



بررسی مجدد مکانیسم استیلینک آمین-N اکساید کاتالیست شده با کاربن های طلا (I) از دیدگاه DFT

فاطمه خادم لاهیجی، علیرضا آریافرد*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۱۲

چکیده

در این پژوهش، از تئوری توابع چگالی (DFT) برای بررسی مجدد مکانیسم پیشنهاد شده توسط هاگ و همکارانشان برای تشکیل پای پیریدینون از طریق بازسازی استیلینک آمین N اکساید کاتالیست شده توسط کمپلکس های طلا (I) استفاده شد. جفت شدن کربن-کربن که مرحله تعیین کننده سرعت است با انرژی فعال سازی بیش از ۳۳ کیلوکالری برمول، پیشنهاد شد. چنین به نظمی رسد که این انرژی متناقض با واقعیت باشد که در واقع این فرایند واکنش تحت شرایط بسیار ملایم (دمای ۰^۰ و زمان ۱ ساعت) در حلال دی کلرومتان (CH₂Cl₂) انجام می شود. درابتدا، پیشنهاد شد که جفت شدن کربن-کربن از طریق مکانیسمی که آن را افزایش سین (SO) نامیدیم، اتفاق می افتد. چنانچه در مرحله جفت شدن کربن-کربن انرژی مثبت تر شود مکانیسم از طریق افزایش آنتی (BS) پیش می رود. در این پژوهش اثر لیگاندهای مختلف کاربن که معروف ترین آنها NHC لیگاند می باشد بر روی واکنش کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مراحل دیگر نسبت به کاربن حساسیت نشان نمیدهند در حالیکه جفت شدن کربن-کربن میزان وابستگی قابل توجهی را نشان می دهد و همچنین لیگاند کاربن الکترون دهنده مناسبی می باشد و با توجه به انرژی بدست آمده نشان میدهد این مرحله، مرحله تعیین کننده سرعت است.

واژه های کلیدی: کمپلکس های طلا، کاربن، واکنش های کاتالیستی، N اکساید آمین، آلکین، مطالعه مکانیسمی

۱. مقدمه

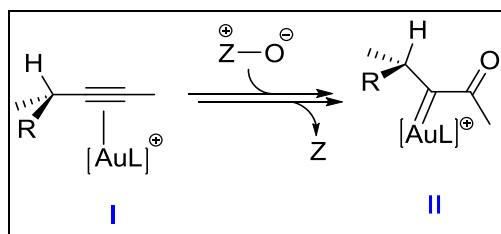
امروزه برای اکسیداسیون آلکین ها در حضور کاتالیست طلا (I) از کینولین، پیریدین و آمین N اکساید ها به طور گسترده در سنتز آلی استفاده می شود [۱]. این اکسیداسیون کاتالیستی معمولاً به وسیله یک حد واسط کاربن آلفا کربونیل طلا (شکل ۱ حد واسط ۲) می باشد [۲].

*عهده دار مکاتبات: علیرضا آریافرد

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

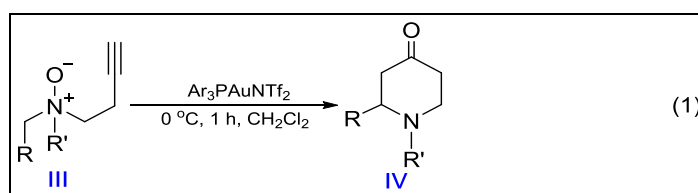
پست الکترونیک: E-mail: ariafard@yahoo.com

تلفن: ۰۲۱۴۴۴۱۹۵۹۳



شکل ۱. حد واسط کاربن آلفا کربونیل طلا (حدواسط ۲) مورد انتظار در طول یک واکنش کاتالیستی بین N اکساید و آلکین در حضور کاتالیست طلا (I)

الکتروفیلی بالای این نوع از کاربن ها باعث می شود که آنها بسیار واکنش پذیر باشند و حمله نوکلئوفیلی خارجی داشته باشند [۵]- [۳] قبلاً در این زمینه یک مطالعه نظری نشان داد [۶] که این کاربن ها نسبت به انتقال ۱ و ۲ آریل، واکنش زیادی نشان نمی دهند که روش DFT نمی تواند آن ها را همان طور که ذکر شد تعیین کند .

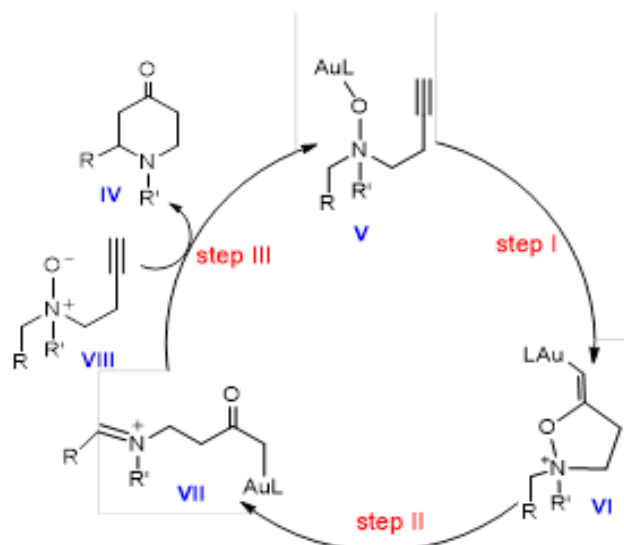


شکل ۲. طراحی مکانیسم واکنش

در این زمینه هاك و همکارانش بیان کردند که برای اکسیداسیون آلکین ها از N اکساید آمین می توان از طریق یک حلال برای سنتز حدواسط ۶ و ترکیبات همگن استفاده کرد. (واکنش ۱) [۷]

طراحی مکانیسم برای چنین تغییرات کاتالیستی به کمک محاسبات DFT قابل بررسی است [۸] که هاك و همکارانش در این زمینه پیشنهاد کردند که این واکنش از ترکیب V آغاز می شود و با عبور از ۳ مرحله متمایز منجر به محصول IV می شود (شکل ۲). در مرحله اول، آن ها پیشنهاد کردند که گروه اکسو به آلکین فعال شده با طلا در حالت سین، حد واسط VI تشکیل می دهد. پس از آن پیشنهاد شد، در مرحله دوم واکنش هتروترئون هم زمان اتفاق می افتد.

براین اساس درحالی که پیوند N-O شکسته می شود، انتقال یک هیدروژن از کربن ۱ و ۶ گروه N-آلکیل به وینیل کثوردینه شده با طلا، اتفاق می افتد و در نتیجه حد واسط VII تشکیل می شود. در مرحله سوم حد واسط پایدار است و از طریق جفت شدن کربن-کربن حلقه زایی صورت می گیرد و محصول نهایی IV تولید می شود. این مرحله به عنوان مرحله تعیین سرعت پیشنهاد شد و انرژی فعال سازی حاصل از این مرحله ۳۳ کیلوکالری برمول بود. این انرژی به نظر می رسد که برای این فرایند در شرایط بسیار ملایم (دمای صفر درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت) مناسب باشد.



شکل ۳. چرخه کاتالیستی پیشنهاد شده توسط هاگک و همکارانش برای سنتز محصول (IV) با استفاده از واکنش دهنده N اکساید آمین محصول (VII) کاتالیست شده با کمپلکس طلا (I)

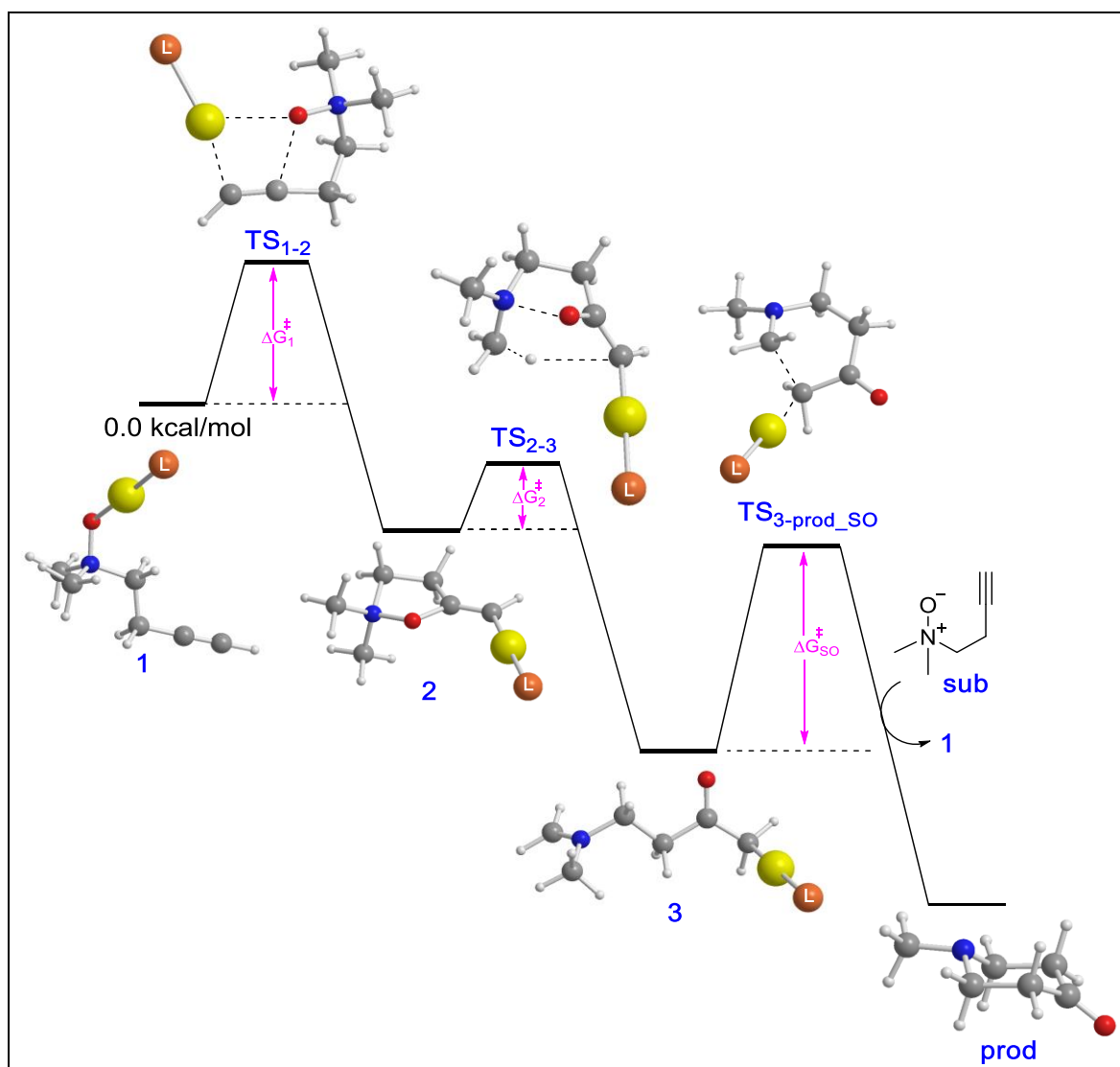
در حال حاضر با کمک محاسبات DFT مکانیسم کاتالیستی مربوطه دوباره بررسی شد و اثر لیگاندهای مختلف کاربن بر روی انرژی هر مرحله در نظر گرفته شد. در این پژوهش، همچنین نشان داده شد که جفت شدن C1-C6 از طریق یک مکانیسم جدید که با انرژی فعال سازی بسیار پایین تر از آنچه گزارش شده است، رخ می دهد.

۲. روشهای محاسباتی

با استفاده از شیمی محاسباتی می توان بسیاری از پدیده های شیمیایی را بدون انجام فعالیت آزمایشگاهی و از طریق نرم افزارهای محاسباتی مورد بررسی قرار داد [۹]. در این پژوهش نظری که به بررسی مجدد مکانیسم واکنش پرداخته ایم، از نرم افزار گوسین ۱۶ [۱۰] و با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) در مدل محاسباتی B3LYP به طور کامل تمام ساختارهای بررسی شده، بهینه شده اند [۱۱]. اتم طلا به وسیله پتانسیل مؤثره وادت و های توصیف و سری پایه لایه ظرفیت دوتایی زتا (LANL2DZ) [۱۲] انتخاب و همچنین تابع قطبیده ($\xi_d = 1.050$) به آن اضافه شده است [۱۳]. برای محاسبه سایر اتم ها از سری پایه G(d) ۳۱-۶ استفاده شد [۱۴]. این ترکیب از سری پایه BS1 معرفی شده است. همچنین محاسبات فرکانس در همین سطح نظری برای بهینه سازی ساختارها انجام شده است. برای بررسی ارتباط بین ساختارهای حالت گذار و ساختارهای پایه از محاسبات IRC استفاده شد. برای تکمیل و تصحیح بیشتر انرژی های به دست آمده با BS1، محاسبات تک نقطه ای برای تمام ساختارها با روش B3LYPD3 انجام شد [۱۵]. در این مرحله از سری پایه df2-QZVP برای سایر اتمها استفاده شد [۱۶]. (BS2) انرژی گونه ها در حلال دی کلرومتان با مدل محاسباتی CPCM [۱۷] محاسبه شد. کلیه نتایج با استفاده از BS1 و BS2 ارایه شده است.

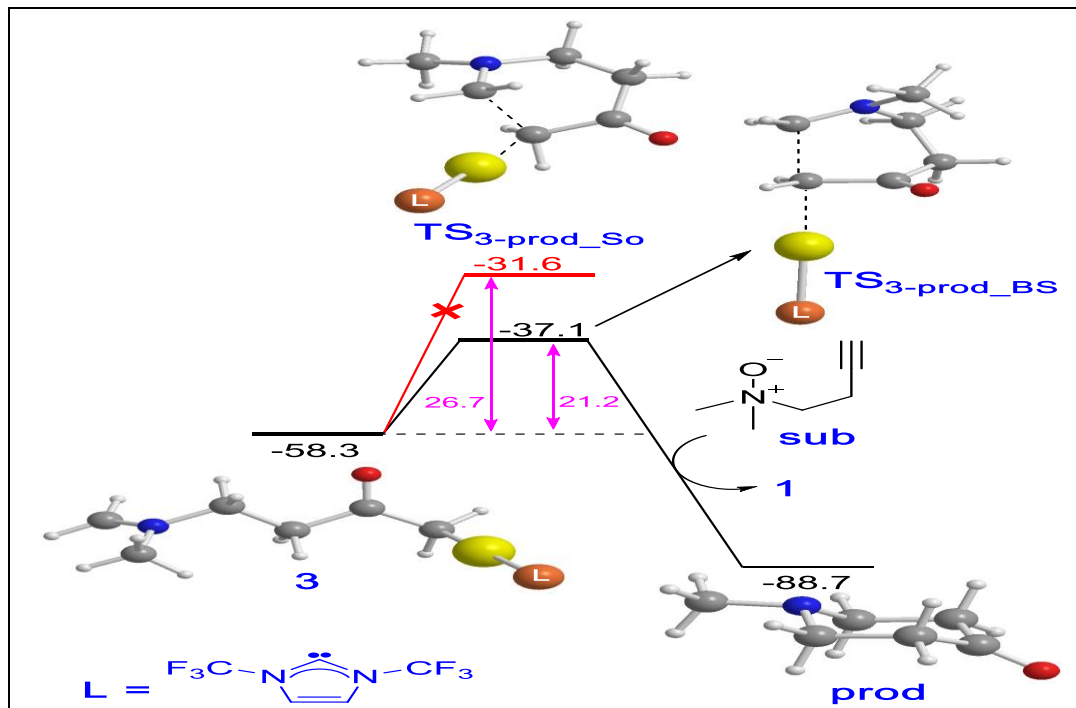
۳. نتایج و بحث

در این پژوهش از روشی مشابه روش هاک استفاده شد و ۳ نوع از لیگاندهای کاربنی NHC شامل CF_3HMe_3 مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات تئوری نشان داد که انرژی فعال‌سازی برای مرحله ۱ و ۲ وابستگی کمتری به ماهیت لیگاند کاربن دارد (شکل ۳). انرژی فعال‌سازی در مرحله اول ۱۷/۱ کیلوکالری برمول برای NHC CF_3 تا ۱۹/۱ کیلوکالری برمول برای NHCMe_3 و در مرحله دوم انرژی فعال‌سازی ۸/۵ کیلوکالری برمول برای NHCMe_3 تا ۱۲/۵ کیلوکالری برمول برای NHCCF_3 نشان می‌دهد. در مقابل برای مرحله سوم انرژی فعال‌سازی توسط ماهیت الکترونی لیگاندهای کاربن کنترل می‌شود. هرچه لیگاند الکترون دهنده‌تر باشد انرژی فعال‌سازی پایین‌تر است.

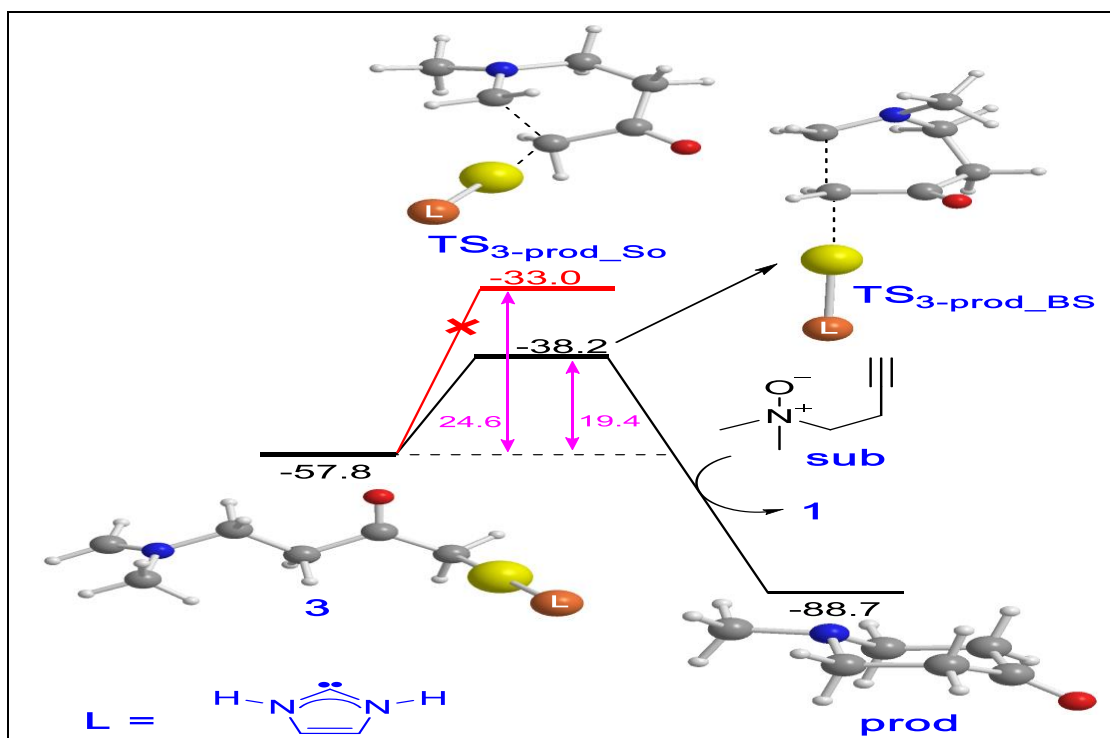


شکل ۳. پروفایل انرژی آزاد گیبس (انرژی‌های گیبس با B3LYP-CPCM/BS1 در حلال دی‌کلرومتان بر حسب کیلوکالری برمول) در طول چرخه کاتالیستی پیشنهاد شده توسط هاک و همکارانش برای بازسازی N-اکساید آمین استیلینگ در حضور کاتالیزورهای مختلف AuL^+ که در آن L: $\text{NHC CF}_3\text{HMe}_3$ است.

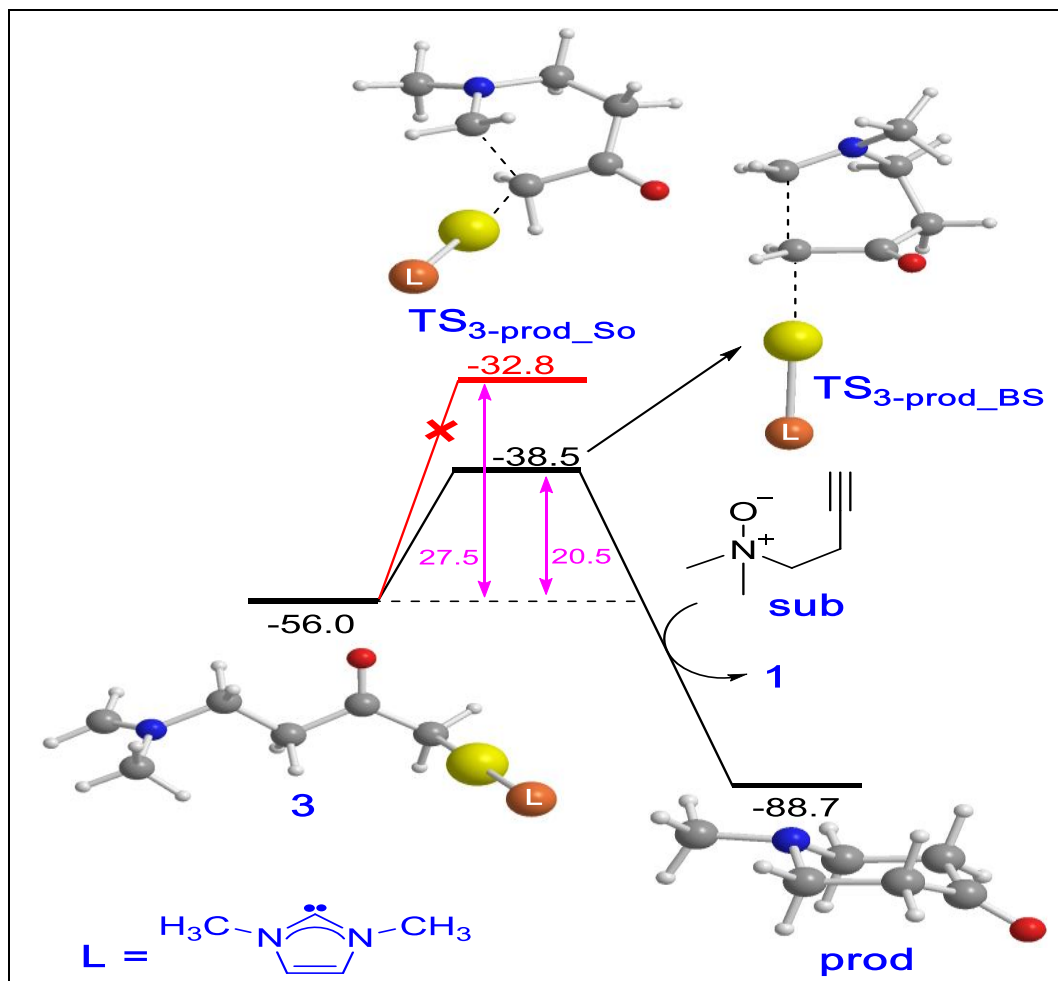
پروفایل های انرژی آزاد گیس و محاسبات DFT برای لیگاندهای کاربنی NHC نشان می دهد که سطح انرژی CF_3 بالاتر از H و سطح انرژی H بالاتر از CH_3 هست



شکل ۴. پروفایل انرژی آزاد گیس بر حسب کیلوکالری بر مول لیگاند کاربنی $NHCCF_3$



شکل ۵. پروفایل انرژی آزاد گیس بر حسب کیلوکالری بر مول لیگاند کاربنی $NHCH$

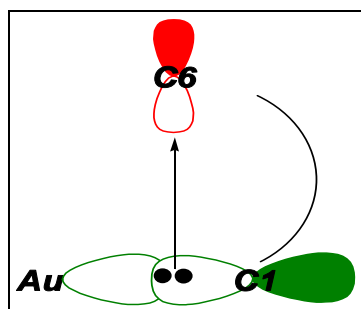


شکل ۶. پروفایل انرژی آزاد گیبس بر حسب کیلوکالری بر مول لیگاند کاربنی، NHCCH₃.

جدول ۱. مقایسه انرژی آزاد گیبس محاسبه شده برای بازسازی ۱N اکساید آمین استیلینک در حضور کاتالیزورهای مختلف AuL⁺ که در آن: L=NHC Me₃, NHC CF₃, NHCH

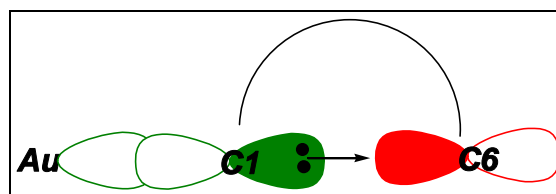
لیگاند	۲-۱TS	۲	۳-۲TS	۳	prod-SO ³ TS	ΔG [‡] _۱	۲ΔG [‡]	ΔG [‡] _{FS}
NHC CF ₃	۱۷/۱	-۱۵/۸	-۳/۳	-۶۲/۰	-۲۴/۷	۱۷/۱	۱۲/۵	۳۱/۹
NHC H	۱۷/۲	-۱۳/۵	-۱/۸	-۵۹/۲	-۲۵/۸	۱۷/۲	۱۱/۶	۲۹/۴
NHC Me ₃	۱۹/۱	-۷/۰	۱/۵	-۵۴/۵	-۲۶/۲	۱۹/۱	۸/۵	۲۷/۵

محاسبات ما با ادعای هاگ و همکارانش همسو است یعنی هرچه لیگاند الکترون دهنده تر باشد، انرژی فعال سازی کاهش می یابد. این که لیگاند NHCMe₃ الکترون دهنده تر از NHCH است، تغییرات انرژی فعال سازی از ۲۹/۴ کیلوکالری بر مول برای NHCH به ۲۷/۵ کیلوکالری بر مول برای NHCMe₃ کاهش یافته و این کاهش انرژی فعال سازی قابل توجه نیست. برای جفت شدن ۱ C-C یک ساختار گذار دیگر (آنتی) TS3Prod-BS که انرژی آن بسیار کمتر از TS3Prod-SO (سین) داریم.



افزایش سین

(پیشنهاد توسط هاك و همكاران)



افزایش آنتی

(پیشنهاد توسط ما)

شکل ۷. شمایی ساده از تعاملات اوربیتال برای حالت افزایش سین و حالت افزایش آنتی

جدول ۲. مقایسه فعالیت انرژی آزاد گیبس (انرژی های گیبس با B3LYP-CPCM/BS1 در حلال دی کلرومتان بر حسب کیلوکالری برمول) برای جفت شدن C1-C6 از طریق ساختارهای گذار

ΔG_{SO}^{\ddagger}	<i>L</i>	ΔG_{BS}^{\ddagger}
37.3	NHCCF3	29.1
33.4	NHCH	25.2
28.3	NHC Me3	21.3

دو ساختار گذار ممکن است بر اساس چگونگی عملکرد کربن ۱ در نزدیک شدن به کربن ۶ متفاوت باشد.

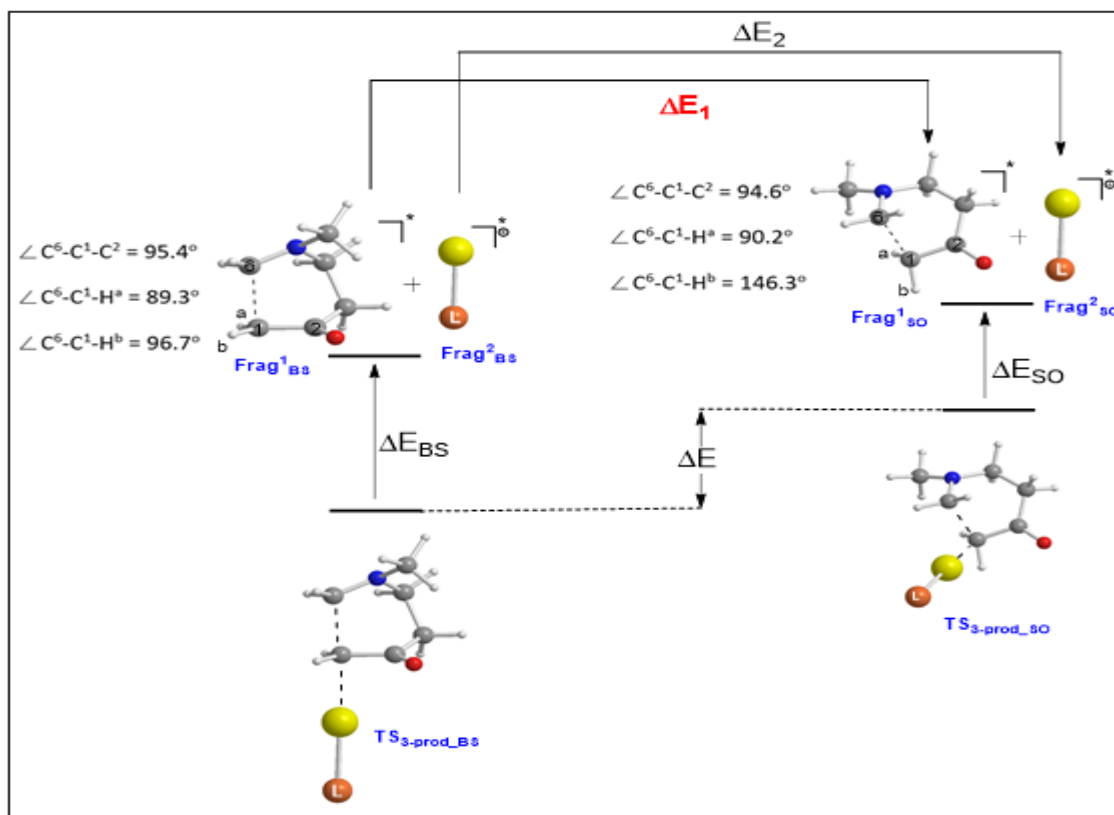
در TS3Prod-SO مرکز الکتروفیلی C1 در موقعیت Side ON (سین) و TSProd-BS با مرکز نوکلئوفیلی C6 در موقعیت Back side (آنتی) ارتباط برقرار می کند. مدل ساده شده این تعاملات اوربیتال در شکل (۷) نشان دهنده تفاوت بین این دو انتقال است. انرژی اکتیواسیون کل برای این دو ساختارهای انتقال در مقایسه با جدول ۲ است.

محاسبات ما نشان می دهد که TSProd-BS بسته به نوع ماهیت کاربن انرژی کمتری نسبت به TSProd-SO دارد و این مقدار انرژی در حدود ۷-۸/۳ کیلوکالری است. از نتایج بالا نتیجه گیری می شود که اتصال کربن ۱ به کربن ۶، آنتی بوده و این نتایج توسط هاك و همکارانش گزارش شده است. برای درک این که چرا Ts3prodBs (آنتی) انرژی کمتری نسبت به Ts3prodSO (سین) دارد، آنالیز انرژی برای این دو ساختار گذار ارائه شد شکل (۸). این آنالیز صرفاً بر اساس انرژی پتانسیل ساختارها ΔE می باشد نه بر اساس انرژی آزاد گیبس. Frag¹So و Frag¹BS گونه هایی هستند که بدون هرگونه بهینه سازی TS prod Bs و TS prod SO از حذف LAu⁺ حاصل می شوند.

عملکرد مشابهی برای به دست آوردن frag^2SO و frag^2Bs نیز انجام شد و سپس انرژی‌های جز به جز این دو ساختار توسط ΔESO و ΔEBS نشان داده شده است. صرف نظر از این که مکانیسم جفت شدن کربن ۱ به کربن ۶ واکنش بین فلز و بخش ارگانیک برای یک لیگاند در ساختار گذار را فراهم می‌کند و این به واسطه مقادیر ایزوانرژیک برای ΔESO و ΔEBS اثبات شده است (شکل ۸). همچنین مقادیر ΔE_2 که بسیار به صفر نزدیک است محاسبه می‌شود، که نشان می‌دهد تغییر انرژی از قسمت فلزی در ساختارهای گذار به اختلاف انرژی بین $\text{TS}_3\text{prod SO}$ و $\text{TS}_3\text{prod Bs}$ کمکی نمی‌کند.

در این پژوهش، با توجه به مقادیر قابل توجه ΔE_1 که نشان‌دهنده قسمت آلی است تغییرات افزایش سین بیشتر از افزایش آنتی بوده و بنابراین دلیل اصلی تغییر انرژی، بخش آلی در ساختارهای گذار است. به همین علت $\text{TS}_3\text{prod SO}$ انرژی بیشتری نسبت به $\text{TS}_3\text{prod BS}$ دارد و تغییر انرژی زیاد مربوط به frag^1 است.

افزایش سین می‌تواند محدودی به این واقعیت مربوط باشد که جهت گیری اوربیتال‌ها از مراکز کربن ۱ و ۶ به صورت هم‌زمان در یک ساختار محدود می‌شود، به عبارت دیگر نتایج افزایش سین از کربن ۶ به کربن ۱ از یک اوربیتال به دست می‌آید و در حالت ایده آل باهم تعامل ندارند. این نتیجه از آنجایی گزارش می‌شود که زاویه $\text{C}^6\text{-C}^1\text{H}^b$ در frag^1SO (۱۴۶/۳) درجه از frag^1Bs (۹۶/۷) درجه بزرگتر است (شکل ۸).



شکل ۸. آنالیز انرژی (انرژی‌ها با $\text{B}_3\text{LYP-CPCM/BS}_1$ در حلال دی‌کلرومتان بر حسب کیلوکالری بر مول) برای ساختارهای گذار $\text{TS}_3\text{-prod_SO}$ و $\text{TS}_3\text{-prod_BS}$

جدول ۳. مقایسه انرژی برای ساختارهای گذار TS₃prod-SO و TS₃prod-BS

لیگاند	ΔE	ΔE_{BS} (آنتی)	ΔE_{SO} (سین)	ΔE	ΔE
NHC CF ₃	۷/۹۹	۲۴/۰	۲۵/۱	۹/۳	-۰/۳
NHC H	۷/۶	۲۳/۴	۲۴/۰	۸/۲	۰/۰
NHC Me ₃	۷/۵	۲۲/۴	۲۱/۷	۷/۰	-۰/۲

۳-۱. اثر لیگاند (کاربن)

ساختار گذار در افزایش آنتی همانند افزایش سین نیز تحت تأثیر هویت لیگاند کاربن قرار دارد. کاربن به عنوان یک الکترون دهنده باعث فعال سازی اتصال کربن ۱ به کربن ۶ می شود (جدول ۲).

درواقع لیگاند کاربن با چگالی الکترونی بالا پیوند Au-C₁ را ضعیف می سازد و حد واسط یونی تشکیل می دهد. این اظهارات باعث افزایش طول پیوند Au-C₁ و در نتیجه کاهش قدرت پیوند می شود و حمل بار مثبت توسط بخش Au-L از لیگاند کاربن افزایش می یابد. بار مثبت بیشتر روی قسمت Au-L می تواند باعث افزایش ماهیت یونی پیوند Au-C₁ شود.

زمانی که پیوند Au-C₁ ضعیف تر می شود و حد واسط یونی تر، انتظار داریم کربن ۱ برای ایفای نقش به عنوان نوکلئوفیل قوی تر و در نتیجه کاهش انرژی فعال سازی مربوط به جفت شدن کربن ۱ به کربن ۶ باشد.

۴. نتیجه گیری

هاک و همکارانش گزارش کردند که بازسازی کاتالیست طلا (I) از استیلینک آمین N اکساید باید از طریق یک مکانیسمی که در آن اتصال کربن-کربن باشد رخ دهد، که مرحله تعیین کننده سرعت با انرژی اکتیواسیون ۳۳ کیلو کالری برمول است.

این انرژی فعال سازی بالا می تواند با ۳ عامل توضیح داده شود:

۱- مکانیسمی که هاک و همکارانش برای اتصال کربن-کربن و افزایش سین پیشنهاد کردند از ۷ کیلو کالری بیشتر است، که ما در این پژوهش پیشنهاد کردیم که افزایش به صورت آنتی است.

۲- جایگزینی لیگاند باعث می شود سطح انرژی فعال سازی به میزان ۴ کیلو کالری برمول کاهش یابد. در واقع لیگاند کاربن با یک هویت الکترون دهنده پیوند Au-C₁ را تشکیل داده و پیوند ضعیف تر و بیشتر یونی می شود که فرآیند اتصال کربن-کربن را تسهیل می کند.

۳- خطای ذاتی عملکرد DFT ممکن است مسئول بهبود داده‌ها باشد به‌عنوان مثال تغییر در محاسبات تک نقطه ای از M06 به B3LYP برای یک سیستم بالیگاند کاربن باعث فعال شدن اتصال کربن-کربن می‌شود و سطح انرژی از ۲۱/۲ به ۱۸/۴ کیلوکالری برمول کاهش می‌یابد.

۵. تقدیر و تشکر

بدینوسیله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی و دانشگاه یوتاس هوبارت بابت همکاری و ارائه امکانات قدردانی میشود. همچنین از کلیه عزیزانی که در این پروژه ما را یاری کردند قدردانی میشود.

۶. مراجع

- [1] Lahiji, F.K. and Ariafard, A., 2019. Revisiting the mechanism of acetylenic amine N-Oxide rearrangement catalysed by Gold (I) complexes from a DFT perspective. *Journal of Organometallic Chemistry*, 889, pp.45-52.
- [2] He, W., Xie, L., Xu, Y., Xiang, J. and Zhang, L., 2012. Electrophilicity of α -oxo gold carbene intermediates: halogen abstractions from halogenated solvents leading to the formation of chloro/bromomethyl ketones. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(16), pp.3168-3171.
- [3] For some catalytic reactions in which the 1,2-R shift occurs see: (a) A. S. K. Hashmi, T. Wang, S. Shi, M. Rudolph, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 7761. (b) S. Shi, T. Wang, W. Yang, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem.; Eur. J.* 19(2013) 6576. (c) T. Wang, S. Shi, M. M. Hansmann, E. Rettenmeier, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 3715. (d) N. Sun, M. Chen, Y. Liu, *J. Org. Chem.* 79 (2014) 4055. (e) M. Chen, N. Sun, W. Xu, J. Zhao, W. Gaonan, Y. Liu, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 18571. (f) J. Zhao, J. Liu, X. Xie, S. Li, Y. Liu, *Org. Lett.* 17 (2015) 5926. (g) H. Chen, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 11775. (h) M. Chen, Y. Chen, J. Zhao, Y. Liu, Y. Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 1200. (i) X. Yao, T. Wang, X. Zhang, P. Wang, B. Zhang, J. Wei, Z. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* 358 (2016) 1534.
- [4] For some catalytic reactions in which the α -carbonyl gold carbene complex is trapped by an external nucleophile see (a) W. He, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8482. (b) Y. Luo, K. Ji, Y. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17412. (c) K. Ji, Y. Zhao, L. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 6508. (d) L. Li, C. Shu, B. Zhou, Y. F. Yu, X. Y. Xiao, L. W. Ye, *Chem. Sci.* 5 (2014) 4057. (e) V. A. Rassadin, V. P. Boyarskiy, V. Y. Kukushkin, *Org. Lett.* 17 (2015) 3502. (f) J. Schulz, J. Jašík, A. Gray, J. Roithová, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 9827. (g) J. M. Yang, Y. T. Zhao, Z. Q. Li, X. S. Gu, S. F. Zhu, Q. L. Zhou, *ACS Catal.* 8 (2018) 7351.
- [5] For some catalytic reactions in which the 1,2-H shift occurs see: (a) B. Lu, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14070. (b) K. Ji, B. Dsouza, J. Nelson, L. Zhang, *J. Organomet. Chem.* 770 (2014) 142. (c) S. Nejrotti, G. P. Cerai, A. Oppedisano, A. Maranzana, E. G. Occhiato, D. Scarpi, A. Deagostino, C. Prandi, *Eur. J. Org. Chem.* (2017) 6228.
- [6] Zarkoob, F. and Ariafard, A., 2018. Mechanistic elucidation of gold (I)-catalyzed oxidation of a propargylic alcohol by a N-oxide in the presence of an imine using DFT calculations. *Organometallics*, 38(2), pp.489-497.
- [7] (a) L. Cui, Y. Peng, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8394. (b) L. Cui, L. Ye, L. Zhang, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3351.

[8] Noey, E.L., Luo, Y., Zhang, L. and Houk, K.N., 2012. Mechanism of gold (I)-catalyzed rearrangements of acetylenic amine-N-oxides: Computational investigations lead to a new mechanism confirmed by experiment. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2), pp.1078-1084.

[9] سلیمانی امیری، سمیه؛ کسایی، محمد زمان، بررسی محاسباتی حالت های الکترونی یک تایی، سه تایی و پنج تایی نایترنواتینیل هالوسایلین

، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۵: ۸۷ تا ۹۸ (۱۳۹۵).

[10] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H. and Li, X., 2016. Gaussian 16 revision a. 03. 2016; gaussian inc. Wallingford CT, 2(4).

[11] Becke, A.D., 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density- functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), pp.1372-1377.

[12] Hay, P.J. and Wadt, W.R., 1985. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), pp.270-283.

[13] Ehlers, A.W., Böhme, M., Dapprich, S., Gobbi, A., Höllwarth, A., Jonas, V., Köhler, K.F., Stegmann, R., Veldkamp, A. and Frenking, G., 1993. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chemical physics letters*, 208(1-2), pp.111-114.

[14] Fukui, K., 1981. The path of chemical reactions-the IRC approach. *Accounts of chemical research*, 14(12), pp.363-368.

[15] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H., 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), p.154104.

[16] Weigend, F., Furche, F. and Ahlrichs, R., 2003. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr. *The Journal of chemical physics*, 119(24), pp.12753-12762.

[17] Barone, V. and Cossi, M., 1998. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), pp.1995-2001.

Review of the Mechanism of Acetyll amine N-Oxide Catalyzed by Carbon Gold (I) from a DFT Perspective

Fatemeh Khadem lahiji , Alireza Ariyafard*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tehran shomal Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Submitted: 30 June 2020, Revised: 12 September 2020, Accepted: 03 October 2020

Abstract

In this study, we used density functional theory (DFT) to reinvestigate the mechanism proposed by Houk and Zhang et al. (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1078) for piperidinone formation through rearrangement of an acetylenic amine N-oxide catalysed by Carbon gold(I) complexes. For this rearrangement, the C-C coupling was proposed to be the rate-determining step with activation energy as high as 33 kcal/mol. Such a barrier seems inconsistent with the fact that the actual reaction proceeds under very mild conditions (0 oC, 1 hr, in CH₂Cl₂). In the original report, it was proposed that the C-C coupling takes place via a mechanism which we called “side-on addition”. Interestingly, we found that the C-C coupling step becomes energetically more favourable if it occurs via another mechanism called “back-side addition”. We explored the effect of different Carbon ligands on all conceivable steps of the catalytic reaction and found that while the other steps are not highly sensitive to the Carbon identity, the C-C coupling one shows a considerable degree of dependency; the more electron-donating the Carbon ligand, the lower the rate-limiting step barrier.

Keywords: *Gold Complexes ,Carbon, ,Catalytic Reaction, ,Amine N-Oxide ,Alkyne ,Mechanistic Study.*

*Corresponding author : A. Ariyafard

Address: Department of Chemistry, Tehran Shomal Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Tel: 02144419593

E-mail: ariyafard@yahoo.com