۷	۰/۳۱				
6b _t (C ₁)	-۰/۵۲	-۰/۰۸	۰/۳۱				

ایزومرهای **7b**, **6b**, **5b**, **2b** حالت الکترونی یک‌تابی است (جدول ۱). این پایداری یک‌تابی حالت گذار در ایزومر **2b_s** به دلیل غیر مسطح بودن آن و در نتیجه پایین بودن دافعه بین زوج الکترون‌های غیر پیوندی اتم‌های نیتروژن مجاور می‌باشد. در ایزومرهای **7b_s**, **6b_s**, **5b_s** دو اتم نیتروژن مجاور در حلقه وجود ندارد و همچنین تعداد فرم‌های رزونانسی حالت یک‌تابی ضدآروماتیک بیش‌تر از حالت سه‌تابی است که منجر به پایداری حالت الکترونی یک‌تابی می‌شود. این در حالی است که ایزومرهای **8b_s**, **3b_s** دارای دو اتم مجاور N₅, N₄ بوده و دافعه‌ی شدید زوج الکترون‌های غیر پیوندی آن‌ها را

ضد آروماتیک بودن از سه‌تابی مسطح مربوطه پایدارترند (جدول ۱). چون سه‌تابی مسطح غیرآروماتیک، دارای دافعه‌ی زوج الکترون غیر پیوندی در ایزومرهای شامل دو اتم نیتروژن مجاور می‌باشد. همچنین گونه‌های مسطح **7b_t**, **6b_t** با وجود اینکه دو اتم نیتروژن مجاور ندارند، به علت دافعه بین زوج الکترون N₁ و الکترون تک C₇ از یک‌تابی مربوطه ناپایدارترند. گونه‌های سه‌تابی غیر مسطح با تغییر تقارن به C₁ و به دنبال آن رهایی از دافعه پایدارتر می‌شوند و به عنوان کمینه روی منحنی انرژی پتانسیل C₄N₃H₃ ظاهر می‌شوند (شکل ۲ پیوست). با این وجود حالت الکترونی پایه‌ی

نسبت به سه تایی غیرمسطح مربوطه ناپایدارتر می‌کند (جدول ۱). به طوری که $8b$ ، $3b$ دارای حالت الکترونی سه تایی می‌باشند. شایان ذکر است که گونه‌های $1b_s$ ، $1b_t$ به علت دافعه‌ی شدید سه اتم نیتروژن مجاور هم و مجاور مرکز کاربنی به وجود نمی‌آید تا بتواند الکترون‌های مرکز کاربنی را از σ به p منتقل کند و ضد آروماتیک شود.

همچنین $4b_s$ به علت دافعه شدید نقطه زینی است و هرگز وجود ندارد. در حالی که حالت الکترونی سه تایی مسطح آن $4b_t$ ، حالت گذار بوده و پایدارتر از گونه‌ی یک تایی است. این پایداری به علت کاهش دافعه در حالت الکترونی سه تایی است. همچنین با غیرمسطح شدن حالت الکترونی سه تایی $4b_t$ به منطقه کمینه می‌رسد (شکل ۲ پیوست و جدول ۲ پیوست). هیبریداسیون، مرتبه و طول پیوندهای N_1-C_7 و X_6-C_7 وجود بخش $X_6-C_7 \equiv N_1$ را برای ایزومرهای $2b_s$ و $3b_s$ و $8b_s$ و بخش $X_6=C_7=N_1$ را برای گونه‌های $5b_s$ ، $6b_s$ تأیید می‌کند (شکل‌های ۲ پیوست و ۳ و جدول‌های ۱ و ۲ پیوست). بنابراین وجود دو اتم نیتروژن مجاور و در نتیجه وجود دافعه‌ی زوج الکترون‌های غیرپیوندی آن‌ها در ایزومرهای $2b_s$ ، $3b_s$ منجر به آین می‌شود که N_1 زوج الکترون خود را در اربیتال خالی داخل صفحه C_7 قرار دهد. در صورتی که در ایزومرهای $5b_s$ ، $6b_s$ زوج الکترون N_1 در اربیتال عمود بر صفحه مولکول جای می‌گیرد (شکل ۳bI).

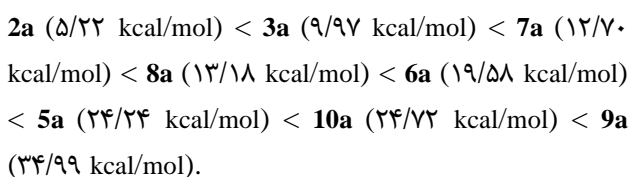
شایان ذکر است که ایزومر $7b_s$ دارای بخش $N_6 \equiv C_7-N_1$ و یا $N_6-C_7 \equiv N_1$ است، به طوری که بخش اول محتمل‌تر است. این امر به سبب پایداری بار منفی N_1 از دو سو توسط گروه‌های CN است (شکل ۳bI).

سری ب

محاسبه‌های B3LYP/6-311++G** نشان می‌دهد که حالت الکترونی پایه‌ی این ایزومرها مربوط به حالت الکترونی سه تایی با تقارن C_1 است. علی‌رغم این که حالت الکترونی یک تایی به علت عدم وجود اتم نیتروژن در مجاورت مرکز کاربنی، آروماتیک شناخته شده است، گونه‌های سه تایی از یک تایی پایدارتر است (جدول ۳ پیوست و ۱). وجود زاویه‌ی کوچک کاربنی و دافعه بین زوج الکترون‌های غیر پیوندی دو اتم نیتروژن مجاور با وجود داشتن آروماتیسیتته‌ی بالا در ایزومرهای $10b_s$ ، $9b_s$ موجب ناپایداری آن‌ها به‌ویژه ایزومر $9b_s$ می‌شود (جدول ۱). همچنین تعداد فرم‌های رزونانسی برای حالت الکترونی یک تایی و سه تایی یکسان بوده و در شکل‌های رزونانسی یک تایی، بار مثبت توسط رزونانس پیوند π روی اتم

راسمیزاسیون آلن‌ها

محاسبات DFT و *ab-initio* نشان می‌دهند که حالت الکترونی یک تایی تری آزا سیکلو هپتا-۱،۳،۵-تری‌ان-۷-یلیدن حالت گذار برای راسمیزاسیون تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴-تتران است (جدول ۱). انرژی فعال‌سازی (ΔE^\ddagger) و آنتالپی فعال‌سازی (ΔH^\ddagger) و انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی (ΔG^\ddagger) به دست آمده از روش B3LYP/6-311++G** برای واکنش راسمیزاسیون تری آزا سیکلو هپتا-۱،۲،۴-تتران روند یکسانی را نشان می‌دهد (جدول ۳). روند انرژی فعال‌سازی در ایزومرهای مختلف تری آزا سیکلو هپتاتران به صورت زیر است (جدول ۳):



در بین همه‌ی ایزومرها، $2a$ با کم‌ترین انرژی فعال‌سازی، بیش‌ترین تمایل برای راسمیزاسیون را نشان می‌دهد (جدول ۳). حالت‌های گذار ایزومرهای $2b_s$ ، $3b_s$ ، $7b_s$ ، $8b_s$ با بخش $X_6-C_7 \equiv N_1$ ، به ترتیب کمترین انرژی فعال‌سازی را جهت راسمیزاسیون گونه مربوطه نشان می‌دهند (X می‌تواند اتم کربن و یا نیتروژن باشد) (شکل ۳bI و جدول ۳).

بار منفی روی اتم N_2 در ایزومر $2b_s$ از یک سمت توسط نیتروژن مثبت و از سمت دیگر توسط گروه CN پایدار می‌شود. ضمن این که

جدول ۳- انرژی فعال سازی (ΔE^\ddagger) و آنتالپی فعال سازی (ΔH^\ddagger) و انرژی آزاد گیبس فعال سازی (ΔG^\ddagger) برحسب kcal/mol به دست آمده از روش B3LYP/6-311++G** برای راسمیزاسیون ایزومرهای تری آزاسیکلوپنتا-۱،۲،۴-تتران (2a-10a) از طریق گونه‌های یک تایی مسطح تری آزاسیکلوپنتا-۱،۳،۵-تریان-۷-ایلیدن (2b_s-10b_s).

گونه‌ها	B3LYP/6-311++G**		
	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
2a	۵/۲۲	۳/۸۲	۴/۰۴
3a	۹/۹۷	۷/۷۰	۶/۷۲
4a	۴۱/۷۳	۴۰/۰۸	۳۹/۸۹
5a	۲۴/۲۴	۲۲/۵۰	۲۱/۹۶
6a	۱۹/۵۸	۱۸/۱۸	۱۸/۱۸
7a	۱۲/۷۰	۱۱/۹۶	۱۱/۹۶
8a	۱۳/۱۸	۱۱/۵۹	۱۱/۵۹
9a	۳۴/۹۹	۳۳/۶۵	۳۳/۶۵
10a	۲۴/۷۲	۲۳/۶۲	۲۳/۶۲

ΔE^\ddagger N₃, N₄ که در حالت مسطح به مقدار بیشینه می‌رسد دارای بزرگ‌تری است (جدول ۳). ایزومرهای سری ب دارای ΔE^\ddagger بزرگ‌تری از سری الف می‌باشند چون عدم وجود اتم نیتروژن در مجاورت مرکز کاربنی موجب ناپایداری حالت گذار یک تایی شده و ΔE^\ddagger بزرگ‌تری را نتیجه می‌دهد (جدول ۳). در این میان 9b_s به علت دافعه‌ی شدید زوج الکترون‌های غیرپیوندی اتم‌های نیتروژن بزرگ‌ترین ΔE^\ddagger را به خود اختصاص می‌دهد.

نتیجه‌گیری

پایدارترین تری آزاسیکلوپنتا-۱،۲،۴-تتران غیر مسطح، ایزومر 7a با بزرگ‌ترین زاویه دی‌ایمینی و کوچکترین زاویه‌ی چرخش است. ایزومرهای 8a، 3a، 2a، 1a دارای ساختار ایلیدی هستند و از ایزومرهایی با ساختار آلنی یا شبه آلنی ناپایدارترند. ایزومرهای 9a، 1a به دلیل دافعه بین زوج الکترون‌های غیرپیوندی در اتم‌های نیتروژن مجاور جزو ناپایدارترین آلن‌ها می‌باشند. آلن‌ها با تقارن غیر مسطح دارای فعالیت نوری هستند بنابراین می‌توانند به ایزومر نوری دیگر مربوطه تبدیل شوند. محاسبه‌ها بیانگر حاکی از آن است که راسمیزاسیون تری آزاسیکلوپنتا-۱،۲،۴-تتران از طریق حالت گذار یک تایی تری آزاسیکلوپنتا-۱،۳،۵-تریان-۷-ایلیدن انجام می‌شود. ایزومر 2a با کوچک‌ترین ΔE^\ddagger و ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger به آسانی راسمیزه می‌شود. ایزومرهای یک تایی حاوی اتم نیتروژن در مجاورت مرکز کاربنی "الف" به جز ایزومر 4b_s دارای هشت الکترون در اوربیتال π بوده، ضدآروماتیک و

بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن N₂ قرار دارد که به پایداری 2b_s می‌انجامد. همچنین ایزومر 2b_s با تقارن C₁ از دافعه‌ی زوج الکترون‌های غیرپیوندی اتم‌های نیتروژن مجاور خلاص شده و در نتیجه کوچک‌ترین انرژی فعال سازی مربوط به ایزومر 2a است. در صورتی که بار منفی در ایزومر 3b_s روی اتم C₄ وجود دارد که از یک سو توسط گروه CN و از سوی دیگر توسط اتم N₅ پایدار می‌شود. این پایداری به اندازه‌ی 2b_s نبوده ضمن این که 3b_s مسطح بوده و دافعه‌ی نیتروژن - نیتروژن دارد، بنابراین ایزومر 3a، انرژی فعال سازی بزرگتری را نتیجه می‌دهد. بار منفی در ایزومر 7b_s روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن N₁ قرار می‌گیرد که توسط گروه‌های CN پایدار می‌شود. ولی به علت پایداری زیاد آن مربوطه تمایل آن برای راسمیزه شدن کم‌تر از ایزومرهای 2a و 3a است.

ایزومر بعدی 8a است با حالت گذار 8b_s که دارای بار منفی بر روی اتم کربن C₆ می‌باشد که از یک سمت توسط CN و از سوی دیگر توسط N₅ پایدار می‌شود. در حالی که وجود اتم N₄ در مجاورت N₅ موجب می‌شود که اتم N₅ نتواند به خوبی 3b_s بار منفی C₆ را پایدار کند بنابراین چهارمین تمایل برای راسمیزه شدن مربوط به ایزومر 8a است (جدول ۳).

ایزومرهای 6a، 5a تمایل کمتری برای راسمیزاسیون دارند چون حالت گذار 6b_s، 5b_s دارای بخش C₆=C₇=N₁ با تقارن مسطح می‌باشد. به گونه‌ای که زوج الکترون اتم N₁ باید عمود بر صفحه‌ی مولکول باشد. قرار دادن این گروه به صورت مسطح در حلقه هفت تایی موجب ناپایداری آن شده و ΔE^\ddagger را زیاد می‌کند. شایان ذکر است که ایزومر 5a به علت دافعه‌ی زوج الکترون‌های غیر پیوندی

حالت گذار می‌باشند. نبود اتم نیتروژن در مجاورت مرکز کاربنی سایر ایزومرها "ب" آنها را ناپایدارتر از یک‌تایی "الف" می‌سازد. بنابراین ΔE^\ddagger سری "ب" بزرگ‌تر بوده و راسمیزاسیون کندتر صورت می‌گیرد. حالت‌های الکترونی یک‌تایی "ب" دارای یک اوربیتال مولکولی σ اشغال شده و یک اوربیتال مولکولی π^* خالی می‌باشند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۱۶

مراجع

- [1] Wentrup. C, "Rearrangements and Interconversions of Carbenes and Nitrenes", in Minisci. F, Hendrickson. J.B, Wentrup. C (Eds.) "Synthetic and Mechanistic Organic Chemistry", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 173-251. (1976).
- [2] Wentrup. C, "Carbenes and Nitrenes in Heterocyclic Chemistry: Intramolecular Reactions", in Katritzky. A.R, Boulton. A.J (Eds.) "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, pp. 231-361 (1981).
- [3] Platz. M.S, "Comparison of Phenylcarbene and Phenylnitrene", *Accounts of Chemical Research*, **28**: 487-492 (1995).
- [4] Karney. W. L, Thatcher. B.W, "Differences between Phenylcarbene and Phenylnitrene and the Ring Expansions They Undergo", *Advances in Carbene Chemistry*, 1st ed., Televisé, Amsterdam, (2001).
- [5] Grisant. N.P, Platz. M.S, *Kinetics and Spectroscopy of Substituted Phenylnitrenes*, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, pp. 255-304 (2001).
- [6] Crow. W.D, Wentrup. C, *Nitrogen Scrambling in 2-Pyridylnitrene*, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, **0**: 1387-1388 (1969).
- [7] Evans. R.A, Wong. M.W, Wentrup. C, *2-Pyridylnitrene-1,3-Diazacyclohepta-1,2,4,6-Tetraene Rearrangements in the Trifluoromethyl-2-Pyridyl Azide Series*, *Journal of the American Chemical Society*, **118**: 4009-4017 (1996).
- [8] Karney. W.L, Borden. W.T, *Ab Initio Study of the Ring Expansion of Phenylnitrene and Comparison with the Ring Expansion of Phenylcarbene*, *Journal of the American Chemical Society*, **119**: 1378-1387 (1997).
- [9] Matzinger. S, Bally. T, Patterson. E.V, McMahon. R.J, *The C₇H₆ Potential Energy Surface Revisited: Relative Energies and IR Assignment*, *Journal of the American Chemical Society*, **118**: 1535-154. (1996).
- [10] Wong. M.W, Wentrup. C, *Interconversions of Phenylcarbene, Cycloheptatetraene, Fulvenallene, and Benzocyclopropene. A Theoretical Study of the C₇H₆ Energy Surface*, *The Journal of Organic Chemistry*, **61**: 7022-7029 (1996).
- [11] Schreiner P.R., Karney W.L., von Ragué Schleyer P., Borden W.T., Hamilton T.P., Schaefer H.F., *Carbene Rearrangements Unsurpassed: Details of the C₇H₆ Potential Energy Surface Revealed*, *The Journal of Organic Chemistry*, **61**: 7030-7039 (1996).

- [12] Wentrup C., Winter H.W., [Isolation of Diazacycloheptatetraenes from Thermal Nitrene-Nitrene Rearrangements](#), *Journal of the American Chemical Society*, **102**: 6159-6161 (1980).
- [13] Wentrup C., Thétaz C., Tagliaferri E., Lindner H.J., Kitschke B., Winter H.-W., Reisenauer H.P., [Cyclic Carbodiimides in Nitrene Rearrangements](#), *Angewandte Chemie International Edition in English*, **19**: 566-567 (1980).
- [14] Kuzaj M., Lüerssen H., Wentrup C., [ESR Observation of Thermally Produced Triplet Nitrenes and Photochemically Produced Triplet Cycloheptatrienylidenes](#), *Angewandte Chemie International Edition in English*, **25**: 480-482 (1986).
- [15] Chapman O.L., Sheridan R.S., [3-Pyridylmethylene: Infrared Spectrum and Photochemistry](#), *Journal of the American Chemical Society*, **101**: 3690-3692 (1979).
- [16] Chapman O.L., Sheridan R.S., Leroux J.P., [Photochemical Transformations on the C₆H₅N Energy Surface](#), *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **98**: 334-337 (1979).
- [17] Chapyshev S.V., Kuhn A., Wong M.W., Wentrup C., [Mono-, Di-, and Trinitrenes in the Pyridine Series](#), *Journal of the American Chemical Society*, **122**: 1572-1579 (2000).
- [18] Kvaskoff D., Bednarek P., George L., Waich K., Wentrup C., [Nitrenes, Diradicals, and Ylides. Ring Expansion and Ring-Opening in 2-Quinazolylnitrenes](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **71**: 4049-4058 (2006).
- [19] Liu Y., Luo Z., Zhang J.Z., Xia F., [DFT Calculations on the Mechanism of Transition-Metal-Catalyzed Reaction of Diazo Compounds with Phenols: O-H Insertion Versus C-H Insertion](#), *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**: 6485-6492 (2016).
- [20] Jasiński R., Jasińska E., Dresler E., [A DFT Computational Study of the Molecular Mechanism of \[3 +2\] Cycloaddition Reactions Between Nitroethane and Benzonitrile N-Oxides](#), *Journal of Molecular Modeling*, **23**: 13 (2016).
- [21] Ricci M., Lofrumento C., Becucci M., Castellucci E.M., [The Raman and SERS Spectra of Indigo and Indigo-Ag₂ Complex: DFT Calculation and Comparison with Experiment](#), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **188**: 141-148 (2018).
- [22] Rzepa H.S., Arkhipenko S., Wan E., Sabatini M.T., Karaluka V., Whiting A., Sheppard T.D., [An Accessible Method for DFT Calculation of ¹¹B NMR Shifts of Organoboron Compounds](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **83**: 8020-8025 (2018).
- [23] Zhang S., Yu G., Chen J., Zhao Q., Zhang X., Wang B., Huang J., Deng S., Wang Y., [Elucidating Ozonation Mechanisms of Organic Micropollutants Based on DFT Calculations: Taking Sulfamethoxazole as a Case](#), *Environmental Pollution*, **220**: 971-980 (2017).
- [24] Plessow P.N., Studt F., [Unraveling the Mechanism of the Initiation Reaction of the Methanol to Olefins Process Using ab Initio and DFT Calculations](#), *ACS Catalysis*, **7**: 7987-7994 (2017).
- [25] Khalil Warad I., [Synthesis, Physico-Chemical, Hirschfield Surface and DFT/B3LYP Calculation of Two New Hexahydropyrimidine Heterocyclic Compounds](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **38(4)**: 59-68 (2019).

- [26] Li H., Wang D., Wang C., [DFT Study on the Possible Intramolecular Rearrangement of Four Monocyclic Monoterpenes](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **37(1)**: 169-173 (2018).
- [۲۷] س. سلیمانی امیری، م. کسای، [بررسی محاسباتی حالت‌های الکترونی یک تایی، سه تایی و پنج تایی نایترنواتینیل هالوسایلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۴\) ۳۵: ۸۷ تا ۹۸ \(۲۰۱۷\)](#).
- [28] Kassaee M.Z., Nimlos M.R., Downie K.E., Waali E.E., [A Mundo Study of 3-, 5-, 7- and 9-Membered Carbocyclic, Completely Conjugated, Planar Carbenes and Their Nonplanar Isomers](#), *Tetrahedron*, **41**: 1579-1586 (1985).
- [29] Kassaee M.Z., Haerizade B.N., Arshadi S., [Halogenated Isomers of the Interstellar C₃H₂: An Ab Initio Comparative Study](#), *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **639**: 187-193 (2003).
- [30] Kassaee M.Z., Azarnia J., Arshadi S., [1,2,4,6-Cycloheptatetraenes Racemizations: Substituent Effects Via ab Initio](#), *Journal of Molecular Structure: Theo.Chem.*, **686**: 115-122 (2004).
- [31] Kassaee M.Z., Koohi M., [Mirror Image Conversions of Cyclic Conjugated Non-Planar Allenes, C₉H₇X \(X=H, F, Cl, Br\)](#), *Journal of Molecular Structure: Theo.Chem*, **755**: 91-98 (2005).
- [32] Kassaee M.Z., Koohi M., [Ring Flips of Allenes \(C₉H₇X\) Over Triplet Carbenes at ab Initio and DFT Levels \(X=H, F, Cl, Br\)](#), *Journal of Molecular Structure: Theo.Chem*, **815**: 21-29 (2007).
- [33] Kassaee M.Z., Soleimani-Amiri S., [Racemizations of Diazacycloheptatetraenes Through Singlet Diazacycloheptatrienylenes at Theoretical Levels](#), *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **913**: 185-194 (2009).
- [34] Langdon S.M., Legault C.Y., Gravel M., [Origin of Chemoselectivity in N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Cross-Benzoin Reactions: DFT and Experimental Insights](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **80**: 3597-3610 (2015).
- [35] Nelson J.W., Grundy L.M., Dang Y., Wang Z.-X., Wang X., [Mechanism of Z-Selective Olefin Metathesis Catalyzed by a Ruthenium Monothiolate Carbene Complex: A DFT Study](#), *Organometallics*, **33**: 4290-4294 (2014).
- [36] Menezes da Silva V.H., Braga A.A.C., Cundari T.R., [N-Heterocyclic Carbene Based Nickel and Palladium Complexes: A DFT Comparison of the Mizoroki–Heck Catalytic Cycles](#), *Organometallics*, **35**: 3170-3181 (2016).
- [37] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., [Gaussian 09, 2009](#), Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.

- [38] Becke A.D., [Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing](#), *The Journal of Chemical Physics*, **104**: 1040-1046 (1996).
- [39] Adamo C., Barone V., [Toward Reliable Adiabatic Connection Models Free from Adjustable Parameters](#), *Chemical Physics Letters*, **274**: 242-250 (1997).
- [40] Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A., [Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions](#), *The Journal of Chemical Physics*, **72**: 650-654 (1980).
- [41] Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K., [Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies](#), *The Journal of Chemical Physics*, **87**: 5968-5975 (1987).
- [42] Scuseria G.E., III H.F.S., [Is Coupled-Cluster Singles and Doubles \(CCSD\) More Computationally Intensive Than Quadratic Configuration Interaction \(QCISD\)?](#), *The Journal of Chemical Physics*, **90**: 3700-3703 (1989).
- [43] Krishnan R., Pople J.A., [Approximate Fourth-Order Perturbation Theory of the Electron Correlation Energy](#), *International Journal of Quantum Chemistry*, **14**: 91-100 (1978).
- [44] Krishnan R., Frisch M.J., Pople J.A., [Contribution of Triple Substitutions to the Electron Correlation Energy in Fourth Order Perturbation Theory](#), *The Journal of Chemical Physics*, **72**: 4244-4245 (1980).
- [45] Hout R.F., Levi B.A., Hehre W.J., [Effect of Electron Correlation on Theoretical Vibrational frequencies](#), *Journal of Computational Chemistry*, **3**: 234-250 (1982).
- [46] DeFrees D.J., McLean A.D., [Molecular Orbital Predictions of the Vibrational Frequencies of Some Molecular Ions](#), *The Journal of Chemical Physics*, **82**: 333-341 (1985).
- [47] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., [Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint](#), *Chemical Reviews*, **88**: 899-926 (1988).
- [48] Murata S., Abe S., Tomioka H., [Photochemical Reactions of Mesityl Azide with Tetracyanoethylene: Competitive Trapping of Singlet Nitrene and Didehydroazepine](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **62**: 3055-3061 (1997).
- [49] Chapman O.L., Le Roux J.P., [1-Aza-1,2,4,6-Cycloheptatetraene](#), *Journal of the American Chemical Society*, **100**: 282-285 (1978).