

دراسة نظرية لتفاعل التحلق ثنائي القطب 3,1 لأريل أزيد وبعض مشتقاته مع حمض السيناميك في الحالة الغازية وبوجود مذيبات مختلفة

د. محمد عبد الحكيم بدوي*

نورا عزيز بدور**

(تاريخ الإيداع 18 / 4 / 2018. قُبل للنشر في 27 / 8 / 2018)

□ ملخص □

درست تفاعلات الضم الحلقي من نوع (3,1) ثنائي القطب لأريل أزيد وبعض مشتقاته مع حمض السيناميك نظرياً باستخدام طرائق مختلفة لنظرية تابعة الكثافة (DFT): B3LYP، B3PW91، MPW1PBE، MPW1PW91، M062X مع المجموعة الأساسية 6-31g(d). تقدم معظم السويات النظرية المستخدمة نتائج مقاربية نوعياً، وتشير نتائج السوية النظرية M062X/6-31g(d) أن هذه التفاعلات تجري بصورة تلقائية في الحالة الغازية مشكلة نواتج متعددة مستقرة طاقياً، ويعد الناتجان P1 و P2 الأكثر استقراراً، ولكن جميع التفاعلات بطيئة جداً، ويكون تشكل الناتج P1 أكثر تلقائية من تشكل الناتج P2، بينما يكون تفاعل تشكل P2 هو الأسرع. ومن ناحية ثانية عند دراسة هذه التفاعلات بوجود مذيبات مختلفة، تبين أن المذيبات لا تبدي تأثيرات فعلية على سرعة هذه التفاعلات. يلاحظ من نتائج السوية النظرية M062X/6-31g(d) أن طاقة جيبس للتفاعلات من أجل متبادلات أريل أزيد تزداد بالقيمة السالبة تزايداً طفيفاً وفقاً للترتيب 2,6-Cl، و 4-NO₂، 4-OCH₃، 3-OCH₃، 3-Cl، 2-Cl، -H من أجل P1، وللترتيب 2,6-Cl، 3-OCH₃، 4-OCH₃، 2-Cl، 4-NO₂، -H، 3-Cl بالنسبة إلى P2؛ أي أن المتبادلات لا تبدي تأثيراً كبيراً في تلقائية التفاعل مقارنة بالمتبادل -H. ولوحظ أيضاً أن طاقة الحالة الانتقالية TS-P1 من أجل جميع المتبادلات أخفض من طاقة الحالة الانتقالية TS-P2.

الكلمات المفتاحية: تفاعل تحلق ثنائي القطب 1,3، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، المجموعة الأساسية، أريل أزيد وبعض مشتقاته.

*أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين، اللاذقية.

** طالبة ماجستير - الكيمياء الفيزيائية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين، اللاذقية.

Theoretical Study of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Aryl Azide and its Derivatives with Cinnamic Acid one in Gas State and with Different Solvents

Dr. M. Abd Al-Hakim Badawi*
Noura Aziz Baddour**

(Received 18 / 4 / 2018. Accepted 27 / 8 / 2018)

□ ABSTRACT □

The 1,3-dipolar cycloaddition of the aryl azide and some its of derivatives with cinnamic acid was studied theoretically using different methods of Density Functional Theory (DFT): B3LYP, B3PW91, MPW1PBE, MPW1PW91 and M062X with the basic set 6-31g(d). Most of the used levels of theories provide closed results qualitatively, and the results of the level of theory M062X / 6-31g (d) show that these reactions in the gas state carried out spontaneously to form several stable energy products; the products P1 and P2 are most stable, but all the reactions are very slow and one of the products P1 is more spontaneous than P2 , but the formation reaction of P2 is faster.

On the other hand, when these reactions were studied with different solvents, it is found that solvents to have no actual effects on the rates of these reactions.

The results of the level of theory M062X/6-31g(d) indicate that the Gibbs free energy of the reactions for the substitutes of Aryl azide increases in negative values in order of 2,6-Cl, 4-NO₂, 4-OCH₃, 3-OCH₃, 3-Cl, 2 -Cl, H- for P1, and of 2,6-Cl, 4-OCH₃, 3-OCH₃, 2-Cl, 4-NO₂, -H, 3-Cl; i.e. the substitutes do not have a significant effect on the spontaneity of reactions compared to the substitute -H. It was observed that TS-P2 transition state energy for all substitutes was lower than TS-P1 transition state energy.

Key Words: 1,3-Dipolar Cycloaddition, Density-functional theory (DFT), Basic Set, Aryl azide and some its of derivatives.

* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia.

** Master Student in Physical Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia.

مقدمة:

تعد 1,2,3-التريازولات (1,2,3-triazoles) مهمة لقيمتها العلاجية مثل تثبيط الخلايا [1]، وعوامل مضادة للتكاثر [2]، ومضادات GABA [4,3]، وكمحفزات اصطناعية حيوية [5]، وعوامل مضادة للهستامين [6]، ومنتشطات لعلاج مرض الزهايمر [7]، وبوليميرات حلقيه غير متجانسة للتثبيط الذهني [8]، وتستخدم صناعياً كمبيدات حشرية وفطرية [9]، ومنظمات لنمو النبات، ومثبطات تآكل، وأصبغة، وواقيات من الأشعة فوق البنفسجية لحماية الجلد [10]. تستخدم الجزيئات الضخمة الحاوية على سلاسل من التريازولات المصنعة من تفاعل التحلق ثنائي القطب 3,1 المتعددة الأزيدات مع اسيتيلين ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية لتشكيل معقدات مع المعادن، وذلك بسبب الكثافة العالية الموضعية لذرات النتروجين [12,11].

تم تحضير العديد من 1,2,3- تريازولات بوساطة تفاعل التحلق ثنائي القطب 1,3 للأسيتيلين مع الأزيدات، ودرست آلية هذا التفاعل دراسة مكثفة. لقد تبين أن تفاعل التحلق ثنائي القطب لجميع أنماط المتبادلات الساحبة للإلكترونات مع الأزيدات يمكن أن تتم بنجاح، ولكن تأثيرها في سرعة التفاعل يكون سلبياً. حيث إن المتبادلات الضخمة تحد من سرعة التفاعل. يحدث تفاعل التحلق للأسيتيلين مع الأزيد بصورة نموذجية بوجود التولوين أو الايتانول أو البنزن [10].

درس مؤخراً تفاعل الضم 1,3 أزيد مع حمض السيناميك تجريبياً [13]، ولكن لم يدرس هذا التفاعل نظرياً، ولم يستطع الباحثون التعرف على المنتج الأساسي من خلال التحليل الطيفي لهذا المنتج.

استخدمت نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الحالات الانتقالية، والحوارج الكمونية لتفاعل الضم ثنائي القطب 1,3 للأزيدات مع الألكينات والألكينات الحلقيه، وتبين هذه الدراسات النظرية أن متبادل الفلور يعد الأكثر فعالية في تخفيض طاقة التنشيط من أجل تفاعل الضم [14]. درس تفاعل التحلق ثنائي القطب 1,3 لأريل أزيد مع حمض الأكراليينيك تجريبياً ونظرياً [15] باستخدام السوية النظرية B3LYP/3-21g(d).

طرائق البحث ومواده:

استخدمت طرائق مختلفة لنظرية تابعة الكثافة (DFT)، وهي: B3LYP [16]، و B3PW91 [17]، و MPW1BPE [18]، و MPW1PW91 [18]، و M062X [19] مع المجموعة الأساسية 6-31g(d) لتفاعل الضم ثنائي القطب 1,3 لأريل أزيد وبعض مشتقاته مع حمض السيناميك في الحالة الغازية وبوجود مذيبات مختلفة لتقدير الخواص الترموديناميكية للتفاعلات المدروسة. استخدم نموذج الاستقطاب المستمر (PCM) المصمم من قبل توماسي وزملائه [20-22]، وذلك بسبب استخداماته الواسعة لتوضيح تأثيرات المذيب في الطاقات والتوازنات للجمل الجزيئية. أجريت جميع الحسابات النظرية باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [23].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى ما يأتي:

1. تحديد الخواص الترموديناميكية والعوامل الحركية لتفاعل الضم ثنائي القطب 3,1 لأريل أزيد وبعض مشتقاته مع حمض السيناميك باستخدام سويات نظرية مختلفة.

2. معرفة مدى تأثير متبادلات أريل أزيد في الخواص الترموديناميكية للجزيئات ، والعوامل الحركية للتفاعلات المدروسة.

3. دراسة تأثير المذيبات في العوامل الحركية للتفاعلات المدروسة.

تكمن أهمية هذا البحث في توضيح آلية تفاعل الضم ثنائي القطب 3,1، ومعرفة الناتج الأساسي من حيث الانتقائية الفراغية أو من الناحيتين الترموديناميكية والحركية، وخاصة عندما لا يساعد التحليل الطيفي المجرب في الحكم على ذلك. فضلاً عن ذلك يمكننا من خلال الحسابات النظرية معرفة إمكانية حدوث التفاعل أو عدم إمكانية حدوثه قبل إجراء التجربة، ويمكن أيضاً استخدام إحدى السويات النظرية المستخدمة التي تقدم نتائج قابلة للمقارنة للنتائج التجريبية لدراسة تفاعلات شبيهة بالتفاعلات المدروسة في هذا البحث.

تفاصيل الحساب:

تم تحديد البنى الهندسية لمكونات التفاعل، والخواص الترموديناميكية القياسية، وطاقتها باستخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة المذكورة سابقاً، مع المجموعة الأساسية 6-31g(d) في الحالة الغازية وبوجود مذيبات مختلفة. إن الوسيلة الرياضية البسيطة لحساب انتالبية أو طاقة جيبس الحرة للتفاعل تتطلب أولاً حساب انتالبية تشكل أو طاقة جيبس الحرة لمكونات التفاعل، ثم أخذ المجموع والفرق. فمثلاً من أجل تحديد انتالبية التفاعل نكتب:

$$\Delta_r H^\circ(298.15) = \sum_{\text{products}} \Delta_f H^\circ(298.15) - \sum_{\text{reactans}} \Delta_f H^\circ(298.15)$$

وهذا بدوره يتطلب الطاقة الإلكترونية E_0 لمكونات التفاعل وانتاليباتها القياسية H_{corr} ، وحدود تصحيح طاقات الذرات المكونة للجزيئات الداخلة في التفاعل والناتجة عنه. ولما كان هذا التصحيح هو ذاته في طرفي التفاعل، لذلك يشطب نتيجة أخذ الفرق في العلاقة السابقة. وينبغي فقط معرفة $(E_0 + H_{\text{corr}})$ أو $(E_0 + G_{\text{corr}})$ لتقدير انتالبية أو طاقة جيبس الحرة للتفاعل على الترتيب، وبذلك تؤول العلاقة السابقة إلى الصيغة الآتية:

$$\Delta_r H^\circ(298.15) = \sum_{\text{products}} (E_0 + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{reactans}} (E_0 + H_{\text{corr}})$$

وبصورة مشابهة نكتب عبارة $\Delta_r G^\circ(298.15)$.

تفترض نظرية الحالة الانتقالية (TS) [24] أن سرعة التفاعل مرتبطة بتشكل هذه الحالة التي تقع عند النهاية العظمى لمنحنى الطاقة انطلاقاً من المواد المتفاعلة حتى النواتج، وتدرس الحالة الانتقالية كحالة شبه متوازنة مع المواد المتفاعلة، وبذلك يمكن تحديد ثابت سرعة التفاعل بالعلاقة الآتية:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta^\# G / RT)$$

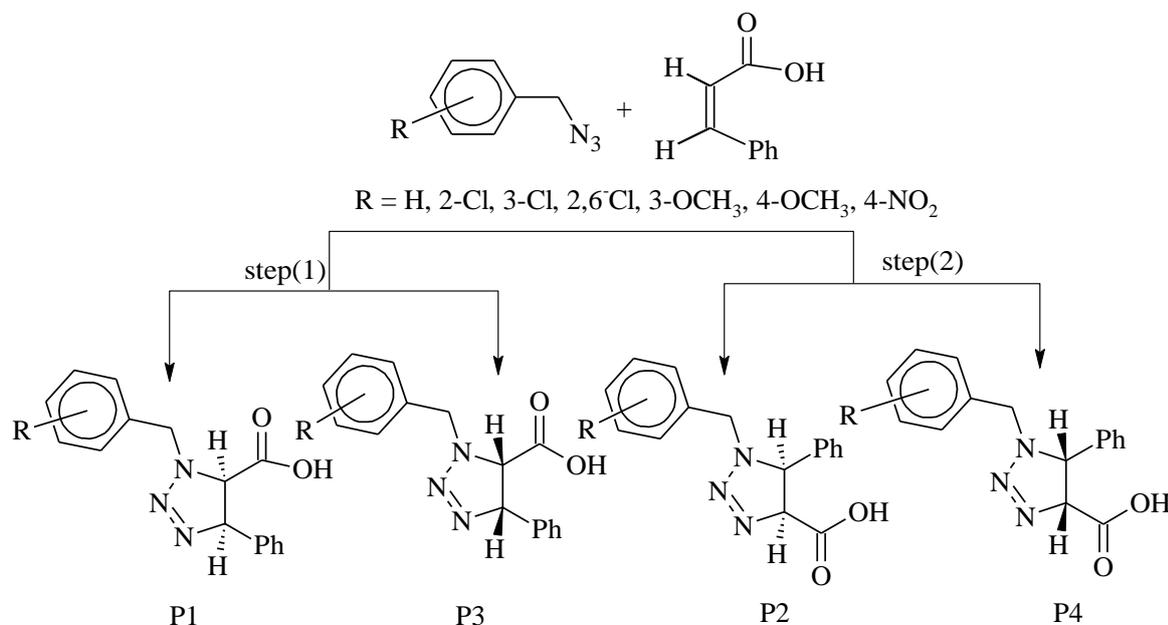
إذ يمثل k_B ثابت بولتزمان، و h ثابت بلانك، و $\Delta^\# G$ التغير في طاقة جيبس الحرة العائد إلى تشكل الحالة الانتقالية؛ أي أن: $\Delta^\# G = \Delta G_{\text{TS}} - \Delta G_{\text{reactans}}$ ، و R ثابت الغازات العام، و T درجة الحرارة المطلقة. ومن أجل المكونات المستقرة لدينا $\Delta^\# G = \Delta^\# H - T\Delta^\# S$. وعليه يمكن تقدير طاقة التنشيط من العلاقة الآتية:

$$E_a = \Delta^\# H + nRT$$

إذ تمثل $\Delta^{\#}H$ انتالبية تشكل الحالة الانتقالية، وتتعلق n بدرجات الحرية الدورانية للمواد المتفاعلة والحالات الانتقالية [25].

النتائج والمناقشة:

A. الحالة الغازية: حددت البنى الهندسية لمكونات التفاعل بالطرائق المختلفة للنظرية DFT تبعاً لمخطط التفاعل المبين في الشكل (1)، ويمثل الشكل (2) البنى الفراغية لنواتج التحلق الأربعة والمحددة بالسوية النظرية B3LYP/6-31g(d) والمماكبات الموافقة لكل ناتج ناجمة عن الدوران الداخلي للمجموعة الكربوكسيلية. ويمثل الجدول (1) فروق الطاقة بين هذه النواتج، إذ يكون الناتج P1 المتشكل في المرحلة الأولى (step 1) أكثر استقراراً من الناتج P3 بنحو $11.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، في حين يلاحظ أن الناتج P2 المتشكل من المرحلة الثانية (step 2) أكثر استقراراً من الناتج P4 بنحو $10.94 \text{ kJ mol}^{-1}$. أما المماكبات الأخرى (المماكبات P1a، P2a، P3a و P4a)، فهي أقل استقراراً من الناتجين P1 و P3. وبناءً على ماتقدم سنقوم بتحديد الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعلات المؤدية إلى تشكل الناتجين P1 و P2 فقط.



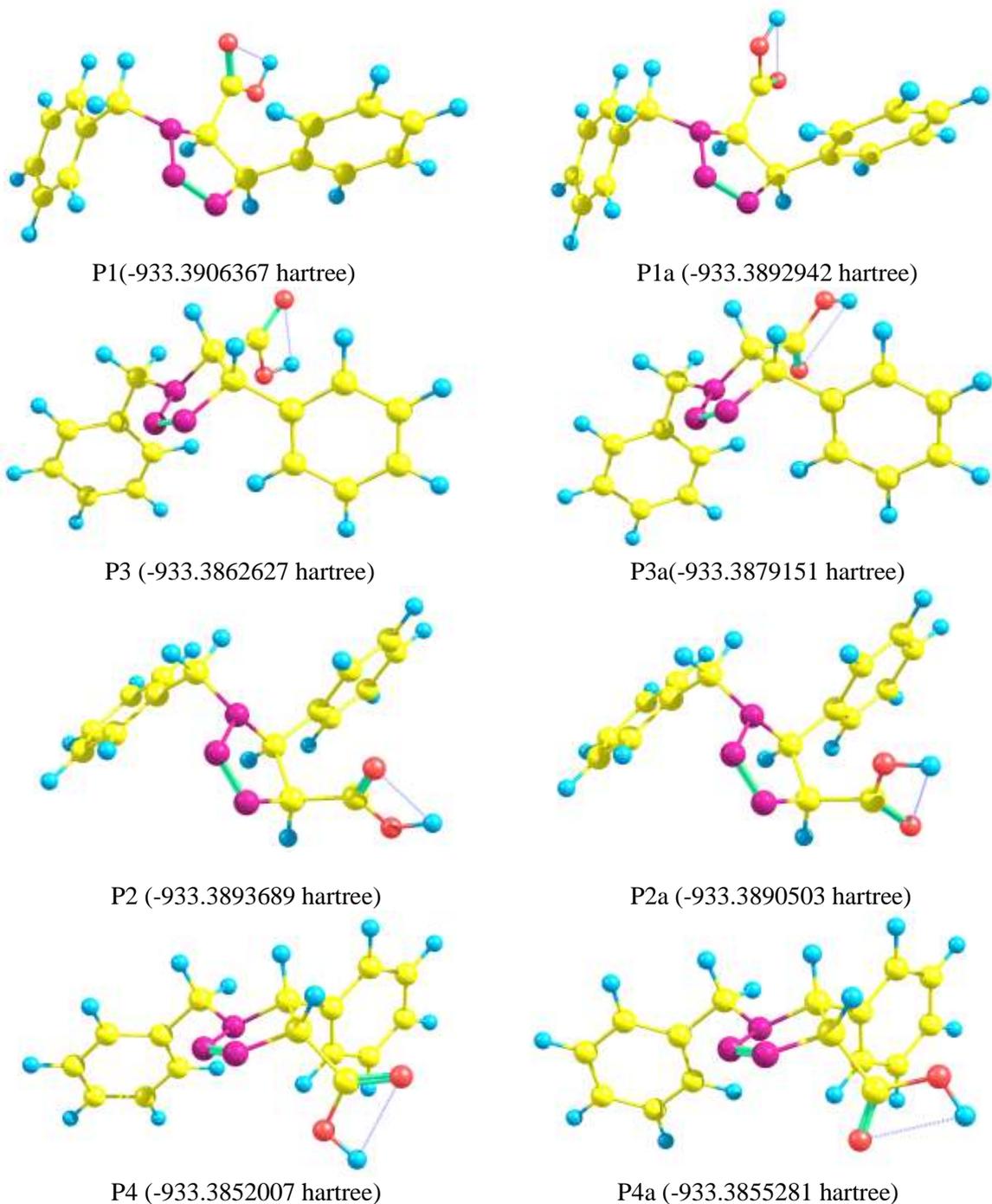
الشكل (1): مخطط مراحل تفاعل التحلق 1,3 للأريل أزيد مع حمض السيناميك.

الجدول (1): طاقات (بوحدة hartree)، وفروق الطاقة لنواتج التحلق

الأربعة المحتملة بوحدة kJ mol^{-1} المقدره بالسوية النظرية B3LYP/6-31g(d).^(a)

Product	Step (1)		Step (2)	
	P1	P3	P2	P4
$E(\text{hartree})$	-933.3906367	-933.3862627	-933.3893689	-933.3852007
$\Delta E (\text{kJ mol}^{-1})$	0	11.484	0	10.944

.1 hartree = 2625.5 kJ mol^{-1} (a)



الشكل (2): بنى نواتج التحلق المحتملة المحددة بالسوية النظرية B3LYP/6-31g(d) عندما $R = H$.

يمثل الجدول (2) قيم طاقات جيبس للتفاعلات المدروسة، والحالات الانتقالية الموافقة بالنسبة إلى المواد الداخلة للتفاعلات المقدره بطرائق نظرية تابعة الكثافة المختلفة. يمثل الجدولان (3) و (4) قيم طاقات التنشيط المقدره بهذه الطرائق في الحالة الغازية عند درجة الحرارة 298.15K، وثابت سرعة التفاعلات المدروسة على الترتيب.

الجدول (2): التغير في طاقات جيبس الحرة ($\Delta_r G^\circ$) للتفاعل، وللحالات الانتقالية (TS) بالنسبة إلى المواد الداخلة للتفاعل المقدره بالطرائق النظرية المختلفة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d) في الحالة الغازية (kJ mol^{-1}).

Substitute	B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	MPW1PBE	M062X
H					
TS-P1	151.16	150.57	140.78	139.38	123.49
TS-P2	142.81	143.46	134.48	133.24	121.74
P1-adduct	-4.30	-21.13	-43.32	-46.57	-74.49
P2-adduct	1.41	-15.60	-38.17	-41.40	-70.23
2-Cl					
TS-P1	151.72	146.55	140.95	139.84	125.58
TS-P2	135.84	130.90	125.32	124.28	110.43
P1-adduct	-4.57	-26.89	-44.64	-47.70	-72.94
P2-adduct	1.81	-19.73	-38.54	-41.67	-67.09
3-Cl					
TS-P1	153.73	149.17	142.19	140.25	122.01
TS-P2	140.28	135.84	128.72	126.71	114.81
P1-adduct	-3.82	-25.33	-44.44	-48.32	-73.02
P2-adduct	2.52	-18.42	-37.77	-41.66	-73.04
2,6-Cl					
TS-P1	152.75	147.78	141.73	140.58	127.72
TS-P2	135.19	130.92	124.17	123.07	111.18
P1-adduct	-0.01	-21.46	-40.62	-43.70	-72.14
P2-adduct	12.19	-9.81	-28.22	-31.25	-60.07
3-OCH₃					
TS-P1	151.81	147.43	141.27	140.17	124.97
TS-P2	137.97	133.16	128.06	127.00	118.53
P1-adduct	-4.29	-25.95	-44.19	-47.07	-70.96
P2-adduct	1.31	-20.43	-38.14	-41.18	-65.45
4-OCH₃					
TS-P1	150.46	146.13	139.84	138.69	124.73
TS-P2	138.70	134.02	127.06	126.04	119.38
P1-adduct	-3.63	-24.53	-43.19	-46.18	-71.17
P2-adduct	1.34	-19.70	-38.39	-41.39	-66.63
4-NO₂					
TS-P1	152.85	147.77	141.65	140.55	126.29
TS-P2	142.50	132.04	125.73	124.65	112.74
P1-adduct	-3.07	-25.43	-44.28	-47.40	-76.53
P2-adduct	0.58	-22.61	-40.66	-43.78	-69.02

يلاحظ من قيم $\Delta_r G^\circ$ المقدره بالسوية النظرية (M06X/6-31g(d) أن جميع التفاعلات المدروسة تجري بصورة تلقائية من أجل تشكل الناتجين P1 و P2، ويكون تفاعل تشكل P1 أكثر تلقائيةً من تشكل P2 من أجل جميع المتبادلات. وتقدم السويات النظرية الأخرى نتائج متقاربة، و يكون تفاعل تشكل P2 أسرع من تفاعل تشكل P1 من

أجل جميع المتبادلات [الجدول (4)]، مع الإشارة إلى أن تفاعل تشكل الناتج P1 يخضع للعوامل الترموديناميكية، في حين يخضع تفاعل تشكل P2 للعوامل الحركية. سنناقش النتائج التي تقدمها السوية النظرية M062X/6-31g(d) بسبب تفسيرها المقنع لبعض التفاعلات والخصائص الترموديناميكية للجزيئات [19].

يلاحظ من الجدول (2) أيضاً أن طاقة الحالة الانتقالية TS-P2 من أجل جميع المتبادلات أخفض من طاقة الحالة الانتقالية TS-P1، وذلك بسبب تداخل المدارات الجزيئية عند موضع التحلق. ويبين الشكل (3) بنية هاتين الحالتين الانتقاليين؛ إذ يلاحظ من الشكل (3) أن طول الرابطة C1-N1 في الحالة الانتقالية TS-P2 أقصر مما هو عليه في الحالة الانتقالية TS-P1 بنحو 0.052\AA من أجل $R=H$ ، وقد لوحظت هذه النتيجة من أجل جميع المتبادلات الأخرى المدروسة.

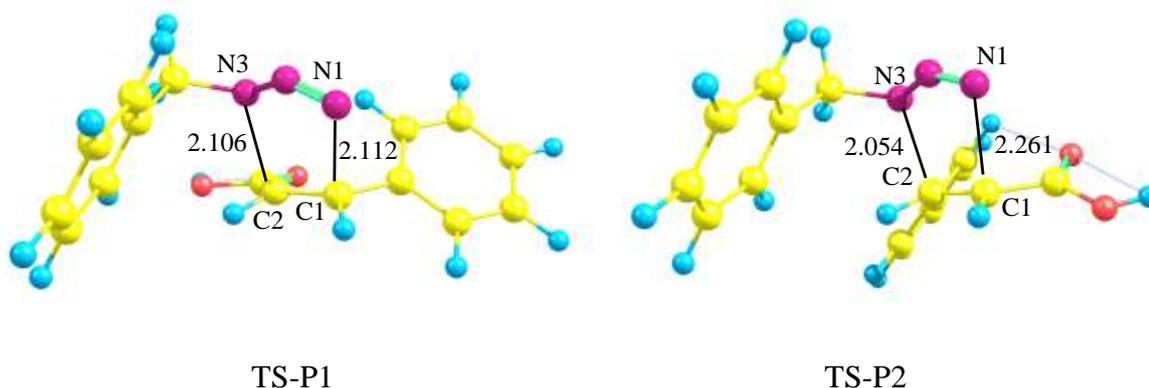
نجد أيضاً أن المتبادلات تؤثر على نحو طفيف في تلقائية التفاعل وسرعته بالمقارنة مع المتبادل $R = H$ من أجل تشكل الناتجين P1 و P2. ويلاحظ من الجدول (3) أن طاقة التنشيط من أجل الناتج P1 أخفض مما هي للناتج P2 من أجل جميع المتبادلات الأخرى، ويكون تأثير المتبادلات في قيمة هذه الطاقة سلبياً.

الجدول (3): قيم طاقة التنشيط E_a للتفاعلات المدروسة وهي مقدره بالطرائق النظرية المختلفة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d) في الحالة الغازية (وحدة kJ mol^{-1}).

Substitute	B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	MPW1PBE	M062X
H					
P1-adduct	97.08	93.73	86.82	85.82	65.98
P2-adduct	92.35	88.59	82.11	81.19	66.30
2-Cl					
P1-adduct	101.16	96.85	90.55	89.49	72.23
P2-adduct	86.59	82.51	76.07	75.07	60.68
3-Cl					
P1-adduct	97.23	94.07	87.28	86.30	67.13
P2-adduct	87.73	83.21	76.91	75.86	62.74
2,6-Cl					
P1-adduct	101.47	97.83	91.18	90.17	71.98
P2-adduct	86.09	82.03	75.52	74.53	60.51
3-OCH ₃					
P1-adduct	97.34	93.94	87.06	86.04	66.80
P2-adduct	88.92	84.33	77.99	76.93	63.77
4-OCH ₃					
P1-adduct	97.46	93.96	87.10	86.07	67.10
P2-adduct	89.36	84.78	78.45	77.38	64.70
4-NO ₂					
P1-adduct	96.87	94.14	87.56	86.63	68.16
P2-adduct	92.85	81.96	75.71	74.67	61.63

الجدول (4): قيم ثوابت السرعة k للتفاعلات المدروسة مقدرة بالطرائق النظرية المختلفة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d) في الحالة الغازية (وحدة $\text{L mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$).

Substitute	B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	MPW1PBE	M062X
H					
P1-adduct	2.05×10^{-14}	2.60×10^{-14}	1.35×10^{-12}	2.37×10^{-12}	1.44×10^{-9}
P2-adduct	5.94×10^{-13}	4.57×10^{-13}	1.71×10^{-11}	2.81×10^{-11}	2.92×10^{-9}
2-Cl					
P1-adduct	1.63×10^{-14}	1.32×10^{-13}	1.26×10^{-12}	1.97×10^{-12}	6.20×10^{-10}
P2-adduct	9.88×10^{-12}	7.27×10^{-11}	6.91×10^{-10}	1.05×10^{-9}	2.80×10^{-7}
3-Cl					
P1-adduct	7.26×10^{-15}	4.58×10^{-14}	7.65×10^{-13}	1.67×10^{-12}	2.62×10^{-9}
P2-adduct	1.65×10^{-12}	9.90×10^{-12}	1.75×10^{-10}	3.93×10^{-10}	4.79×10^{-8}
2,6-Cl					
P1-adduct	1.08×10^{-14}	8.02×10^{-14}	9.21×10^{-13}	1.46×10^{-12}	2.62×10^{-10}
P2-adduct	1.28×10^{-11}	7.21×10^{-11}	1.01×10^{-9}	1.71×10^{-9}	2.07×10^{-7}
3-OCH₃					
P1-adduct	1.57×10^{-14}	9.21×10^{-14}	1.11×10^{-12}	1.72×10^{-12}	7.95×10^{-10}
P2-adduct	4.19×10^{-12}	2.91×10^{-11}	2.28×10^{-10}	3.50×10^{-10}	1.07×10^{-8}
4-OCH₃					
P1-adduct	2.72×10^{-14}	1.56×10^{-13}	1.97×10^{-12}	3.14×10^{-12}	8.73×10^{-10}
P2-adduct	3.13×10^{-12}	2.06×10^{-11}	3.42×10^{-10}	5.16×10^{-10}	7.56×10^{-9}
4-NO₂					
P1-adduct	1.04×10^{-14}	8.03×10^{-14}	9.50×10^{-13}	1.48×10^{-12}	4.67×10^{-10}
P2-adduct	6.73×10^{-13}	4.59×10^{-11}	5.84×10^{-10}	9.04×10^{-10}	1.10×10^{-7}



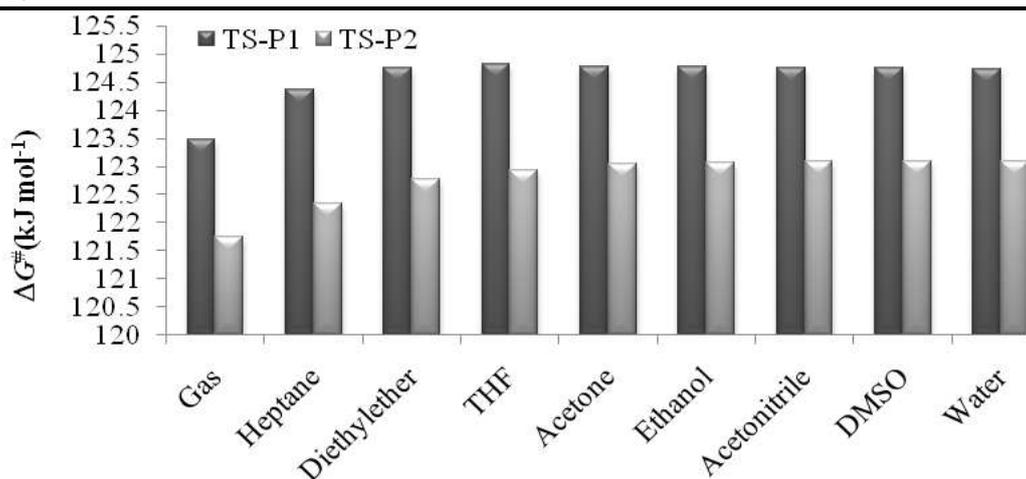
الشكل (3): بنية الحالتين الانتقاليتين TS-P1 و TS-P2 المحددة بالسوية النظرية M062X/6-31g(d).

B. تأثير المذيبات: يبين الجدول (5) تغير الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعل من أجل $R = H$ بتغير ثابت العزل الكهربائي للمذيب مقارنة بالحالة الغازية، في حين يبين الشكل (4) تغير طاقة جيبس الحرة للحالتين الانتقاليتين TS-P1 و TS-P2 بدلالة ثابت العزل الكهربائي للمذيبات من أجل $R = H$. ويلاحظ من هذا الشكل أن طاقة جيبس

الحرارة للحالتين الانتقاليين تتزايد بزيادة ثابت العزل الكهربائي تدريجياً، وتصبح ثابتة بدءاً من ثنائي إيثيل الإيتر. وعليه، فإن المذيبات تؤثر على نحو سلبي في سرعة التفاعل (تبطئ التفاعل) ، ولوحظت هذه النتيجة أيضاً من أجل جميع المتبادلات.

الجدول (5) تغير الخواص الترموديناميكية والحركية لتفاعل التحلق (1,3) من أجل R = H بتغير المذيب بالمقارنة مع الحالة الغازية المقدره بالسوية النظرية M062X/6-31g(d).

	Gas	heptane	DEE	THF	ethanol	acetonitrile	DMSO	water
ϵ	1	1.91	4.24	7.43	24.85	35.69	46.83	78.36
$\Delta G^\ddagger(\text{TS-P1})$	123.49	124.36	124.76	124.81	124.77	124.76	124.75	124.74
$\Delta G^\ddagger(\text{TS-P2})$	121.74	122.35	122.78	122.93	123.06	123.08	123.09	123.10
$\Delta_r G(\text{P1})$	-74.49	-75.19	-75.81	-76.12	-76.47	-76.53	-76.56	-76.60
$\Delta_r G(\text{P2})$	-70.23	-71.66	-72.89	-73.43	-74.00	-74.08	-74.12	-74.18
$E_a(\text{P1})$	65.98	66.86	67.26	67.31	67.27	67.26	67.25	67.24
$E_a(\text{P2})$	66.30	66.90	67.34	67.49	67.62	67.64	67.64	67.65
$k_{P1} \times 10^{10}$	14.4	10.1	8.64	8.46	8.59	8.64	8.67	8.71
$k_{P2} \times 10^9$	2.92	2.29	1.92	1.80	1.71	1.70	1.70	1.69



الشكل (4): مخطط تغير طاقة جيبس الحرارة للحالتين الانتقاليين TS-P1 و TS-P2 بدلالة ثابت العزل الكهربائي المحدد بالسوية النظرية M062X/6-31g(d).

الاستنتاجات والتوصيات:

استناداً إلى ما سبق يمكن تلخيص أهم نتائج هذا البحث كالآتي:

1. تقدم السويات النظرية المستخدمة نتائج مقارنة نوعياً.
2. تشير السوية النظرية M062X/6-31g(d) إلى أن تفاعلات التحلق ثنائي القطب 1,3 تعدّ تلقائية من أجل جميع المتبادلات، وهي بطيئة جداً، فضلاً عن أنّ تفاعل تشكل الناتج P1 أكثر تلقائية من تفاعل تشكل P2. مع أنّ تشكل P1 يكون أبطئ من تشكل P2.

3. تؤثر المذيبات سلبياً على سرعة التفاعلات المدروسة، أي تكون التفاعلات في الحالة الغازية أسرع مما لو تمت بوجود المذيبات.

4. تزداد طاقة جيبس للتفاعلات من أجل متبادلات أريل أزيد بالقيمة السالبة ازدياداً طفيفاً وفقاً للترتيب 2,6- $3-OCH_3, Cl$, $4-OCH_3$, $2-Cl$, $3-Cl$, $-H$, $4-NO_2$ بالنسبة إلى P1، ولترتيب $3-OCH_3, 2,6-Cl$ مقارنة بالمتبادل $-H$. كما أن طاقة الحالة الانتقالية TS-P2 من أجل جميع المتبادلات هي دوماً أخفض من طاقة الحالة الانتقالية TS-P1.

ينصح باستخدام السوية النظرية M062X/6-31g(d) لدراسة تفاعلات أخرى شبيهة، وذلك بسبب استخداماتها الواسعة في هذا المجال، ولاستغراقها فترات زمنية قصيرة مقارنة بالسويات النظرية المعقدة [مثل MP4 أو CCSD(T)، وغيرهما] التي تتطلب فترات زمنية طويلة جداً لإجراء الحسابات من أجل الجزيئات الكبيرة. وتجدر الإشارة هنا إلى أنه يمكن للمجرب الاستفادة من نتائج هذا البحث للتعرف على المنتج الأساسي، ومردود التفاعل بالنسبة للمنتج الآخر.

المراجع:

- [1] SANGHVI; Y. S., and et al. "Growth inhibition and induction of cellular differentiation of human myeloid leukemia cells in culture by carbamoyl congeners of ribavirin". J. Med. Chem., 1990, 33, pp. 336-344.
- [2] MAKABE; O., SUZUKI; H., UMEZAWA; S., "Syntheses of D-arabinofuranosyl and 2'-deoxy-D-ribofuranosyl 1,2,3-triazolecarboxamides". Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977, 50, p. 2689.
- [3] BASCAL; Z. and et al. "Novel azole derivatives are antagonists at the inhibitory GABA receptor on the somatic muscle cells of the parasitic nematode *Ascaris suum*" Parasitology, 1996, 112, p. 253.
- [4] BIAGI; G. and et al. "Studies on specific inhibition of benzodiazepine receptor binding by some C-benzoyl-1,2,3-triazole derivatives". J. Pharm. Sci., 1993, 82, p. 893.
- [5] CAO; J. and et al. "Molecular Shuttles by the Protecting Group Approach". J. Org. Chem., 2000, 65, p. 1937.
- [6] BUCKLE; D. R., and et al, "Studies on 1,2,3-triazoles. 13. (Piperazinylalkoxy) [1]benzopyrano[2,3-d]-1,2,3-triazol-9(1H)-ones with combined H1-antihistamine and mast cell stabilizing properties" J. Med. Chem., 1986, 29, p. 2262.
- [7] MOLTZEN; E. K. and et al. "Bioisosteres of Arecoline: 1,2,3,6-Tetrahydro-5-pyridyl-Substituted and 3-Piperidyl-Substituted Derivatives of Tetrazoles and 1,2,3-Triazoles. Synthesis and Muscarinic Activity". J. Med. Chem., 1994, 37, p. 4085.
- [8] Chakrabarti; J. K. and et al. "Heteroarenobenzodiazepines. 6. Synthesis and pharmacological evaluation of CNS activities of [1,2,3]triazolo[4,5-b][1,5]-, imidazolo[4,5,-b][1,5]-, and pyrido[2,3-b][1,5]benzodiazepines. 10-Piperazinyl-4H-1,2,3-triazolo[4,5-b][1,5]benzodiazepines with neuroleptic activity". J. Med. Chem., 1989, 32, p. 2375.
- [9] Julio; M. A. and et al." Antioxidant activity and antimicrobial evaluation of 1-benzyl-1,2,3-triazole: Actividad antioxidante y evaluación antibacterial de 1-bencil-1,2,3-triazol. Acta Universitaria, 2016, 26, p. 63.

- [10] KATRITZKY A. R., ZHANG; Y., SINGH; S. K. "1,2,3-triazole formation under mild conditions via 1,3-dipolar cycloaddition of acetylenes with azides". *Heterocycles*, 2003, 60, p.1225.
- [11] STOECKEL; C. R., DANGLES; O., BROUILLARD; R., "A simple synthesis of a highly water soluble symmetrical β -cyclodextrin derivative". *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, p. 1551.
- [12] WUYTSWINKEL; G. V. and et al. "A convergent synthesis of heterocyclic dendrimers using the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of organic azides and acetylenedicarboxylate esters". *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1, 2000, p. 1337
- [13] SHRITEH Th. M. "Study of 1,3-Dipolar Cycloadditions Reactions of Aryl Azides With Unsaturated bonds for some compounds". Dissertation for Ph. Degree in Organic Chemistry, Al-Baath University-Homs. 2010.
- [14] FRANZISKA; S and et al. "Reactivity and Regioselectivity in 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azides to Strained Alkynes and Alkenes: A Computational Study" *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, p. 8121.
- [15] ALMAHY; H. A, ELHASSAN; E. E. "Spectroscopic Study of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Benzyl Azide and Acrylic Acid" *int. J. Chem. Sci.*, 2013, 11 , pp. 85-94.
- [16] PERDEW J. P.; WANG, Y. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy" *Phys Rev B*, 1992, 45, p. 13244.
- [17] BECKE, A. D. "Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior". *Phys. Rev.*, 1988, A 38, pp. 3098–3100.
- [18] ADAMO; C., BRONE; V. "Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPWIPW models". *J. Chem. Phys.*, 1998,108, pp. 664-6675.
- [19] HOHENSTEIN; G. E., CHILL; T. S., SHERRILL; D. C. "Assessment of the Performance of the M05–2X and M06–2X Exchange-Correlation Functionals for Noncovalent Interactions in Biomolecules". *J. Chem. Theory Compu.*, 2008, 4, pp. 1996-2000.
- [20] MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". *Chem. Phys.*1981, 55, p. 117.
- [21] AGUILAR; M. A.; OLIVARES del Valle, F. J.; TOMASI, J. "Nonequilibrium solvation: An ab initio quantum-mechanical method in the continuum cavity model approximation". *Chem. Phys.* 1993, 98, 7375
- [22] COSSI; M.; AND ET AL, J. "Ab Initio Study of Solvated Molecules: A New Implementation of the Polarizable Continuum Model". *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 255, p. 327.
- [23] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
- [24] MASEL; R. I. "Chemical Kinetics and Catalysis", Wiley Interscience, New York, 2001.
- [25] أ.د. سامي أبو العينين ، كتاب "الكيمياء الفيزيائية 3 " ، مطبوعات جامعة تشرين ، 1993، ص 131-135.