

الدراسة النظرية لتفاعل ديلز - أدر للفوران وبعض مشتقاته مع بلاماء حمض المائيثيك في الحالة الغازية

د. محمد عبد الحكيم بدوي*

إيمان سليمان**

(تاريخ الإيداع 12 / 7 / 2017. قُبِلَ للنشر في 26 / 10 / 2017)

□ ملخّص □

درست تفاعلات ديلز - أدر للفوران وبعض مشتقاته مع بلاماء حمض المائيثيك باستخدام طرائق نظرية الكثافة DFT المختلفة: B3LYP، وB3PW91، وMPW1PW91، وMPW1BPE، مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، ومع إجراء تصحيح الطاقة بالسوية النظرية MP4 باستخدام المجموعة الأساسية نفسها. تبين نتائج هذه الدراسة أن تفاعل ديلز - أدر للفوران و2-ميتيل فوران مع بلاماء حمض المائيثيك المؤدي إلى تشكل المماكب exo يحدث تحت تأثير العامل الترموديناميكي، في حين يحدث تفاعل تشكل endo تحت تأثير العامل الحركي، وفي حالة تفاعل 2- فوريل ميتانول، و2-فوريل ميتيل أسيتات، و2-فوريل ميتيل بنزوات مع بلاماء حمض المائيثيك، يحدث تفاعل تشكل exo تحت تأثير العاملين الترموديناميكي والحركي. تقدم السوية النظرية MPW1BPE/6-31g(d) نتائج قابلة للمقارنة مع النتائج التجريبية المرجعية، وخاصة بالنسبة إلى تفاعل ديلز - أدر للفوران مع بلاماء حمض المائيثيك.

الكلمات المفتاحية: تفاعل ديلز - أدر، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، المجموعة الأساسية، فوران وبعض مشتقاته، نظرية الاضطراب MP4.

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

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

Theoretical Study of Diels -Alder Reactions of Furan and its some Derivatives with Maleic Anhydride in Gas Phase

Dr. Mohammad Abd Al-Hakim Badawi*
Eman Suleiman**

(Received 12 / 7 / 2017. Accepted 26 / 10 /2017)

□ ABSTRACT □

The Diels - Alder reactions of furan and some derivatives with maleic anhydride have been studied using methods of density functional theory (DFT): B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 and MPW1BPE with 6-31g(d) bases set and proceeding energy cor-relation at MP4 level of theory with same bases set. The results of this study showed that, for the Diels - Alder reaction of Furan and 2-methyl furan with maleic anhydride, the reaction of formation of exo-adduct proceeds under thermodynamical control, and the reaction of formation of endo-adduct proceeds under kinatic control, but for the 2-furylmethanol, 2-furylmethyl acetate and 2-furylmethyl benzoate, the reactions of formation of exo-adduct proceed under thermodynamical and kinetic controls. The MPW1BPE/6-31g(d) level of theory was advanced susceptible results by comparison with the reference experimental data; exactly for furan-maleic anhydride Diels - Alder reaction.

Key Words: Diels - Alder reaction, Density-functional theory (DFT), Basic Set, Furan, and some derivatives, Perturbation theory (MP).

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

** Postgraduate Student , Physical Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria .

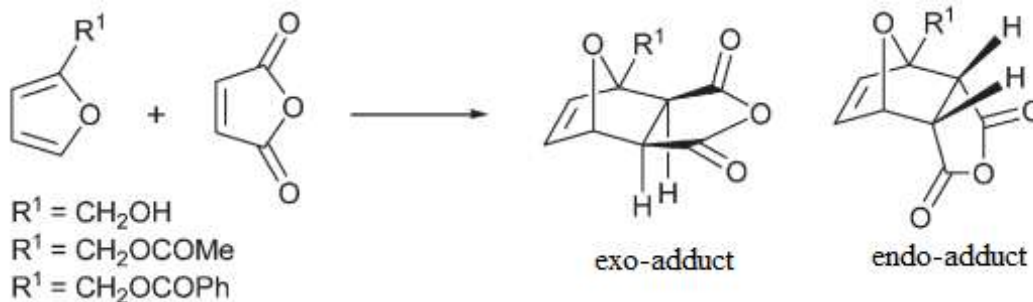
مقدمة:

تمثل العوامل المؤثرة في الانتقائية الفراغية للنواتج *endo* و *exo* أحد أهم سمات تفاعلات ديلز – ألدز؛ إذ درس تفاعل الفوران مع بلاماء حمض المالبتيك تجريبياً ونظرياً لعدة سنوات بصفتها جملة نموذجية مهمة، وذلك لتحليل منشأ الانتقائية الفراغية لديلز – ألدز [1-4]. تسلك المركبات غير المتجانسة العطرية خماسية الحلقة والحاوية على ذرة واحدة غير متجانسة سلوك الديينات في تفاعلات الضم الحلقي (التحلق)، وهناك الكثير من المركبات غير المتجانسة العطرية خماسية الحلقة لا تسلك سلوك الديينات عند التفاعل مع الدينوفيل، لذلك من الواجب تنشيطها إما بزمر مانحة للإلكترونات بالموقع 2-لديئين أو بزمر ساحبة للإلكترونات في الدينوفيل. إن معظم المشاكل ناشئة عن تلك الحقيقة وهي أنه خلال التفاعل تتلاشى الصفة العطرية للحلقة غير المتجانسة.

يستخدم توزع المدارات الجزيئية لتفاعل ديلز – ألدز لتفسير فعالية التفاعل وانتقائيته الفراغية؛ إذ يمنح أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) للديين الكثافة الإلكترونية لأدنى مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) للدينوفيل مؤدياً بذلك إلى تشكل حالة انتقالية حلقية غير مستقطبة، وناتج حلقي. يمكن أن يفسر التداخل الثاني التشكيل المفضل للحالة الانتقالية لمسار التفاعل – *endo* (أي عندما يحصل المنح المعاكس للمدارين الجزيئيين HOMO و LUMO للديين والدينوفيل) وذلك في الحالة التي يتفاعل فيها جزيئين حلقيين. وبناءً على ذلك يكون ناتج الضم – *endo* أسرع في الحالة العامة؛ لأنه يحدث تحت تأثير العامل الحركي، وهو تفاعل غير متوازن (غير عكوس).

درس الباحثون [5] تفاعل ديلز – ألدز للفوران مع بلاماء حمض المالبتيك، ووجد أن تشكل الناتج *endo* أسرع من تشكل الناتج *exo*؛ لأن تشكله يقع تحت تأثير العامل الترموديناميكي، وهو تفاعل عكوس، وتشير هذه الدراسة إلى أن الناتج *exo* أكثر استقراراً من الناتج *endo* بنحو 7.95 kJ mol^{-1} . درس الباحثون [6,7] تفاعل ديلز – ألدز للفوران و2-ميتيل فوران مع بلاماء حمض المالبتيك تجريبياً عند الدرجة 49.5°C بوجود الأسيونتريل، وتشير نتائج هذه الدراسة إلى أن التفاعل المباشر أسرع من التفاعل العكوس بالنسبة إلى تفاعل الفوران، أما بالنسبة إلى تفاعل 2-ميتيل فوران، فيكون التفاعل متوازن تقريباً؛ أي سرعة التفاعل المباشر يساوي سرعة التفاعل العكوس تقريباً. درس مؤخراً تفاعل ديلز – ألدز للفوران مع بلاماء حمض المالبتيك، وكذلك مع المالميد تجريبياً ونظرياً [8]، وتشير النتائج التجريبية والنظرية إلى أن تفاعل تشكل الناتج *exo* يحدث تحت تأثير العوامل الترموديناميكية والحركية، في حين تشير الدراسات النظرية السابقة [9] إلى أن تفاعل تشكل الناتج *exo* يحدث تحت تأثير العامل الترموديناميكي، وأن تفاعل تشكل الناتج *endo* يحدث تحت تأثير العامل الحركي.

درس تفاعل ديلز – ألدز لبعض مشتقات الفوران مع بلاماء حمض المالبتيك بوجود غاز CO_2 عند ضغوط مرتفعة ضمن النقطة الحرجة، وبوجود مذيبات مختلفة [10]، ولوحظ أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة ضغط الغاز، ولوحظ أيضاً أن سرعة التفاعل تتغير بتغير المتبادل في حلقة الفوران في الموقع 2 المبينة في التفاعل الآتي:



نشير هنا إلى أن الفوران يتمتع بخاصة عطرية أدنى مما هي عليه في الحلقات غير المتجانسة الخماسية العطرية بسبب كهرسلبية ذرة الأكسجين.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

1. تحديد الخواص الترموديناميكية والعوامل الحركية لتفاعل ديلز - أدر للفوران وبعض مشتقاته (C_4H_3RO)؛ إذ إن ($R = H, CH_3, CH_2OH, CH_2OCOCH_3, CH_2OCOC_2H_6$) مع بلاماء حمض المالبتيك باستخدام طرائق نظرية الكثافة الاحتمالية (DFT) المختلفة B3LYP، و B3PW91، و MPW1BPE، و MPW1PW91، باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d).

2. توضيح تأثير إجراء تصحيح طاقة البنى المحددة بالنظريات السابقة باستخدام السوية النظرية MP4/6-31g(d) في الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعلات المدروسة.

3. معرفة مدى تأثير متبادلات الفوران في الخواص الترموديناميكية، والعوامل الحركية.

تكمن أهمية هذا البحث في توضيح آلية تفاعل ديلز - أدر، ومعرفة الناتج الأساسي من حيث الانتقائية الفراغية أو من الناحية 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.

طرائق البحث ومواده:

سنستخدم طرائق مختلفة لنظرية تابعة الكثافة (DFT)، وهي: B3LYP [12]، و B3PW91 [13]، و MPW1BPE [14]، و MPW1PW91 [14] مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، والسويات النظرية الأعلى MP4 [15] من أجل تصحيح طاقة البنى المحددة بالنظريات السابقة، واستخدامها في تقدير الخواص الترموديناميكية للتفاعلات المدروسة. إن جميع الحسابات النظرية ستم باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [16].

تفاصيل الحساب:

تم تحديد البنى الهندسية لمكونات التفاعل، والخواص الترموديناميكية القياسية، وطاقتها باستخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة: B3LYP، و B3PW91، و MPW1BPE، و MPW1PW91، مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، ولتحسين نتائج الحسابات هذه الطرائق النظرية البسيطة قمنا بتصحيح طاقة البنية الهندسية المحددة بهذه الطرائق من خلال النظرية MP4 مع المجموعة الأساسية نفسها.

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:

$$\Delta_r H^\circ (398.15) = \sum_{\text{products}} \Delta_f H^\circ (398.15) - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f H^\circ (398.15)$$

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

$$\Delta_r H^\circ(398.15) = \sum_{\text{products}} (E_0 + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{reactants}} (E_0 + H_{\text{corr}})$$

أو

$$\Delta_r G^\circ(398.15) = \sum_{\text{products}} (E_0 + G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{reactants}} (E_0 + G_{\text{corr}})$$

تفترض نظرية الحالة الانتقالية (TS) [17] أن سرعة التفاعل مرتبطة بتشكيل هذه الحالة التي تقع عند النهاية العظمى لمنحني الطاقة انطلاقاً من المواد المتفاعلة حتى النواتج، وتدرس الحالة الانتقالية كحالة شبه متوازنة مع المواد المتفاعلة، وبذلك يمكن تحديد ثابت سرعة التفاعل بالعلاقة الآتية:

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

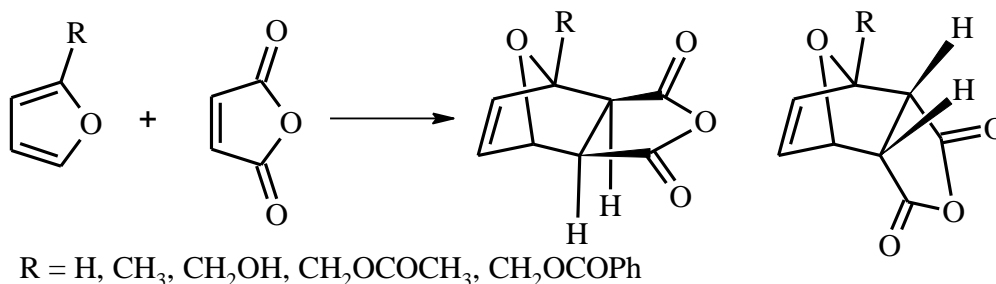
إذ يمثل k_B ثابت بولتزمان، و h ثابت بلانك، و $\Delta^\ddagger G$ التغير في طاقة جيبس الحرة العائد إلى تشكل الحالة الانتقالية؛ أي أن $\Delta^\ddagger G = \Delta G_{\text{TS}} - \Delta G_{\text{reactants}}$ ، و R ثابت الغازات العام، و T درجة الحرارة المطلقة، ومن أجل المكونات المستقرة لدينا $\Delta^\ddagger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

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

إذ تمثل $\Delta^\ddagger H$ انتالبية تشكل الحالة الانتقالية، و n جزيئية التفاعل.

النتائج والمناقشة:

حددت البنية الهندسية لمكونات التفاعل بطرائق نظرية تابعة الكثافة تبعاً للآلية المبينة في الشكل (1). يمثل الجدول (1) طاقات جيبس للتفاعلات المدروسة، والحالات الانتقالية الموافقة بالنسبة إلى المواد الداخلة للتفاعلات المقدره بطرائق نظرية تابعة الكثافة المختلفة، في حين يمثل الجدولان (2) و (3) قيم طاقات التنشيط المقدره بهذه الطرائق في الحالة الغازية عند درجة الحرارة 298.15K، وثوابت سرعة التفاعلات المدروسة على الترتيب.



الشكل (1): تفاعل ديلز - أدر للفوران وبعض مشتقاته مع بلاماء حمض المالمينيك.

الجدول (1): التغير في طاقات جيبس الحرة ($\Delta_r G$) للتفاعل، وللحالات الانتقالية (ΔG^\ddagger) بالنسبة إلى المواد الداخلة للتفاعل المقدر بالطرائق المختلفة لنظرية تابعة الكثافة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d)، مع نتائج إجراء التصحيح بالسوية النظرية MP4 (في وحدة kJ mol^{-1}).

| التفاعل | B3LYP | | B3PW91 | | MPW1PW91 | | MPW1PBE | |
|---|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 |
| Furan + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| TS-endo | 133.91 | 101.59 | 117.20 | 100.88 | 108.40 | 100.22 | 106.10 | 100.10 |
| TS-exo | 133.35 | 102.19 | 117.31 | 101.84 | 108.84 | 101.38 | 106.57 | 101.23 |
| Endo-adduct | 54.01 | 1.92 | 26.82 | 1.45 | 10.21 | 1.24 | 6.85 | 1.28 |
| Exo-adduct | 43.31 | -9.26 | 16.54 | -9.62 | 0.01 | -9.65 | -3.38 | -9.71 |
| 2-Methylfuran + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| TS-endo | 134.35 | 93.84 | 118.11 | 93.49 | 108.72 | 92.94 | 106.41 | 92.84 |
| TS-exo | 131.21 | 95.30 | 116.39 | 94.50 | 107.28 | 93.78 | 105.11 | 93.64 |
| Endo-adduct | 58.26 | -4.19 | 31.95 | -4.60 | 14.45 | -4.88 | 11.09 | -4.87 |
| Exo-adduct | 51.13 | -11.82 | 25.50 | -12.09 | 7.82 | -12.32 | 4.49 | -12.31 |
| 2-Furylmethanol + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| TS-endo | 139.36 | 97.67 | 122.77 | 97.22 | 113.21 | 96.66 | 110.86 | 96.56 |
| TS-exo | 134.23 | 94.60 | 119.00 | 93.95 | 109.73 | 93.31 | 107.52 | 93.19 |
| Endo-adduct | 62.93 | 0.56 | 35.86 | -0.01 | 18.08 | -0.24 | 14.63 | -0.22 |
| Exo-adduct | 44.95 | -19.81 | 18.67 | -20.36 | 0.50 | -20.52 | -2.91 | -20.51 |
| 2-Furylmethyl acetate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| TS-endo | 139.84 | 96.12 | 123.77 | 95.27 | 114.15 | 94.47 | 111.67 | 94.78 |
| TS-exo | 135.36 | 93.38 | 120.28 | 92.51 | 110.80 | 91.85 | 108.38 | 92.18 |
| Endo-adduct | 62.84 | -1.56 | 36.59 | -1.98 | 18.44 | -2.38 | 14.96 | -2.29 |
| Exo-adduct | 52.32 | -12.82 | 26.69 | -13.12 | 8.34 | -13.23 | 4.99 | -13.25 |
| 2-Furylmethyl benzoate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| TS-endo | 139.25 | 95.49 | 123.32 | 94.67 | 113.71 | 94.19 | 111.38 | 94.02 |
| TS-exo | 134.66 | 92.36 | 120.15 | 92.01 | 110.61 | 94.88 | 108.36 | 91.43 |
| Endo-adduct | 62.73 | -1.64 | 36.21 | -2.34 | 18.20 | -2.57 | 14.76 | -2.62 |
| Exo-adduct | 52.72 | -12.43 | 26.76 | -13.15 | 8.37 | -13.35 | 4.94 | -13.42 |

الجدول (2): قيم طاقات التنشيط E_a للتفاعلات المدروسة المقدر بالطرائق المختلفة لنظرية تابعة الكثافة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d)، مع نتائج إجراء التصحيح بالسوية النظرية MP4 (القيم في وحدة kJ mol^{-1})^(a).

| reaction | B3LYP | | B3PW91 | | MPW1PW91 | | MPW1PBE | |
|--------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 |
| Furan + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 85.04 | 52.71 | 68.36 | 52.05 | 59.44 | 51.25 | 57.16 | 51.15 |
| Exo-adduct | 84.51 | 53.35 | 68.47 | 53.00 | 59.82 | 52.35 | 57.54 | 52.19 |

| 2-Methylfuran+ Maleic Anhydride | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Endo-adduct | 82.24 | 41.74 | 65.74 | 41.12 | 56.16 | 40.38 | 53.82 | 40.25 |
| Exo-adduct | 79.43 | 43.53 | 64.59 | 42.69 | 55.35 | 41.85 | 53.16 | 41.69 |
| 2-Furylmethanol + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 87.05 | 45.37 | 70.35 | 44.80 | 60.66 | 44.11 | 58.30 | 44.00 |
| Exo-adduct | 82.50 | 42.87 | 67.40 | 42.35 | 58.07 | 41.65 | 55.87 | 41.54 |
| 2-Furylmethyl acetate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 87.24 | 43.53 | 71.29 | 42.78 | 61.42 | 42.03 | 59.12 | 41.92 |
| Exo-adduct | 82.80 | 40.83 | 67.90 | 40.12 | 58.04 | 39.41 | 55.83 | 39.30 |
| 2-Furylmethyl benzoate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 86.85 | 43.09 | 70.98 | 42.33 | 61.18 | 41.65 | 58.87 | 41.51 |
| Exo-adduct | 82.37 | 40.08 | 67.57 | 39.42 | 57.76 | 38.77 | 55.55 | 38.62 |

^(a) يبلغ الفرق التجريبي [5] بين طاقتي التنشيط من أجل endo و exo نحو $\Delta E_a = 15.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ لتفاعل الفوران مع بلاماء حمض المالبينيك بوجود الأستونتريل، أما الفرق المقدر في هذا البحث، فيبلغ نحو $\Delta E_a = 1.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند استخدام السوية النظرية MP4/6-31g(d)MPW1PBE/6-31g(d) و $\Delta E_a = 0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند استخدام السوية النظرية MPW1PBE/6-31g(d) في الحالة الغازية.

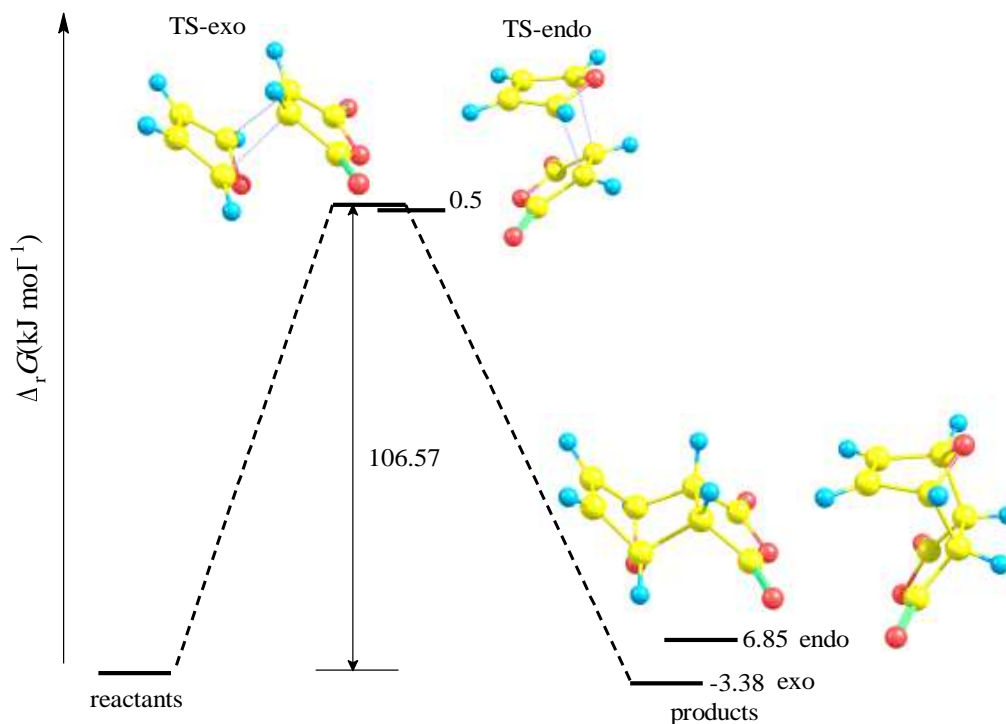
الجدول (3): قيم ثوابت السرعة للتفاعلات المدروسة المقدره بالطرائق المختلفة لنظرية تابعة الكثافة باستخدام المجموعة الأساسية 6-31g(d)، مع نتائج إجراء التصحيح بالسوية النظرية MP4 (القيم في وحدة $\text{L mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$)^(a).

| reaction | B3LYP | | B3PW91 | | MPW1PW91 | | MPW1PBE | |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Furan + Maleic Anhydride | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 | 6-31g(d) | MP4 |
| Endo-adduct | 2.2×10^{-1} ₁ | 9.9×10^{-6} ₆ | 1.8×10^{-8} ₈ | 1.4×10^{-5} ₅ | 6.3×10^{-7} ₇ | 1.7×10^{-5} ₅ | 1.6×10^{-6} ₆ | 1.8×10^{-5} ₅ |
| Exo-adduct | 2.7×10^{-1} ₁ | 7.8×10^{-6} ₆ | 1.7×10^{-8} ₈ | 8.9×10^{-6} ₆ | 5.3×10^{-7} ₇ | 1.1×10^{-5} ₅ | 1.3×10^{-6} ₆ | 1.1×10^{-5} ₅ |
| 2-Methylfuran+ Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 1.8×10^{-1} ₁ | 2.3×10^{-4} ₄ | 1.3×10^{-8} ₈ | 2.6×10^{-4} ₄ | 5.6×10^{-7} ₇ | 3.2×10^{-4} ₄ | 1.4×10^{-6} ₆ | 3.4×10^{-4} ₄ |
| Exo-adduct | 6.4×10^{-1} ₁ | 1.2×10^{-4} ₄ | 2.5×10^{-8} ₈ | 1.7×10^{-4} ₄ | 1.0×10^{-6} ₆ | 2.3×10^{-4} ₄ | 2.4×10^{-6} ₆ | 2.4×10^{-4} ₄ |
| 2-Furylmethanol + Maleic Anhydride | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|--|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Endo-adduct | 2.4×10^{-1} ₂ | $4.8 \times 10^{-}$ ₅ | $1.9 \times 10^{-}$ ₉ | $5.8 \times 10^{-}$ ₅ | $9.1 \times 10^{-}$ ₈ | $7.2 \times 10^{-}$ ₅ | $2.4 \times 10^{-}$ ₇ | $7.5 \times 10^{-}$ ₅ |
| Exo-adduct | 1.9×10^{-1} ₁ | $1.7 \times 10^{-}$ ₄ | $8.8 \times 10^{-}$ ₉ | $2.2 \times 10^{-}$ ₄ | $3.7 \times 10^{-}$ ₇ | $2.8 \times 10^{-}$ ₄ | $9.1 \times 10^{-}$ ₇ | $2.4 \times 10^{-}$ ₄ |
| 2- Furylmethyl acetate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 2.0×10^{-1} ₂ | $9.0 \times 10^{-}$ ₅ | $1.3 \times 10^{-}$ ₉ | $1.3 \times 10^{-}$ ₄ | $6.2 \times 10^{-}$ ₈ | $1.5 \times 10^{-}$ ₄ | $1.7 \times 10^{-}$ ₇ | $1.7 \times 10^{-}$ ₄ |
| Exo-adduct | 1.2×10^{-1} ₂ | $2.7 \times 10^{-}$ ₄ | $5.3 \times 10^{-}$ ₉ | $3.9 \times 10^{-}$ ₄ | $2.4 \times 10^{-}$ ₇ | $4.4 \times 10^{-}$ ₄ | $6.4 \times 10^{-}$ ₇ | $5.0 \times 10^{-}$ ₄ |
| 2- Furylmethyl benzoate + Maleic Anhydride | | | | | | | | |
| Endo-adduct | 2.5×10^{-1} ₂ | $1.2 \times 10^{-}$ ₄ | $1.5 \times 10^{-}$ ₉ | $1.6 \times 10^{-}$ ₄ | $7.5 \times 10^{-}$ ₈ | $2.0 \times 10^{-}$ ₄ | $1.9 \times 10^{-}$ ₇ | $2.1 \times 10^{-}$ ₄ |
| Exo-adduct | 1.6×10^{-1} ₁ | $4.1 \times 10^{-}$ ₄ | $5.5 \times 10^{-}$ ₉ | $4.7 \times 10^{-}$ ₄ | $2.6 \times 10^{-}$ ₇ | $5.5 \times 10^{-}$ ₄ | $6.5 \times 10^{-}$ ₇ | $6.0 \times 10^{-}$ ₄ |

^(a) إن القيم التجريبية المقدرة في البحث [5] تبلغ نحو $k_{\text{endo}} = 7.29 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ و $k_{\text{exo}} = 1.60 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، وفي البحث [7]، فتبلغ $k_{\text{endo}} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $k_{\text{exo}} = 1.38 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ من أجل تفاعل الفوران مع بلاماء حمض المالبنيك بوجود الأستونتريل.

نلاحظ من الجداول (3-1) أنه في حالة تفاعل الفوران مع بلاماء حمض المالبنيك تقدم النظريات الأربعة B3LYP، وB3PW91، وMPW1PW91، وMPW1PBE قيم مختلفة لتغير طاقة جيبس الحرة للتفاعل من أجل المماكين endo وexo، وكذلك الأمر بالنسبة إلى العوامل الحركية، أي طاقات التنشيط، وثابت السرعة، وعند إجراء تصحيح طاقات البنى المحددة بهذه السويات النظرية من خلال السوية النظرية MP4، تصبح القيم الموافقة متقاربة؛ إذ تبلغ القيم الوسطية لتغير طاقة جيبس الحرة للتفاعل نحو 1.47 kJ mol^{-1} و $-9.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، والقيمة الوسطية لطاقة التنشيط نحو $51.79 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $52.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، والقيم الوسطية لثوابت السرعة نحو $1.47 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $9.68 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ الموافقة للمماكين endo وexo على الترتيب، وتشير الخاصة الترموديناميكية (التغير في طاقة جيبس الحرة للتفاعل) $\Delta_r G(\text{exo}) = -9.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ إلى أن تشكل الناتج exo تلقائي، في حين يكون تشكل endo غير تلقائي ($\Delta_r G(\text{endo}) = 1.47 \text{ kJ mol}^{-1}$)؛ إذ يخضع تشكل endo إلى العامل الحركي، في حين يخضع تشكل exo إلى العامل الترموديناميكي، وتتسجم هذه النتيجة مع النتيجة النظرية [6]؛ إذ إن $\Delta_r G(\text{exo}) = -0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta_r G(\text{endo}) = 1.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ عند استخدام السوية النظرية MP2/6-31g(d) مع تصحيح الطاقة بسوية نظرية أعلى MPn. يوضح الشكل (1) مخطط تغير طاقة جيبس الحرة لتفاعل ديلز - ألدلر للفوران مع بلاماء حمض المالبنيك على امتداد مسار التفاعل تبعاً لنتائج النظرية المستخدمة في هذا البحث.



الشكل (1): مخطط تغير طاقة جيبس الحرة لتفاعل ديلز - أدر للفوران مع بلاماء حمض المالنك على امتداد مسار التفاعل تبعاً لنتائج النظرية MPW1PBE/6-31g(d) المستخدمة في هذا العمل.

نلاحظ أيضاً أن الفرق بين طاقتي جيبس للحالتين الانتقاليتين الموافقتين للماكبين endo وexo؛ أي $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}} = -1.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، لا تتسجم مع القيمة المقدرة في البحث [8] عند استخدام السوية النظرية MP2/6-31g+(d) مع تصحيح الطاقة بالسوية النظرية CCSD(T)/Aug-cc-pVDZ في الحالة الغازية، والتي تبلغ نحو $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}} = 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ولا مع القيمة التجريبية 1.5 kJ mol^{-1} المقدرة في العمل نفسه، ولكن تشير نتائج العمل [5] إلى أن سرعة تشكل الماكب endo أسرع من سرعة تشكل الماكب exo، ومن هذه السرعة نستطيع تقدير قيمة $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}}$ من العلاقة $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}} = RT \ln(k_{\text{exo}} / k_{\text{endo}})$ ، وعند استخدام معطيات العمل [6] نجد أن $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}} = -15.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وهذا يتفق مع النتيجة التي توصلنا إليها، وهي أن تشكل الماكب endo يفضل المسار الحركي، في حين يفضل تشكل exo المسار الترموديناميكي، وكذلك تتفق هذه النتيجة مع نتيجة العمل [9]. يوضح الجدول (4) مقارنة بين نتائج العملين [8,5] ونتائج العمل الحالي.

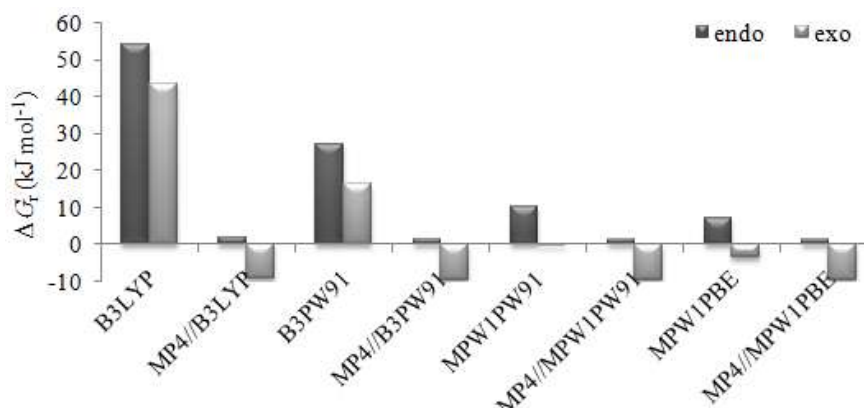
تجدر الإشارة إلى أن النظرية MPW1PBE/6-31g(d) تقدم نتائج أفضل من تلك العائدة للسويات النظرية الأخرى المستخدمة في هذا العمل، ونلاحظ أن هذه النتائج قريبة من نتائج التصحيح بالسوية النظرية MP4، ولما كانت الحالة المدروسة هي غازية، فيمكن أن نستنتج أن نتائج هذه النظرية أفضل من نتائج التصحيح بالسوية MP4؛ لأن سرعة التفاعل في المحاليل أكبر بنحو ثلاث أو أربع مرات مما هي عليه في الحالة الغازية. يوضح الشكل (2) بنية الحالتين الانتقاليتين الموافقتين للماكبين endo وexo المحددتين بالسوية النظرية MPW1PBE/6-31g(d)، ويمثل الشكلان (3) و(4) مخطط تغير قيم طاقات جيبس الحرة للتفاعل وتغير ثوابت السرعة تبعاً للسويات النظرية المستخدمة مع تصحيح الطاقة بالسوية MP4.

الجدول (4): مقارنة بين نتائج العمل الحالي المقدره بالسوية النظرية MPW1PBE/6-31g(d) مع نتائج التصحيح طاقة البنية بالسوية النظرية MP4/6-31g(d) في الحالة الغازية، والنتائج التجريبية للعملين [7,5] بوجود الأستونتريل.

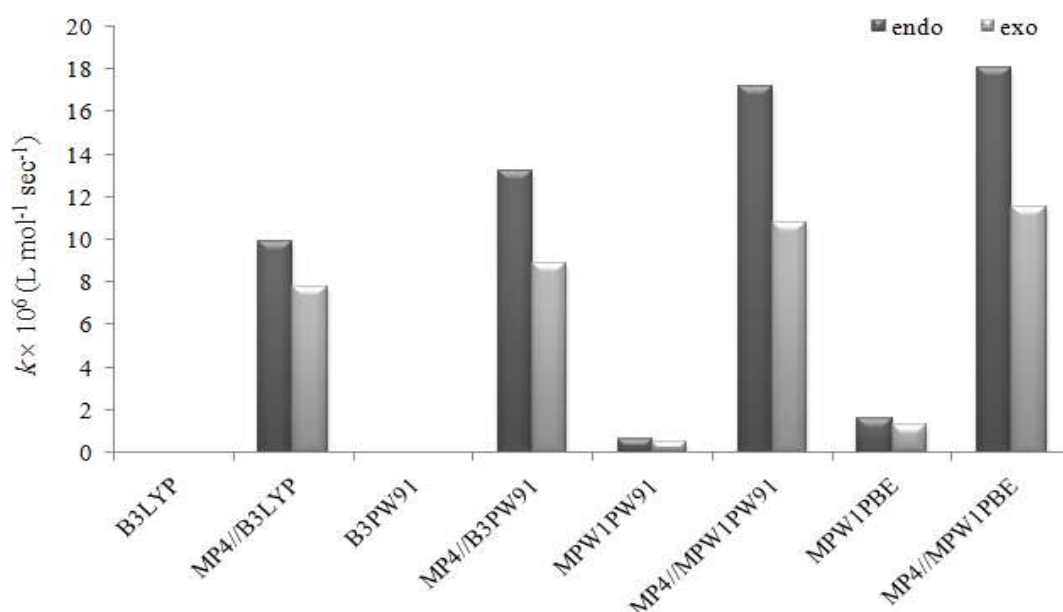
| | Ref. [5] | Ref. [8] | العمل الحالي | |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | MPW1PBE/6-31g(d) | MP4 |
| $k_{\text{endo}}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ | 7.29×10^{-3} | 1.75×10^{-5} | 1.60×10^{-6} | 1.81×10^{-5} |
| $k_{\text{exo}}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ | 1.60×10^{-5} | 3.10×10^{-5} | 1.33×10^{-6} | 1.15×10^{-5} |
| $\Delta\Delta^{\#}G_{\text{endo-exo}} (\text{kJ mol}^{-1})$ | -15.2 | 0.3 | -0.5 | -0.6 |



الشكل (2): بنية الحالتين الانتقالتين الموافقتين للماكين endo و exo المحدتين بالسوية النظرية .MPW1PBE/6-31g(d)



الشكل (3): مخطط تغير قيم طاقات جيبس الحرة للتفاعل تبعاً للسويات النظرية المستخدمة مع تصحيح الطاقة بالسوية MP4.



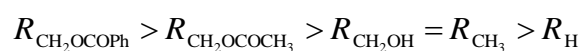
الشكل (4): مخطط تغير قيم ثوابت سرعة التفاعل تبعاً للسويات النظرية المستخدمة مع تصحيح الطاقة بالسوية MP4.

نلاحظ من الشكل (2) أن طول الرابطة بين C - C في الحالة الانتقالية TS-endo أقصر مما هي في الحالة الانتقالية TS-exo، وهذا يعني أن تداخل المدارات الجزيئية المؤدية إلى تشكل الحالة TS-endo يكون أكبر مما هي في حالة تشكل الحالة TS-exo، ولكن طول هذه الرابطة للنتائج endo (1.577 Å) أكبر مما هي في النتائج exo (1.568 Å)، وهذا يدل على أن تشكل النتائج exo يفضل المسار الترموديناميكي، في حين يفضل تشكل النتائج endo المسار الحركي كما ذكرنا ذلك سابقاً.

نجد من أجل تفاعل ديلز - ألدلر ل-2-ميتيل فوران مع بلاماء حمض المايليك أن تفاعل تشكل الماكب exo يخضع إلى لعامل الترموديناميكي، أما تفاعل تشكل endo فيخضع إلى العامل الحركي تبعاً لنتائج استخدام السوية النظرية MP4/6-31g(d)//MPW1PBE/6-31g(d)، وهذا يتوافق مع النتائج التجريبية للعلمين [7,5]. ولا توجد أية معطيات تجريبية مرجعية أخرى ولا نظرية لهذا التفاعل، أما من أجل بقية المتبادلات فدرست حركية التفاعلات في البحث [10] عند شروط قاسية بوجود مذيبات مختلفة، وبوجود CO₂ عند النقطة الحرجة تحت ضغوط مرتفعة، ووجد أن التفاعلات عند زيادة ضغط الغاز تصبح أسرع مما هي بوجود المذيبات المختلفة. وتبين نتائج هذا العمل أن مردود exo أكبر من مردود endo، وهذه النتيجة تتوافق مع نتائجنا عند استخدام السوية النظرية المذكورة أعلاه؛ إذ تتوافق قيم ثوابت السرعة المقدر في هذا العمل مع تلك القيم المقدر في العمل [10]، ولكن يفضل تفاعل تشكل exo المسارين الترموديناميكي والحركي. لا توجد معطيات تجريبية أخرى ولا نظرية للمقارنة مع نتائج هذا العمل.

يمكن ترتيب سرعة تفاعل تشكل exo (أي من الناحية الحركية) تبعاً لنتائج السوية النظرية

MP4/6-31g(d)//MPW1PBE/6-31g(d) [الجدول (3)] على النحو الآتي:



أما من الناحية الترموديناميكية [الجدول (1)]، فتترتب على النحو الآتي:

$$\Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OH}} < \Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OCOPh}} < \Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3} < \Delta_r G_{\text{CH}_3} < \Delta_r G_{\text{H}}$$

يمكن أيضاً ترتيب سرعة تفاعل تشكل المماكب endo، وطاقة جيبس الحرة تبعاً للسوية النظرية نفسها المذكورة أعلاه على النحو الآتي:

$$R_{\text{CH}_3} > R_{\text{CH}_2\text{OCOPh}} > R_{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3} > R_{\text{CH}_2\text{OH}} > R_{\text{H}}$$

$$\Delta_r G_{\text{CH}_3} < \Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OCOPh}} < \Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OCOCH}_3} < \Delta_r G_{\text{CH}_2\text{OH}}$$

الاستنتاجات والتوصيات:

استناداً إلى ما سبق يمكن تلخيص أهم نتائج هذا العمل كالاتي:

1. تقدم السويات النظرية المستخدمة نتائج مختلفة، وعند إجراء تصحيح طاقة البنية المحددة بهذه السويات النظرية من خلال السوية النظرية MP4 تتقارب النتائج من بعضها البعض، وتتسجم مع نتائج الدراسات التجريبية والنظرية المرجعية بالنسبة إلى تفاعل ديلز - أدر للفوران مع بلاماء حمض المالبنيك.
 2. تقدم السوية النظرية MPW1PBE/6-31g(d) نتائج قابلة للمقارنة مع النتائج التجريبية المرجعية.
 3. تبدي المتبادلات تأثيراً واضحاً في الخواص الترموديناميكية والحركية لتفاعلات ديلز - أدر، وذلك من ناحية تشكل المماكين endo وexo؛ إذ يخضع تفاعل تشكل exo إلى تأثير العاملين الترموديناميكي والحركي من أجل جميع المتبادلات ما عدا تفاعل ديلز - أدر للفوران و2-ميتيل فوران مع بلاماء حمض المالبنيك؛ إذ يخضع تشكل endo إلى العامل الحركي، في حين يخضع تشكل exo إلى العامل الترموديناميكي.
- ينصح باستخدام السوية النظرية MPW1PBE/6-31g(d) لدراسة تفاعلات أخرى شبيهة، وذلك لتقديمها نتائج قابلة للمقارنة مع النتائج التجريبية المرجعية لتفاعل ديلز - أدر للفوران مع بلاماء حمض المالبنيك، ولاستغراقها فترات زمنية أقصر بكثير مقارنة بالسوية النظرية MP4/6-31g(d)//MPW1PBE/6-31g(d) التي تتطلب فترات زمنية طويلة جداً لإجراء الحسابات من أجل الجزئيات الكبيرة.

المراجع:

- [1] CARRUTHERS W. "Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis". Pergamon Press: New York, 1990.
- [2] DINADAYALANE T. C.; VIJAYA R.; SMITHA A. and NARAHARI G. S. "Diels-Alder Reactivity of Butadiene and Cyclic Five-Membered Dienes ((CH)₄X, X)CH₂, SiH₂, O, NH, PH, and S) with Ethylene": A Benchmark Study. J. Phys. Chem. 2002, A, 106, p.p. 1627-1633.
- [3] JURISIC B. S. "The Importance of Secondary Orbital Interactions in the Stabilization of Isomeric Transition State Structures in the Cyclopropene Addition to Furan". Tetrahedron Lett. 1997, 38, 1305.
- [4] GOH Y. W.; POOL B. R.; and WHITE J. M. "Structural Studies on Cycloadducts of Furan, 2-Methoxyfuran, and 5-Trimethylsilylcyclopentadiene with Maleic Anhydride and N-Methylmaleimide". J. Org. Chem. 2008, 73, pp. 151-156.
- [5] MARTIN W. L.; William C. H. "Stereochemistry of the Furan-Maleic Anhydride Cycloaddition". J. Org. Chem., 1978, Vol. 43, No. 3, p. 518.

- [6] MICHAEL J. S.; ADRIANA B. P. " *Mechanism of the Diels-Alder Reaction. Studies of the Addition of Maleic Anhydride to Furan and Methylfurans*". J. Am. Chem. Soc.. 1984, 106, pp. 203-208.
- [7] SELTZER S. " *The Mechanism of the Diels-Alder Reaction of 2-Methylfuran with Maleic Anhydride*". J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, p. 1534.
- [8] RULÍSEK R.; ŠEBEK p.; HAVLAS Z.; HRBAL R.; ČAPEK P.; SVATOŠ A. " *An Experimental and Theoretical Study of Stereoselectivity of Furan-Maleic Anhydride and Furan-Maleimide Diels-Alder Reactions*" J. Org. Chem. 2005, 70, pp. 6295-6302.
- [9] CALVO-LOSADA S.; SUÁREZ D. " *Stereochemistry of the Furan–Maleic Anhydride Cycloaddition: A Theoretical Study*" J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 390.
- [10] COTT d. j.; ZIEGLER K. J.; OWENS V. P.; GLENNON J. D.; GRAHAM A. E.; HOLMES J. D. " *Diels–Alder reactions between maleic anhydride and furan derivatives in supercritical CO₂*". Green. Chem., 2005, 7, pp. 105–110.
- [11] LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B, 1988, 37, pp.785.
- [12] PERDEW J. P.; WANG, Y. " *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*" Phys Rev B, 1992, 45, p. 13244.
- [13] ADAMO C. and 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.
- [14] RAGHAVACHARI K. and POPLE J. A., " *Approximate 4th-order perturbation-theory of electron correlation energy*" Int. J. Quantum Chem., 14 (1978) 91-100.
- [15] FRISCH M.J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.
- [16] MASEL R. I. " *Chemical Kinetics and Catalysis*", Wiley Interscience, New York, 2001.