



بررسی صورتبندی‌های دی‌تیوگلی‌اکسال و نحوه تشکیل آن از ۱، ۲-دی‌تیت با روش DFT

وحیده حدیقه رضوان

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۱/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۲/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۳/۰۳

چکیده

۲،۱-دی‌تیت ترکیبی حلقوی و غیراشباع است. این ترکیب آلی گوگرددار به دی‌تیولن (یا دی‌تیوگلی‌اکسال) یعنی ایزومر ظرفیتی‌اش قابل تبدیل می‌باشد. واکنش الکتروسیکلیک تبدیل این دو ایزومر، خواص ساختاری، قطبیت و قطبش‌پذیری برخی از مشتقات آن‌ها با روش مکانیک کوانتوم در سطح تئوری DFT/LSDA و سری پایه 6-311++g(d,p) و با استفاده از برنامه محاسباتی گوسین بررسی شد. تبدیل ۱، ۲-دی‌تیت به دی‌تیولن از مسیر صورتبندی *s*-سیس انجام می‌گیرد و واکنشی گرمازا است. برای دی‌تیولن دو صورتبندی *s*-سیس و *s*-ترانس بدست آمد، صورتبندی *s*-ترانس پایدارتر است. در مورد ده مشتق (R = CH₃, CF₃, Cl, CN, OCH₃, CH₂CH₃, *t*-Bu, Cyclopropyl, Cyclobutyl, and Cyclopentyl) این ترکیب صورتبندی *s*-سیس چنان ناپایدار است که به صورت ساختاری با کمینه انرژی بدست نیامد. به طور کلی *s*-ترانس دی‌تیولن‌ها از ایزومر ظرفیتی خود یعنی ۱، ۲-دی‌تیت‌ها پایدارتر هستند. میزان پایداری به نوع استخلاف‌ها بستگی دارد.

واژه‌های کلیدی: ایزومر ظرفیتی، تئوری تابع چگالی، ۱، ۲-دی‌تیت، دی‌تیولن (دی‌تیوگلی‌اکسال)، صورتبندی

۱. مقدمه

شیمی آلی ترکیبات گوگرددار یکی از مواردی است که به دلیل اهمیت آن در زیست‌شناسی، بیوشیمی، چرخه سولفور اتمسفر و شیمی به شدت بررسی می‌شود. با وجود حضور گوگرد در اسیدهای آمینه سیستین و متیونین، پروتئین‌های گوگرد-آهن (فردوکسین‌ها) که پروتئین‌های انتقال الکترونی مهمی هستند، و مولکول‌های پنتانتین که خواص ضدقارچ، ضدتومور و ضد میکروبی و غیره دارند، گوگرد به عنوان یک عنصر بسیار مهم در سیستم‌های مولکولی زیستی در نظر گرفته می‌شود [۵-۱]. استفاده از مرکاپتون‌ها،

*عهده دار مکاتبات: وحیده حدیقه رضوان

نشانی: گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

پست الکترونیک: E-mail: v_h_rezvan@yahoo.com

تلفن: ۰۴۵۳۳۶۳۰۷۱۳

در صنعت لاستیک، شیمی بسیار، در ضد اکسیدانها و فرآیندهای ضد تابش، به عنوان یک جزء مهم از قارچ کش و غیره ترکیبات گوگردار را مورد توجه صنعت قرار داده است [۶-۸]. در شیمی ارگانوسولفور، ترکیبهای حلقوی سیر نشده با اتصال دی سولفیدی نظیر ۱، ۲-دی تیت (III) مورد توجه زیادی می باشد. از آن جایی که یکی از مشتقات ۱، ۲-دی تیت یعنی ۳، ۴-بیس (تری فلوئورومتیل) ۱، ۲-دی تیت برای اولین بار توسط کرسپان^۱ و همکارانش [۹] در سال ۱۹۶۰ جداسازی گردید، بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰-۱۲]. تعدادی گزارش مبنی بر وجود ۱، ۲-دی تیت به عنوان حدواسط فعال وجود دارد [۱۶-۱۳]. ایزومر ظرفیتی ۱، ۲-دی تیتها ترکیبی نالحقوی است و دی تیولن نامیده می شود، به ویژه مورد توجه قرار گرفته است. دی تیولن (دی تیوگلی اکسال) [۱۷] لیگاند دودندانه غیر اشباع با دو اتم دهنده سولفور است و به صورت مزویونی وجود دارد. بدرستی معلوم است که بین ۱، ۲-دی تیت و ایزومر ظرفیتی آن یعنی دی تیولن تعادل وجود دارد، استخلافهای الکترون کشنده ساختار دی تیت و گروههای الکترون دهنده ساختار دی تیولن را پایدار می کنند [۱۸]. چندی پیش ناکایاما و ایشی^۲ مقاله مروری خوبی مشتمل بر تولید ۱، ۲-دی تیتها به عنوان حدواسطهای فعال ارائه دادند [۱۰]. دی تیتها ترکیبات هتروسیکل غیر اشباع با دو اتم سولفور و دو مرکز کربنی با هیبریداسیون sp^2 هستند که به علت داشتن شش الکترون پی و مسطح بودن آروماتیک هستند. برای این دسته از ترکیبات هتروسیکل ارگانوسولفور دو ایزومر ساختاری امکان پذیر است: ۱، ۲-دی تیتها و ۱، ۳-دی تیتها که برخلاف ۱، ۲-دی تیتها جداسازی نشده اند.

نظریه تابعی چگالی (DFT) یکی از متداولترین روشهای مکانیکی کوانتومی است. به طور کلی در روشهای DFT، تقریب چگالی اسپین محلی^۳ LSDA ساختارهای مولکولی، فرکانسهای ارتعاشی و چگالی بار مناسبی را در سیستمهای آلی می دهد [۱۹]. به جهت انعطاف پذیری اوربیتالهای گوسینی و نزدیکی نتایج محاسبات به دادههای تجربی، توابع پلاریزه و نفوذی به اتمهای هیدروژن و اتمهای دوره دوم و بالاتر جدول تناوبی اضافه شده است. همچنین به جهت صرفه جویی در زمان محاسبات، در تمامی محاسبات از سری پایه $6-311++g(d, p)$ استفاده شده است. نتایج نشان داده است که این سریهای پایه نتایج بهتری نسبت به سریهای پایه بالاتر مانند aug-cc-pvdz در محاسبه ساختار هندسی مولکولهای آلی ارائه می دهند [۲۰].

با توجه به اهمیت ارگانوسولفورها، در این مقاله با روش تئوری DFT ساختار دی تیولنها و ۱، ۲-دی تیتها و نیز نحوه تبدیل دو ایزومر ظرفیتی به همدیگر بررسی شده اند.

۲- روشهای محاسباتی

در مورد تمامی مولکولها ابتدا شکل مولکول با برنامه گوس ویو^۴ [۲۱] ترسیم شد تا فایل ورودی برای هر مولکول ایجاد شود. سپس از طریق برنامه محاسباتی گوسین^۵ [۲۲] با استفاده از تئوری تابع دانسته، روش LSDA [۲۳-۲۴] و سری پایه $6-311++g(d, p)$

¹ C.G. Krespan

² J. Nakayama, A. Ishii

³ local-spin density approximation

⁴ GaussView

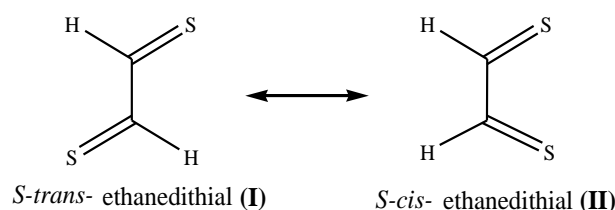
⁵ Gaussian09

این مولکول‌ها بهینه‌سازی هندسی شدند و با دستور freq در همان سطح نظری فرکانس‌های ارتعاشی و پارامترهای ترموشیمیایی هر مولکول محاسبه گردید. با این دستور در واقع طیف مادون‌قرمز و رامان ترکیب محاسبه می‌گردد و نیز پارامترهایی نظیر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، انرژی درونی و آنتروپی مولکول در شرایط استاندارد (دمای ۲۵ و فشار ۱ اتمسفر) محاسبه می‌گردد. برای مولکول‌های مورد بررسی تعداد فرکانس‌های مجازی صفر است، بنابراین تمامی ساختارهای بدست آمده کمینه انرژی دارند. برای آنالیز داده‌های محاسبات مکانیک کوانتم از برنامه گوس‌ویو استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. آنالیز صورتبندی دی‌تیولن

مولکول دی‌تیولن (R=H) با اسم آیوپاک اتان-۱، ۲-دی‌تیال نیز شناخته می‌شود. این مولکول دو ایزومر فضایی از نوع صورتبندی دارد: S-سیس و S-ترانس که از چرخش حول پیوند ساده کربن-کربن بدست می‌آیند:



شکل ۱. ساختار دو صورتبندی مولکول ۱، ۲-اتان‌دی‌تیال (R=H)

برای ۱، ۲-اتان‌دی‌تیال صورتبندی S-سیس به شکل پایدار بدست آمد، چون هیدروژن حجم کوچکی دارد، صورتبندی S-سیس و S-ترانس هر دو کمینه انرژی دارند.

جدول ۱. مقادیر انرژی (E) و اختلاف انرژی (ΔE) دو صورتبندی ۱، ۲-اتان‌دی‌تیال

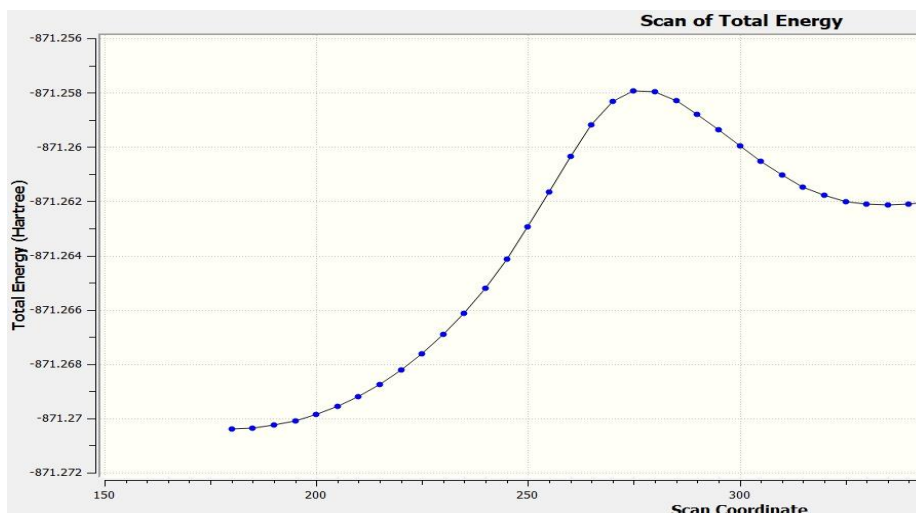
$E_{(s-cis)}$ (Hartree)	$E_{(s-trans)}$ (Hartree)	ΔE (Hartree)	ΔE (kcalmol ⁻¹)
-۸۷۱/۲۶۱۸۳۷	-۸۷۱/۲۷۰۳۸۰	۰/۰۰۸۵۴۳	۵/۳۶

جدول ۱ انرژی دو صورتبندی S-سیس و S-ترانس مولکول اتان‌دی‌تیال را نشان می‌دهد. انرژی‌های کل بر حسب هارتری بدست آمده‌اند، لذا انرژی نسبی بر حسب کیلوکالری برمول محاسبه شده‌است که برای این منظور مقادیر بدست آمده بر حسب هارتری در ضریب ۶۲۷/۵۰۹۵ ضرب شدند. اختلاف انرژی این دو بیانگر پایداری صورتبندی S-ترانس به اندازه ۵/۳۶ kcalmol⁻¹ نسبت به صورتبندی S-سیس می‌باشد. البته این مسئله را شکل ۲ نیز نمایش می‌دهد.

۳-۲. بررسی ساختار S-ترانس دی‌تیولن‌ها

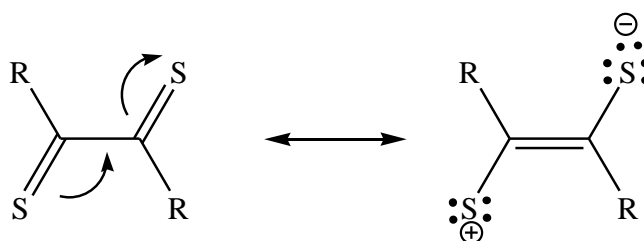
برای اتان‌دی‌تیال و برخی از مشتقات آن ساختار S-ترانس بهینه‌سازی شدند و برخی از پارامترهای ساختاری آن‌ها با برنامه گوس‌ویو بررسی و بدست آمدند. داده‌ها در جدول ۲ آورده شده‌اند. داده‌های مندرج در جدول ۲ نشان می‌دهند که ترانس بودن

واقعی یعنی زاویه دووجهی Φ_{SCCS} برابر با 180° درجه تنها در مورد مشتق دی تیولن، سیانودار و کلردار وجود دارد. ظاهراً ازدحام فضایی استخلاف‌ها باعث انحراف این صورتبندی از هندسه مسطح ترانس و کاهش زاویه دووجهی Φ_{SCCS} از مقدار 180° درجه می‌شود تا دافعه و اندروالسی بین استخلاف‌ها کاهش یابد.



شکل ۲. نمودار تغییرات انرژی پتانسیل تبدیل دو صورتبندی ۱، ۲-تان‌دی تیال

طول پیوند C=S در منابع شیمی ۱/۶۰ آنگستروم گزارش شده است. این مقدار با مقادیر محاسباتی طول پیوند C=S دی تیولن‌ها هماهنگی دارد (جدول ۲). طول پیوند کربن-کربن در بخش S=C-C=S ترکیبات مورد بررسی نسبت به مقدار معمول آن (۱/۵۴ آنگستروم) کوتاه‌تر است. این امر را می‌توان با پدیده رزونانس نشان داده شده در زیر توجیه کرد:



شکل ۳. پدیده رزونانس در دی تیولن‌ها

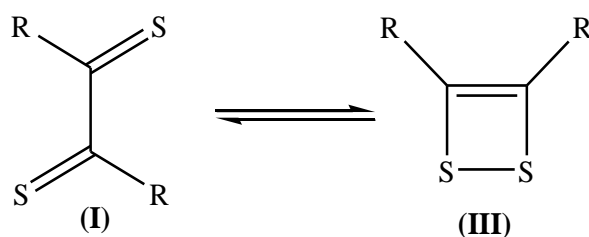
رزونانس باعث می‌شود این پیوند کربن-کربن جزئی خصلت پیوند دوگانه پیدا کند. نتیجه رزونانس کاهش طول این پیوند نسبت به پیوند کربن-کربن بدون رزونانس است.

جدول ۲ برخی از پارامترهای ساختاری محاسبه شده در سطح تئوری DFT/LSDA /6-311++g(d,p) برای s-ترانس دی تیولن ها

دی تیولن ها	Φ_{SCCS}	$r_{C=S}$	$r_{S=C-C=S}$
I-H	۱۸۰/۰۰	۱/۶۳	۱/۴۳
I-CF ₃	۱۲۷/۰۲	۱/۶۲	۱/۴۵
I-Cl	۱۸۰/۰۰	۱/۶۲	۱/۴۹
I-CN	۱۷۹/۷۲	۱/۶۳	۱/۴۶
I-OCH ₃	۱۰۳/۸۹	۱/۶۴	۱/۴۸
I-Cyclopropyl	۱۰۲/۲۳	۱/۶۴	۱/۴۷
I-Cyclobutyl	۱۴۴/۵۵	۱/۶۴	۱/۴۷
I-Cyclopentyl	۱۲۴/۵۶	۱/۶۴	۱/۴۶
I-CH ₃	۱۴۸/۵۳	۱/۶۴	۱/۴۸
I-CH ₂ CH ₃	۱۳۲/۰۸	۱/۶۴	۱/۴۷
I-t-Bu	۱۰۱/۷۱	۱/۶۴	۱/۴۶

۳-۱، ۲-دی تیت

یکی از ایزومرهای ظرفیتی دی تیولن ها مولکول ۱، ۲-دی تیت است که مولکولی حلقوی با دو اتم سولفور مجاور می باشد. این دو ایزومر قادر به تبدیل به یکدیگر می باشند (شکل ۱). ساختار، خواص الکترونی و انرژی دی تیولن ها و نیز ایزومر حلقوی آن ها بررسی شدند. ساختار سه بعدی تمامی مولکول های بررسی شده در جدول ۳ آورده شده اند.

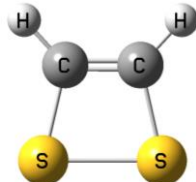
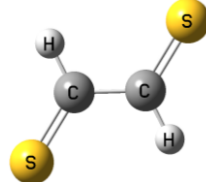
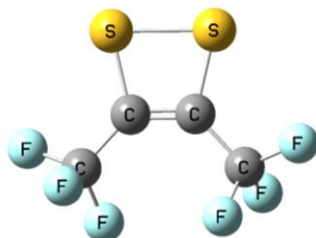
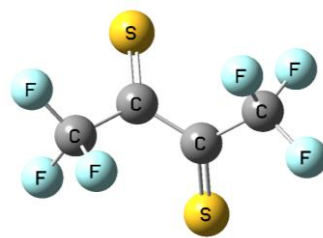
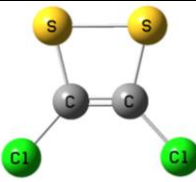
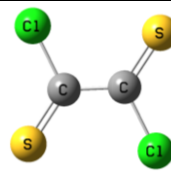
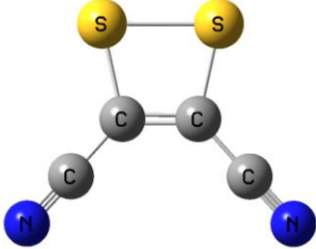
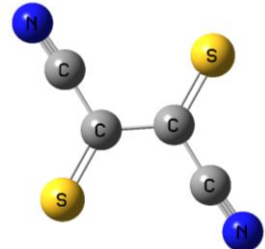
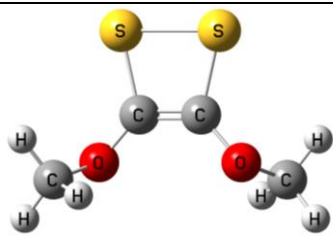
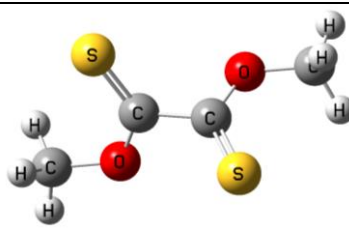


R = H, CH₃, CF₃, Cl, CN, OCH₃, CH₂CH₃, t-Bu, Cyclopropyl, Cyclobutyl, and Cyclopentyl

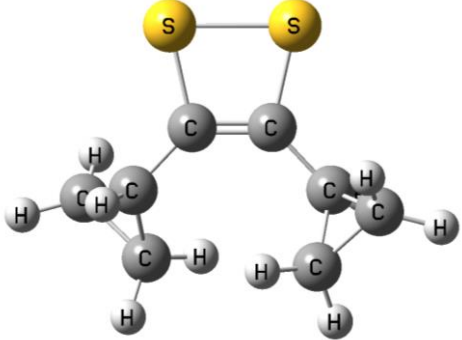
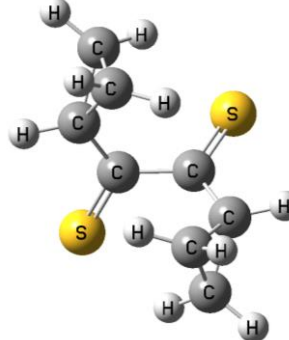
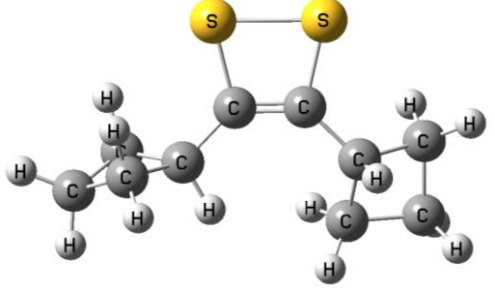
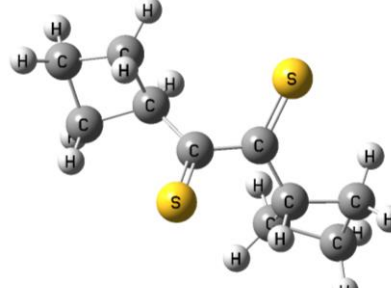
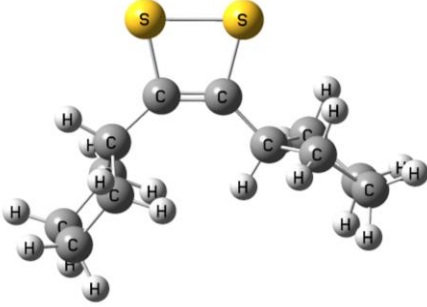
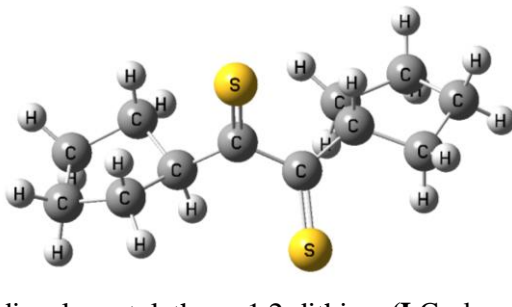
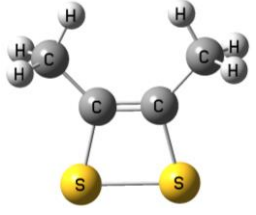
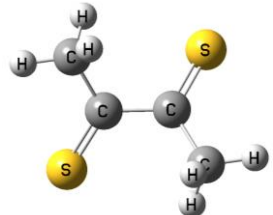
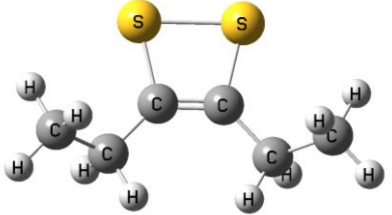
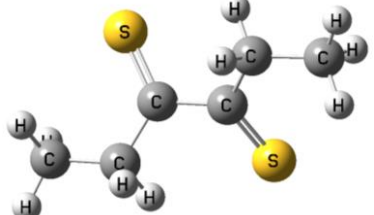
شکل ۴. ساختار کلی ایزومرهای ظرفیتی

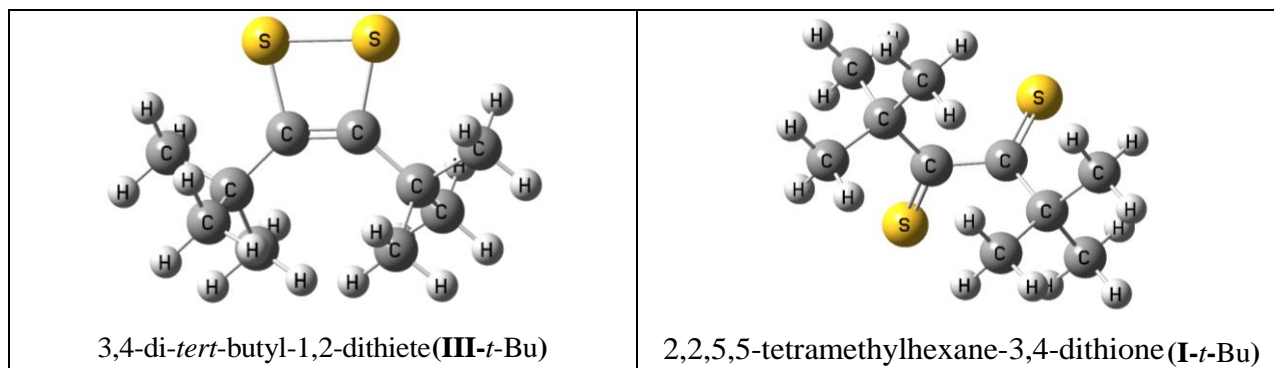
در مورد دی تیولن های استخلاف دار تنها صورتبندی s-ترانس بدست آمد. در حین محاسبه s-سیس تبدیل به s-ترانس می شد که نشانگر ناپایداری صورتبندی s-سیس است. با توجه به اندازه بزرگ تر استخلاف ها نسبت به هیدروژن صورتبندی s-سیس در مورد دی تیولن های بررسی شده بسیار ناپایدار می شود و برای این ترکیبات (جدول ۳) تنها صورتبندی s-ترانس به صورت فرم پایدار بدست می آید.

جدول ۳. ساختار سه‌بعدی دی‌تیولن‌های ترانس و ۱، ۲-دی‌تیت‌ها با برنامه گوس‌ویو. اسامی ترکیبات با استفاده از برنامه کم‌دراو^۱ تعیین شده‌اند.

ساختار سه‌بعدی ۱، ۲-دی‌تیت‌ها	ساختار سه‌بعدی دی‌تیولن‌های ترانس
 <p>1,2-dithiete (III-H)</p>	 <p>ethanedithial(I-H)</p>
 <p>3,4-bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete (III-CF₃)</p>	 <p>1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane-2,3-dithione(I-CF₃)</p>
 <p>3,4-dichloro-1,2-dithiete (III-Cl)</p>	 <p>ethanedithioyl dichloride (I-Cl)</p>
 <p>1,2-dithiete-3,4-dicarbonitrile (III-CN)</p>	 <p>2,3-dithioxosuccinonitrile (I-CN)</p>
 <p>3,4-dimethoxy-1,2-dithiete (III-OCH₃)</p>	 <p><i>O,O</i>-dimethyl ethanebis(thioate)(I-OCH₃)</p>

¹ chemdraw

 <p>3,4-dicyclopropyl-1,2-dithiete (III-Cyclopropyl)</p>	 <p>1,2-dicyclopropylethane-1,2-dithione(I-Cyclopropyl)</p>
 <p>3,4-dicyclobutyl-1,2-dithiete (III-Cyclobutyl)</p>	 <p>1,2-dicyclobutylethane-1,2-dithione(I-Cyclobutyl)</p>
 <p>3,4-dicyclopentyl-1,2-dithiete (III-Cyclopentyl)</p>	 <p>1,2-dicyclopentylethane-1,2-dithione(I-Cyclopentyl)</p>
 <p>3,4-dimethyl-1,2-dithiete (III-CH₃)</p>	 <p>butane-2,3-dithione(I-CH₃)</p>
 <p>3,4-diethyl-1,2-dithiete (III-CH₂CH₃)</p>	 <p>hexane-3,4-dithione(I-CH₂CH₃)</p>



جدول ۴ انرژی محاسبه شده ایزومرهای ظرفیتی را نشان می‌دهد. برای همه مولکول‌های مورد بررسی ساختار ۱، ۲-دی‌تیت ایزومر پایدارتری هست. به نظر می‌رسد، تفاوت پایداری دو ایزومر ظرفیتی زمانی که استخلاف‌های الکترون دهنده (OCH₃) و گیرنده قوی (CN و CF₃) بر روی اتم‌های کربن قرار دارند بیشترین است.

جدول ۴. مقادیر انرژی (E) و اختلاف انرژی (ΔE) محاسبه شده در سطح تئوری DFT/LSDA /6-311++g(d,p) برای دی‌تیولن‌ها و ۱، ۲-دی‌تیت‌ها

R	E _(III) (ایزومر حلقوی)	E _(I) (ایزومر ترانس)	ΔE° (a.u.)	ΔE° (kcalmol ⁻¹)
H	-۸۷۱/۲۷۰۳۸۰	-۸۷۱/۲۸۰۹۰۵	۰/۰۱۰۵۲۵	۶/۶۰
CF ₃	-۱۵۴۲/۴۶۳۱۰۲	-۱۵۴۲/۴۸۸۳۴۸	۰/۰۲۵۲۴۶	۱۵/۸۴
Cl	-۱۷۸۸/۲۴۰۳۴	-۱۷۸۸/۲۴۳۴۵۸	۰/۰۰۳۱۱۸	۱/۹۶
CN	-۱۰۵۴/۷۳۲۵۴۳	-۱۰۵۴/۷۵۹۶۳۸	۰/۰۲۷۰۹۵	۱۷/۰۰
OCH ₃	-۱۰۹۹/۲۳۸۷۹۷	-۱۰۹۹/۲۷۲۷۳۷	۰/۰۳۳۹۴	۲۱/۳۰
Cyclopropyl	-۱۱۰۳/۴۴۶۷۷۳	-۱۱۰۳/۴۴۷۴۴۳	۰/۰۰۰۶۷	۰/۴۲
Cyclobutyl	-۱۱۸۱/۶۶۳۹۱۳	-۱۱۸۱/۶۶۷۹۶۰	۰/۰۰۴۰۴۷	۲/۵۴
Cyclopentyl	-۱۲۵۹/۹۳۹۲۰۷	-۱۲۵۹/۹۴۳۵۸۰	۰/۰۰۴۳۷۳	۲/۷۴
CH ₃	-۹۴۹/۵۰۲۷۳۹	-۹۴۹/۵۱۰۹۶۳	۰/۰۰۸۲۲۴	۵/۱۶
CH ₂ CH ₃	-۱۰۲۷/۷۱۸۸۳۴	-۱۰۲۷/۷۲۲۶۱۰	۰/۰۰۳۷۷۶	۲/۳۷
t-Bu	-۱۱۸۴/۱۴۸۲۲۵	-۱۱۸۴/۱۵۵۵۰۰	۰/۰۰۷۲۷۵	۴/۵۷

۳-۴. بررسی قطبیت ۱، ۲-دی‌تیت‌ها و دی‌تیولن‌ها

گشتاور دوقطبی یا ممان دوقطبی به نوعی اثر چرخانندگی مولکول را نشان می‌دهد. مقدار گشتاور دوقطبی عددی نامفی است. در واقع گشتاور دوقطبی معیاری برای اندازه‌گیری قطبیت پیوند و مولکول به شمار می‌آید. برای بررسی قطبیت ۱، ۲-دی‌تیت‌ها و دی‌تیولن‌ها در سطح تئوری DFT/LSDA /6-311++g(d,p) گشتاور دوقطبی هر دو ایزومر ظرفیتی محاسبه شد که در جدول ۵ این مقادیر آورده شده‌اند. با توجه به داده‌های این جدول دی‌تیولن‌ها به دلیل تقارن ساختاری قطبیت کم‌تری از ۱، ۲-دی‌تیت‌ها دارند.

قطبی ترین مولکول دی سیانو-۱، ۲-دی تیت است. در مورد مولکول‌هایی با استخلاف آلکیلی یا سیکلوآلکیلی تفاوت قطبیت دو ایزومر ظرفیتی کم هست ولی برای مولکول‌هایی با استخلاف الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده قوی مثل گروه سیانو و متوکسی تفاوت قطبیت میان دو ایزومر ظرفیتی زیاد است.

جدول ۵. مقادیر محاسبه شده گشتاور دوقطبی و قطبش پذیری با روش DFT/LSDA /6-311++g(d,p) برای ۱، ۲-دی تیت‌ها و دی تیولن‌ها

R	μ (Debye) (III)	μ (Debye) (I)	α (a.u.) (III)	α (esu) $\times 10^{-24}$ (III)	α (a.u.) (I)	α (esu) $\times 10^{-24}$ (I)
H	۱/۰۸	۰/۰۰	۵۵/۹۲	۸/۲۹	۶۹/۵۱	۱۰/۳۰
CF ₃	۲/۷۲	۰/۶۱	۸۶/۱۴	۱۲/۷۷	۹۵/۰۰	۱۴/۰۸
Cl	۰/۳۸	۰/۰۰	۸۳/۴۴	۱۲/۳۷	۹۰/۱۸	۱۳/۳۶
CN	۵/۱۴	۰/۰۱	۹۶/۳۴	۱۴/۲۸	۹۸/۲۷	۱۴/۵۶
OCH ₃	۴/۱۱	۱/۵۹	۹۶/۹۶	۱۴/۳۷	۱۰۶/۳۷	۱۵/۷۶
Cyclopropyl	۲/۴۱	۳/۶۷	۱۳۱/۲۵	۱۹/۴۵	۱۴۱/۵۷	۲۰/۹۸
Cyclobutyl	۲/۳۶	۱/۲۶	۱۵۷/۳۷	۲۳/۳۲	۱۶۵/۸۹	۲۴/۵۸
Cyclopentyl	۲/۵۴	۲/۳۶	۱۷۸/۷۱	۲۶/۴۸	۱۸۹/۹۷	۲۸/۱۵
Me	۲/۲۳	۱/۲۰	۸۶/۱۱	۱۲/۷۶	۹۴/۰۰	۱۳/۹۳
Et	۲/۲۶	۱/۸۰	۱۱۳/۲۴	۱۶/۷۸	۱۲۰/۰۱	۱۷/۷۹
t-Bu	۲/۱۴	۲/۵۶	۱۶۳/۰۸	۲۴/۱۷	۱۶۸/۶۳	۲۴/۹۹

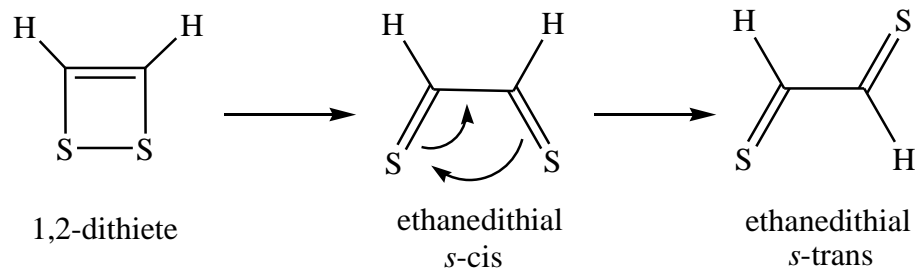
*a.u. = 0.1482×10^{-24} esu

۳-۵. قطبش پذیری ۱، ۲-دی تیت‌ها و دی تیولن‌ها

قطبش‌پذیری تمایل نسبی یک تابع توزیع بار الکترونی همانند ابر الکترونی یک اتم یا مولکول برای انحراف از شکل معمول به وسیله یک میدان الکتریکی خارجی است که به ایجاد دوقطبی یا یون بیانجامد. هرچه پتانسیل یونی بیشتر باشد، قدرت قطبی‌کنندگی آن بیشتر می‌شود. قطبش‌پذیری را با علامت α نشان می‌دهند و گوسین آن را بر حسب واحدهای یا هارتری ارائه می‌کند. لذا مقادیر قطبش‌پذیری به واحد استاندارد الکتروستاتیک تبدیل شدند [۲۵]. داده‌های جدول ۵ نشانگر اینست که دی تیولن‌ها نسبت به ۱، ۲-دی تیت‌ها قطبش‌پذیری بیشتری دارند. گروه‌های دهنده و گیرنده الکترونی هر دو باعث افزایش قطبش‌پذیری شده‌اند ولی تاثیر گروه‌های دهنده بیشتر است.

۳-۶. بررسی واکنش تبدیل ۱، ۲-اتان دی تیال به ۱، ۲-دی تیت

۱، ۲-اتان دی تیال به حلقه چهار عضوی دی تیت تبدیل می‌شود. در مرحله اول صورتبندی s-ترانس H از طریق چرخش حول پیوند ساده کربن-کربن به صورتبندی s-سیس تبدیل می‌شود (شکل ۲). در مرحله دوم از طریق واکنش حلقوی الکتروسیکلیک [۲+۲]، ۱، ۲-دی تیت بدست می‌آید. البته این واکنش برگشت‌پذیر است.



شکل ۵. واکنش الکتروستاتیک تبدیل دو ایزومر ظرفیتی

با استفاده از معادلات ۱ و ۲ آنتالپی $\Delta H^0(298)$ و انرژی آزاد گیبس $\Delta G^0(298)$ این واکنش در فاز گازی و شرایط استاندارد (دمای اتاق و فشار یک اتمسفر) محاسبه گردید:

$$\Delta H^\circ(298) = H^\circ_{(\text{trans})} - H^\circ_{(\text{cyclic})} \quad \text{معادله ۱}$$

$$\Delta G^\circ(298) = G^\circ_{(\text{trans})} - G^\circ_{(\text{cyclic})} \quad \text{معادله ۲}$$

جدول ۶. مقادیر آنتالپی و تابع گیبس محاسباتی با روش DFT/LSDA/6-311++g(d,p) برای واکنش تبدیل ۱، ۲-دی تیت به ترانس اتان‌دی تیتال

H° (trans) (a.u.)	H° (cyclic) (a.u.)	ΔH° (a.u.)	ΔH° (kcalmol ⁻¹)	G° trans (a.u.)	G° (cyclic) (a.u.)	ΔG° (a.u.)	ΔG° (kcalmol ⁻¹)
-۸۷۱/۲۳۲۴	-۸۷۱/۲۴۲۸	-۰/۰۱۰۵	-۶/۵۶	-۸۷۱/۲۶۶۵	-۸۷۱/۲۷۵۰	-۰/۰۰۸۵	-۵/۳۳

۴. نتیجه گیری

مولکول اتان‌دی تیتال دو ایزومر فضایی از نوع صورتبندی دارد: s-سیس و s-ترانس که از چرخش حول پیوند ساده بدست می‌آیند. تنها برای دی تیولن بدون استخلاف صورتبندی s-سیس به شکل پایدار به دست آمد و در مورد دی تیولن‌های استخلاف‌دار مورد بررسی در حین محاسبه s-سیس تبدیل به s-ترانس می‌شود که نشانگر ناپایداری صورتبندی s-سیس است و تنها صورتبندی s-ترانس به دست آمد. البته در ایزومر ترانس باید زاویه دووجهی به اندازه ۱۸۰ درجه باشد که این حالت تنها در مورد اتان‌دی تیتال، دی کلرودی تیولن و دی سیانودی تیولن وجود دارد. به نظر می‌آید در مورد ۸ ترکیب دیگر حضور استخلاف‌های نامسطح باعث ایجاد نوعی صورتبندی کوچک نظیر ۳- بوتادی آن شده است. دی تیولن در یک واکنش الکتروسیکلک و گرمازا از ایزومر ظرفیتی خود یعنی ۱، ۲-دی تیت حلقوی بدست می‌آید.

۵. مراجع

- [1] Berg, J. M., J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, W.H. Freeman and Company, New York. 2002.
- [2] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. L. Cox, Principles of Biochemistry, CBS Publishers and Distributors, 1993.
- [3] A. Greer (2001). On the origin of cytotoxicity of the natural product varacin. a novel example of a pentathiepin reaction that provides evidence for a triatomic sulfur intermediate. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 42, 10379–10386.
- [4] B.S. Davidson, T.F. Molinski, L.R. Barrows, C.M. Ireland (1991). Varacin: a novel benzopentathiepin from *Lissoclinum vareau* that is cytotoxic toward a human colon tumor. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4709–4710.
- [5] R. Sato, T. Ohyama, S. Ogawa (1995). Efficient synthesis and biological properties of new benzopentathiepins. *Heterocycles*, 41, 893-896.
- [6] E. Radriquez, in Biologically Active Natural Products Am. Chem. Soc. Washington, DC 1988.
- [7] J. B. Hudson, F. Balza, L. Harris, G.H.N. Towers (1993). Light-mediated activities of thiarubrines against human immunodeficiency virus. *Photochem. Photobiol.*, 57, 675-680.
- [8] G. S. Tyndall, A. R. Ravishankara (1989). Kinetics and mechanisms of the reactions of methylthiyl with oxygen and nitrogen dioxide at 298 K. *J. Phys. Chem.*, 93, 6, 2426–2435.
- [9] C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns (1960). Dithietene and bicycloöctatriene ring systems from bis-(fluoroalkyl)-acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6, 1515–1516.
- [10] J. Nakayama, A. Ishii (2000). Review: Chemistry of dithiranes, 1,2-dithietanes, and 1,2-dithietes. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 77, 221-284.
- [11] S. B. Nielsen, A. Senning (1995). Die Chemie der 1,2-Dithiete. *Sulfur Rep.*, 16, 371-388.
- [12] N. Tokitoh, H. Ishizuka, A. Yabe, W. Ando (1989). Competitive photochemical decarboxylation of 1,2,5-thiadiselenole. *Tetrahedron Lett.*, 30, 2955-2958.
- [13] (a) P. de Mayo, A.C. Weedon, G.S.K. Wong (1979). Low-temperature photochemical matrix aposynthesis of an oxathiete and its valence tautomerism with the corresponding .alpha.-ketothione. *J. Org. Chem.*, 44, 12, 1977–1981. (b) M. Breitenstein, R. Schulz, A. Schweig (1982). Photoelectron spectrum and infrared spectrum of thermally generated transient benzodithiete. *J. Org. Chem.*, 47, 10, 1979–1980 (c) (e) E. Fanghänel, J. Alsleben, B. Gebler, A. Herrmann, R. Herrmann, T. Palmer, K. Strunk, A. Ullrich, K. Lüders & H. Mahdjour (1997). Chemistry of Multi-Sulfur Substituted Arenes and Sulfur Rich Heterocycles - Relations to Advanced Materials. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 120, 1, 121-143. (d) W. Zhao, D. E. Moilanen, E. E. Fenn, M. D. Fayer (2008). Water at the Surfaces of Aligned Phospholipid Multibilayer Model Membranes Probed with Ultrafast Vibrational Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13927-13937 (f) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces (5th edn.) Interscience. New York. 1990. (g) S. Wawzonek and S.M. Heilmann (1974). Electrochemical reduction of carbon disulfide in dimethylformamide. *J. Org. Chem.*, 39, 511–514.
- [14] V. A. Bakulev (1993). 1,4-Electrocyclic reactions in the chemistry of four-membered carbocyclic and heterocyclic compounds (review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 29, 983–999.
- [15] H.E. Simmons, D.C.B. Blomstrom, R.D. Vest (1962). Thiacyanocarbons. IV. The Oxidation of Disodium Dimercaptomaleonitrile in the Presence of Olefins and the Structure of 1,2-Dithietes. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 24, 4782–4789.
- [16]. I. Yavari, V. Hadigheh-Rezvan (2001). PM3 study of phosphines and phosphine chalcogenides. conformational and configurational properties of tri-*o*-tolyl. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 174 (1), 151-162.

- [17] WANG XiaoFang, YUAN Kun1, LIU XinWen1 & WANG Yong Cheng, *Sci China Ser B-Chem*, (2009). Theoretical study of deactivation and isomerization pathways of 1,2-dithiete in excited electronic states, 52, 8, 1176-1185.
- [18] G. Calzaferri, R. Gleiter (1975). Model calculations on thiocarbonyl systems. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 559-566.
- [19] K. B. Wiberg (2004). Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *J. Comput. Chem.*, 25(11), 1342-1346.
- [20] Vijay D, Sastry G N. (2005). Peculiar basis set dependence of the energetics of C₂S₂H₂ isomers. In search of adequate and affordable basis set for routine calculations. *J Mol Struct (Theochem)*, 732, 71-78.
- [21] Mucha M, Pagacz M, Mielke Z. (2008). Infrared detection of dithioglyoxal from photolysis of 1,3-dithiol-2-one in solid argon and nitrogen. *Chem Phys Lett*, 458, 39-4339.
- [22] Frisch M., Trucks G., Schlegel H. et al. (2009). Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc. Wallingford CT, 34.
- [23] P. David Suresh Babua, S. Periandy, S. Mohanc, S. Ramalingamd, B.G. Jayaprakash (2011). Molecular structure and vibrational investigation of benzenesulfonic acid methyl ester using DFT (LSDA, B3LYP, B3PW91 and MPW1PW91) theory calculations. *Spectrochimica Acta Part A*, 78, 168–178
- [24] S. Sadhukhan, D. Munoz, C. Adamo, G.E. Scuseria, (1999). Predicting proton transfer barriers with density functional methods. *Chem. Phys. Lett.* 306) 83–87.
- [25] H. Soscun, O. Castellano, Y. Bermudez, C. T. Mendoza, A. Marcano, Alvarado, (2002). Linear and nonlinear optical properties of pyridine N-oxide molecule, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 592, 19.

Investigating the formations of dithioglyoxal and how it is formed from 1, 2-dithiete by DFT method

Vahideh Hadigheh Rezvan^{1*}

¹Department of Chemistry, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

Submitted: 26 January 2023, Revised: 16 May 2023, Accepted: 24 May 2023

Abstract

1, 2-Dithiete is a cyclic and unsaturated compound. This organo sulfuric compound can be converted to di-thiolene (dithioglyoxal), its valence isomer[1-4]. Conversion reaction of 1, 2-dithiete to di-thiolene, structural properties, polarity, and polarizability of some derivatives of these two valence isomers was examined by quantum mechanical method at the level of DFT/LSDA theory and bases set 6-311 ++ g (d, p) using computational program Gaussian. The conversion of 1, 2-dithiete to di-thiolene takes place through the S-cis conformation pathway and is an exothermic reaction. For di-thiolene, two conformations, S-cis, and S-trans, were obtained. The S-trans conformation is more stable. In the case of ten derivatives (R = CH₃, CF₃, Cl, CN, OCH₃, CH₂CH₃, t-Bu, Cyclopropyl, Cyclobutyl, and Cyclopentyl) the S-cis conformations are so unstable that they are not obtained as local structures., S-trans di-thiolenes generally are more stable than their cyclic valence isomers, 1,2-dithietes. Of course, the degree of stability depends on the type of substituent.

Keywords: conformation, 1, 2-dithiete, di-thiolene, DFT, valence isomer

*Corresponding author : Vahideh Hadigheh Rezvan

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

Tel: 04533630713

E-mail: v_h_rezvan@yahoo.com