

الدراسة النظرية لتفاعل الضم (4-1) لبعض مشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين
كيتون مع ميثان سلفونيل كلوريد باستخدام السوية النظرية M062X/6-31g(d)

د. ياسر موسى*

(تاريخ الإيداع 7 / 1 / 2017. قُبل للنشر في 28 / 1 / 2017)

□ ملخص □

درست تفاعلات الضم (4-1) لبعض مشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين كيتون مع ميثان سلفونيل كلوريد في الحالة الغازية باستخدام إحدى طرائق نظرية تابعة الكثافة DFT، بالتحديد النظرية M062X، مع المجموعة الأساسية 6-31g(d). قدرت الخواص الترموديناميكية والحركية لهذه التفاعلات بافتراض أن تفاعل الضم يتم على مرحلتين متتابعتين، وتبين نتائج الحسابات النظرية أن تفاعل الضم لبعض مشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين كيتون يجري تلقائياً في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة.

الكلمات المفتاحية: تفاعلات الضم (4-2)، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، المجموعة الأساسية، ميثان سلفونيل كلوريد.

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

Theoretical Study of Addition Reaction (4-3) of Some Derivatives of N,N-Dimethyl Amino Methylene ketone with Methanesulfonyl Chloride Using Level of theory M062X/6-31g(d)

D. Yasser Mosa *

(Received 7 / 1 / 2017. Accepted 28 / 1 / 2018)

□ ABSTRACT □

The Addition (4-1) reactions of some derivatives of N,N-dimethyl amino methylene ketone with methane sulfonyl chloride have been studied using one of methods of density functional theory (DFT): M062X with 6-31g(d) bases set. The thermodynamic and kinetic properties of reactions have been estimated. The results showed that the addition reactions are preceding spontaneously in gas phase at room temperature.

Key Words: Reaction's Addition, Density-functional theory (DFT), Basic Set, methane sulfonyl chloride.

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

مقدمة:

تعد مركبات الأستيل أكسيران من المركبات الإيبوكسيدية الهامة نظراً لسهولة تحضيرها، واحتوائها على مجموعات فعالة كيميائياً، مثل الحلقة الإيبوكسيدية، وزمرة الأستيل [1]. تبدي هذه المركبات تفاعلات كثيرة ومميزة يتضمن في معظمها فتح الحلقة الإيبوكسيدية تحت تأثير الكواشف الإلكترونية والنيكليوفيلية، وقد درست هذه التفاعلات دراسة كافية [2].

ازداد اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة بتفاعلات أستيل أكسيران، ولاسيما التي تتم بمشاركة جذر الأستيل في التفاعل مع الحفاظ على الحلقة الإيبوكسيدية، وتسمح هذه التفاعلات بالحصول على مركبات إيبوكسيدية ذات وظائف متعددة [4,5].

قمنا في هذا البحث بدراسة تفاعل الضم نظرياً الثنائي القطب 1-4 لبعض مشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين إيبوكسي كيتون مع السلفون بوسط أساسي، وذلك بهدف معرفة فيما إذا كان هذا التفاعل يجري تلقائياً أم لا في الشروط العادية أو بوجود مذيبات، و تعد المركبات الحلقية الحاوية على ذرات متعددة غير متجانسة من المركبات الفعالة حيوياً [6,7].

تعد طرائق نظرية تابعة الكثافة (DFT) من أكثر الطرائق المستخدمة من قبل الكيميائيين، وذلك لتفسير العديد من التفاعلات الكيميائية من الناحية الترموديناميكية والحركية في الحالتين الأساسية والمثارة [8,9]، وسنستخدم السوية النظرية M062X/6-31g(d) لتفسير آلية التفاعلات المدروسة، وتحديد خواصها الترموديناميكية والحركية.

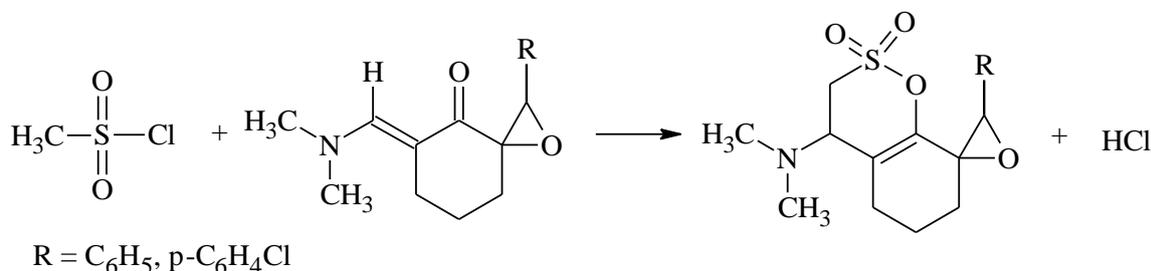
أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

1. تحديد الخواص الترموديناميكية والعوامل الحركية لتفاعل ضم بعض مشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين كيتون مع ميثان سلفونيل كلوريد في الحالة الغازية المبينة في المخطط (1) باستخدام إحدى طرائق نظرية الكثافة الاحتمالية (DFT)، بالتحديد M062X مع المجموعة الأساسية (6-31g(d))، تبعاً للآلية المقترحة في هذا البحث (المخطط 2).

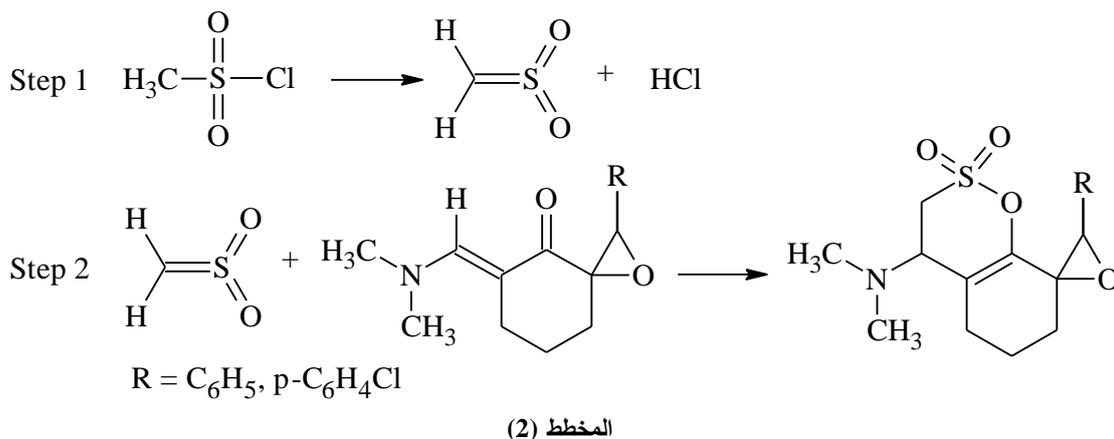
2. توضيح تأثير المبادلات في الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعل.

تكمّن أهمية هذا البحث في توضيح آلية تفاعلات الضم (1-4)، ومعرفة العوامل الترموديناميكية والحركية التي تمكننا من معرفة إمكانية حدوث التفاعل أو عدم إمكانية حدوثه قبل إجراء التجربة.



(1) المخطط

آلية التفاعل:



طرائق البحث ومواده:

سنستخدم إحدى طرائق نظرية تابعة الكثافة (DFT)، بالتحديد M062X [9,8] مع المجموعة الأساسية 6-31g(d)، لتقدير الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعلات المدروسة. إن جميع الحسابات النظرية ستتم باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [10].

تفاصيل الحساب:

حددت البنى الهندسية لمكونات التفاعل، والخواص الترموديناميكية القياسية، وطاقتها باستخدام السوية النظرية M062X/6-31g(d). 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 وانتالبياتها القياسية H_{corr} ، وحدود تصحيح طاقات الذرات المكونة للجزيئات الداخلة في التفاعل والناجمة 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) [11] 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:

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

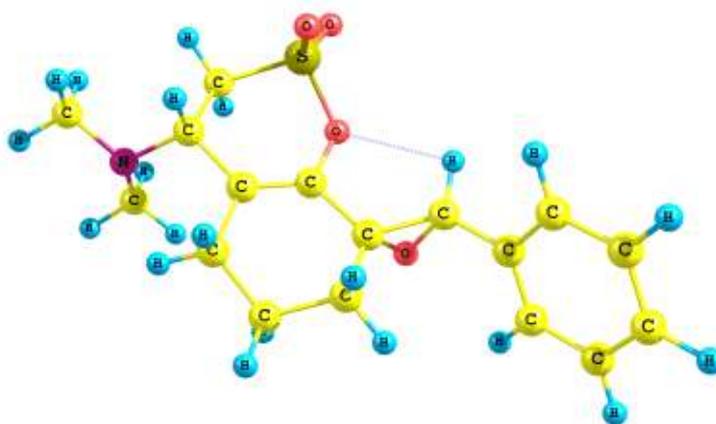
إذ يمثل k_B ثابت بولتزمان، و h ثابت بلانك، و $\Delta^\ddagger G$ التغير في طاقة جيبس الحرة العائد إلى تشكل الحالة الانتقالية؛ أي أن $\Delta^\ddagger G = \Delta G_{TS} - \Delta G_{\text{reactants}}$ ، و R ثابت الغازات العام، و T درجة الحرارة المطلقة، و من أجل المكونات المستقرة لدينا $\Delta^\ddagger G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

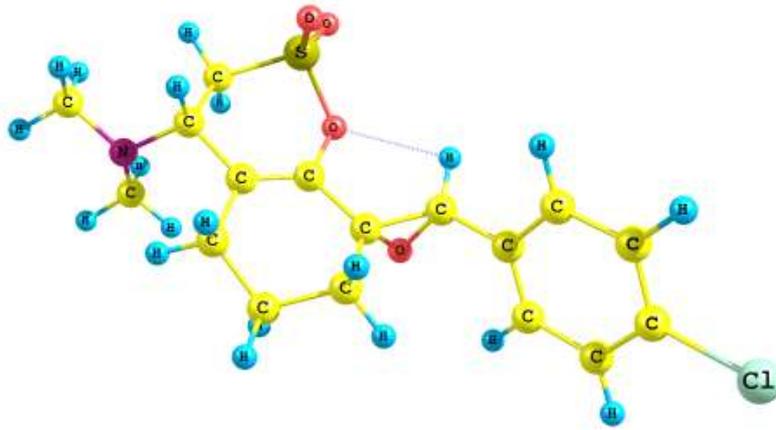
النتائج والمناقشة:

حددت البنى الهندسية لمكونات التفاعل بالسوية النظرية M062X/6-31g(d) تبعاً للآلية المبينة في المخطط (2)، و يبين الشكلان (1) و (2) البنى الفراغية لنواتج التفاعلين المحددة بالسوية النظرية المذكورة أعلاه، والشكل (3) بنية الحالتين الانتقالييتين عندما $R=C_6H_5$ ، و $R=p-C_6H_4Cl$ على الترتيب، أما الشكل (4) فيمثل مخطط تغير طاقة جيبس الحرة على امتداد مسار تفاعل الضم (Step2) عندما $R=C_6H_5$ ، و $R=p-C_6H_4Cl$. يمثل الجدولان (1) و (2) قيم الخواص الترموديناميكية والحركية للتفاعل من أجل المتبادلين المدروسين، والحالات الانتقالية الموافقة بالنسبة إلى المواد المتفاعلة المقدره بالسوية النظرية M062X/6-31g(d) في الحالة الغازية عند درجة الحرارة 298.15K.



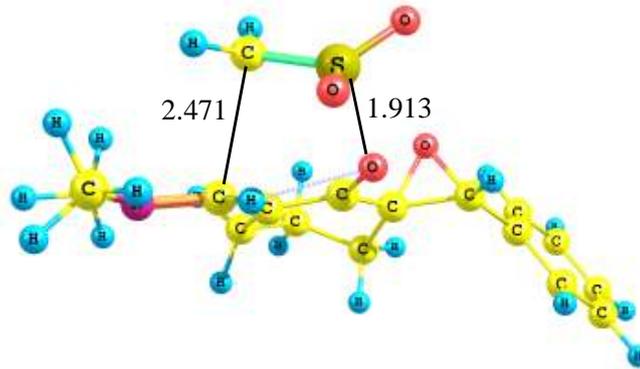
P1

الشكل (1): البنية الهندسية لنواتج تفاعل الضم P1 عندما $R = C_6H_5$.

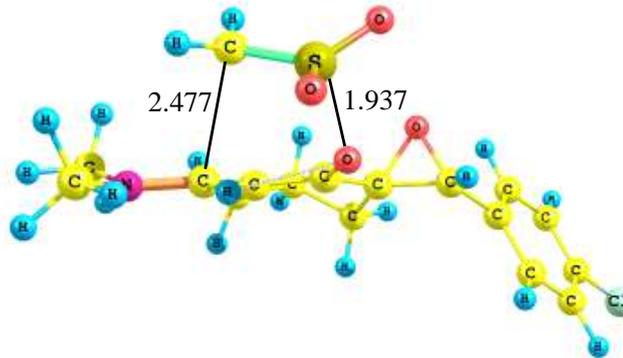


P2

الشكل (2): البنية الهندسية لنواتج تفاعل الضم P2 عندما $R = p-C_6H_4Cl$.

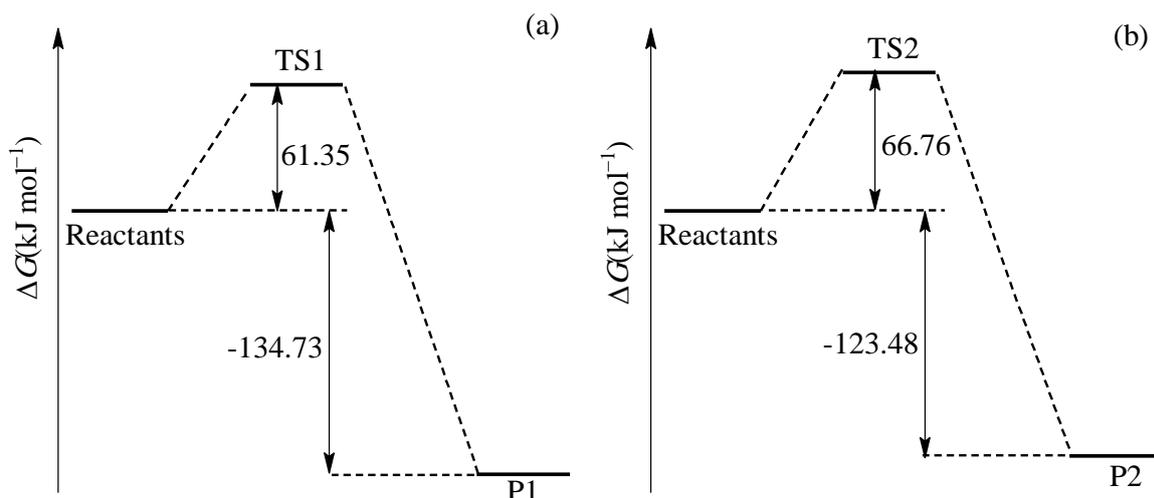


TS1



TS2

الشكل (3): البنية الهندسية للحالتين الانتقاليتين TS1 و TS2 عندما $R = C_6H_5$ ، و P2 عندما $R = p-C_6H_4Cl$ على الترتيب.



الشكل (4): مخطط تغير طاقة جيبس الحرة لتفاعل الضم (Step2) على امتداد مسار التفاعل تبعاً لنتائج النظرية M062X/6-31g(d) المستخدمة في هذا العمل. (a) في الحالة $R = C_6H_5$. (b) في الحالة $R = p-C_6H_4Cl$.

الجدول (1): قيم الخواص الترموديناميكية والحركية لتفاعل الضم عندما $R = C_6H_5$ تبعاً للآلية المبينة في المخطط (2) عند الدرجة 298.15 K المقدر باستخدام السوية النظرية M062X/6-31g(d).^(a)

R = C ₆ H ₅	الخواص الترموديناميكية للتفاعل			الخواص الترموديناميكية للحالة الانتقالية			العوامل الحركية	
	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	E_a	k
Step1	142.29	157.67	115.25	-	-	-	-	-
Step2	-215.48	-195.98	-131.73	-190.72	4.48	61.35	9.44	$1.11 \times 10^{+2}$
Overall	-73.19	-38.31	-16.48	-	-	-	-	-

^(a) إن وحدة الانتروبية ΔS هي $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

الجدول (2): قيم الخواص الترموديناميكية والحركية لتفاعل الضم عندما $R = p-C_6H_4Cl$ تبعاً للآلية المبينة في المخطط (2) عند الدرجة 298.15 K المقدر باستخدام السوية النظرية M062X/6-31g(d).^(a)

R = p-C ₆ H ₄ Cl	الخواص الترموديناميكية للتفاعل			الخواص الترموديناميكية للحالة الانتقالية			العوامل الحركية	
	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	E_a	k
Step1	142.29	157.67	115.25	-	-	-	-	-
Step2	-236.15	-193.89	-123.48	-206.08	5.32	66.76	10.27	$1.25 \times 10^{+1}$
Overall	-93.86	-36.22	-8.23	-	-	-	-	-

^(a) إن وحدة الانتروبية ΔS هي $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

نلاحظ من النتائج السابقة أن تفاعل الضم عندما $R = C_6H_5$ أكثر تلقائية من تفاعل الضم عندما $R = p-C_6H_4Cl$ ؛ إذ إن $\Delta_r G(\text{overall}) = -16.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta_r G(\text{overall}) = -8.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ على

الترتيب. على الرغم من أن المرحلة الأولى (Step1) غير تلقائية $\Delta G(\text{Step1}) = 115.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، في حين تكون المرحلة الثانية (Step 2) تلقائية من أجل المتبادلين المدروسين، وبذلك فإن المرحلة الثانية تجبر المرحلة الأولى على الحدوث كون التفاعل يتم على مراحل متتابعة، وبناءً على ذلك تكون قيمة طاقة جيبس الكلية للتفاعل أصغر من الصفر. يلاحظ أيضاً من البنية الهندسية للحالتين الانتقاليتين الموافقتين، أنه في الحالة الأولى تكون المسافة الفاصلة بين الذرتين O و S أقصر مما هي في الحالة الثانية، وهذا ما يشير إلى أن تداخل المدارين HOMO و LUMO المؤدي إلى تشكيل الرابطة σ يحصل بصور أكبر مما هو في الحالة الثانية، ويلاحظ من ثوابت السرعة أن تفاعل الضم عندما $R = C_6H_5$ أسرع من تفاعل الضم عندما $R = p-C_6H_4Cl$ ؛ إذ نجد من الشكل (3) أن $\Delta G^\ddagger(\text{TS1}) < \Delta G^\ddagger(\text{TS2})$ ، ويبلغ الفرق نحو $\Delta \Delta G^\ddagger = 5.41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، في حين يبلغ الفرق بين طاقتي جيبس للتفاعلين نحو $\Delta \Delta_r G = 8.25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

الاستنتاجات والتوصيات:

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

1. يعد تفاعل الضم (4-1) لمشتقات N,N-ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين كيتون مع ميثان سلفونيل كلوريد تلقائياً في الحالة الغازية عند الدرجة 298.15 K.
 2. يتم تفاعل الضم على مرحلتين متتابعتين؛ إذ تعد المرحلة الأولى غير تلقائية، في حين تكون المرحلة الثانية تلقائية بدرجة تجعل التفاعل الكلي تلقائياً من أجل المتبادلين $R = p-C_6H_4Cl$ و $R = C_6H_5$.
 3. يكون التفاعل بوجود المتبادل $R = p-C_6H_4Cl$ أبداً مما هو بوجود المتبادل $R = C_6H_5$ ، ويكون التفاعل الموافق للمتبادل الثاني أكثر تلقائياً مما هو للمتبادل الأول.
- ينصح بدراسة متبادلات أخرى لمعرفة مدى تأثيرها في الخواص الترموديناميكية والحركية لتفاعلات الضم (4-2)، بحيث تكون مختلفة بطبيعتها كمانحة للإلكترونات أو مستقبلة.

المراجع:

- [1] HASEGAWA, E.; ISHIYAMA, K.; FUJITA, T.; KATO, T.; ABE, T. J. "Electron-Transfer Reactions of Aromatic α,β -Epoxy Ketones: Factors That Govern Selective Conversion to β -Diketones and β -Hydroxy Ketones". J. Org. Chem., 1997, 62, pp. 2396-2400.
- [2] GARCIA, J.; OIARBIDE, M.; PALOMO, C. "Current Progress in the Asymmetric Aldol Addition Reaction". Chem. Soc. Rev., 2005, 33, p.p. 65-75.
- [3] PIDATHALA, C.; HOANG, L.; VIGNOLA, N. "Direct Catalytic Asymmetric Enolization". Benjamin, 2003, pp. 2785-2788.
- [4] FAN, H.; YAN, Y.; LI, Y.; XU, L.; HUNAG, J. "General Rules for the Scaling Behavior of Linear Wormlike micelles Formed in Catanionic Surfactant Systems". J. Colloid Interface Sci. 2010, 348, pp. 491-497.
- [5] WANG, Z. "Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents". Hoboken, N. J., John Wiley, 2009.

[6] TANIGUCHI, T.; SUGIURA, H.; ISHIBAH, H. "Iron-Catalyzed Oxidative Addition of Alkoxy carbonyl Radicals to Alkenes with Carbazates and Air". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, p. 10145.

[7] QIU, J. K.; JIANG, B.; ZHU, Y. L.; HAO, W. J.; WANG, D. C.; SUN, J.; WEI, P.; TU, S. J.; LI, G. "Catalytic Dual 1,1-H-Abstraction/Insertion for Domino Spirocyclizations". *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, p. 8928.

[8] YAN, Z.; TRUHLAR D. G. "The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited states, and Transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class Functionals and 12 Other Functionals". *Theor. Chem. Account.* 2008, 120, p. 215.

[8] YAN, Z.; TRUHLAR D. G. "Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States". *J. Phys. Chem.* 2006, 110, p. 13126.

[10] FRISCH M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009.

[11] MASEL R. I. "Chemical Kinetics and Catalysis", Wiley Interscience, New York, 2001.