

# Quantum Mechanic Investigation of Mechanism of Organocatalytic Azide-Ketone [3+2] Cycloaddition Reaction

Raghad ksaeby\*   
Dr. Mohammad Abdel Hakim Badawi\*\*  
Dr. Nabil Albani\*\*\*

(Received 6 / 8 / 2025. Accepted 17 / 11 / 2025)

## □ ABSTRACT □

In this work, the mechanism of the organocatalyzed [3+2] cycloaddition reaction of phenyl azide with cyclic enones using three different amine catalysts (pyrrolidine, N-ethylethanamine, and L-proline), as well as the effect of phenyl azide substitutes and solvents was studied at M06-2X/6-31+G(d) level of theory. Furthermore, the impact of the reaction medium, such as water and amine, on the 3,2-hydrogen shift related to the tautomerization process was considered. Computational results indicate that pyrrolidine exhibits higher activity compared to other catalysts and that the DMSO solvent leads to a decrease in the free energy barrier for the cycloaddition step by 6.8 kcal/mol compared to the gas phase, which is in agreement with experimental observations. Pyrrolidine not only acts as an effective catalyst for the 32CA reaction but also plays a significant role in reducing the free energy barrier for the 3,2-hydrogen shift by about 11.4 kcal in the presence of DMSO solvent compared to the normal condition. Parr functions and covalent and non-covalent interactions are discussed.

**Keywords:** [3+2] cycloaddition, phenyl azide, cyclic enone, for 3,2-hydrogen shift, tautomerism, Density Functional Theory (DFT), Rate Determining Step (RDS).

**Copyright**  :Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

\* (Master) student, Department Of physical chemistry, Faculty Of Science, Latakia University (Formerly Tishreen), Latakia, Syria. [Ragad.ksaeby@tishreen.edu.sy](mailto:Ragad.ksaeby@tishreen.edu.sy)

\*\* Professor. Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Latakia University (Formerly Tishreen), Latakia, Syria. [badawihakim@gmail.com](mailto:badawihakim@gmail.com)

\*\*\* Professor. Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Latakia University (Formerly Tishreen), Latakia, Syria. [nabilalbani@tishreen.edu.sy](mailto:nabilalbani@tishreen.edu.sy)

## التحقق الميكانيكي الكمومي لآلية تفاعل التحلق [2+3] للأزيد مع الكيتون المحفز عضوياً

رغد قصببي\* 

د. محمد عبد الحكيم بدوي\*\*


د. نبيل الباني\*\*\*

(تاريخ الإيداع 6 / 8 / 2025. قبل للنشر في 17 / 11 / 2025)

### □ ملخص □

درست في هذا البحث آلية تفاعل التحلق [2+3] المُحفَّز عضوياً لأزيد فينيل مع الإينونات الحلقية باستخدام ثلاثة محفزات أمينية مختلفة (بيروليدين، وN-إيثيل إيثانامين، وL-برولين)، بالإضافة إلى تأثير المذيبات المختلفة المستوى النظري M06-2X/6-31+G(d). كما دُرِس تأثير وسط التفاعل، كالماء والأمين، على انزياح الهيدروجين-β المرتبط بالعملية التوتومية. تشير النتائج الحسابية إلى أن البيروليدين يُظهر نشاطاً أعلى مقارنةً بالمحفزات الأخرى، وأن المذيب DMSO يؤدي إلى انخفاض في حاجز الطاقة الحرة لمرحلة التحلق بنحو 6.8 kcal/mol مقارنةً بالطور الغازي، وهذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية. لا يقتصر دور البيروليدين على كونه محفزاً فعالاً للتفاعل 32CA، بل يؤدي أيضاً دوراً هاماً في انخفاض حاجز الطاقة الحرة لانزياح الهيدروجين-β بنحو 11.4 kcal/mol بوجود مذيب DMSO مقارنةً بالحالة الطبيعية. نوقشت مؤشرات Parr والتأثيرات المتبادلة التكافؤية وغير التكافؤية

الكلمات المفتاحية: التحلق [2+3]، فينيل أزيد، إينون حلقي، لانزياح 3,2-هيدروجين، التوتومية، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

حقوق النشر  : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر

بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

\*طالبة (ماجستير) - قسم الكيمياء-الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم- جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا.

[Ragad.ksaebby@fishreen.edu.sy](mailto:Ragad.ksaebby@fishreen.edu.sy)

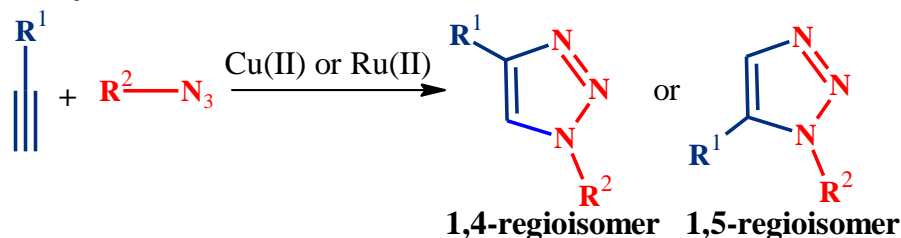
\*\* أستاذ - قسم كيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية - سوريا. [badawihakim@gmail.com](mailto:badawihakim@gmail.com)

\*\*\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية - سوريا. [nabilalbani@fishreen.edu.sy](mailto:nabilalbani@fishreen.edu.sy)

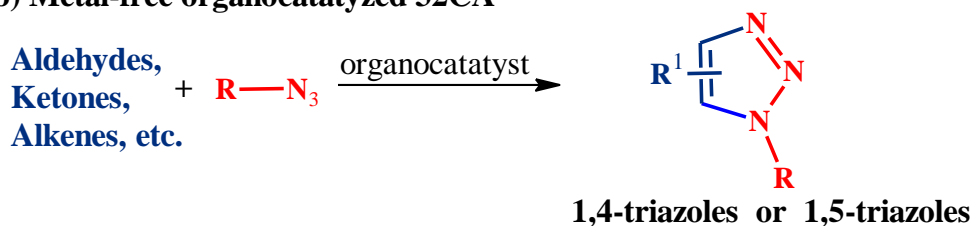
## مقدمة:

اكتسبت التريازولات الوظيفية أهمية تطبيقية ونظرية بسبب استخداماتها الواسعة في الكيمياء، والطب، وعلوم المواد [1-13]. وبناءً على ذلك، ظهرت استراتيجيات مختلفة لاصطناع هذه الحلقات غير المتجانسة، بما في ذلك تفاعلات التحلق [2+3] (32CA) المحفزة بالمعادن (كيمياء النقر) [14,15] والمحفزة عضوياً خالية من المعادن [20-16] (الشكل 1a,b). واستناداً إلى أهميتها البنوية والبيولوجية، طورت طرائق جديدة خالية من المعادن لاصطناع التريازولات التي تضم مجموعات وظيفية مختلفة [21-23]. على سبيل المثال، اكتشف Thomas وزملاؤه في عام 2016 استراتيجية انتقائية جديدة خالية من المعادن لاصطناع  $\alpha$ -ketotriazoles بدءاً من المعالجة المباشرة للإينونات الحلقية مع أزيدات الأريل [24] (الشكل 2c)، في حين قام Ramachary وزملاؤه في عام 2013، باكتشاف طريقة انتقائية خالية من المعادن لاصطناع المركبات N-arylbzotriazoles من معالجة إينونات الحلقية متعددة الوظائف مع أزيدات الأريل (الشكل 2d) باستخدام محفزات أمينية متنوعة (الشكل 3 [25])، على الرغم من أنه يمكن تحضير هذه المركبات بطرائق أخرى، ولكنها تتطلب مواداً أولية غير متوفرة أو محفزاً معدنياً باهظ الثمن [26-32].

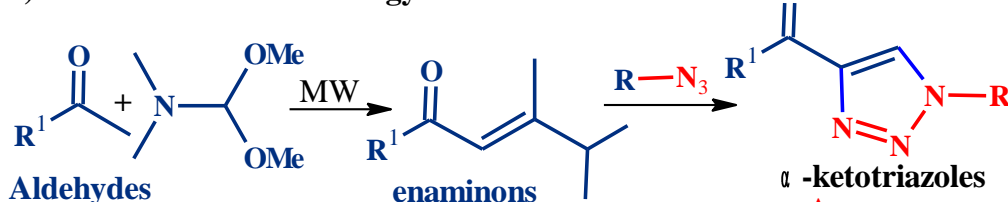
## a) Metal-catalyzed 32CA



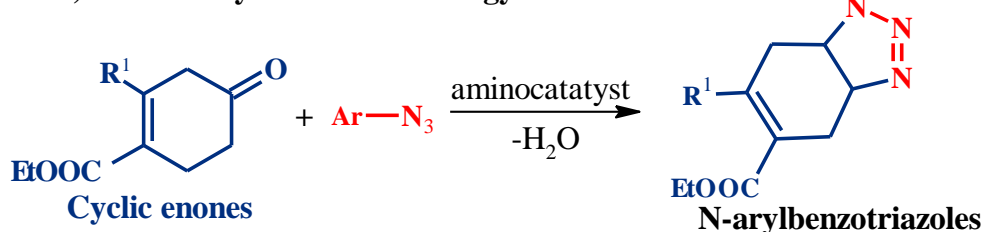
## b) Metal-free organocatalyzed 32CA



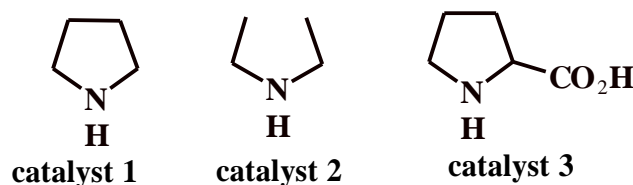
## c) Thomas metal free strategy



## d) Ramachary metal free strategy

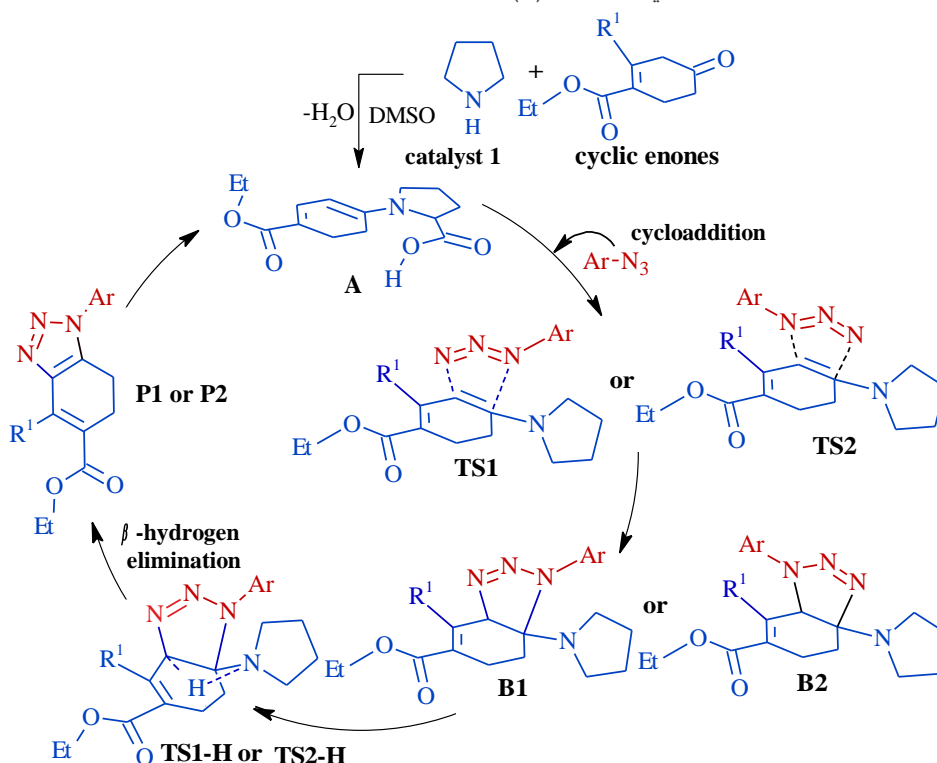


الشكل (1): الاستراتيجيات العامة لاصطناع التريازولات.



الشكل 2: بنى بعض المحفزات الأمينية المستخدمة في تفاعل التحلق 32CA المحفز عضوياً للأزيدات مع الإينونات الحلقية [24].

استناداً إلى الدراسات النظرية السابقة التي تتضمن التحقق من الآلية التفاعلات المحفزة بالمعادن [14,15]، والمحفزة عضوياً [1-20]، يمكن أن تتم آلية التفاعل 32CA للأزيدات مع الإينونات الحلقية تبعاً لاستراتيجية Ramachary وزملائه كما هو مبين في المخطط (1).



المخطط (1): الآلية المفصلة للتفاعل 32CA للأزيدات مع الإينونات الحلقية تبعاً لاستراتيجية [24] Ramachary.

تبدأ الدورة التحفيزية، كما هو موضح في المخطط (1)، بنزع المجموعة  $C = O$  من الإينون الحلقى بواسطة المحفز المؤدي إلى الحالة الوسيطة A وجزء ماء، وتخضع الحالة A لتفاعل 32CA مع الأزيد، مما يؤدي إلى تشكيل الحالات الوسيطة B1 أو B2 عبر المسار 1 أو 2 (مروراً بالحالتين الانتقاليين TS1 و TS2)، على الترتيب. يحدث في الخطوة الأخيرة نزع الهيدروجين- $\beta$  أو الازاحة 1,3-هيدروجين مروراً بالحالتين الانتقاليين TS1-H و TS2-H لتشكيل النواتج

المقابلة، وتجديد المحفز. تشير دراسات نظرية تابعة الكثافة (DFT) الحديثة إلى أن الازاحة 1,3-هيدروجين مرتبطة بالعملية التوتومرية [33-35]، والتي يمكن تحفيزها بواسطة حمض أو أساس موجودة في وسط التفاعل،

بحيث تصبح خطوة التحلق هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (RDS) [12,35]. فضلاً عن ذلك، تشير الدراسات النظرية الحديثة إلى أن في التفاعلات 32CA لمركبات ثلاثية الذرة (TAC) يوجد علاقة بين بنيتها الإلكترونية وفعاليتها (36-39)، وأن التفاعلات 32CA تُصنف إلى تفاعلات ثنائية جذرية كاذبة pseudodiradical، وشبه جذرية pseudoradical، وجذرية أيونية zwitterionic تبعاً للبنية الإلكترونية لهذه المركبات [37]، وقد أظهرت الدراسة الحديثة MEDT أن الأزيدات في التفاعلات 32CA ضعيفة النشاط، وتتفاعل بكفاءة فقط مع النيوكليوفيلات القوية [38].

أصبحت نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) إحدى الأدوات الرئيسية للكيمياء الكمية، ويرجع ذلك أساساً إلى موثوقيتها، والتكلفة الحسابية المنخفضة، ولها مجموعة واسعة من التطبيقات، حيث أن الفهم الأفضل والأكثر دقة للعمليات الحفزية وغير الحفزية من شأنه أن يحسن الجمل المتفاعلة، ويسمح بالتصميم العقلاني للجمل النشطة الجديدة. وقد ظهرت طرائق جديدة تعتمد على نتائج النظرية DFT تمكننا بالتنبؤ بالمراكز الفعالة نيوكليوفيلياً أو إلكترونيلاً في المواد المتفاعلة، وهذا ما يساعد على فهم آلية العمليات الحفزية وغير الحفزية وتحسينها. سنستخدم إحدى وظائف DFT للتحقق من آلية اصطناع N-أريل بنزوتريازول تبعاً لاستراتيجية [24] Ramachary الموضحة في المخطط 1، وسنقوم بتحليل مؤشرات بار (Parr) للمواد المتفاعل [40-42]، وكذلك مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية (NCI) [43-45].

### أهمية البحث وأهدافه:

تتلخص أهداف البحث بالنقاط الآتية:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

1. التحقق من الآلية المقترحة للتفاعل 32CA المحفز عضوياً بواسطة محفزات أمينية متنوعة للأزيدات مع الإينونات الحلقية الموضحة في المخطط (1).
  2. إظهار دور المحفزات الثلاثة الموضحة في الشكل (2) في فعالية التفاعل المدروس.
  3. دراسة تأثير بعض المذيبات في الخصائص الترموديناميكية والحركية مقارنة بالحالة الغازية.
  4. دراسة الدور الذي يؤديه وسط التفاعل في العملية التوتوميرية (إزاحة الهيدروجين  $\beta$ -).
  5. تحليل المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية العامة والموضعية للمواد المتفاعلة التي تعد مهمة لفهم الانتقائية الموضعية للتفاعل.
  6. تحليل طوبوغرافية التأثيرات المتبادلة التكافؤية (NCI) وكذلك تدرج الكثافة الإلكترونية المنخفضة (RDG) للحالات الانتقالية لمرحلة التحلق والتي تعد مهمة لمعرفة الحالة الأكثر استقراراً.
- تكمن أهمية البحث كما ذكرنا سابقاً في الفهم الأفضل والأكثر دقة للتفاعل المحفز عضوياً من شأنه أن يحسن الجمل المتفاعلة من حيث ادراج المتبادلات المانحة والأخذة للإلكترونات مما يوضح دور هذه المتبادلات في تنشيط التفاعل.

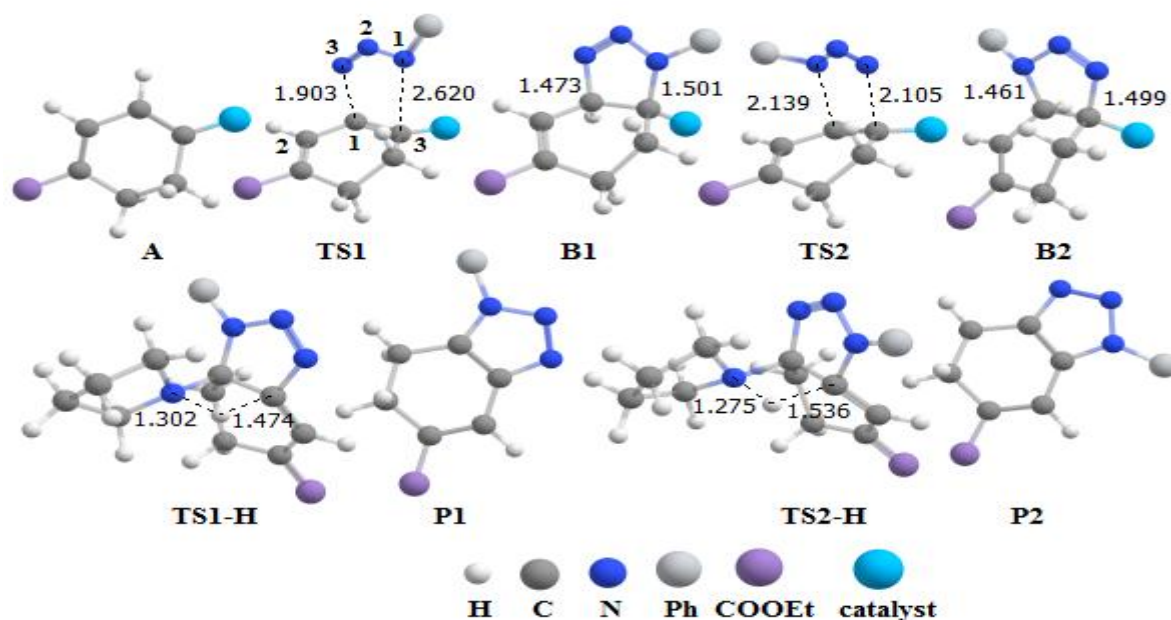
### طرائق البحث ومواده:

استُخدمت الدالة الوظيفية [46] M06-2X مع مجموعة الأساس 6-31+G(d) للبحث عن هياكل مكونات الدورة الحفزية كما هو مُطبق في حزمة برنامج [47] Gaussian 16. حُسبت طاقات البنى الهندسية المثلى لجميع

المكونات باستخدام الوظيفة نفسها، ولكن مع مجموعة الأساس G(d,p)+311-6 بتطبيق طريقة الاستقطاب المستمر (PCM) [48] بوجود مذيبات مختلفة. استُخدمت برامج [45] NCIplot، و[49] VMD، و[50] Multiwfn، لتمثيل التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية في الجزيء. حُسبت مؤشرات Parr، والمؤشرات النيوكليوفيلية، والإلكتروفيلية وفقاً للعلاقات الواردة في المراجع [42,41].

## النتائج والمناقشة:

1. تحليل البنى الهندسية المثلى للحالات الانتقالية ذات الصلة بالمسارين 1 و2. يوضح الشكل (3) البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية المحددة بالمستوى النظري M06-2X/6-31+G(d) في الحالة الغازية من أجل  $R^1 = H$  للإينون الحلقي (انظر المخطط (1)، في حين يمثل الجدول (1) بعض مميزات الحالات الانتقالية TS1 وTS2 ذات الصلة بالمسارين 1 و2 من أجل  $R^1 = H$  و  $R^2 = Me$  للإينون الحلقي مع فينيل الأزيد.



الشكل 3. البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية عبر المسارين 1 و2 المحددة باستخدام المستوى النظري M06-2X6-31+G(d) من أجل  $R^1 = H$  باستخدام المحفز 1

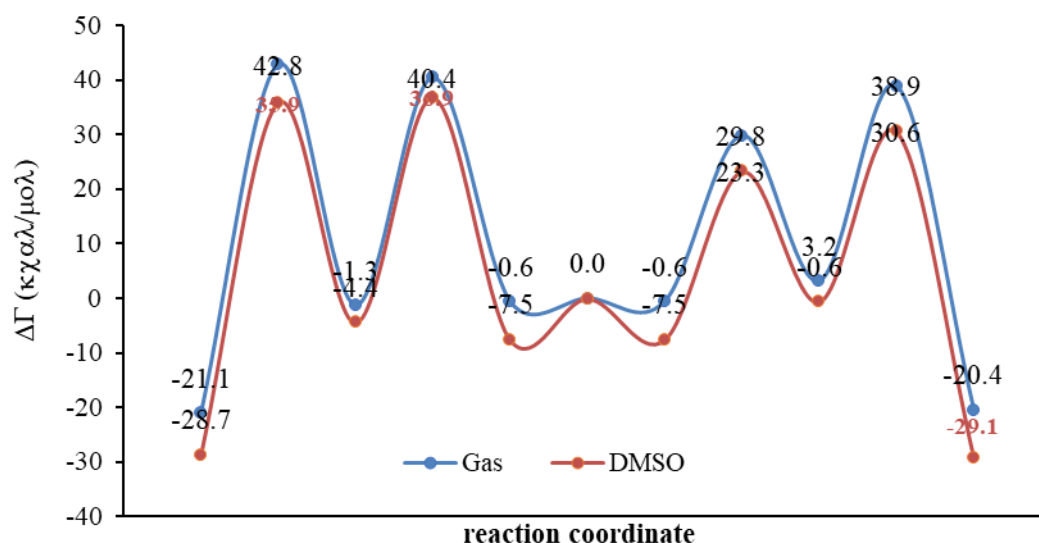
الجدول 1. قيم بعض مميزات الحالات الانتقالية ذات الصلة بمرحلة التحلق لكلا المسارين من أجل  $R^1 = H$  و  $R^1 = Me$ ، حيث يشير الاختصار  $\text{imag. Freq} = \text{imaginary frequency}$ . إلى التواتر العفدي.

Transition state	$R^1 = H$		$R^1 = Me$	
	distance (Å)	.Imag. Freq (cm <sup>-1</sup> )	distance (Å)	.Imagen Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1 (C3 – N1)	20620		20609	
TS1 (C1 – N3)	1.903	364.3i	10897	353.6i
TS2 (C1 – N1)	2.139		20183	
TS2 (C3 – N3)	20105	488.7i	20028	499.2i

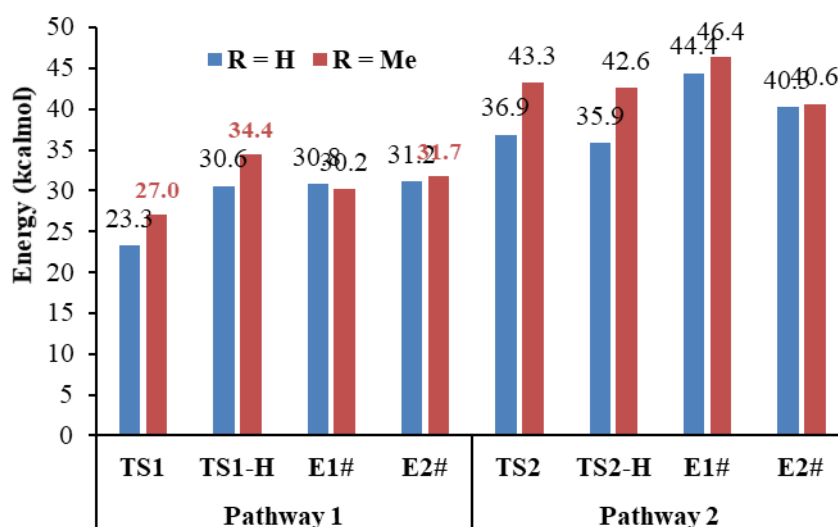
كما هو واضح من الجدول (1)) أن المسافة C3 – N1 للحالة TS1 أطول من المسافة C1 – N1 الموافقة للحالة TS2 من أجل كلا التفاعلين، وهذا يعني أن الحالة TS1 تتشكل بصورة أبكر من تشكل TS2، وبذلك يمكن أن نتوقع أن تصادف الحالات الأولى حاجز طاقة أخفض مما تصادفها الحالة الأخرى. لوحظت أيضاً الظاهرة نفسها من أجل المسافات TS1-H (N-H) مقارنة بـ TS2-H (N-H). فضلاً عن ذلك، تحدث الحالة الانتقالية TS2 لتشكيل الروابط N – C بصورة متزامنة، في حين يحدث تشكل الروابط N – C عبر الحالة TS1 بصورة غير متزامنة، ووجد في دراسات سابقة شبيهة [11] أن الحالة TS1 أخفض من الحالة TS2 طاقياً (انظر لاحق).

## 2. تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسارين 1 و2 من أجل $R^1 = H, Me$

حسبت تغيرات طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) عند السوية M06-2X/6-31+G(d) على امتداد المسارين بدءاً من المودة المتفاعلة كنقطة بدء الحساب، ويوضح الشكل 3 هذه التغيرات في الحالة الغازية وبوجود المذيب DMSO. يتضح من الشكل 3 أن المسار 1 يصادف حاجز طاقة حرة أقل مما هو للمسار 2))، وبذلك يعد المسار (1)) السائد طاقياً من أجل  $R^1 = H$ ، ولوحظ الأمر نفسه من أجل  $R^1 = Me$  (انظر الشكل (5). فضلاً عن ذلك، نلاحظ أن قيمة  $\Delta G$  الموافقة للحالة TS1-H كمرحلة محددة لسرعة التفاعل تتخفض بنحو 8.3 kcal/mol عند وجود المذيب DMSO، وهذا ما يشير إلى أن التفاعل يصبح أكثر فعالية بوجود المذيب DMSO مقارنة بالحالة الغازية. إن هذا التأثير للمذيب DMSO في آلية الحفز العضوي لوحظ عند التحقق من آلية مشابهة للتفاعل من قبل Badawi وزملاؤه [9-11]. يلاحظ أيضاً من أن الحالة TS2 بالنسبة إلى التفاعلين تصبح أعلى بنحو 1.0 kcal/mol بوجود المذيب DMSO مقارنة بالحالة الانتقالية TS2-H، وهذا يعني أن TS2 تعد هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل. أما من ناحية طاقات التنشيط الحرة، فنلاحظ من الشكل 5 بالنسبة إلى المسار 1 أن التفاعل في حالة  $R^1 = Me$  انشط مما هو في حالة  $R^1 = H$  بنحو 0.6 kcal/mol بالنسبة إلى مرحلة التحلق. سنلاحظ لاحقاً، كما ذكرنا سابقاً أن عملية تنشيط مرحلة نزع الهيدروجين بواسطة حمض أو أساس تؤدي إلى انخفاض حاجز هذه المرحلة بحيث تصبح مرحلة التحلق هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل.

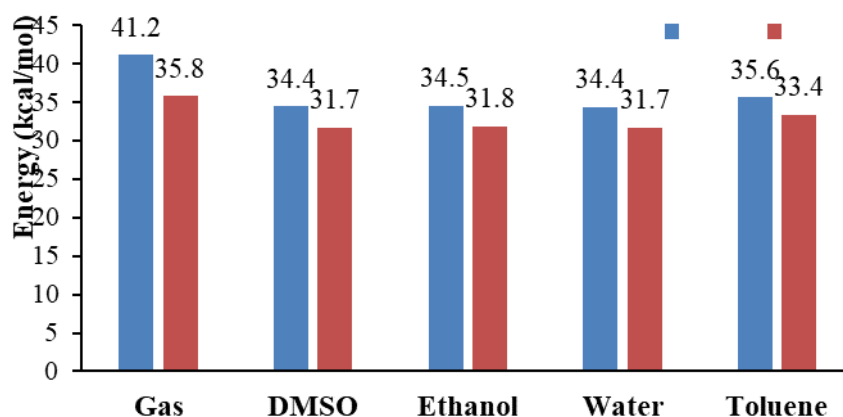


الشكل (4): تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسارين المدروسين في الحالة الغازية وبوجود المذيب DMSO.



الشكل (5): مخططات تغيرات قيم  $\Delta G^\ddagger$  للحالات الانتقالية ذات الصلة بالمسارين 1 و 2 مع طاقات التنشيط الحرة. حيث  $E_1^\ddagger = \Delta G^\ddagger(\text{TS1-H} - \text{B})$  عائدة لمرحلة نزع الهيدروجين، ويعبر عن هذه الطاقات بصورة مشابهة بالنسبة للمسار 2.

قد يؤدي طبيعة المذيب في تنشيط التفاعل مقارنة بالحالة الغازية، كما وجدنا في حالة وجود المذيب DMSO، لذلك قمنا باختبار بعض المذيبات الأكثر استخداماً في التفاعلات 32CA، مثل الماء، والتولوين، والإيثانول لدراسة تأثيرها في التفاعل المدروس من أجل  $R^1 = \text{Me}$ ، ويوضح الشكل (6) نتائج هذه الدراسة. يشير هذا الشكل إلى أن هذه المذيبات تبدي التأثير نفسه من حيث انخفاض حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط مقارنة بالحالة الغازية، كما أن المذيب DMSO والماء يسلكان السلوك نفسه من حيث هذه الطاقات.

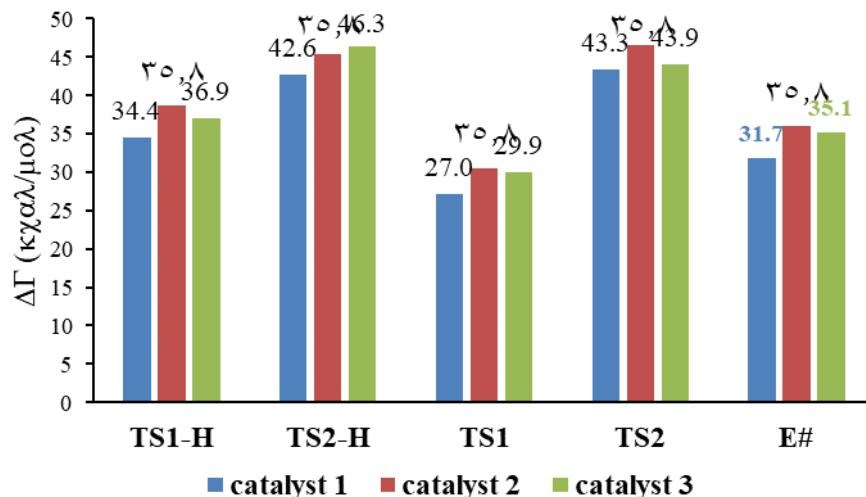


الشكل (6): مقارنة بين تغيرات  $\Delta G$  وطاقات التنشيط العائدة للمسار 1 بدلالة المذيب المستخدم.

### 3. دراسة تأثير بنية المحفز:

كما ذكرنا سابقاً، استخدم Ramachary ثلاثة محفزات موضحة في الشكل (1)، وأظهر أن المحفز 1 يبدي نشاطاً أفضل مقارنة بالمحفيين 2 و 3. (يمثل الشكل 4) مخططات تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات

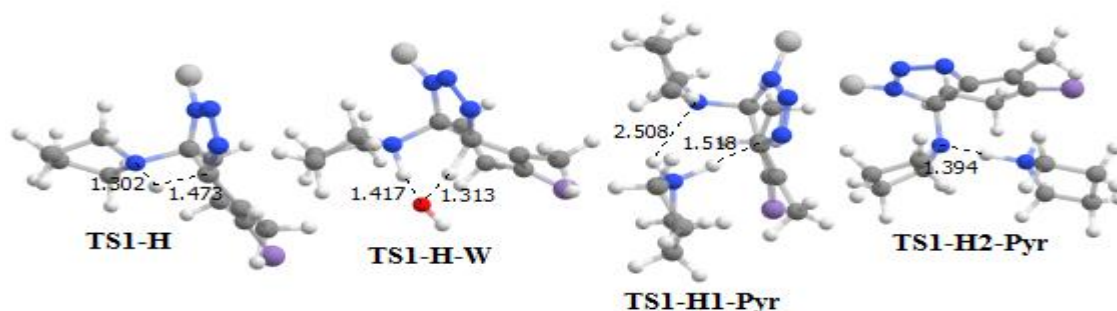
التشيط بالنسبة للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل) مرحلة نزع الهيدروجين (بوجود المذيب DMSO. تشير النتائج الواردة في الشكل (7)) إلى أن المحفز 1 يصادف أقل حاجز طاقة حرة (27.0 kcal/mol) بالنسبة إلى مرحلة التحلق مقارنة بالمحفزين 1 و2، وكذلك الأمر بالنسبة إلى مرحلة نزع الهيدروجين (42.6 kcal/mol)، وكذلك الأمر بالنسبة لطاقة التشيط الحرة، وبذلك يعد الأكثر نشاطاً تجاه تفاعل التحلق 32CA المدروس، وهذا النتيجة تتفق مع الملاحظات التجريبية.



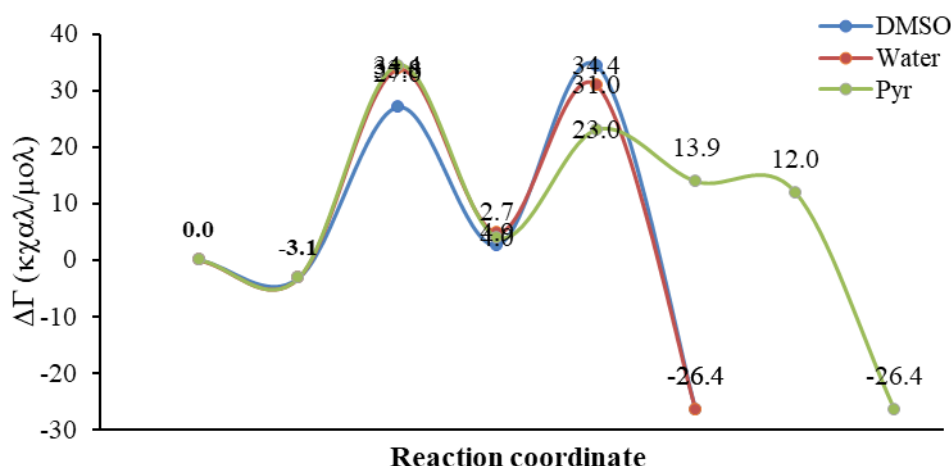
الشكل (7): مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة للحالات الانتقالية من أجل  $R^1 = Me$  مع المحفزات الثلاثة.

#### 4. دراسة تأثير الوسط في عملية نزع الهيدروجين- $\beta$ (العملية التوتوميرية)

كما ذكرنا سابقاً أن عملية نزع الهيدروجين- $\beta$  مرتبطة بالعملية التوتوميرية التي يمكن تحفيزها بواسطة حمض أو أساس موجود في وسط التفاعل، وبذلك فإن الماء أو المحفز 1 كوسط يمكن أن يحفز هذه العملية. قمنا بإدراج هذين المركبين في أثناء البحث عن البنية الهندسية بدأ من المرحلة الأولية (مرحلة التحلق)، وبوضح الشكل 8 البنى الهندسية للحالات الانتقالية ذات الصلة بمرحلة نزع الهيدروجين- $\beta$  بوجود الماء والمحفز 1. نلاحظ من الشكل أن نزع الهيدروجين بغياب المحفز وبوجود الماء يتم على مرحلة واحدة عبر  $TS1-H-W$  و  $TS1-H$  على الترتيب، في حين أن هذه العملية تتم على مرحلتين بوجود المحفز 1 عبر  $TS1-H1-Pyr$  و  $TS1-H2-Pyr$ . يمثل الشكل (9) تغيرات  $\Delta G$  للحالات الثلاثة على امتداد المسار 1 من أجل  $R^1 = Me$  بوجود المذيب DMSO.



الشكل (8): البنى الهندسية للحالات الانتقالية ذات الصلة بنزع الهيدروجين- $\beta$  بغياب المحفز  $TS1-H$ ، بوجود الماء كمحفز  $TS1-H-W$ ، وبوجود المحفز 1 ( $pyrrolidine$ )  $TS1-H1-Pyr$  و  $TS1-H2-Pyr$  في الحالة الغازية.



الشكل (9): مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية ذات الصلة بالمسار 1 بدون تحفيز مرحلة نزع الهيدروجين-β (الخط الأزرق) ومع الماء كمحفز (الخط الأحمر)، والبيروليدين كمحفز (الخط الأخضر) لمرحلة نزع الهيدروجين-β في المذيب DMSO.

نلاحظ من الشكل (9) أن وجود الماء والبيروليدين يؤديان إلى ارتفاع حواجز الطاقة الحرة لمرحلة التحلق TS1 بنحو 6.8 kcal/mol و 7.4 kcal/mol، على الترتيب مقارنة بالحالة العادية، في حين أنهما يؤديان إلى انخفاض حواجز الطاقة لمرحلة نزع الهيدروجين بنحو 3.4 kcal/mol و 11.4 kcal/mol؛ وهكذا يؤدي البيروليدين إلى انخفاض الحاجز بصورة أكبر مقارنة بالماء وذلك بسبب صفته الأساسية القوية، وهكذا تبدي الحموض أو الأسس لقيمة في تحفيز العملية التوتوميرية بحيث تصبح مرحلة التحلق هي المرحلة المحددة للتفاعل المدروس. تتوافق نتائجنا مع نتائج لبحث سابق ذات الصلة بدراسة تفاعل مشابه [11].

#### 4. تحليل المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية العامة والموضعية للكواشف:

حددت المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية العامة والموضعية للمواد المتفاعلة تبعاً للعلاقات الواردة في مراجع [42,41]، حيث تمثل  $P_i^+$  و  $P_i^-$  وظائف Parr. ترد قيم المؤشرات العامة والموضعية المحسوبة باستخدام السوية النظرية M06-2X/6-31+G(d) في الجدولين 2 و 3، على الترتيب في الحالة الغازية من أجل  $R^1 = \text{Me}$  مع المحفز 1.

يشير الجدول (2) إلى أن الحالة الأوسطية A له أعلى قيمة للمؤشرات النيوكليوفيلية ( $N_A = 4.68 \text{ eV}$ ) مقارنة بفينيل الأزيد، ويصنف ضمن النيوكليوفيليات القوية [41]. بالمقابل، فإن فينيل الأزيد له أعلى مؤشر إلكتروفيلي ( $\omega = 1.033 \text{ eV}$ ) مقارنة بالحالة الوسطية A، ويصنف ضمن الإلكتروليفيليات الضعيفة [41].

الجدول (2): قيم المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية العامة (eV) لفينيل الأزيد والحالة الوسطية A مع قيم انتقال الكثافة الإلكترونية العامة (GEDT) ذات الصلة بالحالتين TS1 و TS2.

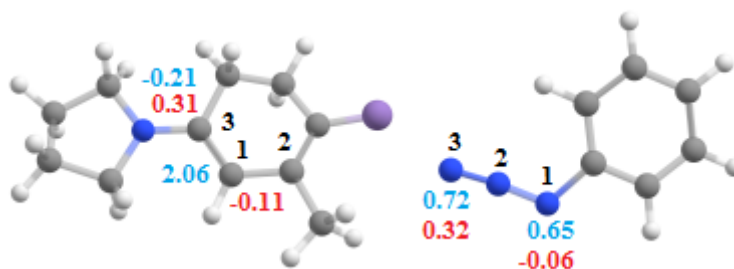
R					GEDT	
	□	□	□	□	TS1	TS2
Phenyl azide	-3.94	7.51	1.03	3.11	0.44	0.14
Intermediate A	-3.06	6.12	0.77	4.68	-	-

الجدول (3): قيم المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية (eV) لفينيل أزيد والحالة الوسطية A مع وظائف Parr.

Intermediate A	Parr Function		Electrophilic indices	Nucleophilic indices
Atom	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
C1	-0.15	0.44	-0.11	2.06
C2	0.28	-0.22	0.22	-1.03
C3	0.41	-0.05	0.31	-0.21
Phenyl Azide				
Atom	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
N1	-0.06	0.21	-0.06	0.65
N2	0.20	-0.06	0.21	-0.17
N3	0.22	0.23	0.23	0.72

فضلاً عن ذلك، نلاحظ من الجدول (3) أن الحالة الوسطية A له أعلى كمون كيميائي ( $\mu = -3.06$  eV) مقارنة بفينيل الأزيد. تشير هذه النتيجة إلى أن تدفق الكثافة الإلكترونية يحدث من الحالة الوسطية A إلى فينيل الأزيد، وأن تفاعلات 32CA قطبي. تتفق هذه النتيجة مع انتقال الكثافة الإلكترونية العامة (GEDT) [41] للمسار 1 للتفاعل من أجل  $R^1 = Me$ .

تشير النتائج في الجدول (3) إلى أن الذرة C1 في الحالة الوسطية A لها أعلى مؤشر نيوكليوفيلي ( $N_{C1} = 0.65$  eV) مقارنة بجميع الذرات الأخرى لهذه الحالة وفينيل الأزيد. بالمقابل، تمتلك الذرة N3 أعلى مؤشر إلكتروفيلي ( $\omega_{N3} = 0.23$  eV) مقارنة بالذرات الأخرى في فينيل الأزيد، وبناء على ذلك يتم الهجوم الإلكتروني للحالة الوسطية A عبر المركز C1 نحو المركز N3 في فينيل أزيد، وهذا يتفق مع الحالة TS1 السائدة طاقةً ذات الصلة بالمسار 1، يوضح الشكل (10) توزع قيم المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية على بعض المراكز الذرية في فينيل الأزيد والحالة الوسطية A.

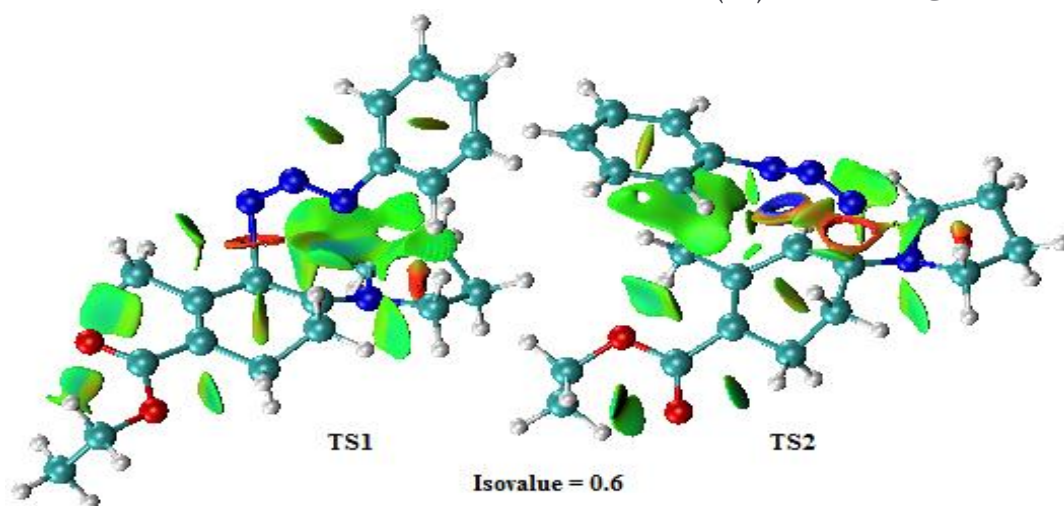


الشكل (10): توزع المؤشرات النيوكليوفيلية (الأرقام الزرقاء) والإلكتروفيلية (الأرقام الحمراء) على بعض المراكز الذرية لفينيل الأزيد والحالة الوسطية A.

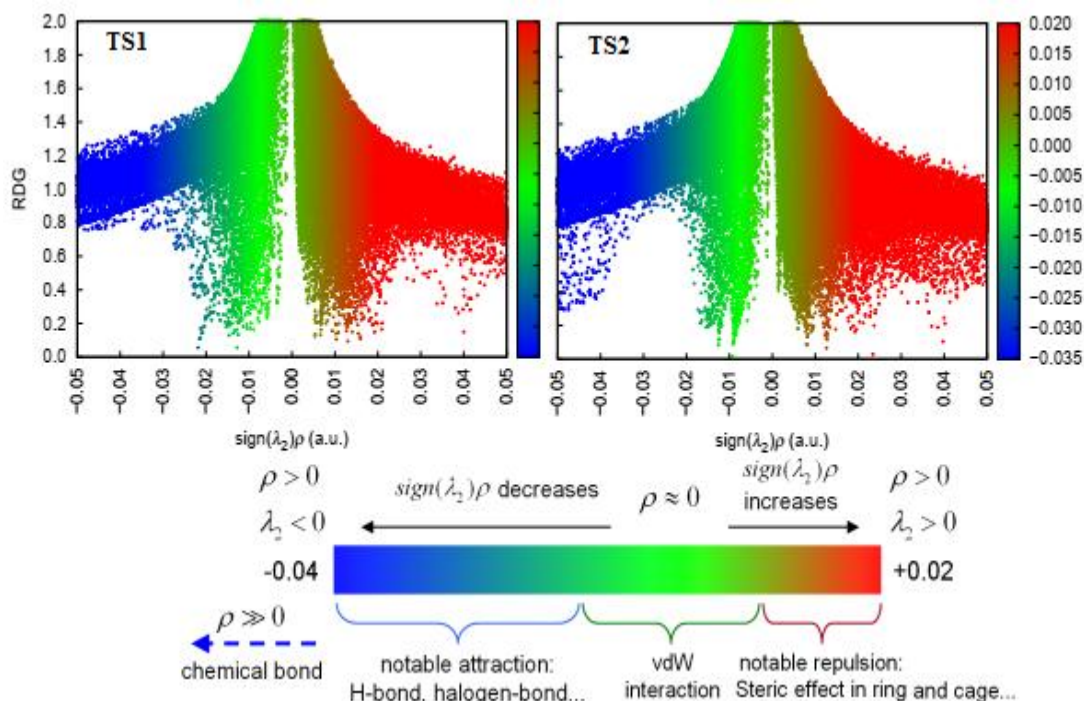
## 5. تحليل التفاعلات غير التكافؤية (NCI):

استخدمت، كما ذكرنا سابقاً، نظرية الكم للذرات في الجزيئات (QTAIM) التي قدمها [53-51] Bader على نطاق واسع للكشف عن التأثيرات التكافؤية وغير التكافؤية في الجمل الجزيئية. يؤدي لابلاسيان الكثافة الإلكترونية  $\nabla^2 \rho(r)$  دوراً مهماً في وصف هذه التأثيرات الموجودة في الجمل الجزيئية. قدم Yang وزملاؤه [45-54]

برنامجاً في عام 2011 لرسم وتصوير أسطح التدرج التكافؤية وغير التكافؤية، والتي يتم تحديدها بواسطة إشارة المقدار  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  لأحد مكونات لابلاسيان الكثافة الإلكترونية  $\rho$ . يوضح الشكل (11) أسطح التأثيرات NCI لكل من الحالتين TS1 و TS2 ذات الصلة بالمسارين 1 و 2 للتفاعل الحقيقي، في حين تظهر المخططات (المقابلة ل RDG) تدرج الكثافة المنخفضة (مقابل  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  في الشكل (12)). تجدر الإشارة هنا إلى أن الأسطح الخضراء، والحمراء، والزرقاء، تعزى إلى التأثيرات المتبادلة من نوع فان دير فالس، والتأثيرات التنافرية والتجاذبية، على الترتيب الشكل (11).



الشكل (11): أسطح NCI لكل من TS1 و TS2 من أجل  $R^1 = \text{Me}$ .



الشكل (12): مخططات RDG بدلالة إشارة  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  لكل من TS1 و TS2 من أجل  $R^1 = \text{Me}$ .

يلاحظ من الشكل (12) من أجل كل من الحالتين TS1 و TS2 وجود اسطح زرقاء قليلة (تجاذبية) بين النيتروجين الطرفي لـ N3 في فينيل الأزيد والكربون  $sp^2$  لجزء من الحالة الوسطية A. فضلاً عن ذلك، فإن السطح الأخضر (تأثيرات فان دير فالس) VDW في TS1 بين مناطق الارتباط (بين الأزيد وجزء من الحالة الوسطية) أكثر انتشاراً مقارنة بالحالة TS2، مما يجعل TS1 أكثر استقراراً من الحالة الأخيرة، وهذا يتوافق مع مخططات RDG للحالتين TS1 و TS2؛ حيث يكون السطح الأزرق والأخضر أكثر انتشاراً أيضاً من TS2، وتتفق هذه النتيجة مع طاقات جيبس الحرة المحسوبة مسبقاً للحالتين؛ إذ تكون الحالة TS1 أخفض طاقةً من الحالة TS2.

### الاستنتاجات والتوصيات:

تم في هذا التحقق من آلية التفاعل 32CA للأزيد مع الإينون الحلقي عند السوية M06-2X6-31+G(d) تتضمن الجملتين  $R^1 = H$  و  $R^1 = Me$ ، وكذلك تحليل المؤشرات الإلكترونية والنيوكليوفيلية العامة والموضعية للكواشف فضلاً عن تحليل مخططات NCI و RDG للحالات الانتقالية ذات الصلة بمرحلة التحلق لكلتا الجملتين، واستناداً إلى النتائج الحاسوبية تم التوصل إلى النتائج الأساسية الآتية:

1. يحدث التفاعل على مسارين 1 و 2 مختلفين مؤدبين إلى تشكل ناتجين مختلفين P1 و P2، ويعد المسار 1 المؤدي إلى الناتج P1 السائد طاقياً من أجل كلتا الجملتين.
  2. تبدي المذيبات المتنوعة المدروسة (الماء، و DMSO، والإيثانول، والتولوين) تأثيراً مشابهاً من حيث أنها تؤدي إلى انخفاض طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية للجملتين المدروستين، ويعد المذيب DMSO الأنسب طاقياً.
  3. يكون التفاعل من أجل  $R^1 = H$  أكثر نشاطاً بنحو 4.3 kcal/mol، وبذلك بسبب الإعاقة الفراغية لمجموع الميثيل لعملية التحلق.
  4. درست فعالية ثلاثة المحفزات أمينية تجاه التفاعل 32CA المدروس، ووجد أن المحفز 1 (pyrrolidine) أكثر نشاطاً من الحفزين 2 (N-ethylethanamine) و 3 (L-proline)؛ حيث يصادف التفاعل 32CA مع المحفزات الثلاثة حاجز طاقة قدره 27.0، و 31.0، و 29.9 kcal/mol على الترتيب.
  5. تشير الدراسات التجريبية والنظرية إلى عملية نزع الهيدروجين (1,3-hydroge shift)  $\beta$ - التي تعزى إلى العملية التوتوميرية يتم تحفيزها بوساطة حمض أو أساس، لذلك قمنا بدراسة تأثير الماء والمحفز 1. تشير نتائج هذه الدراسة إلى الماء والمحفز 1 يؤديان إلى هبوط واضح لحاجز الطاقة الحرة بمقدار 4.4 kcal/mol و 11.4 kcal/mol، على الترتيب لمرحلة نزع الهيدروجين على مرحلة واحدة في حالة الماء، على مرحلتين في حالة المحفز 1.
  6. يؤكد تحليل طوبوغرافية NCI و RGD على انتقائية التفاعلات المدروسة؛ أي تتوافق نتائج هذه التحليل مع تحليل تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية من حيث أن المسار 1 يعد السائد من أجل كلا الجملتين التفاعليتين المدروستين.
- ينصح بدراسة تأثير متبادلات فينيل الأزيد، وكذلك متبادلات الإينون الحلقي الآخذة والمانحة للإلكترونات في فعالية التفاعل 32CA للأزيدات مع الإينونات الحلقية.

## References:

- [1] G. Biagi, V. Calderone, I. Giorgi, O. Livi, V. Scartoni, B. Baragatti, E. Martinotti, Some structural changes on triazolyl-benzotriazoles and triazolyl-benzimidazolones as potential potassium channel activators. III, *Il Farmaco*, 6(11), 841–849 (2001).
- [2] N. Mishra, P. Arora, B. Kumar, L.C. Mishra, A. Bhattacharya, S.K. Awasthi, V.K. Bhasin, Synthesis of novel substituted 1,3-diaryl propenone derivatives and their antimalarial activity in vitro, *Eur. J. Med. Chem.*, 43(7), 1530–1535 (2008).
- [3] A. Bhattacharya, L.C. Mishra, M. Sharma, S.K. Awasthi, V.K. Bhasin, Antimalarial pharmacodynamics of chalcone derivatives in combination with artemisinin against *Plasmodium falciparum* in vitro, *Eur. J. Med. Chem.*, 44(9), 3388–3393 (2009).
- [4] P.P. Dixit, P.S. Nair, V.J. Patil, S. Jain, S.K. Arora, N. Sinha, Synthesis and antibacterial activity of novel (un)substituted benzotriazolyl oxazolidinone derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15(12), 3002–3005 (2005).
- [5] Z. Rezaei, S. Khabnadideh, K. Pakshir, Z. Hossaini, F. Amiri, E. Assadpour, Design, synthesis, and antifungal activity of triazole and benzotriazole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 44(7), 3064–3067 (2009).
- [6] J. Xie, C.T. Seto, A two-stage click-based library of protein tyrosine phosphatase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.*, 15(1), 458–473 (2007).
- [7] O. Mesenzani, A. Massarotti, M. Giustiniano, T. Pirali, V. Bevilacqua, A. Caldarelli, P. Canonico, G. Sorba, E. Novellino, A.A. Genazzani, G.C. Tron, Replacement of the double bond of antitubulin chalcones with triazoles and tetrazoles: Synthesis and biological evaluation, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 21(2), 764–768 (2011).
- [8] S.P. Sau, P.J. Hrdlicka, C2'-Pyrene-functionalized triazole-linked DNA: Universal DNA/RNA hybridization probes, *J. Org. Chem.*, 77(1), 5–16 (2012).
- [9] T.S. Reddy, H. Kulhari, V.G. Reddy, A.S. Rao, V. Bansal, A. Kamal, R. Shukla, Synthesis and biological evaluation of pyrazolo–triazole hybrids as cytotoxic and apoptosis inducing agents, *Org. Biomol. Chem.*, 13(40), 10136–10149 (2015).
- [10] M.A. Badawi, Mechanism of diethylamine/DBU-catalyzed cycloaddition of azides to unsaturated aldehydes: A quantum mechanical investigation, *Comput. Theor. Chem.*, 1209, 113593 (2022).
- [11] M.A. Al-Hakim Badawi, M.I. Al-Zaben, R. Thomas, DFT studies on mechanism of organocatalytic metal-free click 32CA reaction for synthesis of NH-1,2,3-triazoles, *Catal. Lett.*, 154(3), 1134–1141 (2024).
- [12] M.A. Badawi, M. Dagher, A.Y. Alzahrani, A.A. Khairbek, R. Thomas, Computational studies of the metal-free [3+2] cycloaddition reaction of azide with enaminone for the synthesis of 1,2,3-triazoles, *New J. Chem.*, 49(1), 291–301 (2025).
- [13] A.A. Alves, D. Zukerman-Schpector, J. Westermann, B. Ferreira, M.A.B. Paixão, Efficient one-pot strategy for the highly regioselective metal-free synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles, *Chem. Commun.*, 50(81), 11926–11929 (2014).
- [14] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(14), 2596–2599 (2002).
- [15] C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides, *J. Org. Chem.*, 67(9), 3057–3064 (2002).

- [16] C. Wang, D. Ikhlef, S. Kahlal, J.Y. Saillard, D. Astruc, Metal-catalyzed azide-alkyne "click" reactions: Mechanistic overview and recent trends, *Coord. Chem. Rev.*, 316, 1–20 (2016).
- [17] N. Seus, L.C. Goncalves, A.M. Deobald, L. Savegnago, D. Alves, M.W. Paixão, Synthesis of arylselenyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylates by organocatalytic cycloaddition of azidophenyl arylselenides with  $\beta$ -keto-esters, *Tetrahedron*, 68(51), 10456–10463 (2012).
- [18] M. Belkheira, D. El Abed, J.M. Pons, C. Bressy, Organocatalytic synthesis of 1,2,3-triazoles from unactivated ketones and arylazides, *Chem. Eur. J.*, 17(44), 12917–12921 (2011).
- [19] L. Wang, S. Peng, L.J. Danence, Y. Gao, J. Wang, Amine-catalyzed [3+2] Huisgen cycloaddition strategy for the efficient assembly of highly substituted 1,2,3-triazoles, *Chem. Eur. J.*, 18(19), 6088–6093 (2012).
- [20] L.J. Danence, Y. Gao, M. Li, Y. Huang, J. Wang, Organocatalytic enamide-azide cycloaddition reactions: Regiospecific synthesis of 1,4,5-trisubstituted-1,2,3-triazoles, *Chem. Eur. J.*, 17(12), 3584–3587 (2011).
- [21] J. Thomas, J. John, N. Parekh, W. Dehaen, A metal-free three-component reaction for the regioselective synthesis of 1,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles, *Angew. Chem.*, 126(38), 10319–10323 (2014).
- [22] J. John, J. Thomas, N. Parekh, W. Dehaen, Tandem organocatalyzed Knoevenagel condensation/1,3-dipolar cycloaddition towards highly functionalized fused 1,2,3-triazoles, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015(22), 4922–4930 (2015).
- [23] J. Thomas, S. Jana, J. John, S. Liekens, W. Dehaen, A general metal-free route towards the synthesis of 1,2,3-triazoles from readily available primary amines and ketones, *Chem. Commun.*, 52(14), 2885–2888 (2016).
- [24] J. Thomas, V. Goyvaerts, S. Liekens, W. Dehaen, Metal-free route for the synthesis of 4-acyl-1,2,3-triazoles from readily available building blocks, *Chem. Eur. J.*, 22(29), 9966–9970 (2016).
- [25] D.B. Ramachary, A.B. Shashank, Organocatalytic triazole formation, followed by oxidative aromatization: Regioselective metal-free synthesis of benzotriazoles, *Chem. Eur. J.*, 19(39), 13175–13181 (2013).
- [26] J. Zhou, J. He, B. Wang, W. Yang, H. Ren, 1,7-Palladium migration via C–H activation, followed by intramolecular amination: Regioselective synthesis of benzotriazoles, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(18), 6868–6870 (2011).
- [27] R.K. Kumar, M.A. Ali, T. Punniyamurthy, Pd-catalyzed C–H activation/C–N bond formation: A new route to 1-aryl-1H-benzotriazoles, *Org. Lett.*, 13(8), 2102–2105 (2011).
- [28] Z. Zhou, Q.L. Liu, W. Li, Y.M. Zhu, A novel synthesis of 1-aryl-1H-benzotriazoles via oxidative C–H amination, *Heterocycles*, 83(9), 2057–2065 (2010).
- [29] R.R. Kale, V. Prasad, H.A. Hussain, V.K. Tiwari, Facile route for N1-aryl benzotriazoles from diazoamino arenes via CuI-mediated intramolecular N-arylation, *Tetrahedron Lett.*, 51(43), 5740–5743 (2010).
- [30] C. Mukhopadhyay, P.K. Tapaswi, R.J. Butcher, A ligand-free copper(I)-catalysed intramolecular N-arylation of diazoaminobenzenes in PEG-water: An expeditious protocol towards regioselective 1-aryl benzotriazoles, *Org. Biomol. Chem.*, 8(20), 4720–4729 (2010).

- [31] Q.L. Liu, D.D. Wen, C.C. Hang, Q.L. Li, Y.M. Zhu, A novel and regiospecific synthesis of 1-aryl-1H-benzotriazoles via copper(I)-catalyzed intramolecular cyclization reaction, *Helv. Chim. Acta*, 93(7), 1350–1354 (2010).
- [32] R. Castillo, J. Andrés, L.R. Domingo, Lewis acid mediated domino reaction between 2-cyclohexenone and methyl azide – A DFT study, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005(21), 4705–4709 (2005).
- [33] S.R. Emamian, L.R. Domingo, S.F. Tayyari, Tautomerism in pyridazin-3(2H)-one: A theoretical study using implicit/explicit solvation models, *J. Mol. Graph. Model.*, 49, 47–54 (2014).
- [34] L.R. Domingo, M.J. Aurell, J.A. Sáez, S.M. Mekelleche, Understanding the mechanism of the Povarov reaction. A DFT study, *RSC Adv.*, 4(48), 25268–25278 (2014).
- [35] H.B. El Ayouchia, B. Lahoucine, H. Anane, M. Ríos-Gutiérrez, L.R. Domingo, S.E. Stiriba, Experimental and theoretical MEDT study of the thermal [3+2] cycloaddition reactions of aryl azides with alkyne derivatives, *ChemistrySelect*, 3(4), 1215–1223 (2018).
- [36] M. Ríos-Gutiérrez, L.R. Domingo, Unravelling the mysteries of the [3+2] cycloaddition reactions, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019(2-3), 267–282 (2019).
- [37] L.R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, P. Pérez, Why is phenyl azide so unreactive in [3+2] cycloaddition reactions? Demystifying Sustmann's paradigmatic parabola, *Org. Chem. Front.*, 10(22), 5579–5591 (2023).
- [38] L.R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, A molecular electron density theory study of the reactivity of azomethine imine in [3+2] cycloaddition reactions, *Molecules*, 22(5), 750 (2017).
- [39] L.R. Domingo, A new C–C bond formation model based on the quantum chemical topology of electron density, *RSC Adv.*, 4(61), 32415–32428 (2014).
- [40] L.R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, P. Pérez, Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity, *Molecules*, 21(6), 748 (2016).
- [41] L.R. Domingo, P. Pérez, J.A. Sáez, Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions, *RSC Adv.*, 3(5), 1486–1494 (2013).
- [42] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(18), 6498–6506 (2010).
- [43] J.R. Lane, J. Contreras-García, J.P. Piquemal, B.J. Miller, H.G. Kjaergaard, Are bond critical points really critical for hydrogen bonding?, *J. Chem. Theory Comput.*, 9(8), 3263–3266 (2013).
- [44] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPlot: A program for plotting noncovalent interaction regions, *J. Chem. Theory Comput.*, 7(3), 625–632 (2011).
- [45] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2(2), 364–382 (2006).
- [46] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V.B. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, Gaussian 16 Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [47] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution, *J. Chem. Phys.*, 117(1), 43–54 (2002).

- [48] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, J. Mol. Graph., 14(1), 33–38 (1996).
- [49] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, J. Comput. Chem., 33(5), 580–592 (2012).
- [50] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules – A Quantum Theory, Oxford University Press, New York, 1990.
- [51] P.S. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian, Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding, J. Chem. Sci., 128, 1527–1536 (2016).
- [52] R.F. Bader, H. Essén, The characterization of atomic interactions, J. Chem. Phys., 80(5), 1943–1960 (1984).
- [53] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, J. Am. Chem. Soc., 132(18), 6498–6506 (2010).

الرمز	معناه باللغة الانكليزية	معناه باللغة العربية
32CA	Cycloaddition [3+2]	تفاعل تحلق بالإضافة [2+3]
DFT	Density Functional Theory	نظرية تابعة الكثافة
DMSO	Dimethyl Sulfoxide	ثنائي ميثيل سيلفوكسيد
MEDT	Molecular Electron Density Theory	نظرية الكثافة الإلكترونية الجزيئية
NCI	Non-covalent Interaction	التأثيرات المتبادلة غير الإسهامية
PCM	Polarizable Continuum Model	نموذج الاستقطاب المستمر
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules	النظرية الكمية للذرات في الجزيئات
RDG	Reduced Density Gradient	تدرج الكثافة المختزل
RDS	Rate-Determining Step	الخطوة المحددة للسرعة
GEDT	Global Electron Density Transfer	الانتقال العام للكثافة الإلكترونية
TAC <sub>s</sub>	Triazolylidene-based Abnormal N-Heterocyclic Carbenes	مركبات ثلاثية الذرة
TS	Transitional State	حالة انتقالية
VDW	Van der Waals	فان دير فالس

