

مطالعه سینتیکی واکنش‌های حلقه زائی میان نیتریل اکسیدها، نیتریل سولفیدها و تری آزول‌ها با سیکلو آلکین‌های ساده به روش DFT

الهه رجائیان*

گروه شیمی دانشکده علوم پایه، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

آوات (آرمان) طاهر پور

دانشکده شیمی آلی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

چکیده: در این تحقیق، فعالیت و اثر انرژی پتانسیل فشار حلقه در سیکلو آلکین‌های ساده ۱۰-۷ عضوی در واکنش با نیتریل اکسیدها، نیتریل سولفیدها و تری آزول‌ها توسط روش DFT مطالعه شده است. خواص ساختاری، داده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی مثل تغییرات انرژی آزاد واکنش ($\Delta_r G$)، تغییرات انرژی آزاد حالت گذار (ΔG^*) و ثابت‌های سرعت واکنش در دمای ۲۹۸ K بدست آمده و تاثیر گروه‌های استخلافی (R) در دوقطبی‌ها (R-CNO, R-CNS, R-N3) بر روی بروی سرعت واکنش بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش اندازه حلقه و خمش پیوند سه گانه و در نتیجه افزایش انرژی پتانسیل فشار حلقه در سیکلو آلکین‌ها، ΔG^* واکنش حلقه زائی کاهش می‌یابد. همچنین ثابت‌های سرعت و تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها با کاهش اندازه حلقه افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: محاسبات اربیتال مولکولی، DFT، واکنش حلقه زائی، نیتریل اکسید، نیتریل سولفید، تری آزول

KEYWORDS: molecular orbital calculations, DFT, cycloaddition reaction, Nitrile oxide, Nitrile Sulfide, Triazole.

مقدمه

واکنش با یک آلکین، ایزوکسازول تولید می‌کند. در واکنش آلکین‌ها با آزیدها، تری آزول‌ها تشکیل می‌شوند. تری آزولها بعنوان آنتی HIV و معرف‌های ضد میکروبی و معرف‌های آلرژیک شناخته شده‌اند [۹-۵]. همچنین مشتقات ایزوتیازول‌ها می‌توانند از واکنش حلقه زایی میان یک نیتریل سولفید با یک آلکین تولید شود. این ترکیبات بعنوان یک واحد ساختمانی می‌تواند در تهیه ترکیبات پیچیده تری همچون داروهای زیپرازیدین و پریروسیپایرون با فعالیت‌های بیولوژیکی بکار روند.

در شیمی آلی، واکنش‌های حلقه زائی دیلز آلدِر و ۳و۱- دو قطبی (معروف به حلقه زائی هویزگن)، روش‌های موثرتری برای تشکیل حلقه‌های ۵ یا ۶ عضوی می‌باشند [۱]. در میان این روش‌ها، واکنش‌های حلقه زائی نیتروزو آلکن‌ها [۲]، آزو آلکن‌ها [۳] و نیتریل اکسیدها [۴]، ابزار مهمی برای سنتز ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار مانند ۱ و ۲ اکسازین‌ها، پیریدازین‌ها و ایزوکسازولین‌ها هستند. حلقه زایی بین یک نیتریل اکسید و یک آلکن تولید محصولات حلقه ایزوکسازولین می‌کند در حالی که

* عهده‌دار مکاتبات

• آدرس دیگر: مرکز تحقیقات بیولوژی پزشکی، دانشکده علوم پزشکی، کرمانشاه، ایران

+Email: erlaajhaeeian@gmail.com

افزایش می‌یابد. انرژی فشار و فعالیت سیکلوآلکین‌ها با کاهش اندازه حلقه افزایش می‌یابد [۱۹-۱۳]. انرژی‌های فشار حلقه‌های ۷ عضوی تا ۱۰ عضوی به ترتیب عبارتند از ۱۰/۱، ۹/۵، ۸/۳ و ۷/۸ کیلو کالری بر مول [۱۹]. ما واکنش حلقه زائی سیکلوآلکین‌های ساده را با الف) نیتریل اکسیدهای استخلاف‌دار شده (R-CNO) ساده را با الف) نیتریل اکسیدهای استخلاف‌دار شده (R-CNS) و ج) تری آزل‌های استخلاف‌دار شده (R-N3) مطالعه کردیم. (شما ۱)

بخش تجربی

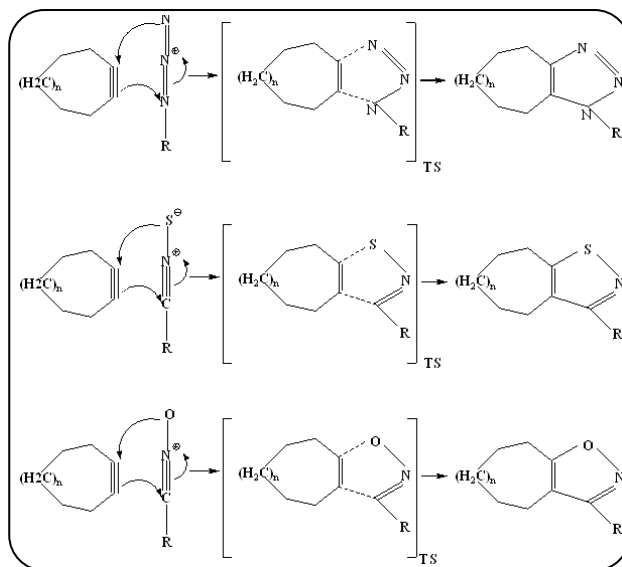
محاسبات اربیتال مولکولی DFT با برنامه‌گوسین اجرا شد [۲۰]. همه ساختارها در سطح B3LYP با سری پایه ۶G-۳۱ بهینه شدند. برای تعیین ساختار حالت گذار از روش STQN استفاده شد. در این روش از ساختارهای مواد اولیه و محصولات و همچنین ساختار حدسی از حالت گذار بعنوان داده‌های ورودی استفاده می‌شود و با هر مرحله محاسبات به ساختار دقیق حالت گذار نزدیک می‌شود. بعد از بهینه‌سازی ساختار حالت گذار، فرکانس‌های ارتعاشی آن تعیین شده و به کمک محاسبات توابع تقسیم، تغییرات آنژی و تغییرات آنالپی، انرژی‌های آزاد فعالسازی (ΔG^*) محاسبه شد. همچنین از روی انرژی‌های آزاد مواد اولیه و محصولات، تغییرات انرژی و واکنش ($\Delta_r G$) در دمای ۲۹۸ K محاسبه گردید ثابت شد که همه حالات گذار دارای یک فرکانس موهومی می‌باشند. از فرکانس‌ها برای محاسبه انرژی‌های آزاد فعالسازی (ΔG^*) و تغییرات انرژی و واکنش ($\Delta_r G$) در دمای ۲۹۸ K استفاده شد. همچنین ثابت‌های سرعت به کمک معادله آیرینگ [۲۱] بدست آمده از تئوری حالت گذار محاسبه شدند:

$$k = k_B T/h \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (1)$$

که ΔG^* ، اختلاف انرژی آزاد میان حالات گذار و واکنش دهنده‌ها و k_B ثابت بولتزمن، T دمای کلین و h ثابت پلانک ثابت بولتزمن می‌باشد. در این تحقیق، واکنش حلقه زائی ۳و۱- دوقطبی سیکلوآلکین‌های ساده (حلقه ۷ (C7) تا ۱۰ عضوی (C10)) با دوقطبی‌های R-CNS، R-CNO و R-N3 بررسی گردید (R= H, CH3, Ph, Ph(CH3)3).

بحث و نتیجه‌گیری

پارامترهای ساختاری برای سیکلوآلکین‌ها و دوقطبی‌ها و محصولات و حالات گذار آن‌ها در جداول (۷-۱) ثبت شده است. نتایج نشان می‌دهند که پیوندهای جدیدی که در حین تشکیل



شما ۱ - حلقه زائی ۳و۱- دوقطبی هویزگن برای واکنش بین سیکلو آلکین‌های ۷ تا ۱۰ عضوی ($n = 1 - 4$) با دوقطبی‌های استخلاف‌دار (R = H, CH₃, Ph & Ph(CH₃)₃)

حلقه زائی ۳و۱- دوقطبی، از واکنش‌های شیمی آلی، متعلق به دسته بزرگی از واکنش‌های حلقه زائی است [۱۱-۱۰] که واکنش بین یک دوقطبی و یک دوقطبی دوست با 2π الکترون (بیشتر از نوع آلکن‌های استخلاف‌دار)، برای تشکیل حلقه ۵ عضوی می‌باشد. 2π الکترون دوقطبی دوست و ۴ الکترون دوقطبی بطور همزمان، در واکنش شرکت می‌کنند. یک شرط لازم برای انجام چنین واکنشی، برهم کنش بین اربیتال‌های HOMO (بالا ترین سطح انرژی اشغال شده) و LUMO (پائین ترین سطح انرژی اشغال نشده) بسته به انرژی‌های نسبی اربیتال‌های دوقطبی و دوقطبی دوست می‌باشد. اگر فاصله لایه‌های HOMO دوقطبی و LUMO دوقطبی دوست با فاصله لایه‌های HOMO دوقطبی و LUMO دوقطبی را یکسان باشد، در این حالت دوقطبی را HOMO-LUMO کنترل یا آمبی‌فیلیک گویند. نیتریل اکسیدها، نیتریل سولفیدها و آزیدها نمونه‌هایی از این دسته دوقطبی‌ها می‌باشند. هر استخلافی روی دوقطبی دوست و یا دوقطبی می‌تواند با کم کردن فاصله لایه‌های انرژی، واکنش را تسریع کند. یعنی یک گروه الکترون کشنده می‌تواند لایه LUMO را پایین آورده در حالی که یک گروه الکترون دهنده می‌تواند لایه HOMO را بالا ببرد [۱۲] واکنش حلقه زائی (۳+۲) نیتریل اکسیدها، نیتریل سولفیدها و تری آزل‌ها با یک دوقطبی دوست، یک واکنش همزمان 6π الکترون می‌باشد. انرژی فشار در سیکلوآلکین‌های ساده با خمش طبیعی پیوند سه گانه خطی

جدول ۱ - پارامترهای ساختاری انتخابی نیتریل اکسیدها

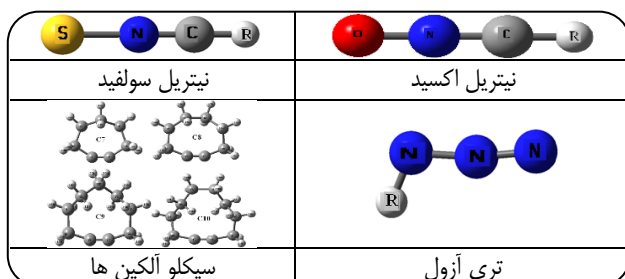
پارامترها	نیتریل اکسیدها			
	طول پیوند (°A)	HCNO	CH ₃ CNO	PHCNS
O2-N1	۱/۲۱	۱/۲۱	۲/۱۰	۱/۲۲
N1-C3	۱/۱۵	۱/۱۵	۱/۱۵	۱/۱۵
C3-C4	-	۱/۲۱	۱/۵۴	۱/۴۲
C4-C5	-	-	۱/۳۹	۱/۴۱
C4-C9	-	-	۱/۳۹	۱/۴۱
C5-C6	-	-	۱۱۹/۹۹	۱/۳۹
C9-C8	-	-	۱/۳۹	۱/۳۹
زاویه پیوند (°)				
O2-N1-C3	۱۷۹/۹۷	۱۷۹/۹۹	۱۸۰/۰۰	۱۷۹/۹۹
N1-C3-H4	۱۷۹/۹۶	-	-	-
N1-C3-C4	-	۱۷۹/۹۷	۱۷۹/۹۷	۱۷۹/۹۶
C3-C4-C5	-	-	۱۱۹/۹۹	۱۱۹/۰۶
C3-C4-C9	-	-	۱۲۰/۱۰	۱۱۹/۴۵
C4-C5-C12	-	-	-	۱۲۰/۵۳
C4-C9-C16	-	-	-	۱۲۰/۸۶

جدول ۳ - پارامترهای انتخابی تری آزلوها

پارامترها	تری آزلوها		
	طول پیوند (°A)	HN ₃	CH ₃ N ₃
N1-N2	۱/۱۴	۱/۱۴	۱/۱۴
N1-N3	۱/۲۴	۱/۲۳	۱/۲۳
N3-H4	۱/۰۲	-	-
N3-C4	-	۱/۴۷	۱/۴۲
C4-H2	-	۱/۰۹	-
C4-C5	-	-	۱/۳۹
C4-C9	-	-	۱/۴۰
زاویه پیوند (°)			
N2-N1-N3	۱۰۹/۹۷	-	۱۷۲/۶۵
N1-N3-H4	۱۷۹/۹۳	-	-
N1-N3-C4	-	۱۱۶/۴۱	۱۷۲/۶۵
N3-C4-H5	-	۱۰۸/۷۲	-
N3-C4-C5	-	-	۱۱۵/۸۲
N3-C4-C9	-	-	۱۲۳/۹۵
C4-C5-H10	-	-	۱۱۸/۹۰

جدول ۲ - پارامترهای انتخابی نیتریل سولفیدها

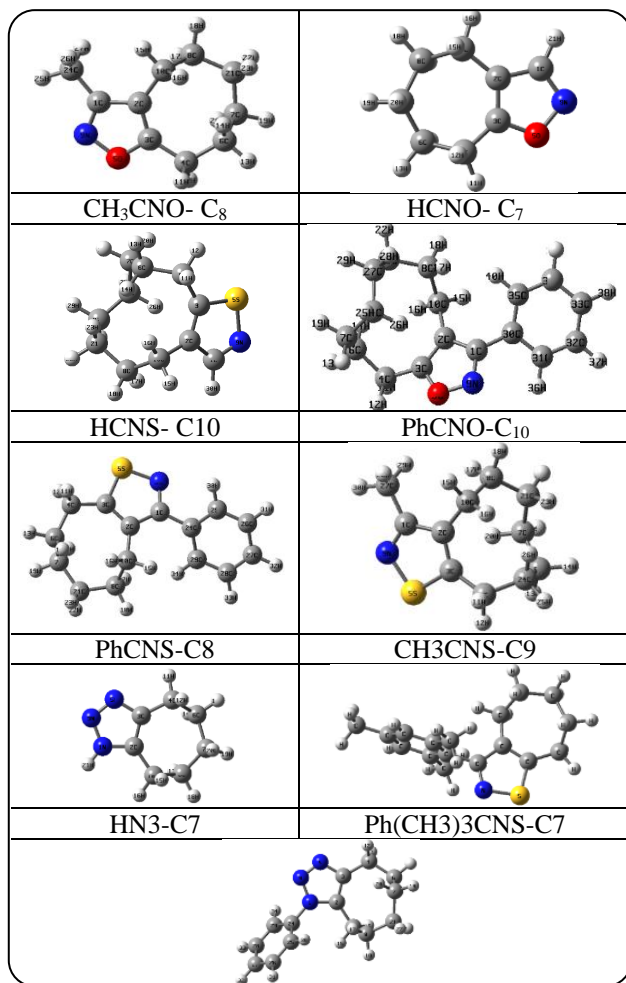
پارامترها	نیتریل سولفیدها			
	طول پیوند (°A)	HCNO	CH ₃ CNO	PHCNS
S2-N1	۱/۶۱	۱/۶۳	۱/۶۲	۱/۶۲
N1-C3	۱/۱۵	۱/۱۵	۱/۱۷	۱/۱۷
C3-C4	-	۱/۴۵	۱/۴۱	۱/۴۰
C4-C5	-	-	۱/۴۱	۱/۴۲
C4-C9	-	-	۱/۴۱	۱/۴۱
C5-C6	-	-	۱/۳۹	۱/۳۹
C9-C8	-	-	۱/۳۹	۱/۳۹
زاویه پیوند (°)				
S2-N1-C3	۱۷۹/۹۹	۱۷۹/۹۹	۱۸۰/۰۰	۱۷۹/۹۷
N1-C3-H4	۱۷۹/۹۳	-	-	-
N1-C3-C4	-	۱۷۹/۹۷	۱۷۹/۹۷	۱۷۹/۸۸
C3-C4-C5	-	-	۱۲۱/۱۸	۱۱۹/۳۳
C3-C4-C9	-	-	۱۲۰/۱۷	۱۱۹/۴۶
C4-C5-C12	-	-	-	۱۲۰/۶۶
C4-C9-C16	-	-	-	۱۲۰/۶۸



شکل ۱ - ساختارهای بهینه شده دو قطبی های استخلاف دار و سیکلو آلکین های ۷ تا ۱۰ عضوی

۲/۵۴، ۲/۲۱] ب- در نیتریل سولفیدها (R-CNS)، طول پیوندهای C1-C2 و C3-S5 برای R=H برابر با [۲/۱۹، ۳/۱۹]، [۲/۱۷، ۳/۱۷]، [۲/۳۰، ۳/۳۰]، [۲/۱۸، ۳/۱۸] و [۲/۱۶، ۳/۲۳] ج- در تری آزلوها (R-N3)، طول پیوندهای C1-N18 و N2-C2 برای R=H برابر با [۲/۳۲، ۲/۴۰]، [۲/۳۴، ۲/۱۵]، [۲/۲۹، ۲/۰۹] و [۲/۲۳، ۲/۰۹]. همانطور که ملاحظه می‌شود طول پیوندهای جدید تشکیل شده در حالت گذار، به علت عدم تقارن پیوندها در دو قطبی های متفاوت، یکسان نمی‌باشند. برای بقیه R داده‌ها در جداول (۷-۵) موجود می‌باشد. در شکل‌های (۳-۱)، ساختارهای بهینه شده مواد اولیه و برخی از محصولات و حالات گذار نشان داده شده است. همچنین سطح انرژی و سد های انرژی با تغییر موقعیت و فاصله بین اتم‌های مناسب در مسیر واکنش تحقیق شده است و منحنی

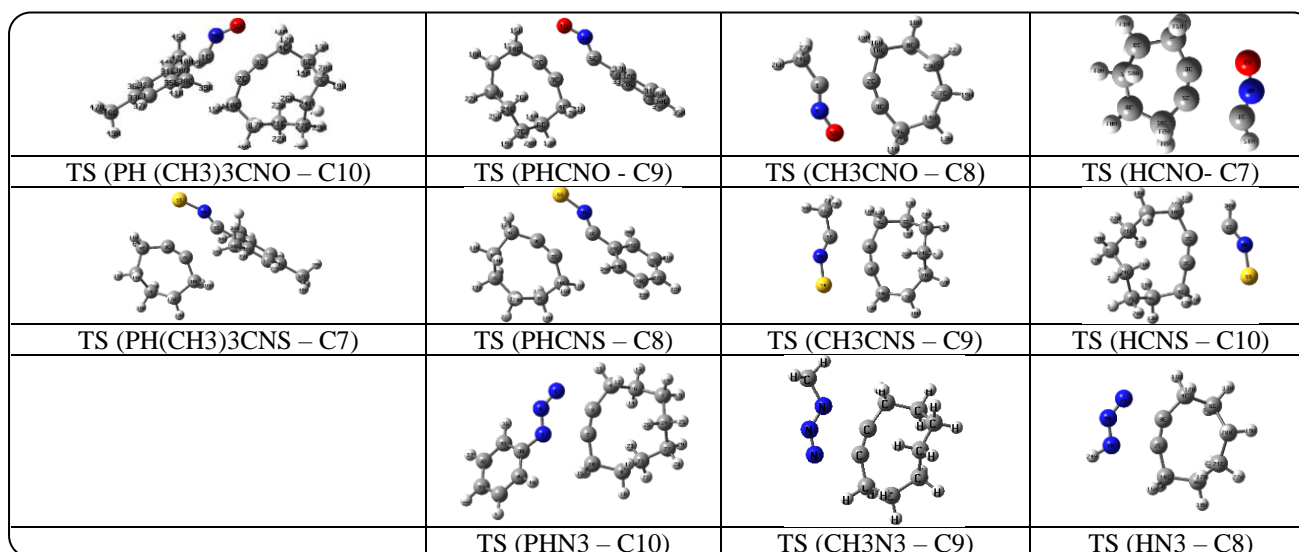
ساختارهای حالت گذار واکنش دوقطبی‌های زیر با سیکلو آلکین‌های (۷-۱۰) عضوی تشکیل می‌شوند، به ترتیب از C7 تا C10 عبارتند از: الف - در نیتریل اکسیدها (R-CNO)، طول پیوند C1-C2 و C3-O5 برای R=H برابر با [۲/۴۲، ۲/۵۲]، [۲/۵۰، ۲/۳۴]، [۲/۴۷، ۲/۲۴] و



شکل ۲ - ساختار بهینه شده برخی از محصولات واکنش بین سیکلو آلکین ها (C₇- C₁₀) و دو قطبی های استخلاف دار

جدول ۴ - پارامترهای ساختاری انتخابی سیکلوآلکین ها (C₇-C₁₀)

پارامتر	C7	C8	C9	C10
طول پیوند (°A)				
C1-C2	۱/۲۱	۱/۲۱	۱/۲۱	۱/۲۱
C2-C3	۱/۴۶	۱/۴۶	۱/۴۶	۱/۴۶
C3-C4	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵
C5-C6	۱/۵۵	۱/۵۶	۱/۵۵	۱/۵۵
C1-C5	۱/۴۷	-	۱/۴۶	-
C1-C7	-	۱/۴۶	-	-
C1-C9	-	-	-	۱/۴۶
زاویه پیوند				
C1-C2-C3	۱۴۶/۰۰	۱۵۷/۴۶	۱۶۲/۸۶	۱۶۶/۹۹
C2-C3-C4	۱۰۴/۳۳	۱۰۶/۳۳	۱۰۷/۳۰	۱۰۷/۷۸
C2-C1-C9	-	-	-	۱۶۵/۳۹
C2-C1-C5	۱۴۴/۸۰	-	۱۶۱/۴۹	-
C7-C1-C2	-	۱۰۶/۳۲	-	-
C1-C9-C10	-	-	-	۱۰۷/۹۵
C1-C7-C8	-	۱۰۶/۳۰	-	-
C2-C3-H13	-	-	-	۱۱۰/۷۹
C2-C3-H11	-	۱۱۰/۳۵	۱۱۰/۵۹	-
C2-C3-H14	-	-	-	۱۱۲/۰۸
C2-C3-H10	-	-	۱۱۲/۴۰	-
C2-C3-H12	-	۱۱۳/۳۷	-	-
C1-C9-H11	-	-	-	۱۱۱/۹۷
C1-C5-H9	-	-	۱۱۲/۲۵	-
C1-C7-H9	-	۱۱۳/۷۲	-	-
C1-C5-H11	۱۱۴/۵	-	-	-



شکل ۳ - ساختار برخی از حالات گذار بین سیکلو آلکین ها (C₇- C₁₀) و دو قطبی های استخلاف دار

جدول ۵ - پارامترهای ساختاری انتخابی نیتریل اکسیدها و محصولات و حالات گذار آنها در واکنش با سیکلو آلکین ها (C7-C8)

پارامتر	C7								C8							
	H-CNO		CH ₃ -CNO		Ph-CNO		Ph(CH ₃) ₃ -CNO		H-CNO		CH ₃ -CNO		Ph-CNO		Ph(CH ₃) ₃ -CNO	
	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod
طول پیوند																
C2-C3	۱/۲۲	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷
C3-C4	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹	۱/۴۶	۱/۴۹
C1-C2	۲/۵۲	۱/۴۲	۲/۳۴	۱/۴۳	۲/۵۲	۱/۴۳	۲/۴۹	۱/۴۳	۲/۳۴	۱/۴۲	۲/۳۶	۱/۴۳	۲/۳۸	۱/۴۴	۲/۳۶	۱/۴۴
C3-O5	۲/۴۲	۱/۳۵	۲/۵۰	۱/۳۵	۲/۴۲	۱/۳۵	۲/۳۹	۱/۳۵	۲/۵۰	۱/۳۵	۲/۴۰	۱/۳۵	۲/۳۶	۱/۳۵	۲/۳۳	۱/۳۵
C1-N9	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۲۹	۱/۳۱	۱/۱۹	۱/۳۲	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱
N9-O5	۱/۲۲	۱/۴۰	۱/۱۹	۱/۴۰	۱/۲۲	۱/۳۹	۱/۲۱	۱/۴۰	۱/۲۱	۱/۳۹	۱/۲۲	۱/۴۰	۱/۲۲	۱/۳۹	۱/۲۳	۱/۳۹
زاویه پیوند																
C1-N9-O5	۱۵۲/۹۶	۱۰۴/۵۵	۱۵۲/۶۰	۱۰۵/۴۵	۱۵۱/۶۲	۱۰۵/۴۸	۱۵۰/۳۱	۱۰۵/۴۵	۱۴۷/۳۴	۱۰۴/۳۶	۱۴۶/۶۸	۱۰۹/۱۸	۱۴۵/۳۷	۱۰۵/۶۰	۱۴۴/۱۳	۱۰۵/۴۲
H21-C1-N9	۱۴۸/۲۴	۱۱۸/۷۲	-	-	-	-	-	-	۱۳۹/۷۱	۱۱۹/۰۱	-	-	-	-	-	-
C21-C1-N9	-	-	۱۵۰/۴۱	۱۱۹/۷۰	۱۴۸/۲۴	۱۱۸/۸۷	۱۵۳/۳۲	۱۲۰/۳۰	-	-	۱۴۵/۹۲	۱۱۹/۸۵	۱۴۴/۳۵	۱۱۸/۷۱	۱۴۸/۵۰	۱۲۰/۲۳
C3-O5-N9	۹۰/۰۵	۱۰۹/۵۷	۹۰/۵۴	۱۰۹/۳۱	۹۲/۹۹	۱۰۹/۶۷	۹۳/۷۳	۱۰۹/۳۷	۹۰/۵۰	۱۱۰/۳۱	۹۲/۶۳	۹۲/۰۳	۹۴/۴۱	۱۰۹/۸۸	۹۴/۹۱	۱۱۰/۰۴
C2-C1-N9	۹۱/۴۸	۱۱۳/۳۱	۸۹/۸۰	۱۱۲/۱۵	۸۲/۵۱	۱۱۱/۸۳	۸۹/۹۷	۱۱۲/۱۳	۹۶/۵۴	۱۱۳/۴۹	۹۴/۴۲	۱۱۲/۰۶	۹۳/۳۸	۱۱۱/۹۷	۹۴/۲۸	۱۱۲/۰۸
C2-C3-O5	۱۰۱/۸۶	۱۰۹/۷۲	۱۰۳/۴۳	۱۰۹/۷۲	۱۰۳/۸۵	۱۰۹/۶۳	۱۰۳/۸۲	۱۰۹/۶۶	۱۰۰/۹۶	۱۰۹/۲۳	۱۰۲/۲۱	۱۲۲/۸۰	۱۰۴/۰۶	۱۰۹/۵۳	۱۰۳/۴۲	۱۰۹/۴۰
C3-C2-C1	۱۰۳/۶۳	۱۰۲/۷۶	۱۰۲/۵۰	۱۰۴/۲۸	۱۰۲/۰۱	۱۰۳/۳۲	۱۰۲/۱۶	۱۰۳/۲۹	۱۰۴/۶۴	۱۰۲/۶۳	۱۰۴/۰۴	۱۰۳/۱۵	۱۰۲/۱۳	۱۰۲/۹۳	۱۰۳/۲۵	۱۰۲/۹۷
C2-C1-H21	۱۲۶/۰۳	۱۰۲/۷۶	-	-	-	-	-	-	۱۲۳/۷۴	۱۲۷/۴۶	-	-	-	-	-	-
C2-C1-C21	-	-	۱۱۹/۷۸	۱۲۸/۱۱	۱۲۱/۸۰	۱۲۹/۲۶	۱۱۶/۶۹	۱۲۷/۵۱	-	-	۱۱۹/۶۵	۱۲۸/۰۴	۱۲۱/۰۶	۱۲۹/۲۵	۱۱۷/۲۰	۱۲۷/۶۴
C4-C3-O5	۱۱۰/۱۲	۱۱۷/۳۵	۱۰۷/۸۴	۱۱۷/۸۴	۱۰۷/۲۲	۱۱۶/۸۳	۱۰۷/۷۱	۱۱۷/۳۲	۹۹/۵۵	۱۱۴/۹۸	۹۸/۶۲	۱۰۱/۳۵	۹۷/۷۹	۱۱۴/۵۵	۹۸/۴۶	۱۱۴/۶۹
C2-C3-C4	۱۴۲/۰۳	۱۳۲/۸۴	۱۴۸/۶۸	۱۴۸/۶۸	۱۴۸/۹۱	۱۳۳/۴۴	۱۴۸/۳۸	۱۳۲/۹۳	۱۵۹/۴۷	۱۳۵/۷۱	۱۵۸/۳۰	۱۳۵/۸۲	۱۵۳/۰۳	۱۳۵/۸۴	۱۵۸/۰۹	۱۳۵/۸۲
C9								C10								
طول پیوند																
C2-C3	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۴	۱/۳۷	۱/۲۴	۱/۳۷	۱/۲۷	۱/۳۷	۱/۲۶	۱/۳۶	۱/۲۴	۱/۳۷	۱/۲۴	۱/۳۷
C3-C4	۱/۴۸	۱/۴۹	۱/۴۸	۱/۴۹	۱/۴۸	۱/۴۹	۱/۴۷	۱/۴۹	۱/۴۲	۱/۴۹	۱/۴۴	۱/۵۰	۱/۴۷	۱/۵۰	۱/۴۷	۱/۴۹
C1-C2	۲/۲۴	۱/۴۲	۲/۲۸	۱/۴۳	۲/۳۱	۱/۴۴	۲/۳۱	۱/۴۳	۲/۲۰	۱/۴۲	۲/۲۵	۱/۴۳	۲/۲۶	۱/۴۴	۲/۲۵	۱/۴۳
C3-O5	۲/۴۷	۱/۳۵	۲/۳۶	۱/۳۵	۲/۳۰	۱/۳۵	۲/۳۰	۱/۳۵	۲/۵۶	۱/۳۵	۲/۴۱	۱/۳۵	۲/۳۱	۱/۳۵	۲/۲۹	۱/۳۵
C1-N9	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۱	۱/۳۱	۱/۲۱	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۱	۱/۳۲	۱/۲۱	۱/۳۱
N9-O5	۱/۲۱	۱/۳۹	۱/۲۲	۱/۴۰	۱/۲۲	۱/۲۱	۱/۲۳	۱/۳۹	۱/۲۲	۱/۳۹	۱/۲۳	۱/۳۹	۱/۲۲	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۴۰
زاویه پیوند																
C1-N9-O5	۱۴۴/۳۱	۱۰۴/۳۸	۱۴۳/۴۵	۱۰۵/۱۱	۱۴۱/۵	۱۰۵/۶۰	۱۴۱/۰۷	۱۰۵/۲۵	۱۴۳/۲۲	۱۰۴/۳۵	۱۴۱/۸۹	۱۰۵/۰۴	۱۴۰/۰۳	۱۰۵/۲۹	۱۳۹/۲۸	۱۰۵/۲۰
H30-C1-N9	۱۳۸/۳۳	۱۱۹/۰۱	-	-	-	-	-	-	۱۳۷/۸۷	۱۱۸/۷۵	-	-	-	-	-	-
C30-C1-N9	-	-	۱۴۳/۱۷	۱۱۹/۴۳	۱۴۳/۹	۱۱۸/۷۱	۱۴۵/۶۲	۱۲۰/۰۸	-	-	۱۴۱/۶۶	۱۱۹/۷۰	۱۴۰/۶۰	۱۱۷/۷۰	۱۴۳/۵۸	۱۱۹/۸۶
C3-O5-N9	۹۰/۴۴	۱۱۰/۱۹	۹۳/۷۵	۱۰۹/۷۰	۹۵/۸۱	۱۰۹/۸۸	۹۶/۱۶	۱۰۹/۷۶	۸۹/۳۷	۱۱۰/۲۱	۹۳/۶۶	۱۰۹/۶۴	۹۵/۷۰	۱۱۰/۰۰	۹۶/۴۴	۱۰۹/۸۰
C2-C1-N9	۹۹/۲۵	۱۱۳/۴۳	۹۶/۲۴	۱۱۲/۲۸	۹۶/۱۲	۱۱۱/۸۵	۹۶/۰۷	۱۱۲/۱۳	۱۰۱/۵۶	۱۱۳/۳۱	۹۷/۸۰	۱۰۹/۵۱	۹۷/۱۷	۱۱۱/۳۲	۹۷/۵۵	۱۱۲/۳۳
C2-C3-O5	۱۰۰/۳۷	۱۰۹/۲۳	۱۰۱/۸۱	۱۰۹/۴۶	۱۰۳/۵۴	۱۰۹/۵۳	۱۰۳/۳۲	۱۰۹/۶۰	۹۵/۸۵	۱۰۹/۱۴	۱۰۰/۸۲	۱۰۹/۵۰	۱۰۲/۷۰	۱۰۹/۴۸	۱۰۱/۹۶	۱۰۹/۲۸
C3-C2-C1	۱۰۵/۴۹	۱۰۲/۶۴	۱۰۴/۶۴	۱۰۳/۱۹	۱۰۲/۹۳	۱۰۲/۹۷	۱۰۳/۳۷	۱۰۳/۲۲	۱۰۶/۹۲	۱۰۲/۷۸	۱۰۵/۷۶	۱۰۳/۴۳	۱۰۳/۸۱	۱۰۳/۱۹	۱۰۴/۷۴	۱۰۳/۲۹
C2-C1-H30	۱۲۲/۳۱	۱۲۷/۴۷	-	-	-	-	-	-	۱۲۰/۵۵	۱۲۷/۸۴	-	-	-	-	-	-
C2-C1-C30	-	-	۱۲۰/۵۳	۱۲۳/۰۸	۱۱۹/۸۰	۱۲۹/۳۰	۱۱۸/۳۰	۱۲۷/۷۵	-	-	۱۲۰/۵۳	۱۲۸/۳۱	۱۲۱/۵۵	۱۳۰/۷۸	۱۱۸/۸۵	۱۲۷/۷۶
C4-C3-O5	۹۶/۹۴	۱۱۴/۹۸	۹۴/۸۳	۱۱۴/۶۹	۹۴/۹۸	۱۱۴/۵۵	۱۶۳/۰۹	۱۱۳/۹۶	۸۹/۷۰	۱۱۵/۷۷	۸۹/۴۶	۱۱۵/۱۵	۸۹/۶۵	۱۱۴/۲۳	۹۰/۰۰	۱۱۵/۳۳
C2-C3-C4	۱۶۳/۶۲	۱۳۵/۷۱	۱۶۳/۳۲	۱۳۵/۷۶	۱۶۱/۴	۱۳۵/۸۴	۱۶۳/۵۷	۱۳۶/۲۹	۱۷۱/۰۰	۱۳۵/۰۷	۱۶۹/۳۶	۱۳۵/۲۶	۱۶۷/۴۲	۱۳۶/۰۳	۱۶۷/۷۳	۱۳۵/۳۰

جدول ۶ - پارامترهای ساختاری انتخابی محصولات و حالات گذار نیتریل سولفیدها در واکنش با سیکلو آلکین ها (C7-C8)

پارامتر	C7								C8							
	H-CNS		CH ₃ -CNS		Ph-CNS		Ph(CH ₃) ₃ -CNS		H-CNS		CH ₃ -CNS		Ph-CNS		Ph(CH ₃) ₃ -CNS	
	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod
طول پیوند (°A)																
C2-C3	۱/۲۲	۱/۳۷	۱/۲۲	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۳۸
C3-C4	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۷	۱/۵۰
C1-C2	۲/۵۷	۱/۴۲	۲/۵۶	۱/۴۴	۲/۵۷	۱/۴۴	۲/۵۳	۱/۴۴	۲/۳۰	۱/۴۳	۲/۳۶	۱/۴۴	۲/۳۸	۱/۴۴	۲/۳۷	۱/۴۴
C3-S5	۳/۱۹	۱/۷۳	۲/۹۹	۱/۷۳	۲/۸۶	۱/۷۳	۲/۸۲	۱/۷۳	۳/۱۷	۱/۷۴	۲/۸۷	۱/۷۴	۲/۷۷	۱/۷۴	۲/۷۱	۱/۷۴
C1-N9	۱/۱۷	۱/۳۱	۱/۱۸	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۳۱	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۲
N9-S5	۱/۶۰	۱/۶۸	۱/۶۱	۱/۶۷	۱/۶۰	۱/۶۷	۱/۶۱	۱/۶۷	۱/۶۰	۱/۶۸	۱/۶۰	۱/۶۸	۱/۶۰	۱/۶۸	۱/۶۱	۱/۶۷
زاویه پیوند (°)																
C1-N9-S5	۱۶۱/۰۲	۱۰۷/۷۱	۱۵۷/۹۶	۱۰۹/۰۵	۱۵۶/۱۹	۱۱۰/۲۶	۱۵۳/۹۷	۱۰۸/۹۶	۱۵۳/۰۹	۱۰۷/۴۹	۱۴۹/۹۵	۱۰۸/۷۶	۱۴۸/۲۸	۱۰۸/۷۶	۱۴۶/۴۲	۱۰۸/۷۰
H21-C1-N9	۱۵۲/۵۹	۱۱۸/۰۸	-	-	-	-	-	-	۱۴۵/۳۴	۱۰۸/۲۰	-	-	-	-	-	-
C21-C1-N9	-	-	۱۵۵/۹۵	۱۱۸/۷۷	۱۵۲/۷۴	۱۱۸/۰۰	۱۵۷/۸۵	۱۱۸/۸۰	-	-	۱۴۶/۷۳	۱۱۸/۳۳	۱۴۵/۷۰	۱۱۸/۳۳	۱۴۹/۲۹	۱۱۸/۱۴
C3-S5-N9	۷۱/۷۵	۹۵/۲۳	۷۹/۵۹	۹۵/۱۸	۷۸/۲۸	۹۴/۶۵	۷۹/۱۳	۱۱۶/۴۸	۷۰/۸۷	۹۵/۵۲	۷۲/۳۲	۹۵/۱۰	۷۹/۶۶	۹۵/۱۰	۸۰/۰۰	۹۵/۴۹
C2-C1-N9	۹۸/۰۲	۱۱۸/۴۳	۹۵/۲۴	۱۱۶/۳۶	۹۴/۰۲	۱۱۵/۷۶	۹۵/۱۲	۱۱۶/۵۹	۱۰۶/۸۶	۱۱۸/۷۹	۱۰۰/۸۵	۱۱۷/۱۳	۹۹/۵۷	۱۱۷/۱۳	۹۹/۶۸	۱۱۶/۹۷
C2-C3-S5	۱۰۲/۳۷	۱۰۸/۳۴	۱۰۴/۲۹	۱۰۸/۵۰	۱۱۶/۱۳	۱۰۸/۶۷	۱۰۸/۸۲	۱۰۸/۴۷	۱۰۰/۰۷	۱۰۸/۰۸	۱۰۳/۷۳	۱۰۸/۱۳	۱۰۵/۰۰	۱۰۸/۱۴	۱۰۵/۸۷	۱۰۸/۰۱
C3-C2-C1	۱۰۶/۸۳	۱۰۹/۳۶	۱۰۶/۹۱	۱۱۰/۰۰	۱۰۵/۳۷	۱۰۹/۷۰	۱۰۵/۹۵	۱۰۹/۸۶	۱۰۹/۰۶	۱۰۹/۱۸	۱۰۷/۹۱	۱۰۹/۸۹	۱۰۷/۱۳	۱۰۹/۸۸	۱۰۶/۹۹	۱۰۹/۹۳
C2-C1-H21	۱۰۹/۳۸	۱۲۳/۴۲	-	-	-	-	-	-	۱۰۷/۷۹	۱۲۲/۹۴	-	-	-	-	-	-
C2-C1-C21	-	-	۱۰۸/۷۹	۱۲۴/۸۲	۱۱۲/۷۴	۱۲۶/۱۸	۱۰۷/۰۲	۱۲۴/۶۲	-	-	۱۱۲/۴۳	۱۲۴/۴۸	۱۱۴/۴۳	۱۲۴/۴۸	۱۱۱/۰۱	۱۲۴/۸۴
C4-C3-S5	۱۰۹/۴۹	۱۲۲/۶۸	۱۰۶/۰۶	۱۲۲/۶۴	۱۰۵/۶۰	۱۲۲/۱۳	۱۰۷/۳۳	۱۲۲/۵۸	۹۹/۸۳	۱۱۹/۰۳	۹۸/۸۷	۱۱۸/۹۳	۹۹/۰۵	۱۱۸/۹۳	۹۹/۳۶	۱۱۸/۵۸
C2-C3-C4	۱۴۶/۶۲	۱۲۸/۲۴	۱۴۸/۰۹	۱۲۸/۱۲	۱۴۷/۶۳	۱۲۸/۹۱	۱۴۶/۶۳	۱۲۸/۲۱	۱۶۲/۰۸	۱۳۳/۱۴	۱۵۲/۳۳	۱۳۲/۱۹	۱۵۷/۳۲	۱۳۲/۱۹	۱۵۶/۳۹	۱۳۲/۶۵
C9								C10								
طول پیوند (°A)																
C2-C3	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۲۵	۱/۲۴	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۳۷	۱/۲۴	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۳۸	۱/۲۴	۱/۳۸
C3-C4	۱/۴۹	۱/۵۱	۱/۴۹	۱/۵۱	۱/۴۹	۱/۴۵	۱/۴۸	۱/۵۱	۱/۴۶	۱/۵۰	۱/۴۷	۲/۱۳	۱/۴۷	۱/۵۴	۱/۴۷	۱/۵۱
C1-C2	۲/۱۶	۱/۴۳	۲/۲۸	۱/۴۴	۲/۲۹	۱/۴۵	۲/۳۱	۱/۴۴	۲/۱۰	۱/۴۳	۲/۱۹	۱/۴۴	۲/۱۹	۱/۴۵	۲/۴۵	۱/۴۴
C3-S5	۳/۱۸	۱/۷۳	۲/۸۰	۱/۷۳	۲/۷۱	۱/۷۳	۲/۶۵	۱/۷۳	۳/۲۳	۱/۷۳	۲/۸۴	۱/۷۳	۲/۷۷	۱/۷۳	۲/۷۴	۱/۷۳
C1-N9	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۲	۱/۲۰	۱/۲۰	۱/۲۰	۱/۳۲	۱/۱۹	۱/۳۱	۱/۲۰	۱/۳۲	۱/۲۱	۱/۳۲	۱/۲۰	۱/۳۲
N9-S5	۱/۶۰	۱/۶۸	۱/۶۰	۱/۶۷	۱/۶۰	۱/۶۰	۱/۶۰	۱/۶۷	۱/۶۱	۱/۶۸	۱/۶۰	۱/۶۷	۱/۶۰	۱/۶۶	۱/۶۲	۱/۶۷
زاویه پیوند (°)																
C1-N9-S5	۱۴۸/۹۷	۱۰۷/۴۶	۱۴۶/۱۱	۱۰۸/۶۸	۱۴۳/۹۶	۱۰۹/۳۷	۱۴۳/۸۹	۱۰۸/۶۶	۱۴۸/۱۶	۱۰۷/۸۴	۱۴۴/۲۰	۱۰۸/۷۸	۱۴۲/۴۶	۱۰۹/۶۳	۱۰۶/۵۰	۱۰۸/۷۶
H27-C1-N9	۱۴۰/۹۰	۱۱۸/۱۴	-	-	-	-	-	-	۱۳۹/۰۴	۱۱۸/۲۴	-	-	-	-	-	-
C27-C1-N9	-	-	۱۴۲/۲۵	۱۱۸/۵۱	۱۴۲/۷۷	۱۱۵/۹۶	۱۴۵/۸۲	۱۱۸/۳۳	-	-	۱۳۹/۲۵	۱۱۸/۴۸	۱۳۹/۱۷	۱۱۶/۰۳	۱۱۶/۹۰	۱۱۸/۳۶
C3-S5-N9	۱۱۱/۸۳	۹۵/۳۰	۷۸/۸۶	۹۵/۴۶	۸۸/۱۱	۹۵/۲۷	۸۱/۹۰	۹۵/۴۶	۶۹/۰۸	۹۵/۵۴	۷۷/۸۳	۹۵/۳۷	۷۹/۴۰	۹۵/۳۲	۹۸/۰۴	۹۵/۳۵
C2-C1-N9	۱۱۱/۸۶	۱۱۸/۲۸	۱۰۲/۶۴	۱۱۶/۷۸	۱۰۲/۲۱	۱۱۶/۱۰	۱۰۱/۲۶	۱۱۶/۸۶	۱۱۴/۲۶	۱۱۸/۲۰	۱۰۵/۹۳	۱۱۶/۶۹	۱۰۵/۳۲	۱۱۶/۹۵	۱۱۵/۶۸	۱۱۶/۷۹
C2-C3-S5	۹۸/۲۷	۱۰۸/۴۵	۱۰۳/۳۴	۱۰۸/۳۶	۱۰۴/۲۶	۱۰۸/۷۵	۱۰۶/۱۲	۱۰۵/۴۳	۹۶/۲۳	۱۰۸/۸۰	۱۰۹/۹۸	۱۰۸/۴۳	۱۰۱/۶۳	۱۰۸/۵۹	۱۰۵/۵۵	۱۰۸/۵۲
C3-C2-C1	۹۸/۲۲	۱۰۹/۰۲	۱۰۸/۸۰	۱۰۹/۸۳	۱۰۸/۰۰	۱۰۹/۵۵	۱۰۶/۸۲	۱۰۹/۷۰	۱۱۵/۵۰	۱۰۸/۹۱	۱۰۹/۹۹	۱۰۹/۸۳	۱۰۹/۴۴	۱۰۹/۱۰	۱۰۸/۹۰	۱۰۹/۶۷
C2-C1-H27	۱۰۷/۲۲	۱۲۳/۱۷	-	-	-	-	=	-	۱۰۶/۶۹	۱۲۳/۴۶	-	-	-	-	-	-
C2-C1-C27	-	-	۱۱۵/۱۰	۱۲۴/۶۵	۱۱۴/۸۸	۱۲۷/۶۵	۱۱۲/۹۱	۱۲۴/۷۶	-	-	۱۱۴/۶۹	۱۲۴/۷۷	۱۱۵/۴۱	۱۲۷/۵۲	۱۲۳/۰۷	۱۲۴/۷۹
C4-C3-S5	۹۴/۷۳	۱۱۹/۴۲	۹۶/۷۶	۱۱۹/۱۸	۹۶/۹۳	۱۱۷/۲۶	۹۵/۳۶	۱۱۹/۱۰	۹۰/۳۴	۱۲۲/۲۸	۹۳/۳۵	۱۲۰/۹۳	۹۲/۲۰	۱۱۸/۴۶	۱۱۸/۰۴	۱۱۹/۹۰
C2-C3-C4	۱۶۹/۵۹	۱۳۱/۴۴	۱۵۹/۷۹	۱۳۱/۷۲	۱۶۰/۶۳	۱۳۲/۹۰	۱۵۸/۵۰	۱۳۱/۷۲	۱۷۵/۵۸	۱۳۰/۲۱	۱۶۷/۰۴	۱۳۰/۴۰	۱۵۶/۶۲	۱۳۱/۴۶	۱۶۷/۶۹	۱۳۰/۸۷

جدول ۷ - پارامترهای ساختاری انتخابی محصولات و حالات گدا رتری آزولها در واکنش با سیکلو آلکین‌ها (C7-C10)

پارامتر	C7						C8						C9						C10					
	HN ₃		CH ₃ N ₃		PhN ₃		HN ₃		CH ₃ N ₃		PhN ₃		HN ₃		CH ₃ N ₃		PhN ₃		HN ₃		CH ₃ N ₃		PhN ₃	
	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod	[TS]	prod	[TS]	Prod	[TS]	Prod
	طول پیوند (A ⁰)																							
C2-C3	۱/۲۲	۱/۳۶	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۲	۱/۳۶	۱/۲۲	۱/۳۸	۱/۲۳	۱/۳۸	۱/۲۲	۱/۳۶	۱/۲۲	۱/۳۹	۱/۲۴	۱/۳۹	۱/۲۳	۱/۳۶	۱/۲۳	۱/۳۷	۱/۲۴	۱/۳۸
C3-C4	۱/۴۸	۱/۴۹	۱/۴۷	۱/۴۹	۱/۴۷	۱/۴۹	۱/۴۸	۱/۴۹	۱/۴۷	۱/۴۹	۱/۴۷	۱/۵۰	۱/۴۸	۱/۵۰	۱/۴۸	۱/۵۰	۱/۴۷	۱/۵۰	۱/۴۹	۱/۵۰	۱/۴۴	۱/۵۰	۱/۴۸	۱/۵۰
N1-C2	۲/۱۳	۱/۳۴	۲/۴۰	۱/۳۶	۲/۴۶	۱/۳۷	۲/۱۸	۱/۳۴	۲/۳۶	۱/۳۶	۲/۴۱	۱/۳۶	۲/۰۱	۱/۳۵	۲/۰۳	۱/۳۶	۲/۰۶	۱/۳۷	۲/۱۴	۱/۳۴	۲/۱۲	۱/۳۶	۲/۳۱	۱/۳۷
C3-N5	۲/۲۳	۱/۳۵	۲/۳۵	۱/۳۶	۲/۳۰	۱/۳۶	۲/۰۴	۱/۳۵	۲/۱۷	۱/۳۶	۲/۱۳	۱/۳۶	۲/۱۶	۱/۳۶	۲/۱۶	۱/۳۶	۲/۳۶	۱/۳۶	۱/۹۸	۱/۳۵	۲/۰۴	۱/۳۵	۲/۰۴	۱/۳۶
N1-C21	-	-	۱/۴۶	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۰	-	-	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۲	-	-	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۲	-	-	۱/۴۶	۱/۴۵	۱/۴۰	۱/۴۳
N1-N9	۱/۱۴	۱/۲۶	۱/۱۳	۱/۲۷	۱/۱۴	۱/۲۶	۱/۱۴	۱/۲۶	۱/۱۶	۱/۲۷	۱/۱۴	۱/۲۶	۱/۱۴	۱/۲۷	۱/۱۵	۱/۲۶	۱/۱۷	۱/۲۷	۱/۱۵	۱/۲۶	۱/۱۴	۱/۲۶	۱/۱۷	۱/۳۰
	زاویه پیوند																							
N1-N9-N5	۱۴۱/۰۹	۱۰۷/۴۴	۱۴۷/۸۸	۱۰۷/۲۱	۱۴۶/۴۳	۱۰۷/۳۷	۱۳۴/۴۱	۱۰۷/۴۴	۱۴۰/۳۴	۱۰۷/۱۳	۱۳۹/۷۵	۱۰۶/۹۱	۱۳۲/۶۴	۱۰۷/۵۳	۱۳۳/۹۴	۱۰۷/۱۳	۱۰۷/۰۹	۱۰۷/۲۳	۱۳۱/۳۱	۱۰۷/۵۵	۱۳۳/۸۷	۱۰۸/۵۵	۱۴۶/۴۳	۱۰۷/۲۲
H21-N1-N9	۱۱۰/۹۹	۱۱۹/۱۷	-	-	-	-	۱۱۲/۷۴	۱۱۹/۱۷	-	-	-	-	۱۱۲/۷۴	۱۱۹/۳۶	-	-	-	-	۱۱۳/۱۰	۱۱۹/۱۹	-	-	-	-
C21-N1-N9	-	-	۱۱۸/۱۰	۱۱۹/۲۲	۱۲۰/۵۶	۱۱۸/۹۹	-	-	۱۱۹/۷۷	۱۱۸/۸۵	۱۲۰/۲۸	۱۱۸/۳۹	-	-	۱۱۸/۶۳	۱۱۸/۸۵	۱۱۹/۹۹	۱۱۷/۷۰	-	-	۱۱۷/۴۴	۱۱۹/۴۰	۱۲۰/۵۶	۱۱۸/۹۷
C3-N5-N9	۹۵/۳۶	۱۰۹/۶۷	۹۳/۸۵	۱۰۹/۵۲	۹۶/۶۳	۱۰۹/۶۹	۱۰۱/۹۰	۱۰۹/۶۷	۱۰۰/۰۸	۹۳/۶۳	۱۰۲/۱۲	۱۱۰/۲۲	۹۶/۹۶	۱۰۹/۸۶	۹۶/۵۰	۱۰۹/۶۳	۹۱/۹۰	۱۱۰/۰۹	۱۰۴/۲۹	۱۰۹/۹۵	۱۰۱/۸۲	۱۰۹/۶۲	۹۶/۶۳	۱۰۹/۸۳
C2-N1-N9	۹۵/۸۵	۱۱۸/۴۳	۹۱/۱۲	۱۱۱/۰۶	۹۰/۴۲	۱۱۰/۷۱	۹۶/۶۰	۱۱۸/۴۳	۹۳/۰۸	۱۱۱/۴۳	۹۰/۴۵	۱۱۰/۸۵	۱۰۳/۴۲	۱۱۲/۰۸	۱۰۲/۶۳	۱۱۱/۴۵	۱۰۴/۰۷	۱۱۰/۹۱	۹۷/۴۷	۱۱۲/۰۷	۹۶/۹۰	۱۱۰/۸۸	۹۰/۴۲	۱۱۰/۸۷
C2-C3-N5	۱۰۲/۸۸	۱۰۷/۸۵	۱۰۴/۳۳	۱۰۸/۱۵	۱۰۵/۵۱	۱۰۸/۴۳	۱۰۶/۷۶	۱۰۷/۸۵	۱۰۶/۴۵	۱۰۸/۱۳	۱۰۷/۲۶	۱۰۸/۴۶	۱۰۰/۱۰	۱۰۷/۶۵	۱۰۰/۸۰	۱۰۸/۱۳	۹۹/۲۷	۱۰۷/۹۹	۱۰۶/۳۴	۱۰۷/۲۵	۱۰۴/۵۳	۱۰۷/۴۲	۱۰۵/۵۱	۱۰۸/۴۳
C3-C2-N1	۱۰۴/۱۲	۱۰۳/۰۲	۱۰۱/۹۸	۱۰۳/۹۵	۱۰۰/۵۳	۱۰۳/۷۶	۱۰۰/۳۱	۱۰۳/۰۲	۱۰۰/۰۳	۱۰۳/۶۴	۹۹/۲۶	۱۰۳/۵۱	۱۰۶/۸۰	۱۰۲/۸۱	۱۰۶/۱۱	۱۰۳/۶۴	۱۰۷/۴۴	۱۰۳/۷۳	۱۰۰/۶۲	۱۰۳/۱۲	۱۰۲/۴۶	۱۰۳/۴۷	۱۰۰/۵۳	۱۰۳/۷۶
C2-N1-H21	۱۳۱/۰۶	۱۲۸/۸۵	-	-	-	-	۱۵۰/۶۴	۱۲۸/۸۵	-	-	-	-	۱۵۰/۱۹	۱۲۸/۵۴	-	-	-	-	۱۴۹/۲۷	۱۲۸/۷۲	-	-	-	-
C2-N1-C21	-	-	۱۳۲/۲۸	۱۲۹/۷۱	۱۳۷/۹۱	۱۳۰/۲۹	-	-	۱۴۷/۱۴	۱۲۹/۷۱	۱۴۳/۳۵	۱۳۰/۷۱	-	-	۱۴۴/۷۲	۱۲۹/۷۱	۱۴۱/۴۶	۱۳۰/۸۸	-	-	۱۳۴/۲۲	۱۲۹/۶۴	۱۳۷/۹۱	۱۳۰/۲۹
C4-C3-N5	۱۱۹/۱۲	۱۲۲/۴۳	۴۵/۰۰	۱۲۲/۴۱	۱۱۲/۹۴	۱۲۲/۵۶	۱۰۶/۶۶	۱۲۲/۴۳	۱۰۳/۹۸	۱۱۹/۶۷	۱۰۳/۷۲	۱۱۹/۳۰	۹۸/۸۵	۱۱۹/۶۵	۹۸/۹۴	۱۱۹/۶۷	۹۹/۰۲	۱۱۷/۹۵	۹۷/۹۵	۱۲۰/۵۸	۹۸/۲۷	۱۲۰/۳۰	۱۱۲/۹۴	۱۲۲/۵۶
C2-C3-C4	۱۳۷/۹۷	۱۲۸/۲۴	۱۰۷/۸۲	۱۲۹/۳۵	۱۴۱/۵۲	۱۲۸/۹۳	۱۴۶/۵۶	۱۲۸/۲۴	۱۴۸/۵۷	۱۳۲/۱۱	۱۴۸/۹۶	۱۳۲/۳۰	۱۶۴/۰۴	۱۳۲/۶۰	۱۶۰/۲۴	۱۳۲/۳۸	۱۶۱/۶۷	۱۳۳/۷۲	۱۵۴/۶۶	۱۳۲/۰۷	۱۵۷/۰۷	۱۳۲/۱۷	۱۴۱/۵۲	۱۲۸/۹۳

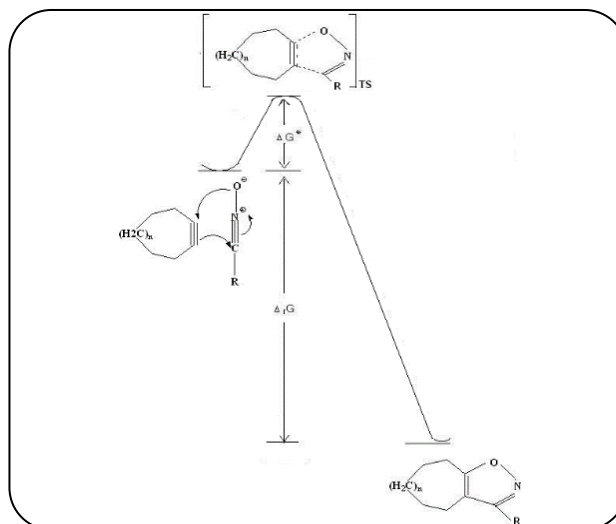
جدول ۸ - مقادیر ΔG^* , $\Delta_r G$, k , k' برای واکنش سیکلوالکین ها با R-CNO

نیتریل اکسیدها	H-CNO				CH ₃ -CNO			
	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'
C7	۱۲/۱	-۸۹/۴۶	۸۳۲۶/۸۲	۳۰۵۰۱/۱۸	۱۵/۴۷	-۸۳/۵۱	۲۸/۳۳	۳۹۹۰/۰۱
C8	۱۶/۱۱	-۷۴/۸۶	۹/۶۲	۳۵/۲۴	۲۰/۰۵	-۶۸/۷۷	$۱/۲۴ \times ۱۰^{-۲}$	۱۷۴/۶۵
C9	۱۸/۰۱	-۶۹/۱۲	۰/۳۹	۱/۴۲	۲۲/۹	-۶۲/۹۷	$۱/۰۱ \times ۱۰^{-۲}$	۱/۴۲
C10	۱۸/۲۲	-۶۸/۱۵	۰/۳۷	۱	۲۳/۱۱	-۶۲/۰۷	$۷/۱۰ \times ۱۰^{-۵}$	۱
نیتریل اکسیدها	Ph-CNO				Ph(CH ₃) ₃ -CNO			
	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'
C7	۱۱/۵۶	-۸۵/۰۱	۲۰۸۲۲/۹	۶۹۶۴۱۸/۱	۱۴/۸۳	-۷۴/۹۱	۸۳/۴۴	۳۹۵۴۵۰۲
C8	۱۸/۵۱	-۷۰/۰۸	۰/۱۶۷۳	۵/۵۹	۲۰/۴۹	-۶۲/۷۹	$۵/۹۲ \times ۱۰^{-۳}$	۲۸۰/۵۷
C9	۱۹/۲۴	-۶۳/۶۳	۰/۰۴۹	۱/۶۴	۲۳/۶۷	-۵۶/۴۳	$۲/۷۶ \times ۱۰^{-۵}$	۱/۳۱
C10	۱۹/۵۳	-۶۲/۳۳	۰/۰۲۹۹	۱	۲۳/۸۳	-۵۴/۴۹	$۲/۱۱ \times ۱۰^{-۵}$	۱

فشار یکی از عوامل اصلی این واکنش هاست. با افزایش اندازه حلقه سیکلو آلکین ها و کاهش انرژی فشار، زوایای پیوند داخلی C-C≡C افزایش می یابد. زوایای پیوندی C1-C2≡C3 به ترتیب برای C7 تا C10 عبارتند از: ۱۴۵/۹۰، ۱۵۷/۵۶، ۱۶۲/۹۶ و ۱۶۷/۰۴.

آزاد شدن از فشار زاویه پیوند، یک نیروی محرک موثر برای انجام این واکنش هاست، بطوریکه هرچه زاویه پیوند کمتر می شود، سرعت انجام واکنش بیشتر می شود. همانطور که نتایج جدول (۸-۱۰) نشان می دهد، با کاهش اندازه حلقه و در نتیجه افزایش انرژی های فشار در سیکلو آلکین، پایداری های سینتیکی کاهش می یابند، در نتیجه ثابت های سرعت نسبی واکنش ها با کاهش اندازه حلقه و افزایش فعالیت شیمیایی سیکلو آلکین های شرکت کننده در واکنش های حلقه زائی ۱ و ۳- دوقطبی افزایش می یابند. در اینجا برخی از نتایج (برای مورد R=H) گزارش می شود: ثابت های سرعت (بر حسب $M^{-1}S^{-1}$) برای واکنش دوقطبی های زیر با سیکلو آلکین (۷-۱۰) عضوی (به ترتیب از C7 تا C10) عبارتند از:

الف) نیتریل اکسیدها (R-CNO): $۸۳۲۶/۸۲$ ، $۹/۶۲$ ، $۰/۳۹$ و $۰/۲۷$
 ب) نیتریل سولفیدها (R-CNS): $۹/۵۴ \times ۱۰^۶$ ، $۵/۴۸ \times ۱۰^۴$
 ج) تری آزولها (R-N3): $۲/۸۷ \times ۱۰^{-۱}$ ، $۰/۸۷$ ، $۱/۴۷ \times ۱۰^{-۴}$
 د) نتایج نشان می دهد که سرعت واکنش $۶/۴۶ \times ۱۰^{-۷}$ و $۷/۱۳ \times ۱۰^{-۸}$.
 این دوقطبی ها با سیکلو آلکین ها از C7 تا C10 با افزایش اندازه حلقه و کم شدن انرژی فشار، کاهش می یابد (شکل های ۷-۵). همانطور که قبلا در بخش مقدمه توضیح داده شد، دوقطبی های نیتریل اکسید و نیتریل سولفید و آزیدها از نوع دوقطبی های HOMO-LUMO کنترل یا آمی فیلک هستند و هر استخلافی روی آن ها و یا روی دوقطبی دوست می تواند با کم کردن فاصله لایه های انرژی واکنش



شکل ۴ - دیاگرام سطوح انرژی آزاد واکنش حلقه زائی بین سیکلو آلکین ها (n=1-4) با نیتریل اکسید های استخلاف

انرژی آزاد فعالسازی (ΔG^*) و تغییرات انرژی های آزاد واکنش ($\Delta_r G$) در دمای ۲۹۸K در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، هرچه اندازه حلقه سیکلو آلکین بزرگتر می شود، پایداری ترمودینامیکی آن بیشتر شده و در نتیجه تغییر انرژی آزاد میان واکنش دهنده ها و محصولات کمتر می شود.

مقادیر $\Delta_r G$ ، ΔG^* و k واکنش ها در جداول (۸ تا ۱۰) خلاصه شده است. این نتایج را می توان براساس ۲ عامل مهم توجیه کرد. یکی از عوامل، رسیدن به خاصیت آروماتیسیتته محصولات ایجاد شده در واکنش مشتقات این دوقطبی ها با سیکلو آلکین ها می باشد که باعث پایداری بیشتر ترمودینامیکی آن ها می شود. عامل مهم دیگر را می توان انرژی فشار و فعالیت حلقه های سیکلو آلکین ذکر کرد. انرژی

جدول ۹ - مقادیر ΔG^* , $\Delta_r G$, k , k' برای واکنش سیکلوالکین با R-CNS

نیتریل سولفیدها		سیکلوالکین‌ها			
		C7	C8	C9	C10
H-CNS	ΔG^\ddagger	۷/۸۵	۱۲/۳۵	۱۶/۲۳	۱۸/۱۹
	$\Delta_r G$	-۸۶/۳۳	-۷۰/۲۸	-۶۴/۸۶	-۶۳/۶۲
	k	$۹/۵۴ \times 10^{-۶}$	$۳/۴۸ \times 10^{-۳}$	۹/۲۹	$۲/۸۷ \times 10^{-۱}$
	k'	$۳/۳۲ \times 10^{-۷}$	$۱/۹۱ \times 10^{-۴}$	$۳/۲۴ \times 10^{-۱}$	۱
CH3-CNS	ΔG^\ddagger	۱۴/۴۷	۱۸/۴۵	۲۴/۰۶	۲۴/۵۴
	$\Delta_r G$	-۷۶/۴۵	-۵۹/۸۷	-۵۴/۴۱	-۵۳/۴۱
	k	$۱/۵۲ \times 10^{-۲}$	$۱/۸۵ \times 10^{-۱}$	$۱/۴۳ \times 10^{-۵}$	$۶/۳۵ \times 10^{-۶}$
	k'	$۲/۳۹ \times 10^{-۷}$	$۲/۹۱ \times 10^{-۴}$	۲/۲۵	۱
Ph-CNS	ΔG^\ddagger	۱۴/۷	۲۱/۲۴	۲۵/۴۴	۲۶/۵۳
	$\Delta_r G$	-۷۲/۱۵	-۵۵/۳	-۴۸/۲۱	-۴۷/۲۳
	k	$۱۰۳/۱۴$	$۱/۶۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۸ \times 10^{-۶}$	$۲/۱۹ \times 10^{-۷}$
	k'	$۴/۷۲ \times 10^{-۸}$	$۷/۶۳ \times 10^{-۳}$	۶/۳	۱
Ph(CH3)3-CNS	ΔG^\ddagger	۱۳/۵۵	۲۰/۸۵	۲۶/۵۷	۲۷/۰۱
	$\Delta_r G$	-۶۸/۴۹	-۵۲/۵۲	-۴۶/۰۸	-۴۴/۹۲
	k	$۷/۲۶ \times 10^{-۲}$	$۳/۲۳ \times 10^{-۳}$	$۲/۰۷ \times 10^{-۷}$	$۹/۸۳ \times 10^{-۸}$
	k'	$۷/۳۹ \times 10^{-۹}$	$۳/۲۹ \times 10^{-۱}$	۲/۱۱	۱

جدول ۱۰ - مقادیر ΔG^* , $\Delta_r G$, k , k' برای واکنش سیکلوالکین‌ها با تری آزول‌ها (R-N3)

تری آزول‌ها	→	H-N3				CH3-N3				Ph-N3			
		ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'	ΔG^*	$\Delta_r G$	k	k'
C7		۳۵/۸۸	-۷۶/۱۶	$۳/۰۹ \times 10^{-۱۴}$	$۶/۶۶ \times 10^{-۹}$	۱۶/۵۷	-۷۵/۴۶	۴/۴۲	$۲/۱۹ \times 10^{-۶}$	۱۶/۷	-۶۹/۲۶	۳/۵۲	$۲/۲۴ \times 10^{-۷}$
C8		۴۲/۹۵	-۵۸/۸۴	$۲/۰۲ \times 10^{-۱۹}$	$۴/۳۵ \times 10^{-۴}$	۲۲/۲۲	-۶۰/۲۸	$۳/۱۸ \times 10^{-۴}$	۱۵۷/۴۲	۲۱/۹۳	-۵۳/۹۲	$۵/۲۲ \times 10^{-۴}$	$۳/۳۲۵ \times 10^{-۳}$
C9		۴۸/۵	-۵۱/۹۳	$۱/۷۲۵ \times 10^{-۳۳}$	۳/۷۲	۲۴/۷۷	-۵۴/۷	$۴/۲۸ \times 10^{-۶}$	۲/۱۲	۲۵/۸۸	-۴۷/۸۴	$۶/۶۲ \times 10^{-۷}$	۴/۲۲
C10		۴۹/۲۸	-۵۰/۰۳	$۴/۶۴ \times 10^{-۲۴}$	۱	۲۵/۲۲	-۵۴/۱۳	$۲/۰۲ \times 10^{-۶}$	۱	۲۶/۷۳	-۴۷/۶۱	$۱/۵۷ \times 10^{-۷}$	۱

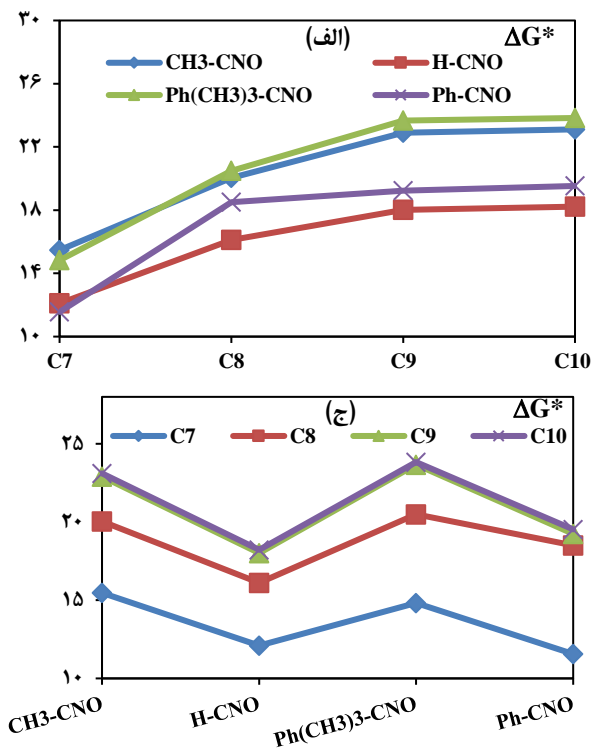
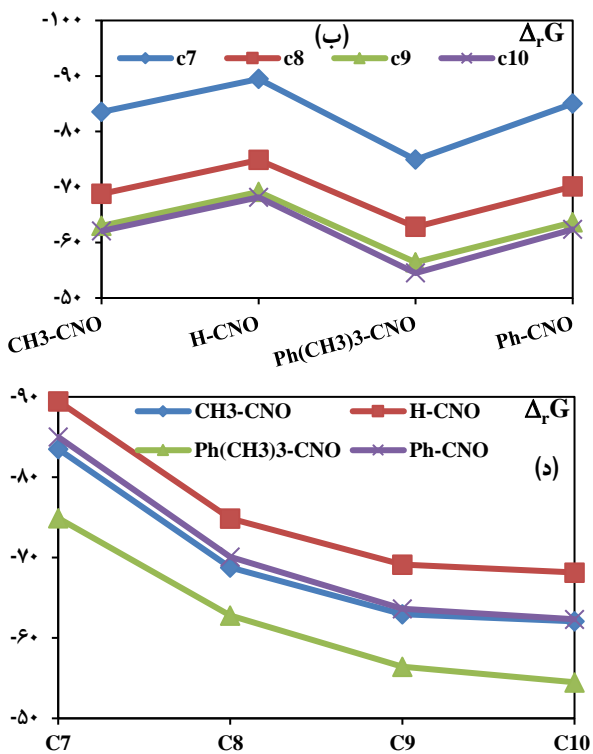
جدول ۱۱ - اختلاف انرژی بین HOMO, LUMO دوقطبی و دو قطبی دوستهای مختلف

دوقطبی دوست	C7		C8		C9		C10	
	ΔE^*	ΔE^{\ddagger}	ΔE	ΔE^{\ddagger}	ΔE	ΔE^{\ddagger}	ΔE	ΔE^{\ddagger}
HCNO	۰/۲۵۱۶	۰/۲۷۵۸	۰/۲۵۶۴	۰/۳۰۸۳	۰/۲۵۹۰	۰/۳۱۷۵	۰/۲۶۰۳	۰/۳۲۲۵
CH3CNO	۰/۲۶۴۸	۰/۲۵۲۲	۰/۲۶۹۶	۰/۲۸۴۶	۰/۲۷۲۴	۰/۲۳۹	۰/۲۷۲۵	۰/۲۹۸۸
Ph(CH3)3-CNO	۰/۱۸۸۹	۰/۲۲۵۶	۰/۱۹۳۷	۰/۲۵۸۱	۰/۱۹۶۵	۰/۲۶۷۳	۰/۱۹۷۶	۰/۲۷۲۳
PhCNO	۰/۱۸۲۲	۰/۲۳۷۹	۰/۱۸۷	۰/۲۷۰۴	۰/۱۸۹۸	۰/۲۷۹۶	۰/۱۹۰۹	۰/۲۸۴۶

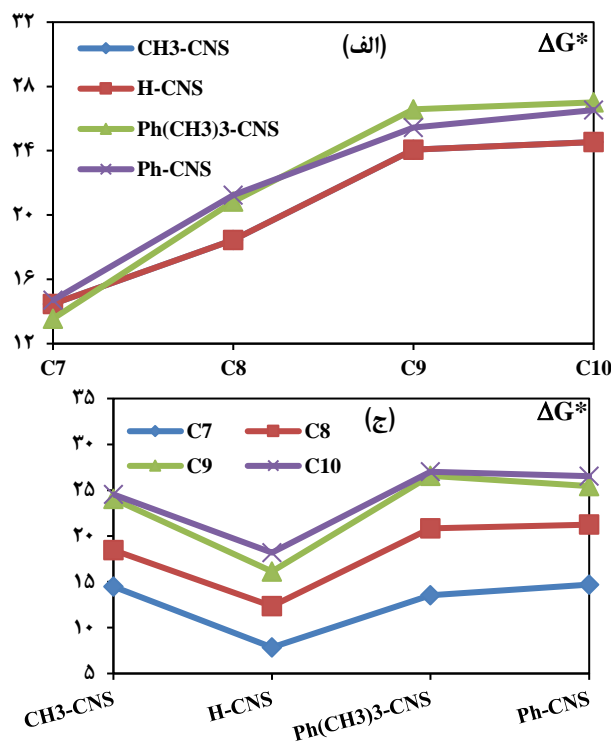
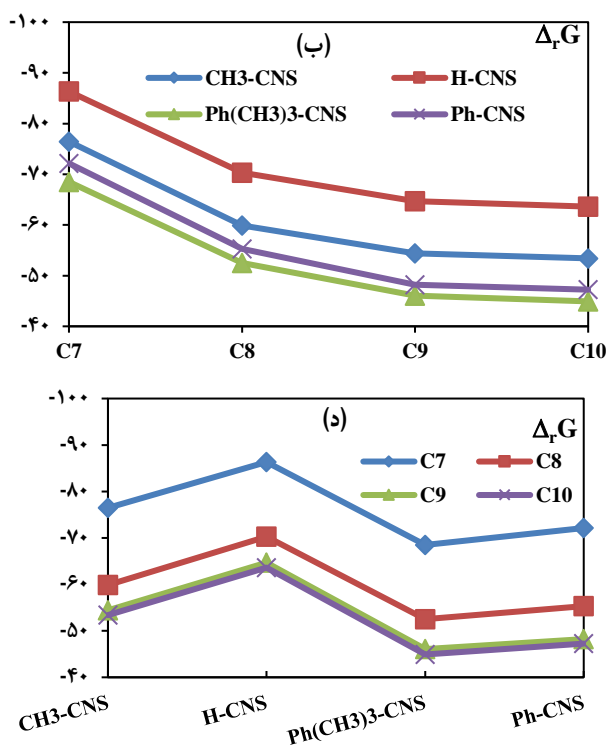
$\Delta E = E_{\text{LUMO(dipole)}} - E_{\text{HOMO(dipolarophile)}}$ $\Delta E^{\ddagger} = E_{\text{LUMO(dipolarophile)}} - E_{\text{HOMO(dipole)}}$

آمدن انرژی LUMO شده و در نتیجه فاصله انرژی، ΔE بین لایه‌های HOMO و LUMO کم شده و واکنش تسریع می‌شود. در مقابل وجود گروه‌های الکترون‌دهنده مثل CH3 روی دوقطبی باعث بالا رفتن انرژی LUMO شده و در نتیجه فاصله انرژی ΔE زیاد شده و واکنش کند می‌شود. منحنی‌های ΔE (برهم کنش لایه

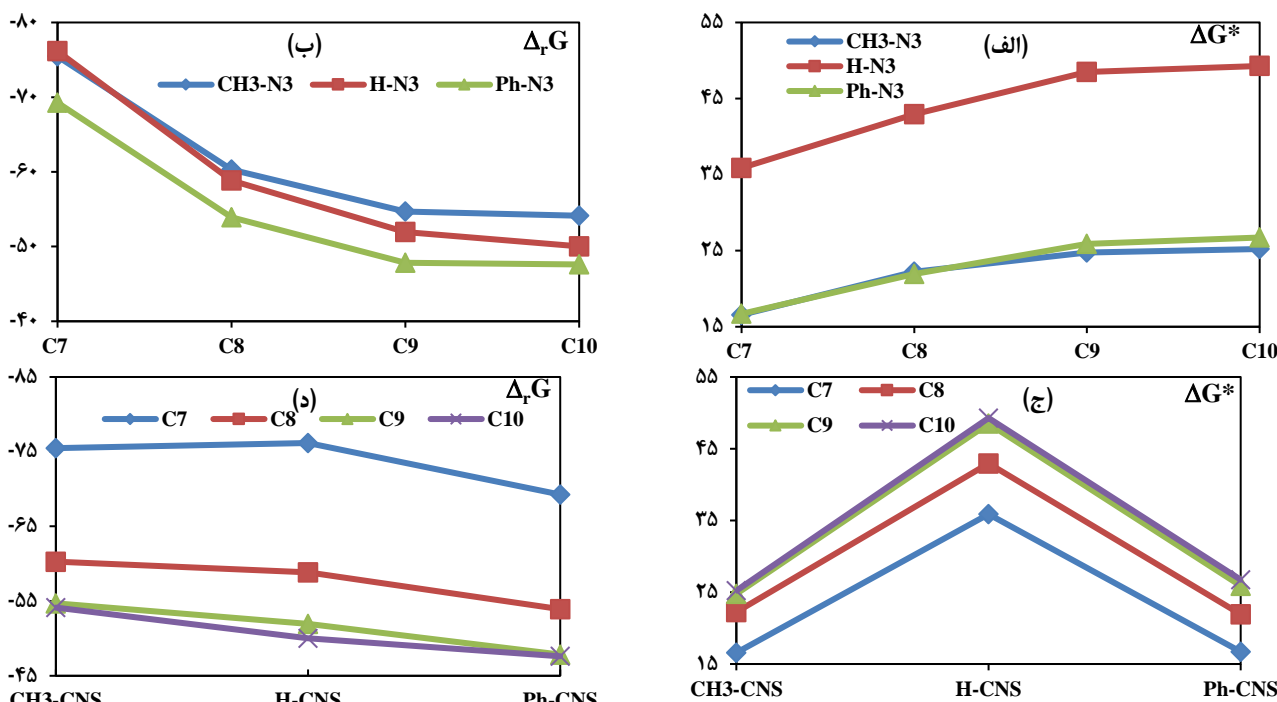
را تسریع کند و نمی‌توان نظم خاص را در مورد تاثیر الکترون کشندگی یا دهنده‌گی روی سرعت واکنش‌ها نسبت داد. همچنین با مقایسه داده‌های انرژی سطوح HOMO و LUMO موجود در جدول ۱۱، می‌بینیم که در مورد دوقطبی نیتریل اکسید، وجود گروه‌های الکترون‌کشنده مثل Ph روی دوقطبی باعث پایین



شکل ۵ - تغییرات انرژی آزاد فعالسازی و تغییرات انرژی آزاد واکنش برحسب اندازه حلقه سیکلو آلکین (الف و د) و برحسب نوع استخلاف R در نیتریل اکسیدها (ب و ج)



شکل ۶ - تغییرات انرژی آزاد فعالسازی و تغییرات انرژی آزاد واکنش برحسب اندازه حلقه سیکلو آلکین (الف و ب) و برحسب نوع استخلاف R در نیتریل سولفیدها (ج و د)



شکل ۷ - تغییرات انرژی آزاد فعالسازی و تغییرات انرژی آزاد واکنش برحسب اندازه حلقه سیکلو آلکین (الف و ب) و برحسب نوع استخلاف R در تری آزولها (ج و د)

تا C10) عبارتند از (الف) نیتریل اکسیدها (R-CNO): ۱۶/۱۱، ۱۲/۱۰، ۱۶/۱۳، ۱۲/۳۵، ۷/۸۵: (R-CNS) (ب) نیتریل سولفیدها (R-N3): ۱۸/۱۹ و ۱۸/۲۲ (ب) نیتریل سولفیدها (R-CNS): ۱۶/۱۳، ۱۲/۳۵، ۷/۸۵ و ۱۸/۱۹ (ج) تری آزولها (R-N3): ۱۷/۶۰، ۲۲/۶۸، ۲۵/۸۵ و ۲۷/۲۰. نتایج بقیه مشتقات دوقطبی‌ها در جداول (۸-۱۰) موجود می‌باشد.

مقادیر تغییرات آزاد واکنش ($\Delta_r G$) برحسب kcal/mol برای واکنش گرمای برخی از مشتقات دوقطبی‌های زیر با سیکلوآلکین‌های (۷-۱۰) عضوی (به ترتیب از C7 تا C10) عبارتند از: (الف) نیتریل اکسیدها (R-CNO): ۸۹/۴۶، ۷۴/۸۶، ۶۹/۱۲ و ۶۸/۱۵ (ب) نیتریل سولفیدها (R-CNS): ۸۶/۳۳، ۷۰/۲۸، ۶۴/۶۸ و ۶۳/۶۲ (ج) تری آزولها (R-N3): ۷۲/۰۹، ۵۲/۲۶، ۵۱/۶۹ و ۵۰/۷۶.

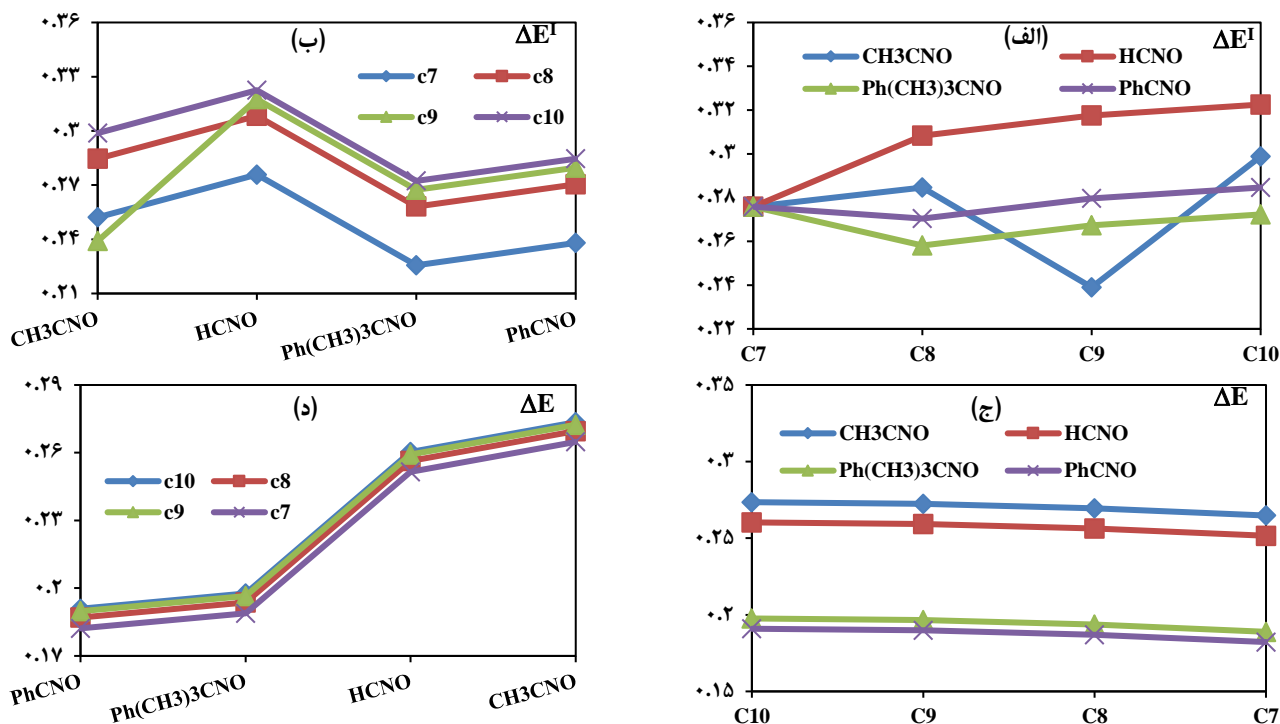
نتایج نشان می‌دهد با بزرگ شدن حلقه سیکلوآلکین‌ها، سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر آمده و فاصله سطوح انرژی آزاد میان واکنش‌دهنده‌ها و محصولات کمتر می‌شود. (نتایج جداول (۸-۱۰)) و شکل‌های (۵-۷) را ببینید.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان دادند که با کاهش اندازه حلقه سیکلوآلکین‌ها و در نتیجه افزایش انرژی فشار در آنها و بالا رفتن فعالیت شیمیایی‌شان، پایداری‌های سینتیکی کاهش می‌یابد و ثابت‌های

LUMO دوقطبی و لایه HOMO دوقطبی دوست و نیز ΔE^1 (برهم کنش لایه LUMO لایه دوقطبی دوست و لایه HOMO دوقطبی) برای دوقطبی‌های مختلف نمایش داده شده است (شکل ۸) همانطور که نتایج جدول و منحنی‌های مربوط نشان می‌دهد، در اکثر موارد، برهم‌کنش لایه LUMO دوقطبی با HOMO دوقطبی دوست با داشتن مقادیر ΔE کمتر، مناسب‌تر می‌باشند. ملاحظه می‌شود که در یک واکنش حلقه‌زائی نیتریل اکسید با سیکلوآلکین‌ها، هرچه گروه‌های متصل به دوقطبی، قدرت الکترون‌کشندگی بیشتری داشته باشد، مقادیر ΔE واکنش کمتر بوده و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر خواهد بود. منحنی‌های ΔE^1 و ΔE برحسب سیکلوآلکین‌های مختلف نشان می‌دهند که با کوچک شدن اندازه حلقه، مقادیر ΔE کمتر شده و تمایل برای انجام واکنش حلقه‌زائی بیشتر می‌شود (شکل ۸). همچنین در مقایسه دوقطبی‌ها، نتایج نشان می‌دهد که سرعت انجام واکنش دوقطبی دوست‌ها با نیتریل سولفیدها، بیشتر از نیتریل اکسیدها بوده و واکنش با تری آزول‌ها، کمترین سرعت را دارند.

مقادیر تغییرات انرژی آزاد میان حالات گذار و واکنش‌دهنده‌ها (ΔG^*) برحسب kcal/mol برای واکنش گرمای برخی از مشتقات دوقطبی‌های زیر با سیکلوآلکین‌های (۷-۱۰) عضوی (به ترتیب از C7



شکل ۸ - تغییرات انرژی بین سطوح HOMO، LUMO (ΔE , ΔE^1) برحسب نوع استخلاف R در نیتریل اکسیدها (ب و د). تغییرات انرژی بین سطوح HOMO، LUMO برحسب اندازه حلقه سیکلوآلکین (الف و ج)

همچنین تاثیر گروه‌های استخلافی در دوقطبی نیتریل اکسید بروی سرعت انجام واکنش آن با سیکلوآلکین‌ها بررسی گردید. نتایج نشان دادند که هرچه گروه‌های متصل به دوقطبی، قدرت الکترون کشندگی بیشتری داشته باشد، مقادیر ΔE واکنش کمتر خواهد بود. نتایج حاصل از این تحقیق بیانگر آن بود که سرعت واکنش سیکلوآلکین‌ها ۷ تا ۱۰ عضوی با نیتریل سولفیدها بیش از نیتریل اکسیدها بوده و واکنش با تری آزول‌ها، کمترین سرعت را دارند.

سرعت نسبی واکنش آنها با دوقطبی‌های نیتریل اکسید، نیتریل سولفید و آزید، افزایش می‌یابد. به همین علت تغییرات انرژی آزاد حالات گذار (ΔG^*) با کاهش اندازه حلقه، کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با بزرگ شدن حلقه سیکلوآلکین‌ها، سطح انرژی آنها و مواد اولیه پائین‌تر آمده و در نتیجه تغییرات انرژی آزاد میان واکنش دهنده‌ها و محصولات ($\Delta_r G$) کمتر می‌شود. با بررسی انرژی سطوح HOMO و LUMO سیکلوآلکین‌ها و دوقطبی دوست‌ها و مقایسه ΔE آنها نشان داده شد که با کوچک شدن اندازه حلقه سیکلوآلکین‌ها، مقادیر ΔE کمتر شده و تمایل برای انجام واکنش حلقه زائی بیشتر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹

مراجع

- [1] Fringuelli F., Taticchi A., "The Diels–Alder Reaction: Selected Practical Methods", John Wiley & Sons, Chichester, (2002).
- [2] Lemos A., Addition and Cycloaddition Reactions of Phosphinyl- and Phosphonyl-2H-Azirines, Nitrosoalkenes and Azoalkenes, *Molecules*, **14**: 4098 (2009).

- [3] Attanasi O.A., De Crescentini L., Favi G., Filippone P., Mantellini F., Perrulli F.R., Santeusanio S., [Cultivating the Passion to Build Heterocycles from 1,2-Diaza-1,3-dienes: the Force of Imagination](#), *Eur. J. Org. Chem.*, **2009(19)**: 3109-3127 (2009).
- [4] Rai K.M.L., *Heterocycl. Chem.*, **13**: 1 (2008).
- [5] Garanti L., Molteni G., *Tetrahedron Lett*, **44**: 1133 (2003).
- [6] Molteni G., Bultero P.D., *Tetraheron*, **61**: 4983 (2005).
- [7] Alvarez R., Velazquez S., San F., De S., Aquaro C., Perno C., Karlsson A., Balzarini J., Camarasa J.M., *J. Med. Chem*, **37**: 4285 (1994).
- [8] Velazques S., Alvarez R., Perez C., Dec F., Gago J., Balzarinj M., [Regiospecific Synthesis and Anti-Human Immunodeficiency Virus Activity of Novel 5-Substituted N-Alkylcarbamoyl and N,N-Dialkyl Carbamoyl 1,2,3-Triazole-TSAO Analogues](#), *Antivir chem chemother*, **9**: 481 (1998).
- [9] Genin M., Allwine D.A., Andersn D.J., Barbachyn M.R., Grega K.C., Hester J.B., Huchinson D.K., Morris J., Reicher R.j., Ford C.W., Zurenko G.E., Hamer J.C., Schaadt R.D., Stapert D., Yagi B.H., *J. Med. Chem*, **43**: 953 (2000).
- [10] Huisgen R., [Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions](#), *Angew Chem Int*, **2(11)**: 633–645 (1963).
- [11] Huisgen R., [1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future](#), *Angew Chem Int*, **2(10)**: 565–598 (1963).
- [12] Huisgen R., Scheer W., Huber H., [stereospecific Conversion of Cis- Trans Isomeric Aziridios to Open- Chain Azomethine Ylides](#), *Journal of American chemical society*, **89**: 1753- 1755 (1967).
- [13] Taherpour A.A., Kvaskoff D., Bernhardt P.V., Wentrup C., [9-Azidoacridine and 9-Acridinylnitrene](#), *J. Phys. Org. Chem.*, **23**: 382–389 (2010).
- [14] Taherpour A.A., Kheradmand K., [One-Pot Microwave-Assisted Solvent Free Synthesis of Simple Alkyl 1,2,3-Triazole-4-Carboxylates by Using Trimethylsilyl Azide](#), *J. Heterocyclic Chem.*, **46**: 131–133 (2009).
- [15] Taherpour A.A., Rajaeian E., *J Mol Struct (Thoechem)*, **849**: 23–24 (2008).
- [16] Taherpour A.A., Faraji M., [One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of 1H-Phenanthro\[9,10-d\]\[1,2,3\]Triazole](#), *Molbank*, 577 (2008).
- [17] Taherpour A.A., Shfeei H., Rajaeian E., [Ab Initio Studies of Molozone Formation in 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions between C7-C10 Membered Simple Cycloalkynes and O3](#), *Orient. J. Chem.*, **27(3)**: 885–893 (2011).
- [18] Rajaeian E., Taherpour A.A., [Kinetic Study of Reaction between Allyl Compounds of Mg and Ethylene: Computational Investigation](#), *Iran. Chem. Chem. Eng.* **36(2)**: 7-12 (2017).
- [19] Carey F.A., [Organic Chemistry., McGraw-Hill, Higher Education](#), *J. March. Org. Chem.*, (2003).
- [20] Frisch M.J., et al, Gaussian 09, A.01. Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009)
- [21] McQuarrie D.A., Simon J.D., [“Physical Chemistry: A Molecular Approach”](#), University Science Books, Sausalito, (1999).