

دراسة كوانتية لتفاعل التحلق [2+2] بين الجزيئات المحفز بالفضة لسيلوكسي الألكينات مع الكيتونات α,β -غير المشبعة

أ. د. محمد عبد الحكيم بدوي*

مرام يونس**

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٦ / ٢ / ٥ - تاريخ النشر ٢٠٢٦ / ٤ / ١٦)

□ ملخص □

تم التحقق من آلية تفاعل التحلق [2+2] المحفز بالفضة لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات α,β -غير المشبعة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP-TZVP في الحالة الغازية ومع الطريقة SMD بوجود المذيب ثنائي كلورو الميثان (DCM). تشير النتائج إلى أن الآلية يمكن أن تتم عبر تنشيط الألكين أو عبر تنشيط الكيتون (المسار 1 أو المسار 2)، ولكل مسار حالتين a و b متعلقتين بالعوامل الفراغية، ووجد أن المسار 2a يقابله حاجز طاقة حرة أقل مما هو للمسار 1a بنحو ($\Delta G = 2.5 \text{ kcal/mol}$) ، وكذلك الأمر بالنسبة إلى طاقة التنشيط الحرة ($\Delta E^\ddagger = 5.8 \text{ kcal/mol}$) تشير نتائج استخدام الطريقة SMD بوجود مذيبات متنوعة إلى أن التولوين يخفض حاجز الطاقة الحرة بنحو (8.1 kcal/mol) مقارنة بالمذيب DCM، وبذلك يعد التولوين الأنسب كمذيب. تم أيضاً دراسة تأثير متبادلات الألكين والكيتون. يؤكد تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية على الانتقائية الموضعية للتفاعل، ويشير تحليل مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية إلى أن الحالة TS2a أكثر استقراراً من الحالة TS1a.

الكلمات المفتاحية: التحلق [2+2]، الكيتونات غير المشبعة، سيلوكسي الألكين، نظرية تابعة الكثافة (DFT)، طريقة المحاليل المستندة على الكثافة (SMD).

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا - mohammadabdAlhakimbadaue@latakia-univ.edu.sy

** طالبة دراسات عليا (ماجستير في الكيمياء الفيزيائية)، قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية، اللاذقية - سوريا.

Quantum study of the silver-catalyzed [2+2] Intermolecular Cycloaddition Reaction of siloxyalkynes with α,β - unsaturated ketones

Mohammad Abdul Hakim Badawi*

Maram Youns**

(Received 5/2/2026.Accepted 16/4/2026)

□ABSTRACT □

The silver-catalyzed [2+2] cyclization reaction mechanism of siloxyalkynes with α,β unsaturated ketones was investigated at the level of theory MN12L/SVP-TZVP in the gas phase and with the SMD method in the presence of the solvent dichloromethane (DCM). results indicate that the mechanism can occur via alkyne or ketone activation (pathway 1 or pathway 2). Each pathway has two cases a and b related to spatial factors. Pathway 2a was found to have a lower free energy barrier than pathway 1a ($\Delta G = 2.5$ kcal/mol), and a similarly lower free activation energy ($\Delta E^\ddagger = 5.8$ kcal/mol). Furthermore, it was observed that toluene reduces the free energy barrier by about (8.1 kcal/mol) compared to the solvent DCM, making it the most suitable solvent. The effect of the substituents of both alkyne and ketone was also studied. Analysis of nucleophilic and electrophilic indices confirms the regioselectivity of the reaction, and analysis of non-covalent interaction indices indicate that the **TS2a** is more stable than the **TS1a**.

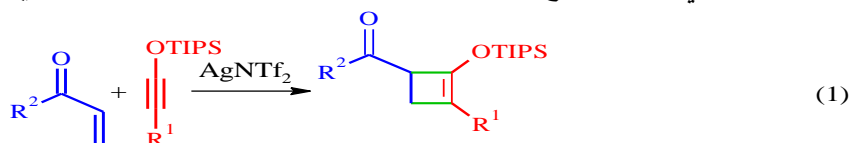
Keywords: [2+2] cycloaddition, unsaturated ketones, siloxyalkynes, density subordination theory (DFT), solution method based on density (SMD).

*Prof. Dr. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab Republic.

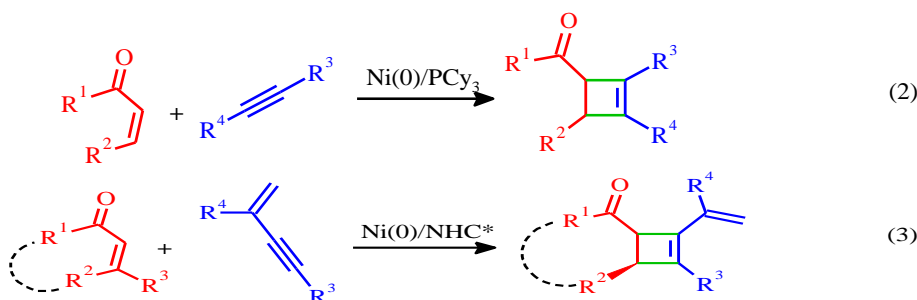
** Master in Physical Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab Republic.

1. مقدمة:

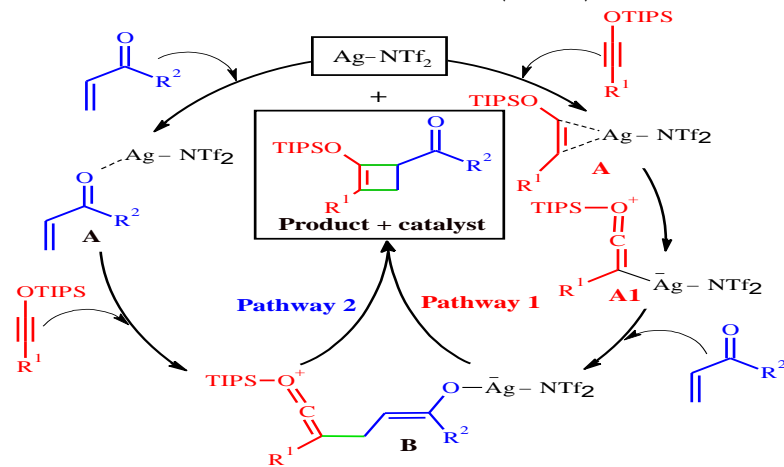
إن تطوير استراتيجيات جديدة لاصطناع الجزيئات التي ليس من السهل الوصول إليها بالطرائق التقليدية يمثل مشكلة صعبة في الكيمياء العضوية الحديثة. من بين هذه الجزيئات، يتمتع البوتن الحلقي ببنية جذابة بسبب فعاليته العالية للتحويلات المتنوعة الناشئة عن السلالة الحلقية (Namyslo and Kaufmann, 2003). فضلاً عن ذلك، هناك عدد من المنتجات الطبيعية والمركبات النشطة بيولوجياً التي تحتوي أيضاً على حلقات رباعية كربونية (٢٠٠٨، Dembitsky). يعد التحلق [2+2] للألكينات مع الألكينات وسيلة اصطناعية مباشرة لتحضير مشتقات حلقي البوتن غير مسموح بها حرارياً، ولكن مسموح بها كيميائياً ضوئياً وفقاً لقواعد وودوارد-هوفمان. طورت عمليات التحلق [2+2] المحفزة بحمض برونستد أو لويس، وكذلك بالمعادن الانتقالية بشكل جيد (٣،٤،٥،٦،٧،٨)، في حين تم الإبلاغ عن أمثلة وفيرة على الاصطناع الراسمي لمشتقات البوتن، ولم تتم دراسة الاصطناع الانتقائي المتمثل الحفزي بشكل كبير (٧،٨). يعد النيكل مرشحاً بارزاً كمحفز لاصطناع الحلقات الكربوهيدراتية غير المتجانسة، وقد تمت دراسته على نطاق واسع لاصطناع الحلقات الخماسية والسداسية والأعلى (٩،١٠،١١،١٢)، في حين يعد الحفز القائم على الفضة نموذجاً جديداً في الاصطناع العضوي مما يؤدي إلى تطوير جملة من تفاعلات تكوين الروابط كربون-كربون المعتدلة والفعالة وكذلك عمليات نقل المجموعة (١٣،١٤). في سياق التحقق من فعالية سيلوكسي الألكين اتجاه تفاعل التحلق [2+2] (Qian et al. 2014)، اكتشف Sweis وزملاؤه (Sweis et al. 2004) أول تفاعل تحلق [2+2] المحفز بالفضة لسيلوكسي الألكينات مع الكيتونات البسيطة غير المشبعة، والاستيرات، والنتريلات (المعادلة 1).



يمثل هذا التحول طريقة فعالة لتشكيل مشتقات سيلوكسي حلقي البوتن الذي يتم تعزيره بكفاءة بوساطة كمية من المحفز AgNTf₂، ويتميز بشكل فريد عن تفاعلات التحلق الحرارية [2+2] للإينامينات (Ficini, 1976)، وتفاعلات التحلق المتنوعة المعززة بالتيتانيوم لكبريتيدات الألكن (١٩،١٨) والمحفزة بالمعادن للألكينات (٢٠،٢١،٢٢). يعد التحفيز بالفضة (I) ضرورياً لتوافقه مع ألكينات السيلوكسي القابلة للتغيير. قام Nishimura وزملاؤه، في الأونة الأخيرة، بتطوير تفاعل التحلق [2+2] بين الجزيئات للإينينات المترافقة مع الألكينات بوساطة المحفز Ni(cod)₂/IPr (Nishimura et al. 2012) (المعادلة 2)، في حين قام Kumar وزملاؤه باستخدام محفز النيكل [Ni(0)/NHC] Nickel(0)/N-Heterocyclic Carbene من أجل اصطناع مشتقات حلقي البوتن المتماثلة والانتقائية بوساطة التحلق [2+2] للإينينات مع المركبات الكربونية α,β-غير المشبعة (Kumar et al. 2016) (المعادلة 3).



يوضح المخطط ١ الآلية المقترحة من قبل Sweis وزملاؤه التي تتضمن مسارين ميكانيكيين محتملين، بما في ذلك تنشيط حمض لويس المُخَفِّض للمدار LUMO لسيلوكسي الألكين، متبوعاً بتفاعل الضم ١,٤ وتشكل أيون ketenium (الحالة الوسيطة B في المسار 1 أو 2). في حين أن الآلية الحفزية لم تُوضَّح بالكامل بعد، ويعد المسار 1 المفضل حالياً. لوحظ تجريبياً أن معالجة محفز AgNTf2 بوجود المذيب CH_2Cl_2 مع سيلوكسي الألكين أدت إلى تكوين محلول متجانس، وكشفت دراسات الرنين المغناطيسي النووي عند درجة حرارة منخفضة عن سهولة تكوين مُرَكَّب سيلوكسي الألكين مع AgNTf2 (Ag-Alkyne) حتى عند درجة حرارة (-73°C) (Lewandos et al.1976). تشير هذه النتائج إلى أن الدور الحفزي لـ AgNTf2 يُعزى على الأرجح إلى تكوين مُعَقَّد وتنشيط سيلوكسي الألكين نحو تفاعل التحلق التدريجي اللاحق الذي يتم على مرحلتين (Pathway 1) (٢٧،٢٦).



المخطط (١) الآلية المفصلة لتفاعل التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات غير المشبعة المقترحة من قبل Sweis وزملاؤه [١٦].

2. أهداف البحث وأهميته:

تتلخص أهداف البحث بالنقاط الآتية:

١. التحقق من الآلية المقترحة (المخطط 1) لتفاعل التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المشبع المحفز بمعقد الفضة AgNTf2 كحمض لويس بصورة أكثر تفصيلاً.
٢. تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة وكذلك طاقات التنشيط لكل مسار متضمن في الآلية، وذلك لمعرفة المسار السائد أو المفضل.
٣. دراسة تأثير بعض المذيبات في الخصائص الترموديناميكية والحركية مقارنة بالحالة الغازية، وكذلك تأثير بعض متبادلات سيلوكسي الألكين وكذلك الكيتون في تنشيط التفاعل.
٤. تحليل المؤشرات النيكلوفيلية والإلكتروفيلية العامة والموضعية للمواد المتفاعلة التي تعد مهمة لفهم الانتقائية الموضعية للتفاعل.
٥. تحليل مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكايفية (NCI) وكذلك تدرج الكثافة الإلكترونية المنخفضة (RDG) للحالات الانتقالية ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل، والتي تعد مهمة لمعرفة الحالة الأكثر استقراراً.

تتم أهمية البحث في الفهم الأفضل والأكثر دقة لتفاعل المحفز بواسطة معقد الفضة AgNTf2 لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المشبع من شأنه أن يحسن الجملة المتفاعلة من حيث ادراج المتبادلات المانحة والأخذة للإلكترونات مما يوضح دور هذه المتبادلات في تنشيط التفاعل بالإضافة إلى الدور الذي تؤديه المذيبات المختلفة.

3. تفاصيل حاسوبية:

حددت البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية للتفاعل باستخدام الطريقة الكوانتية MN12-L (Peverati and Truhlar, 2012) مع مجموعتي القاعدة: وهي def2-TZVP لذرة للفضة و def2-SVP لذرات العناصر الأساسية (أو اختصاراً الطريقة النظرية MN12L/SVP-TZVP) في الحالة الغازية وبوجود المذيب dichloromethane (DCM) بتطبيق الطريقة SMD (Marenich et al. 2009)، كما تم تطبيق هذه الطريقة لدراسة تأثير بعض المذيبات، ولكن عند الطريقة النظرية MN12L/TZVP. إن جميع الحسابات النظرية أجريت باستخدام البرنامج GAUSSIAN-16 (Frisch et al. 2016)، أما المؤشرات النيكلوفيلية والإلكتروفيلية فحسبت باستخدام الصيغ الرياضية المذكورة في الأبحاث (3132). حسبت تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية وكذلك طاقات التنشيط الحرة تبعاً للعلاقتين الآتيتين:

$$\Delta G = \sum_{\text{Products}} (E_e + G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{Reactants}} (E_e + G_{\text{corr}}), E^{\#} = \Delta G(\text{TS}) - \Delta G(\text{intermediat})$$

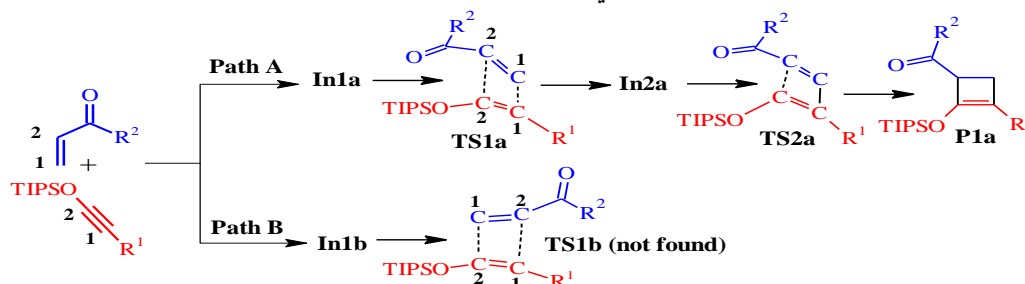
حيث تمثل E_e الطاقة الإلكترونية الكلية، و G_{corr} طاقة جيبس الحرة المصححة المحسوبة تبعاً للترموديناميك الإحصائي، و ΔG_{TS} تغير طاقة جيبس الحرة للحالة الانتقالية ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل، و $\Delta G_{\text{intermediat}}$ تغير طاقة جيبس الحرة للحالة الوسطية الواقعة قبل الحالة الانتقالية في مخطط تغيرات طاقة جيبس العامة للألية. استُخدم البرنامج NCIplot (Contreras et al. 2011) لتمثيل التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية في الجزيء.

4. النتائج والمناقشة:

1.4 دراسة تفاعل التحلق [2+2] غير المحفز لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات غير المشبع:

سنوضح في هذه الفقرة إمكانية حدوث عملية التحلق [2+2] غير المحفز لسيلوكسي الألكين مع الكيتون التي تتم عبر مسارين A و B كما هو موضح في المخطط 2 من أجل الحالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{Me}$. يمكن أن يتم تفاعل التحلق [2+2] إما عبر المسار A على مرحلتين أو عبر المسار B، وتشير النتائج الحاسوبية عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP في الحالة الغازية إلى أن المسار الأخير لا يمكن أن يتم بسبب عدم الحصول على

الحالة الانتقالية **TSb1**. لوحظ في حالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{Me}$ أن قيمة ΔG



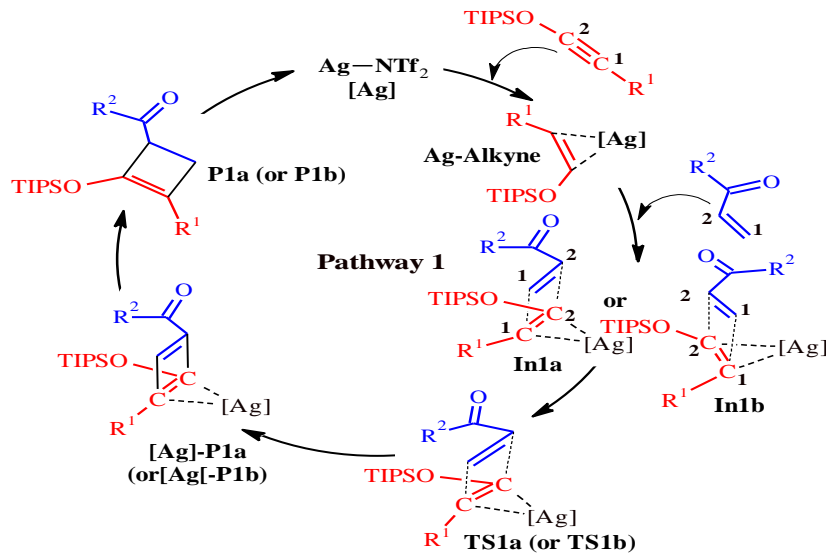
المخطط (٢) آلية تفاعل التحلق [2+2] غير المحفز لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات غير المشبعة.

المحسوبة الموافقة للحالتين الانتقاليين **TS1a** و **TS2a** تبلغ نحو (31.3 kcal/mol) و (4.2) kcal/mol. في النتيجة، لا يمكن أن يتم تفاعل التحلق [2+2] غير المحفز بسبب مصادفته لحاجز طاقة حرة مرتفعة.

2.4 دراسة تفاعل التحلق [2+2] المحفز بالفضة لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المشبع تبعاً

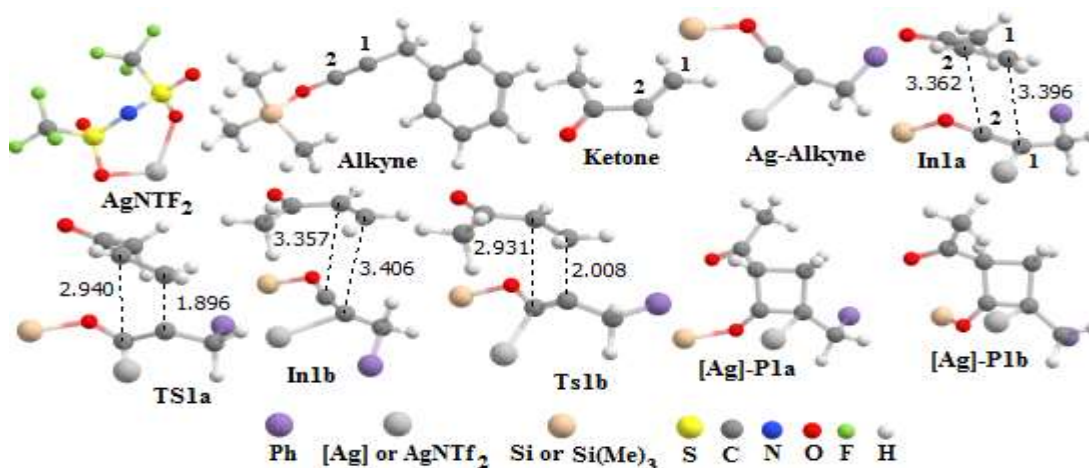
للمسار 1:

يمكن أن يتم المسار 1 المبين في المخطط 1 بالآلية المفصلة الموضحة في المخطط 3 التي تبدأ بتنشيط الألكين بوساطة محفز الفضة ليشكل المعقد **Ag-Alkyne**، ويؤدي استناد الكيتون غير المشبع إلى الحالة الوسيطة **In1a** أو **In1b**. يلي هذه المرحلة تشكل المعقد **[Ag]-P1a** أو **[Ag]-P1b** عبر الحالة الانتقالية **TS1a** أو **TS1b**. في الحالة الأولى يقع المتبادل R^2 في الاتجاه المعاكس لذرة الفضة، أما في الحالة الثانية فيقع باتجاه ذرة الفضة.

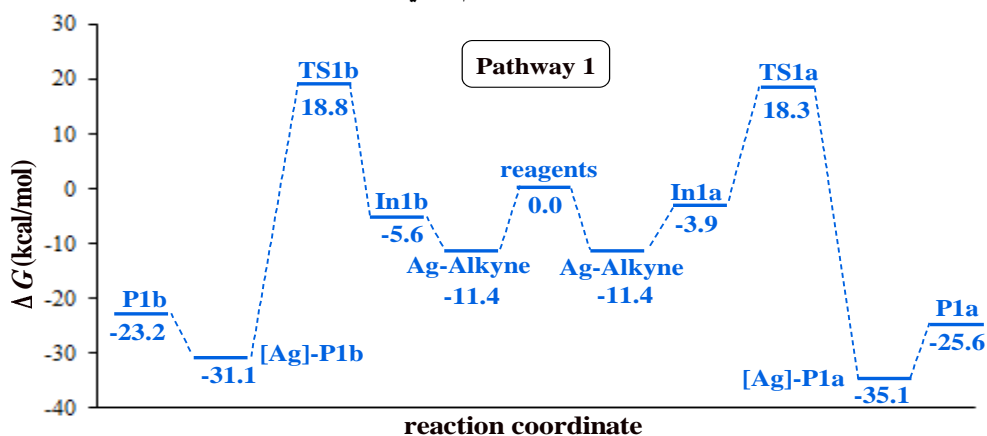


المخطط (3) آلية تفاعل التحلق [2+2] المحفز تبعاً للمسار 1 لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات غير المشبعة.

وأخيراً يتشكل ناتج التحلق **P1a** أو **P1b** ويتجدد المحفز. يوضح الشكل 1 البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية عبر المسار 1 المحددة عند الطريقة النظرية MN12L /SVP-TZVP باستخدام الطريقة SMD مع المذيب DCM من أجل الحالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{Me}$. نلاحظ من الشكل 1 أن المسافة الفاصلة بين $C1 - C1$ (3.396 Å) في الحالة الوسيطة **In1a** أقصر مما هي للحالة الوسيطة **In1b** (3.406 Å)، ويصبح العكس من أجل المسافة الفاصلة بين $C2 - C2$. أما من أجل الحالتين **TS1a** و **TS1b**، فنلاحظ في كلا الحالتين أن المسافة $C1 - C1$ أقصر بنحو 1.044 Å و (0.923 Å) من المسافة $C2 - C2$ ، وهذا ما يشير إلى تشكل الرابطتين $C1 - C1$ و $C2 - C2$ يتم على مرحلة واحدة بصورة غير متزامنة خلافاً للتفاعل غير المحفز الذي يتم على مرحلتين. يوضح الشكل 2 تغيرات طاقات جيبس الحرة الموافقة على امتداد المسار 1 من أجل كلا الحالتين 1a و 1b.



الشكل (1) البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية عبر المسار 1 المحددة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP. بوجود المذيب DCM باستخدام الطريقة SMD.



الشكل (2) مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسار 1 من أجل الحالتين 1a و 1b المحددة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP بوجود المذيب DCM باستخدام الطريقة SMD.

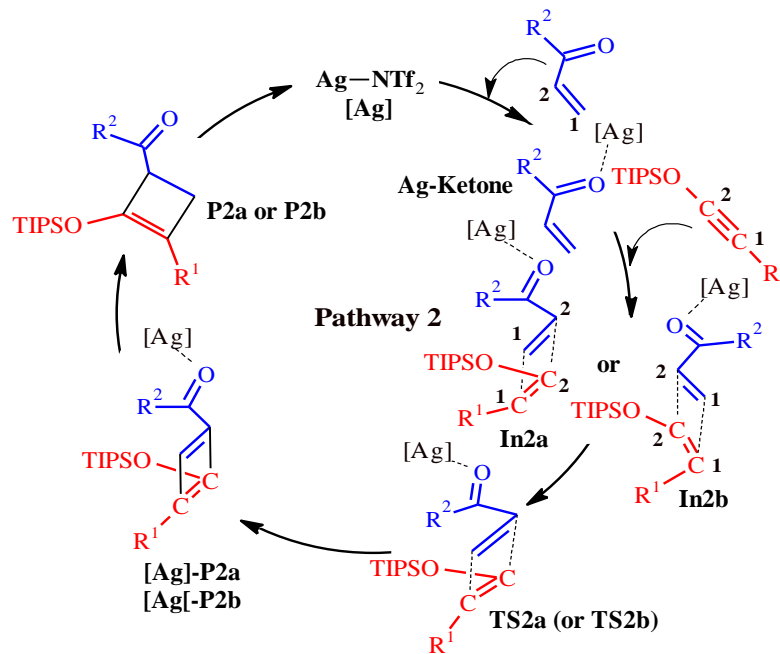
كما هو واضح من الشكل 2 أن المسار 1 من أجل المسار 1a يقابله حواجز طاقة حرة أخفض مقارنة بالمسار 1b؛ حيث يكون حاجز الطاقة الحرة وطاقة التنشيط بوجود المذيب DCM للحالة 1a أخفض بنحو $\Delta G = 0.5$ kcal/mol و $\Delta E^\ddagger = 2.2$ kcal/mol مقارنة بالحالة 1b. وهكذا فإن وجود المجموعة $R^2 = Me$ في الجهة المعاكس لذرة الفضة أو في جهة ذرة الفضة يبدى تأثيراً واضحاً في تنشيط التفاعل. قمنا أيضاً بدراسة الآلية التي يتم فيها ارتباط ذرة الكربون C2 للألكين مع ذرة الكربون C1 للكيتون كما في حالة المسار B للتفاعل غير المحفز (الذي يعد غير ممكناً)، ووجد في كلا الحالتين أن المحفز يجعل هذه الآلية ممكنة، ولكن مع حواجز طاقة أعلى بنحو (3.5 kcal/mol) و (6.9 kcal/mol) للحالتين 1a و 1b مقارنة بالمسار 1 المحفز السابق.

3.4 دراسة تفاعل التحلق [2+2] المحفز بالفضة لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المشبع تبعاً للمسار

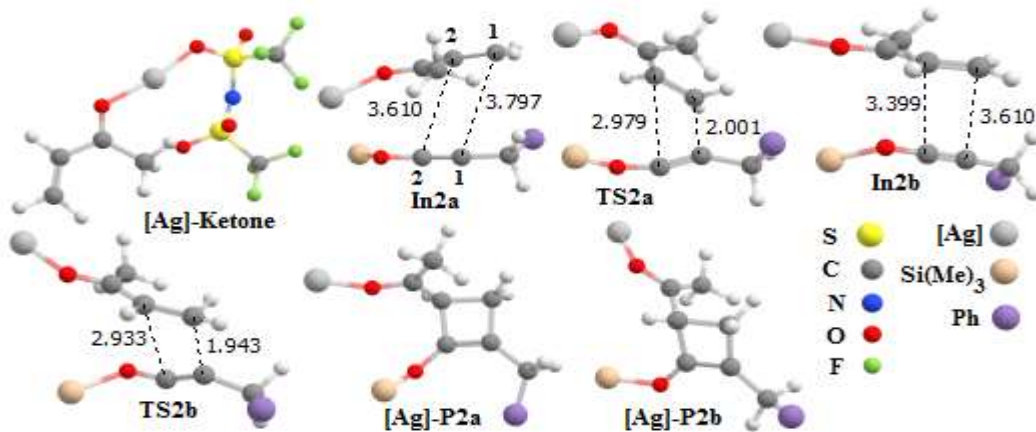
:2

يمكن أن يبدأ تفاعل التحلق [2+2] بتنشيط الكيتون، ثم يليه أدرج الألكين تبعاً للمسار 2 (انظر المخطط 1) كما هو موضح في المخطط 4، هنا توجد أيضاً حالتان مختلفتان عما هي في المسار 1، إما أن يستند الألكين بحيث تكون المجموعة $R^2 = CH_3$ باتجاه $R^1 = Benzyl$ (المسار 2a) بالنسبة إلى حلقة الفينيل أو بعكس اتجاهها

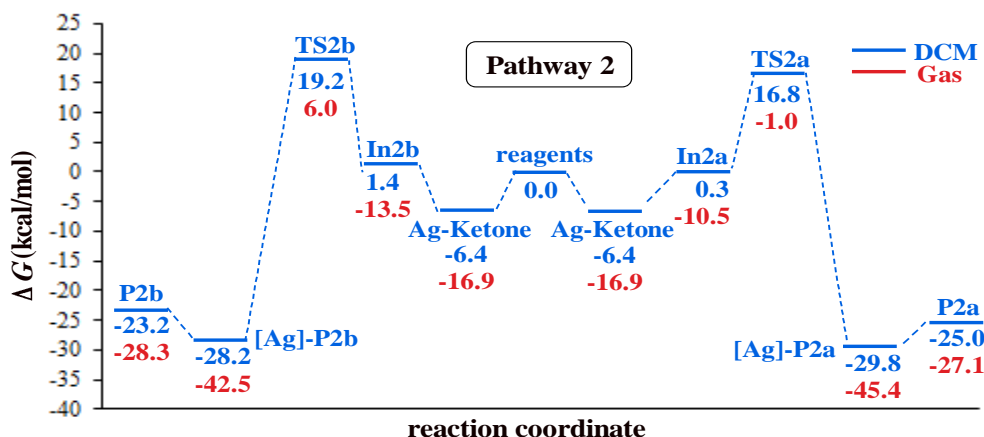
(المسار 2b). يوضح الشكل ٣ البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية. نلاحظ من الشكل ٣ أن المسافة الفاصلة بين C1 – C1 أقصر مما هي لـ C2 – C2 في الحالتين الانتقاليتين TS2a و TS2b بنحو (0.978 Å) و (0.990 Å) على الترتيب، وهذا ما يشير إلى أن عملية التحلق [2+2] تتم عبر مرحلة واحدة بصورة غير متزامنة كما في حالة المسار 1. يوضح الشكل 4 تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسار 2 المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L /SVP-TZVP في الحالة الغازية وبوجود المذيب DCM باستخدام الطريقة SMD. تشير النتائج بالنسبة إلى المسار 2 (الشكل 4) إلى أن حاجز الطاقة الحرة للمسار 2a أخفض مما هي للمسار 2b بنحو (2.4 kcal/mol)، وكذلك الأمر بالنسبة إلى طاقة التنشيط الحرة ($\Delta E^\ddagger = 1.3$ kcal/mol).



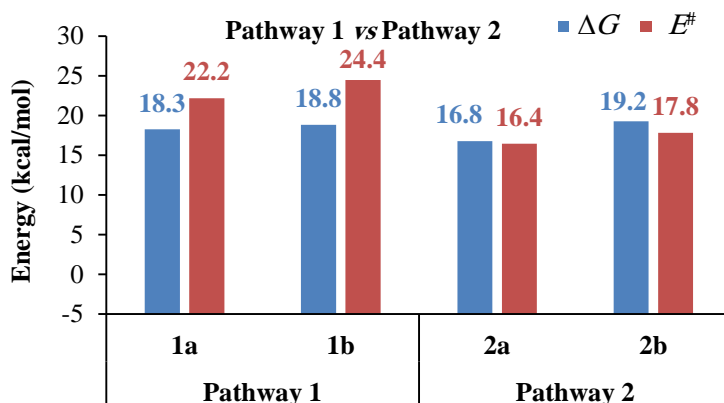
المخطط (٤) آلية تفاعل التحلق [2+2] المحفز تبعاً للمسار 2 لسيلوكسي الألكين مع الكيتونات غير المشبعة.



الشكل (٣) البنى الهندسية المثلى لمكونات الدورة الحفزية عبر المسار ٢ المحددة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP بوجود المذيب DCM باستخدام الطريقة SMD.



الشكل (٤) تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسار 2 من أجل الحالتين 2a و 2b المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP في الحالة الغازية وبوجود المذيب DCM باستخدام الطريقة SMD.



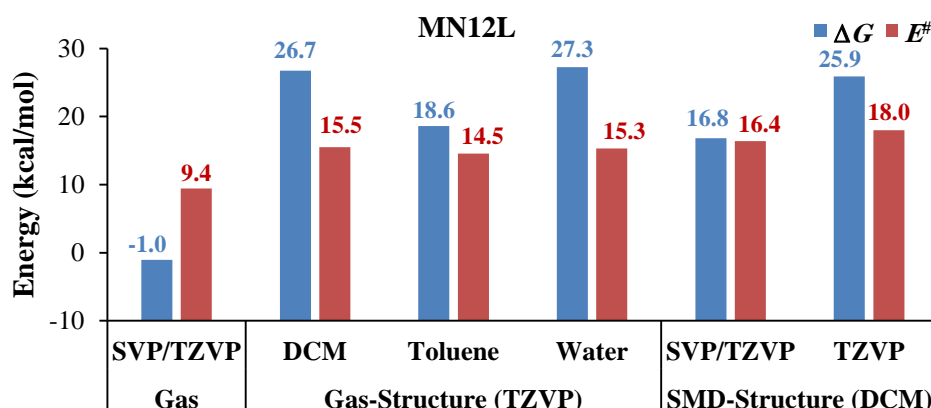
الشكل (٥) مقارنة بين نتائج دراسة المسارين 1 و 2 لكلا الحالتين الموافقة للطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP باستخدام الطريقة SMD بوجود المذيب DCM.

أما الآلية التي يتم فيها ارتباط ذرة الكربون C1 للكيتون مع ذرة الكربون C2 للألكين، فنحصل على حالات انتقالية أعلى مما هي للآلية السائدة (المسار 2) بنحو (5.2 kcal/mol) و (5.4 kcal/mol) للحالتين 2a و 2b على الترتيب. تشير مقارنة النتائج للمسارين 1 و 2 (الشكل 5) إلى أن تفاعل التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المشبع المحفز بالفضة يفضل المسار 2a بنحو ($\Delta G = 1.5$ kcal/mol) ترموديناميكياً، وبنحو ($\Delta E^\ddagger = 5.8$ kcal/mol) حركياً مقارنة بالحالة 1a.

4.4 دراسة تأثير طبيعة المذيبات في فعالية تفاعل التحلق [2+2]:

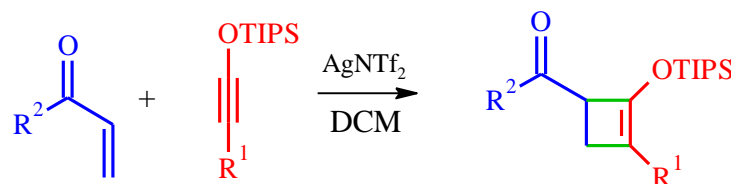
قمنا باختيار بعض المذيبات، مثل DCM المستخدم في التجربة، والماء، والتولوين لمعرفة تأثيرها في تنشيط التفاعل [2+2] المدروس للحالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{Me}$ بالنسبة إلى المسار 2a السائد. يوضح الشكل 6 تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة بدلالة المذيب المحسوبة باستخدام الطريقة الكوانتية MN12-L ولكن مع مجموعة الأساس def2-TZVP من أجل جميع الذرات بتطبيق الطريقة SMD وذلك استناداً إلى بنية الحالة الغازية، وكذلك إلى البنية المثلى بوجود المذيب DCM. نلاحظ أن أخفض حاجز طاقة حرة يعزى إلى وجود التولوين كمذيب مقارنة بالمذيبات الأخرى (18.6 kcal/mol) عند تحسين الطاقة للبنية الهندسية في الحالة الغازية، أما في حالة تحسين البنية الهندسية المثلى عند استخدام الطريقة النظرية MN12L/TZVP بوجود المذيب DCM فيصبح حاجز الطاقة الحرة أخفض بنحو (0.8 kcal/mol) مقارنة بالحالة الغازية عند استخدام المذيب نفسه (26.7 kcal/mol).

ويتوقع بالنسبة إلى المذيب التولوين أن ينخفض هذا الحاجز فيما لو قمنا بإيجاد البنى الهندسية المثلى عند الطريقة النظرية نفسه ولكن بوجود التولوين. تجدر الإشارة هنا إلى أن مذيب التولوين لم يستخدم تجريبياً.



الشكل (٦) مقارنة بين نتائج دراسة تأثير المذيبات عند المستويات الحسابية مختلفة باستخدام الطريقة SMD بالنسبة إلى المسار 2a .
5.4 دراسة تأثير متبادلات الكواشف :

لوحظ تجريبياً أن طبيعة المتبادلات تبدي تأثيراً كبيراً في تنشيط التفاعل، وقد اخترنا مجموعتين تتضمن تثبيت إحدى متبادلات الألكين وتغيير متبادلات الكيتون كما هو موضح في الشكل ٧، ويمثل الشكل 8 مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة وطاقات التنشيط المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP/TZVP باستخدام الطريقة SMD مع المذيب DCM بدلالة المتبادل تبعاً للمسار 2 للحالة 2a السائدة.



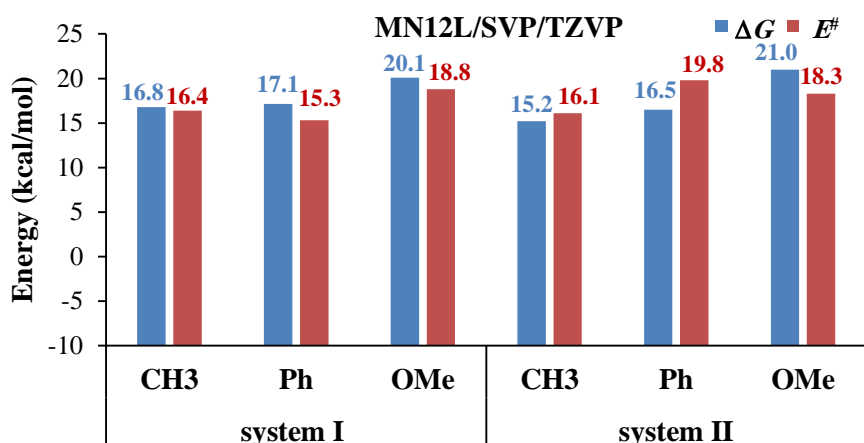
system I: $R^1 = \text{Benzyl}$ and $R^2 = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{OMe}$

System II: $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ and $R^2 = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{OMe}$

الشكل (7) تفاعل التحلق [2+2] لبعض متبادلات سيلوكسي الألكين والكيتون غير المشبع.

تشير النتائج الواردة في الشكل ٨ إلى أن الجملة II تخفض حاجز الطاقة الحرة لتفاعل التحلق [2+2] مقارنة بالجملة I بوجود متبادلات الكيتون نفسها باستثناء $R^2 = \text{OMe}$ للجملة II، وإن أخفض حاجز طاقة حرة يعزى للجملة II في حالة $R^2 = \text{CH}_3$ و $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ ($\Delta G = 15.2 \text{ kcal/mol}$). أما من ناحية طاقة التنشيط الحرة، فإن أخفض طاقة تعزى إلى الجملة I في حالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{Ph}$ ($E^\ddagger = 15.3 \text{ kcal/mol}$). وهكذا يمكن ترتيب فعالية المتبادلات في الجملتين I و II كالآتي: $\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{OMe}$ للجملة I، وللجملة II الترتيب نفسه من حيث حواجز الطاقة الحرة، أما من حيث طاقة التنشيط فيصبح الترتيب كالآتي
Ph > CH₃ > OMe :

للجملة I، و $\text{CH}_3 > \text{OMe} > \text{Ph}$ للجملة II. تتوافق هذه النتائج مع الملاحظات التجريبية من أجل كلا الجملتين I و II مع الحالتين $R^2 = \text{OMe}$ و $R^2 = \text{Ph}$ من حيث المردود.



الشكل (8) تغيرات طاقات جيبس الحرة وطاقات التنشيط الحرة الموافقة لمتبادلات سيلوكسي الألكين والكتون غير المشبع المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP-TZVP مع الطريقة SMD بوجود المذيب DCM ذات الصلة بالمسار 2a.

6.4 تحليل المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الشاملة والموضعية للكواشف:

يعد تحليل المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية أداة فعالة لوصف فعالية التفاعل وانتقائيته. سناقش في هذه الفقرة المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الشاملة والموضعية للكواشف التي حسب استنادا إلى العلاقات الرياضية الأساسية المذكورة في المراجع. يوضح الجدول 1 المؤشرات الشاملة، في حين يرد في الجدول 2 المؤشرات الموضعية للكواشف المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP-TZVP مع الطريقة SMD بوجود المذيب DCM، وكذلك للمعدين **Ag-Ketone** و **Ag-Alkyne**. تشير النتائج (الجدول 1) تبعاً لقيم المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية إلى أن جميع المركبات تصنف ضمن المؤشرات النيوكليوفيلية القوية، ويعد الألكين الأقوى ($N = 2.53 \text{ eV}$)، وكذلك الأمر بالنسبة إلى المؤشرات الإلكترونية باستثناء الألكين، فهو يصنف ضمن الإلكترونوفيليات المعتدلة، ويعد المعقد **Ag-Ketone** الأقوى إلكترونوفيلياً ($\omega = 3.16 \text{ eV}$). نلاحظ من قيم الكمونات الكيميائية في حالة تفاعل التحلق [2+2] غير المحفز أن الألكين يتمتع بكمون كيميائي

الكمون الكيميائي للكتون ($\mu = -4.11 \text{ eV}$).

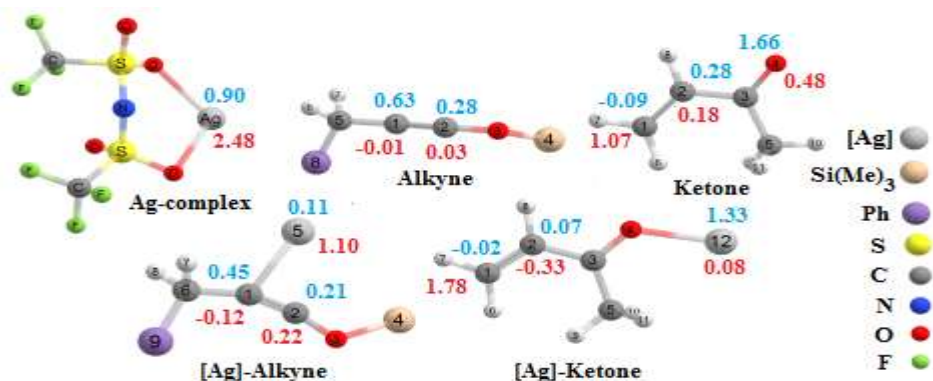
الجدول (١) المؤشرات النيوكليوفيلية N والإلكتروفيلية ω ، والكمون الكيميائي μ ، والصلابة η (في وحدة eV) وكذلك انتقال الكثافة الإلكترونية الشاملة (GEDT) للحالة $R^1 = \text{Benzyl}$ و $R^2 = \text{CH}_3$.

Compound	μ	η	ω	N	GEDT	
					TS1a	TS2a
Ag-complex	-4.66	4.19	2.59	1.54	0.102	0.412
Alkyne	-3.25	5.05	1.04	2.53		
Ketone	-4.11	4.21	2.01	2.08		
Ag-Alkyne	-3.62	4.95	1.32	2.20		
Ag-Ketone	-4.52	3.24	3.16	2.16		

الجدول (٢) المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية للكواشف وكذلك للمعقدين **Ag-Alkyne** و **Ag-Ketone** مع مؤشرات **Parr** (بوحدة eV) للحالة $R^2 = CH_3$ و $R^1 = Benzyl$.

Compound	No Atom	Parr Function		Electrophilic indices		Nucleophilic indices	
		P_k^+	P_k^-	ω_k	N_k		
Ag-complex	Ag	0.96	0.59	2.48	0.90		
Ketone	C1	0.53	-0.04	1.07	-0.09		
	C2	0.09	0.13	0.18	0.28		
Alkyne	C1	-0.01	0.25	-0.01	0.63		
	C2	0.03	0.11	0.03	0.28		
	O3	0.00	0.10	0.00	0.25		
Ag-Ketone	C1	0.57	-0.01	1.78	-0.02		
	C2	-0.11	0.03	-0.33	0.07		
	O4	0.14	0.21	0.45	0.45		
	Ag	0.03	0.61	0.08	1.33		
Ag-Alkyne	C1	-0.09	0.20	-0.12	0.45		
	C2	0.16	0.10	0.22	0.21		
	O4	0.00	0.09	0.00	0.19		
	Ag	0.83	0.05	1.10	0.11		

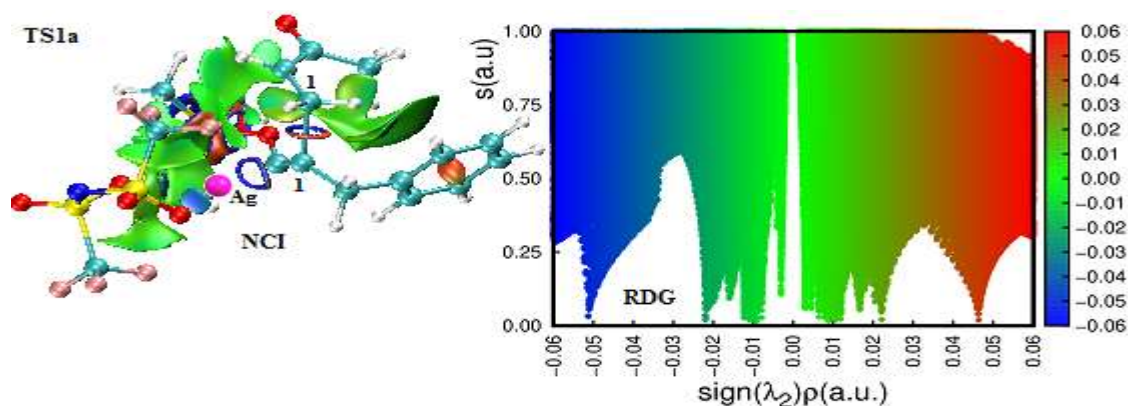
وبذلك فإن انتقال الكثافة الإلكترونية تحدث من الألكين إلى الكيتون. أما في حالة التحفيز بالفضة، فعند تفاعل المعقد **Ag-Alkyne** مع الكيتون، فنلاحظ أن **Ag-Alkyne** يتمتع بكمون كيميائي أعلى من الكيتون بمقدار 0.49، في هذه الحالة تتدفق الكثافة الإلكترونية من **Ag-Alkyne** إلى الكيتون، أما في حالة تفاعل المعقد **Ag-Ketone** مع الألكين، فإن الكمون الكيميائي للألكين أعلى من **Ag-Ketone** بمقدار (1.27 eV)، ويحدث انتقال الكثافة الإلكترونية من الألكين إلى **Ag-Ketone**، ويكون التفاعل أكثر قطبية من الحالة السابقة تشير المؤشرات النيوكليوفيلية والإلكتروفيلية الموضعية المحسوبة (الجدول 2 والشكل 9) إلى أن المركز C1 في الكيتون غير المشبع يتمتع بأعلى مؤشر إلكتروفيلي ($\omega_{C1} = 1.07$ eV)، في حين يتمتع المركز C1 في الألكين بأعلى مؤشر نيوكليوفيلي ($N_{C1} = 0.63$ eV)، وبذلك تقوم المركز C1 للكيتون بالهجوم النيوكليوفيلي على المركز C1 للألكين، وهذا ما يؤكد على عدم إمكانية التفاعل المدروس غير المحفز عبر المسار B. فضلاً عن ذلك، نلاحظ في حالة ارتباط المعقد **Ag-Alkyne** مع الكيتون أن لذرة الكربون C1 للمعقد **Ag-Alkyne** أعلى مؤشر نيوكليوفيلي ($N_{C1} = 0.45$ eV)، ولذرة الكربون C1 للكيتون أعلى مؤشر إلكتروفيلي ($\omega_{C1} = 1.07$ eV)، وهكذا يقوم المركز C1 للمعقد بالهجوم النيوكليوفيلي على الذرة للكيتون لتشكيل الرابطة C1 – C1. أما في حالة ارتباط المعقد **Ag-Ketone** مع الألكين، فنلاحظ أن لذرة C1 للمعقد **Ag-Ketone** تتمتع بأعلى مؤشر إلكتروفيلي ($\omega_{C1} = 1.78$ eV)، ولذرة C1 للألكين أعلى مؤشر نيوكليوفيلي ($N_{C1} = 0.63$ eV)، وبذلك تقوم الذرة C1 للمعقد بالهجوم الإلكتروني على الذرة C1 للألكين لتشكيل الرابطة C1 – C1. وهكذا يؤدي المعقدين **Ag-Ketone** و **Ag-Alkyne** أدواراً مختلف لتشكيل الرابطة C1 – C1، وتشير المقارنة إلى أن الارتباط بين **Ag-Ketone** مع الألكين هو الأنشط، وهذا ما يتفق مع تحليل المؤشرات العامة وكذلك مع حواجز الطاقة المحسوبة لكلا الحالين.



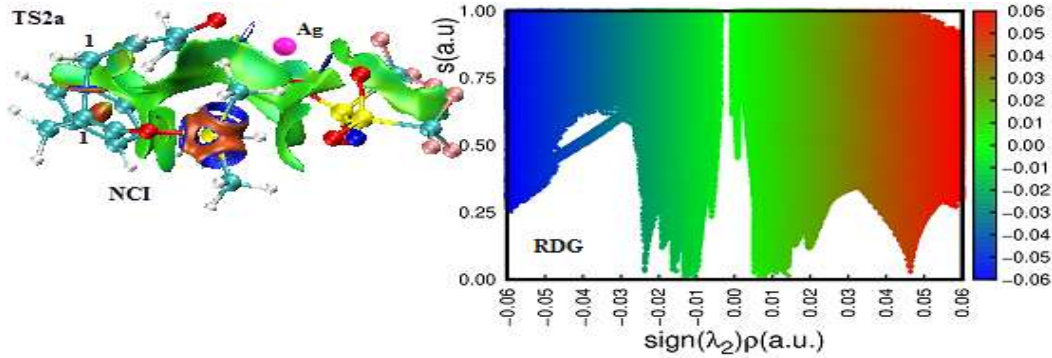
الشكل (٩) توزيع قيم المؤشرات النيكلوفيلية (الزرقاء) والإلكتروفيلية (الحمراء) على بعض المراكز الذرية للكواشف.

7.4 تحليل مؤشرات التأثيرات المتبادلة غير التكافؤية (NCI) ومخططات RDG:

تعطي مؤشرات NCI معلومات حول التأثيرات التكافؤية وغير التكافؤية للجزيئات، بما في ذلك التأثيرات التجاذبية (الأسطح الزرقاء)، والتنافرية (الأسطح الحمراء)، وتأثيرات فان دير فالس (الأسطح الخضراء)، وغيرها من التأثيرات الأخرى، مما تظهر بدورها استقرار الجزيئات، وخاصة للحالات الانتقالية التي تُصادف في آلية التفاعل. يُظهر الشكلان (10) و(11) أسطح التأثيرات المتبادلة التكافؤية وغير التكافؤية مع تدرج الكثافة المُخفّضة (RDG) بدلالة إشارة $\text{sign}(\lambda^2)\rho(r)$ للحالتين الانتقالتين **TS1a** و **TS2a** للمسايرين ١ و ٢. نلاحظ من هذين الشكلين أن المناطق الخضراء (قوى فان دير فالس) في الحالة الانتقالية **TS1a** منتشرة بصورة أقل من تلك العائدة للحالة الانتقالية **TS2a**. يُشير مخطط RDG إلى أن المناطق الحمراء (التنافر) في الحالة الانتقالية **TS1a** أكثر امتداداً من تلك الموجودة في الحالة الانتقالية **TS2a**، مما يشير إلى أن الحالة الانتقالية **TS2a** أكثر استقراراً من الحالة **TS1a**، وهذا ما يتوافق مع طاقات جيبس الحرة، حيث $\Delta G(\text{TS2a}) < \Delta G(\text{TS1a})$ بمقدار 1.5 kcal/mol المحسوبة عند الطريقة النظرية MN12L/SVP-TZVP مع الطريقة SMD بوجود المذيب DCM.



الشكل (10) مؤشرات NCI للحالة الانتقالية **TS1a** مع مخطط RDG (isovalue = 0.35).



الشكل (11) مؤشرات NCI للحالة الانتقالية TS2a مع مخطط RDG (isoval = 0.35).

الاستنتاجات والتوصيات

1. لوحظ أن تفاعل التحلق [2+2] لسيلوكسي الألكين مع الكيتون غير المحفز من أجل الحالة $R^2 = \text{Me}$ و $R^1 = \text{Benzyl}$ يحدث عند ارتباط C1 للألكين مع الذرة C1 للكيتون على مرحلتين بحاجز طاقة حرة قدره (31.3 kcal/mol)، ولا يمكن حدوثه عند ارتباط C1 للألكين مع C2 للكيتون. تتفق هذه النتيجة مع تحليل المؤشرات النيكليوفيلية والإلكتروفيلية للموضعية للكواشف. عموماً لا يمكن حدوث التفاعل [2+2] بدون تحفيز بسبب مصادفتها لحاجز طاقة مرتفع.
2. تضم آلية تفاعل التحلق [2+2] المحفز بالفضة مسارين مختلفين: أحدهما متعلق بتنشيط الألكين (المسار 1)، والآخر متعلق بتنشيط الكيتون غير المشبع (المسار 2)، ولكل مسار حالتين a و b، ويعد المسار 2a المفضل ترموديناميكياً وحركياً بنحو (1.5 kcal/mol) و (5.8 kcal/mol) مقارنة بالمسار 1a، على الترتيب.
3. لدى تصحيح طاقة البنية في الحالة الغازية بوجود مذيبات مختلفة باستخدام الطريقة الكوانتية MN12-L مع مجموعة القاعدة TZVP من أجل جميع الذرات، تبين أن التولوين يقابله أخفض حاجز طاقة حرة مقارنة بالمذيبات الأخرى (الماء و DCM)، وبذلك يعد المذيب الأنسب مقارنة بالمذيب DCM المستخدم تجريبياً.
4. درست تأثير جملتين من متبادلات الألكين والكيتون في تنشيط التفاعل، وتبين أن أخفض حاجز طاقة حرة تعزى إلى الجملة II في حالة $R^2 = \text{CH}_3$ و $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$. عموماً يمكن ترتيب فعالية المتبادلات للجملتين على النحو الآتي: $\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{OMe}$ للجملة I، وللجملة II الترتيب نفسه من حيث حواجز الطاقة الحرة، أما من حيث طاقة التنشيط فيصبح الترتيب كالاتي $\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{OMe}$ للجملة I، و $\text{CH}_3 > \text{OMe} > \text{Ph}$ للجملة II. تتوافق هذه النتائج مع الملاحظات التجريبية من أجل كلا الجملتين I و II مع الحالتين $R^2 = \text{OMe}$ و $R^2 = \text{Ph}$ من حيث المردود.
5. يؤكد تحليل مؤشرات NCI و RGD على انتقائية التفاعلات المدروسة؛ أي تتوافق نتائج هذه التحاليل مع تحليل تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية لتفاعل التحلق [2+2] من أجل الحالة $R^2 = \text{CH}_3$ و $R^1 = \text{Benzyl}$ ، يشير هذا التحليل إلى أن الحالة TS2a أكثر استقراراً من الحالة TS1a.

References

1. NAMYSLO, J.؛ Kaufmann, D. 2003, *The application of cyclobutane derivatives in organic synthesis. Chemical reviews U.S.A* ,Vol. 103, N. 4, 1485-1538.
2. DEMBITSKY, V.2008, *Bioactive cyclobutane-containing alkaloids. Journal of natural medicines Japanese, Springer* ,Vol.62,No.1, 1-33.
3. GHOSEZ, L.؛ Marchand-Brynaert, J. 1991, *In Comprehensive Organic Synthesis*, 1st ,Elsevier, U.K ,85.
4. MEIJERE, A, D. 1997, *HOUBEN–Weyl*. 4th , Thieme, Stuttgart, Germany ,1000- ١٢٠٠.
5. ALCAIDE, B.؛ Almendros,P.؛Aragoncillo,C.2010, *Exploiting [2+ 2] cycloaddition chemistry: achievements with allenes. Chemical Society Reviews U.K*,Vol.39, No.2,783-816.
6. MAULEON, P. 2013,*Gold-Catalyzed Intermolecular Enantioselective [2+ 2] Cycloadditions of Sulfonylallenamides and Styrenes. ChemCatChem Germany*, Vol.5, No. 8,2149–2151.
7. Xu, Y., CONNER, M. ؛ Brown, M. 2015, *Cyclobutane and cyclobutene synthesis: catalytic enantioselective [2+ 2] cycloadditions. Angewandte Chemie International Edition Germany*, Vol.54,No. 41, 11918-11928.
8. FRUCTOS, M. ؛ Prieto, A. 2016, *[2+ 2] Cycloaddition reactions promoted by group 11 metal-based catalysts. Tetrahedron Spain* ,Vol. 72,No. 3, 355-369.
9. LAUTENS, M.؛ Klute, W.؛Tam, W. 1996, *Transition metal-mediated cycloaddition reactions. Chemical reviews U.S.A* ,Vol. 96,No. 1, 49-92.
10. THAKUR, A.؛ Louie, J. 2015, *Advances in nickel-catalyzed cycloaddition reactions to construct carbocycles and heterocycles. Accounts of chemical research U.S.A* , Vol.48,No. 8, 2354-2365.
11. PELLISSIER, H. 2015, *Enantioselective nickel-catalysed cycloaddition reactions. Tetrahedro Holland* , Vol.71,No.47, 8855-8869.
12. KUMAR, R.؛ Tokura, H.؛ Nishimura, A.؛ Mori, T.؛ Hoshimoto, Y.؛ Ohashi, M.؛Ogoshi, S. 2015, *Nickel (0)/N-heterocyclic carbene-catalyzed asymmetric [2+ 2+ 2] cycloaddition of two enones and an alkyne: Access to cyclohexenes with four contiguous stereogenic centers. Organic Letters U.S.A*,Vol.17,No.24, 6018-6021.
13. SCHRAUZER, G. ؛ Glockner, P. 1964, *Über die katalytische Anlagerung von Olefinen und Alkinen an Norbornadien mit Ni0-Verbindungen und einem neuen NiII-Komplex. Chemische Germany*, Vol.97,No.9, 2451-2462.
14. HUANG, D.؛ Rayabarapu, D. ؛Li, L.؛ Sambaiah, T.؛Cheng, C.2000, *Nickel-Catalyzed [2+ 2] Cycloaddition of Alkynes with Activated Cyclic Alkenes: Synthesis and Novel Ring Expansion Studies of Cyclobutene Products.Chemistry–A European Journal U.S.A*,Vol. 6,No. 20, 3706-3713.

15. QIAN, H; Zhao, W.؛Sun, J. 2014, *Siloxy Alkynes in Annulation Reactions*.*The Chemical Record* Germany,Japan , Vol.14,No.6, 1070-1085.
16. SWEIS, R.؛Schramm, M. ؛ Kozmin, S. 2004,*Silver-catalyzed [2+ 2] cycloadditions of siloxy alkynes*.*Journal of the American Chemical Society* U.S.A Vol.126,No.24,7442-7443.
17. FICINI, J. 1976, *Ynamine: a versatile tool in organic synthesis*. *Tetrahedron Britain*, Vol.32,No.13, 1449-1486.
18. NARASAKA, K.؛ Hayashi, Y.؛ Shimadzu, H.؛ Niihata, S. 1992, *Asymmetric [2+ 2] cycloaddition reaction catalyzed by a chiral titanium reagent*. *Journal of the American Chemical Society* U.S.A, Vol.114,No.23, 8869-8885.
19. ITO, H.؛ Hasegawa, M.؛ Takenaka, Y.؛ Kobayashi, T.؛ Iguchi, K. 2004, *Enantioselective total synthesis of (+)-tricycloclavulone*. *Journal of the American Chemical Society* U.S.A, Japan ,Vol.126,No.14, 4520-4521.
20. NOYORI,R.؛Ishigami,T.؛ Hayashi, N.؛ Takaya, H. 1973, *Transition metal catalyzed [2+ 2] cross-addition of olefins. Nickel (0)-catalyzed cycloaddition of norbornadiene and methylenecyclopropane*. *Journal of the American Chemical Society* U.S.A, Vol.95,No. 5, 1674-1676.
21. MITSUDO, T. ؛ Naruse, H.؛ Kondo, T.؛ Ozaki, Y.؛Watanabe, Y.1994, *[2+ 2] Cycloaddition of norbornenes with alkynes catalyzed by ruthenium complexes*. *Angewandte Chemie International Edition in English* Germany,Vol.33,No.5, 580-581.
22. BAIK, T. ؛ Luis, A. ؛Wang, L. ؛ Krische, M. 2001, A *diastereoselective metal-catalyzed [2+ 2] cycloaddition of bis-enones*. *Journal of the American Chemical Society* U.S.A,Vol.123,No.27, 6716-6717.
23. NISHIMURA, A.؛ Ohashi, M.؛Ogoshi, S. 2012, *Nickel-catalyzed intermolecular [2+ 2] cycloaddition of conjugated enynes with alkenes*. *Journal of the American Chemical Society* U.S.A ,Vol.134,No.38, 15692-15695.
24. KUMAR, R.؛ Tamai, E.؛ Ohnishi, A.؛ Nishimura, A.؛ Hoshimoto, Y.؛ Ohashi, M.؛ ؛ Ogoshi, S. 2016, *Nickel-catalyzed enantioselective synthesis of cyclobutenes via [2+ 2] cycloaddition of α , β -unsaturated carbonyls with 1, 3-enynes*. *Synthesis* Germany ؛U.S.A, Vol.48 ,No. 17, 2789-2794.
25. LEWANDOS,G.؛Gregston,D.؛Nelson, F. 1976,*Silver (I) trifluoromethanesulfonate π -complexes of olefins and alkynes. Stability and structure*. *Journal of Organometallic Chemistry* Holland ,Vol.118, No.3, 363-374.
26. MONTGOMERY,J .2000, Nickel - catalyzed cyclizations, couplings,and cycloadditions involving three reactive components. *Accounts of Chemical Research* U.S.A ,Vol.33, No.7, 467-473.

27. MILLER, K. † Huang, W. † Jamison, T. 2003, *Catalytic asymmetric reductive coupling of alkynes and aldehydes: enantioselective synthesis of allylic alcohols and α -hydroxy ketones*. *Journal of the American Chemical Society U.S.A* ,Vol .125 ,No.12, 3442-3443.
28. PEVERATI, R.† Truhlar, D.2012, *An improved and broadly accurate local approximation to the exchange–correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics*. *Physical Chemistry Chemical Physics U.K* ,Vol.14, No.38, 13171-13174.
29. MARENICH, A. † Cramer, C. † Truhlar, D. 2009, *Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions*. *The Journal of Physical Chemistry B U.S.A*,Vol.113 ,No.18, 6378-6396.
30. FRISCH, M. † Trucks, G. † Schlegel, H. † Scuseria, G. † Robb, M.† Cheeseman, J. † Fox, D. 2016, *Gaussian 16*. A.03, Inc Wallingford, CT.
31. DOMINGO, L. † Ríos-Gutiérrez, M. †Pérez, P. 2016, *Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity*. *Molecules Switzerland* ,Vol. 21,No. 6,748.
32. DOMINGO, L. † Pérez, P.† Sáez, J. 2013, *Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions*. *RSC advances U.K* ,Vol.3 ,No. 5, 1486-1494.
33. CONTRERAS-García, J.† Johnson, E. † Keinan, S.† Chaudret, R.† Piquemal, J. † Beratan, D.† Yang, W. 2011, *NCIPLLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions*. *Journal of chemical theory and computation U.S.A* ,France Vol.7,No. 3, 625-632.