



بررسی تئوری توتومریزاسیون 3-Amino-1H-1,2,4-Triazol-5(4H)-One با استفاده از محاسبات کوانتومی به روش DFT

بهزاد چهکندی*، علیرضا یوسف نیا، مهدی نکوئی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۸/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

در این تحقیق بررسی توتومریزاسیون و حالت‌های گذار مولکول ۳-آمینو-۱-هیدروکسی-۱,۲,۴-تریازول-۵(۴H)-ان که حاصل از انتقالات ۳و۱ پروتون بین اتم‌های اکسیژن و نیتروژن است با استفاده از محاسبات کوانتومی در سطح محاسباتی DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)، در فاز گازی و در محیطی با حضور یک و دو مولکول آب انجام شده است. بدین منظور ساختار بهینه توتومرهای مختلف مولکول مورد نظر بدست آمده‌اند، همچنین با استفاده از محاسبات فرکانس در سطح محاسباتی مشابه، خواص ترمودینامیکی تعادل‌های مختلف توتومری از قبیل ΔE ، ΔH ، ΔG و K_{eq} بدست آمده‌اند. سپس با استفاده از روش‌های QST2 و QST3 حالت‌های گذار تعادل‌های توتومری مختلف مولکول ۳-آمینو-۱-هیدروکسی-۱,۲,۴-تریازول-۵(۴H)-ان و مقادیر سینتیکی و ترمودینامیکی آنها محاسبه شده‌اند. اثرات تونل‌زنی نیز بر روی سرعت واکنش‌های مربوطه بررسی شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند ثابت سرعت واکنش‌های توتومری مورد بررسی نسبت به اثرات تونل‌زنی حساسیت بالایی دارند و سرعت واکنش‌های توتومری در عدم حضور مولکول‌های آب و در حضور مولکول‌های آب به ترتیب تا حدود پنج و چهار برابر افزایش می‌یابند. همچنین محاسبات حالت گذار نشان می‌دهند در غیاب مولکول‌های آب سد انرژی واکنش‌های مختلف بالا است و سرعت واکنش‌های توتومری عمدتاً بدون حضور کاتالیزور خیلی آهسته بوده به عبارتی انجام‌پذیر نیستند.

واژه‌های کلیدی: توتومری، حالت گذار، تری‌آزول، پایداری، تئوری تابعیت چگالی، اثر تونل‌زنی.

۱. مقدمه

شیمی هتروسیکل (ناجور حلقه) در حال حاضر یک رشته جداگانه‌ای از شیمی با سابقه طولانی و چشم‌اندازهای آینده شده است. اولین ترکیبات شناخته شده برای بشر منشا هتروسیکلیک بود. ترکیبات هتروسیکلیک موادی حلقوی هستند که دارای هر دو نوع اتم

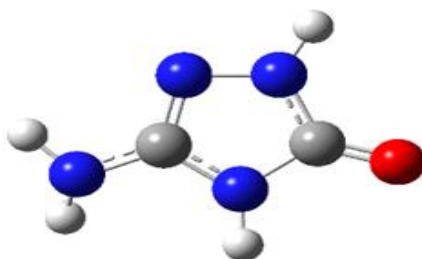
*عهده‌دار مکاتبات: بهزاد چهکندی

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: bchahkandi@gmail.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹

کربنی و غیر کربنی (هترو) می باشند [۱]. واکنش توتومریزاسیون بازهای سازنده اسیدهای نوکلئیک و مطالعه پایداری آنها در محیط های مختلف و نیز مقایسه نتایج بدست آمده از محاسبات تئوری و داده های تجربی از سال های پیش مورد تحقیق و بررسی بوده است و این به دلیل اهمیت ساختار آنها در فرآیندهای بیولوژیکی می باشد. اسیدهای نوکلئیک به زنجیره های طویل مولکولی که از بهم پیوستن تعداد زیادی نوکلئوتید تشکیل شده است گفته می شود [۲]. حضور سه هترو اتم نیتروژن در سیستم های حلقوی پنج عضوی یک طبقه جالب از ترکیبات، تری آزول را معرفی می کند. این ترکیبات از دو نوع هستند ۱، ۲، ۳- تری آزولها یا ۷- تری آزولها و ۱، ۲، ۴- تری آزولها یا s- تری آزولها [۳]. توتومری در هر دو ایزومر ساختاری از تری آزولها امکان پذیر است. نام تری آزول اولین بار به سیستم حلقه $C_2N_3H_3$ توسط بلادین که مشتقات آن را در اوایل سال ۱۸۸۵ توصیف کرده بود نسبت داده شد. اگرچه ساختار گزارش شده کمی نادرست بود یک نام جایگزین آن پیرودی آزول بود که توسط اندروسی در سال ۱۸۸۹ به عنوان عضوی از ترکیبات مشابه پیرول نسبت داده شد [۴]. صنایع شیمیایی توجه مجددی در سنتز هر دو سیستم تری آزول ساده و ذوب شده نشان دادند. همه تری آزولها منشا سنتزی دارند و هنوز هیچ سیستم حلقوی تری آزول در طبیعت شناسایی نشده است. ۱، ۲، ۴- تری آزولها در طبیعت آموتر هستند و با اسیدها و همچنین بازها تشکیل نمک می دهند [۵]. تقریباً تمام ۱، ۲، ۴- تری آزولها در دمای اتاق جامد هستند. نقاط ذوب و ممان های دو قطبی تری آزولها قابل مقایسه با دیگر هتروسیکلها نظیر فوران، پیرول و تیوفن است نقاط جوش آنها به طور غیر معمولی در مقایسه با فوران و پیرول بالاست به هر حال فقط اختلاف جزئی در وزن مولکولی دارند [۶]. آنها اغلب در حلال های قطبی مانند اتانول، کلروفرم، دی متیل سولفو کسید و دی متیل فرمامید محلول هستند اما در حلال های غیر قطبی مانند اترها نامحلول هستند. ۱، ۲، ۴- تری آزولها در محیط های اسیدی و بازی با تشکیل نمک به ترتیب از طریق پروتونه شدن و دپروتونه شدن محلول هستند [۵]. همچنین از کاربردهای تری آزولها می توان به موارد فوق اشاره کرد: مولکول های آلی حاوی هسته ۱، ۲، ۴- تری آزول فعالیت ضد سرطانی قوی دارند، مشتقات بنزیمیدازول شامل هسته ۱، ۲، ۴- تری آزول با داشتن فعالیت های آنتی اکسیدان با استفاده از مطالعات آزمایشگاهی گزارش شده اند [۷]. مشتقات تری آزول کاربردهای زیادی در صنعت نساجی دارند، نمک سدیم از یک مشتق تری آزول سولفوناته دارای عمل پاک کنندگی خوبی است، در صنعت پنبه ۳- آمینو-۱، ۲، ۴- تری آزول تحت نام تجاری آمیزول سال های زیادی به عنوان مایع تجاری استفاده شده است [۸-۹]. امروزه شیمی هتروسیکل، واکنشگرها و روش های سنتزی از فعالیت سنتی در سنتز داروها، آفت کش ها و پاک کننده ها و همچنین در زمینه های مرتبط مانند بیوشیمی، پلیمرها و علوم مواد ارائه می کند [۱۰]. در این تحقیق فرآیندهای توتومریزاسیون و حالات گذار ناشی از انتقال پروتون بین اتمهای نیتروژن و اکسیژن، مولکول ۳- آمینو-۱، ۲، ۴- تری آزول- $(H_4)5$ (ATO) در فاز گازی (بدون مولکول آب و در حضور یک و دو مولکول آب) با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p) مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱. مولکول ۳-آمینو-۱-ه۱-۲،۴-تری آزول-۵-ه (H)-آن

۲. روش‌های محاسباتی

برای بدست آوردن ساختارهای بهینه توتومر مختلف ATO از روش تئوری تابعیت چگالی (DFT) در سطح محاسباتی B3LYP و سری پایه 6-311++G(d,p) استفاده شده است [۱۱-۱۲]. همچنین با استفاده از محاسبات فرکانس در سطح محاسباتی مشابه خواص ترمودینامیکی تعادل‌های توتومری مربوطه بدست آمده‌اند. عدم وجود فرکانس منفی در محاسبات فرکانس تأییدی بر پایداری ترمودینامیکی توتومرها است. همچنین حالت‌های گذار واکنش‌های توتومری مربوطه با استفاده از روش‌های QST2 و QST3 بدست آمده و مقادیر سینتیکی و ترمودینامیکی آنها تعیین شدند. برای محاسبه ثابت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت از معادله آیرینگ (رابطه ۱) استفاده شده است [۱۳] و مقادیر ترمودینامیکی از قبیل ΔE ، ΔH و ΔG از روابط ۲ و ۳ نیز محاسبه شد. همچنین برای تعیین اثر تونل‌زنی بر روی ثابت سرعت واکنش‌های توتومری ضریب ویگنر (w_f) [۱۴-۱۶] با استفاده از رابطه ۴ ویگنر محاسبه گردید و همه ثابت‌های سرعت با استفاده از این ضریب تصحیح شده‌اند. همه محاسبات، در فاز گازی در عدم حضور مولکول‌های آب و در حضور یک و دو مولکول آب، دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱ اتمسفر با استفاده از نرم افزار Gaussian09 انجام شده‌اند [۱۷].

$$k = k_B T / h e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1)$$

$$\Delta M = \sum (\epsilon_0 + M_{Corr})_{products} - \sum (\epsilon_0 + M_{Corr})_{reactants} \quad (2)$$

$$\Delta M_{Forward/Reverse}^\ddagger = (\epsilon_0 + M_{Corr})_{TS} - (\epsilon_0 + M_{Corr})_{reactants/products} \quad (3)$$

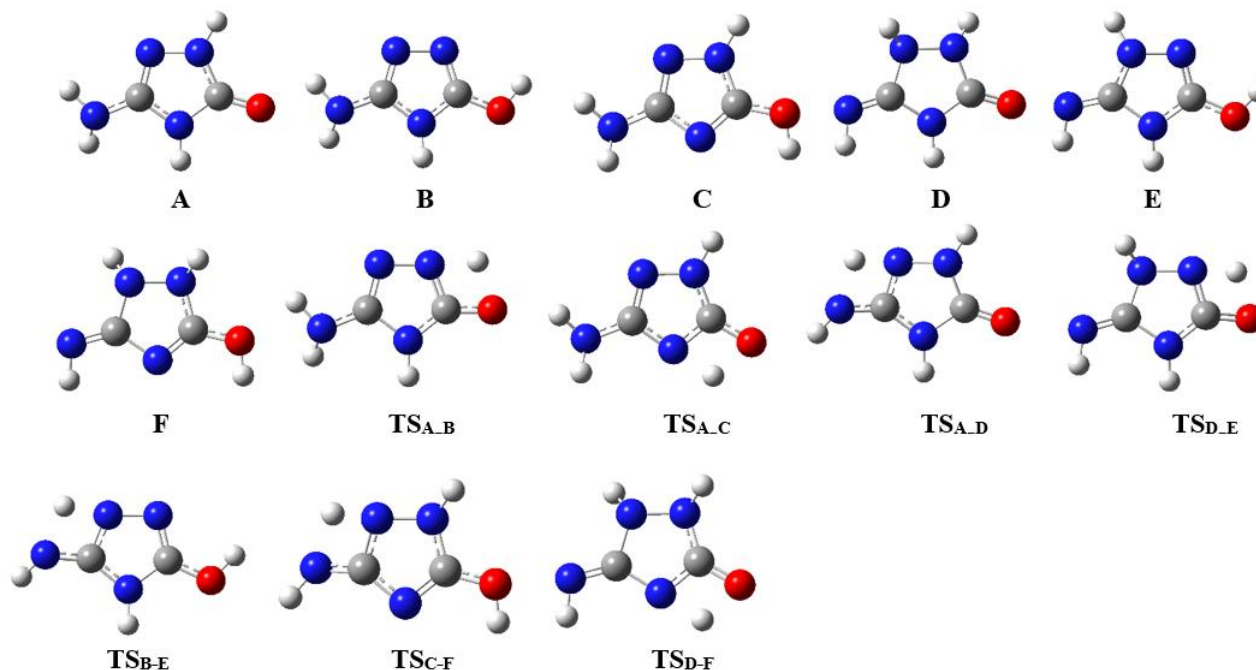
$$w_f = \left(1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \right) \quad (4)$$

k ثابت سرعت، k_B ثابت بولتزمن، h ثابت پلانک، ΔG^\ddagger انرژی آزاد گیبس فعالسازی، ϵ_0 انرژی الکترونی و $M=E, H$ and G و ν فرکانس مجازی حالت گذار واکنش‌های توتومری مربوطه است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی تعادل‌های توتومری در عدم حضور مولکول‌های آب

ساختارهای بهینه توتومرهای مختلف ۳-آمینو-۱-هیدروکسی-۲-تری آزول-۵-(۴H)-آن (ATO) در شکل ۲ زیر نشان داده شده است. محاسبات بهینه سازی و فرکانس انجام شده حاکی از وجود ۶ توتومر پایدار و ۷ واکنش تعادلی بین آنها است. همچنین ساختارهای گذار واکنش‌های مربوطه نیز که با استفاده از محاسبات QST2 و QST3 بدست آمده‌اند در شکل ۲ آورده شده‌اند.



شکل ۲. توتومرهای ATO و حالت‌های گذار آنها حاصل از انتقال هیدروژن بین اتمهای نیتروژن و اکسیژن در فاز گاز.

انرژی‌های نسبی توتومرهای مختلف در جدول ۱ آورده شده است. بر اساس نتایج جدول ۱ ساختارهای A و F به ترتیب پایدارترین و ناپایدارترین توتومرها در فاز گاز هستند و ترتیب پایداری توتومرهای مختلف در فاز گاز به صورت $A > C > D > B > E > F$ است. همچنین انرژی‌های آزاد گیبس نسبی (مقادیر داخل پرانتز) توتومرهای مختلف ATO نیز از نظر پایداری ترتیب مشابهی دارند.

جدول ۱. انرژی‌های نسبی توتومرهای ATO در فاز گاز و حلال بر حسب kcal/mol

| توتومر | A | B | C | D | E | F |
|------------|--------|---------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| انرژی نسبی | ۰ (۰)* | ۱۷/۱۷ (۱۶/۹۷) | ۷/۴۶ (۷/۶۸) | ۱۰/۴۰ (۱۱/۰۳) | ۲۲/۱۳ (۲۱/۵۸) | ۲۴/۸۶ (۲۵/۶۶) |

* مقادیر داخل پرانتز انرژی‌های آزاد گیبس نسبی هستند.

با استفاده از محاسبات فرکانس برای همه توتومرها در سطح محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ و عدم وجود مقادیر منفی فرکانس، پایداری ترمودینامیکی آنها تایید شده‌اند به عبارتی در نقطه مینیمم انرژی پتانسیل خود قرار دارند. همچنین با استفاده از محاسبات فرکانس مقادیر ترمودینامیکی تعادل‌های توتومریزاسیون از قبیل ثابت تعادل (K_{eq}) تغییرات انرژی (ΔE)، تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) بدست آمده‌اند (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهد، تغییرات انرژی آزاد گیبس برای تعادلات توتومری

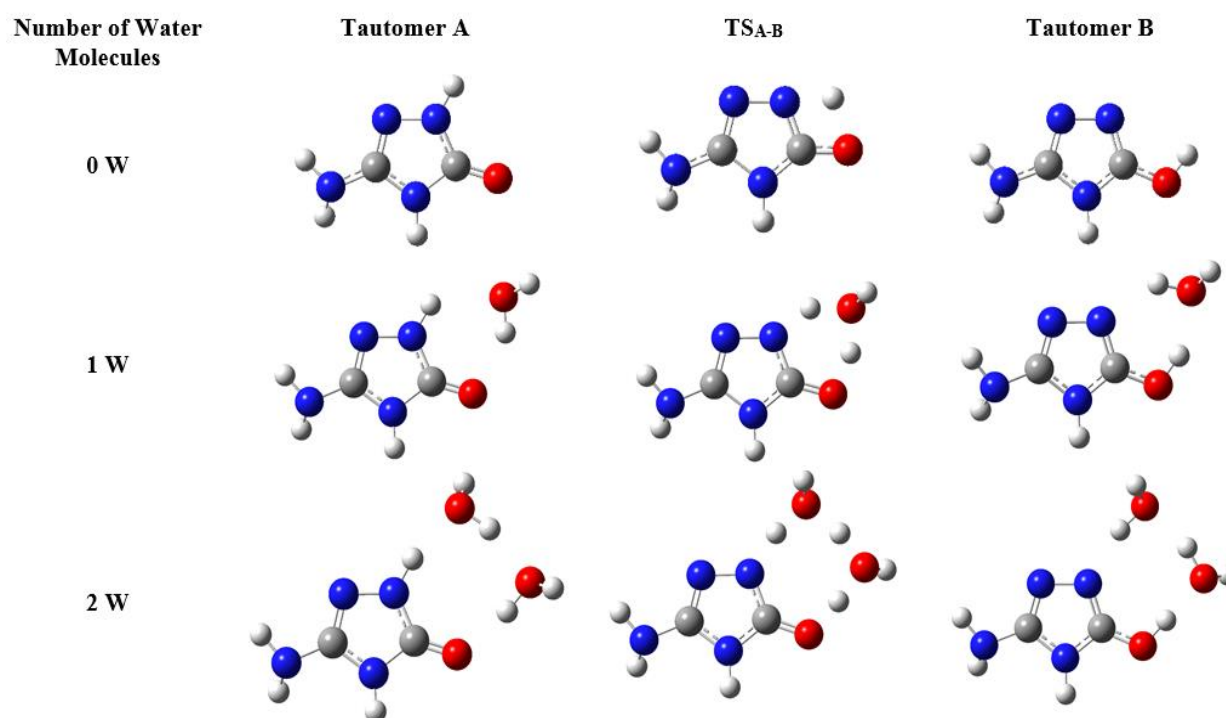
۱۴/۶۲ و ۱۷/۹۷، ۴/۶۱، ۱۰/۵۵، ۱۱/۰۳، ۷/۶۸، ۱۶/۹۶، به ترتيب برابر $D \leftrightarrow F$ ، $C \leftrightarrow F$ ، $B \leftrightarrow E$ ، $D \leftrightarrow E$ ، $A \leftrightarrow D$ ، $A \leftrightarrow C$ ، $A \leftrightarrow B$ كيلو كالرى بر مول مى باشند. با توجه به نتايج جدول ۲ واكنش هاى $B \leftrightarrow E$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتيب بيشترين و كمترين تغييرات ΔG را دارند. همچنين ثابت تعادل واكنش هاى توتومرى از رابطه ۲ بدست مى آيد، كه براى واكنش هاى $B \leftrightarrow E$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتيب برابر $10^{-14} \times 6/03$ و $10^{-4} \times 4/06$ مى باشند، به عبارتى واكنش $B \leftrightarrow E$ محصولى با بيشترين پايدارى ترموديناميكى را توليد مى كند. همچنين حالتهاى گذار واكنش هاى مورد نظر با استفاده از روشهاى QST2 و QST3 بدست آمده اند كه ساختار بهينه مواد اوليه، محصولات و حالت گذار در شكل ۲ آورده شده است. با استفاده از محاسبات بهينه سازى و فرکانس در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) براى حالت هاى گذار، خواص ترموديناميكى و سينتيكى محاسبه شده اند. در عدم حضور مولكولهاى آب، انرژى آزاد گيس فعالسازى (ΔG^\ddagger) تعادلهاى توتومرى مقادير بالايى دارند كه نشان مى دهد اين واكنش ها در عدم حضور كاتاليزور بسيار آهسته انجام مى شوند. براى مسيرهاى رفت و برگشت به ترتيب واكنش هاى $C \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ بيشترين و واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ و $D \leftrightarrow F$ كمترين مقدار ΔG^\ddagger را دارند. در نتيجه براى مسير رفت به ترتيب واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ بيشترين و واكنش $C \leftrightarrow F$ كمترين سرعت را دارند و براى مسير برگشت به ترتيب واكنش هاى $D \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ بيشترين و كمترين ثابت سرعت را دارا هستند (جدول ۲). مقادير انرژى آزاد گيس فعالسازى در مسير رفت براى واكنش هاى $B \leftrightarrow E$ ، $D \leftrightarrow E$ ، $A \leftrightarrow D$ ، $A \leftrightarrow C$ ، $A \leftrightarrow B$ و $D \leftrightarrow F$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتيب ۵۸/۱۱، ۵۰/۳۷، ۵۶/۹۳، ۵۴/۹۱، ۵۳/۸۲، ۶۲/۱۴ و ۵۳/۲۰ مى باشند و براى مسير برگشت اين مقادير به ترتيب ۴۲/۶۸، ۴۵/۹۰، ۴۴/۳۶، ۴۹/۲۱، ۴۴/۱۶ و ۳۸/۵۸ هستند. مقادير ثابت سرعت نشان مى دهد كه در مسيرهاى رفت و برگشت به ترتيب واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ و $D \leftrightarrow F$ بيشترين و واكنش هاى $B \leftrightarrow E$ و $C \leftrightarrow F$ (۱۰^{-۲۵} × ۵/۴۶) و $D \leftrightarrow F$ (۱۰^{-۱۶} × ۵۷/۲) بيشترين و واكنش هاى $C \leftrightarrow F$ (۱/۲۰ × ۱۰^{-۳۳}) و $B \leftrightarrow E$ (۱۰^{-۲۴} × ۳/۸۹) كمترين سرعت را دارند.

همچنين با استفاده از معادله ويگنر (رابطه ۴) اثر تونل زنى بر روى ثابت سرعت واكنش مورد بررسى قرار گرفته است. نتايج نشان ميدهند ضريب ويگنر براى تعادلهاى $A \leftrightarrow B$ ، $A \leftrightarrow C$ ، $A \leftrightarrow D$ ، $D \leftrightarrow E$ ، $B \leftrightarrow E$ ، $C \leftrightarrow F$ و $D \leftrightarrow F$ به ترتيب ۴/۸۱، ۴/۵۴، ۴/۶۳، ۴/۵۷، ۴/۴۵، ۴/۶۹، ۴/۵۸، ۴/۴۵، است به عبارتى به دليل انتقال اتم هيدروژن در واكنش هاى توتومرى ثابت سرعت واكنش هاى مربوطه نسبت به اثرات تونل زنى حساسيت بالايى دارند و سرعت واكنش در حدود چهار تا پنج برابر افزايش مى يابند. به عنوان مثال ثابت سرعت در فاز گازى در عدم حضور مولكولهاى آب با در نظر گرفتن اثرات تونل زنى براى مسير رفت واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتيب $10^{-10} \times 2/53$ و $10^{-33} \times 5/50$ و براى مسير برگشت واكنش هاى $D \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ به ترتيب $10^{-15} \times 1/21$ و $10^{-23} \times 1/73$ هستند (جدول ۲).

۳-۲. بررسى تعادلهاى توتومرى در حضور مولكولهاى آب

بررسى تعادلهاى توتومرى كه دسته اى مهم از انتقالهاى بين مولكولى به شمار مى روند، دريك محيط پروتونى يكي از موضوعات مهم تئورى و تجربى مى باشد [۱۸-۲۱]. به عنوان مثال مولكولهاى آب با انتقال پروتون خود مى توانند مسير انتقال پروتون [۲۲] را در واكنشهاى توتومرى [۲۳-۳۱] و ايزومرى [۳۲] تحت تاثير قرار دهند. مولكولهاى آب بخاطر پيوند هيدروژنى [۳۱-۲۸]، واكنش انتقال پروتون را در مقايسه با سيستم هاى بدون حضور آب، در مسيرى با سد انرژى كمتر هدايت مى كنند. برخى از انواع فرايندهاى توتومرى ناشى از انتقال پروتون در غياب مولكولهاى آب قابل انجام نيستند [۳۲]. براى بررسى اثر مولكولهاى آب بر

روی واکنش‌های توتومری ATO با استفاده از محاسبات کوانتومی در سطح محاسباتی مشابه ساختارهای بهینه توتومرهای مختلف را در حضور ۱ و ۲ مولکول آب در فاز گازی بدست آورده و با استفاده از محاسبات فرکانس، خواص ترمودینامیکی و سینتیکی نیز محاسبه شدند (جدول ۲). همچنین با استفاده از روش‌های QST2 و QST3 حالت‌های گذار هر یک از تعادلات توتومری بدست آمدند. به عنوان مثال ساختارهای بهینه واکنش توتومری $A \leftrightarrow B$ و حالت‌های گذار آن در عدم حضور مولکول‌های آب و در حضور یک و دو مولکول آب در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳. توتومرهای بهینه شده و حالت گذار، برای واکنش $A \leftrightarrow B$ در حضور مولکول‌های آب در فاز گاز.

نتایج نشان می‌دهد مقادیر ΔG برای واکنش $A \leftrightarrow B$ در غیاب مولکول آب و در حضور یک و دو مولکول آب به ترتیب ۱۶/۹۶، ۱۳/۵۴، ۱۱/۸۸ کیلوکالری برمول هستند، بنابراین مقادیر ثابت تعادل به ترتیب $۳/۳۳ \times ۱۰^{-۱۳}$ ، $۱/۰۹ \times ۱۰^{-۱۰}$ ، $۱/۸۲ \times ۱۰^{-۹}$ است. این مقادیر نشان می‌دهد ثابت تعادل در حضور دو مولکول آب بیشترین مقدار را دارد به عبارتی با افزایش مولکول‌های آب توتومر پایدارتر می‌شود. این نتیجه برای واکنش‌های $A \leftrightarrow D$ ، $D \leftrightarrow E$ ، $B \leftrightarrow E$ ، $C \leftrightarrow F$ و $D \leftrightarrow F$ نیز صدق می‌کند، ولی برای واکنش $A \leftrightarrow C$ با افزایش مولکول‌های آب ثابت تعادل کاهش می‌یابد (جدول ۲). با توجه به نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود در حضور یک و دو مولکول آب واکنش‌های $B \leftrightarrow E$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتیب کمترین و بیشترین مقادیر ΔG را دارند. مقدار ثابت تعادل این دو واکنش در حضور یک و دو مولکول آب به ترتیب $(۳/۵۰ \times ۱۰^{-۳})$ و $(۲/۲۵ \times ۱۰^{-۱})$ و $(۲/۳۰ \times ۱۰^{-۱۲})$ و $(۴/۹۳ \times ۱۰^{-۱۱})$ هستند که واکنش $B \leftrightarrow E$ بیشترین مقدار ثابت تعادل را در بین واکنش‌های دیگر دارا است. روند تغییرات ΔG برای همه واکنش‌ها در حضور یک و دو مولکول آب یکسان و به صورت $C \leftrightarrow F > A \leftrightarrow B > D \leftrightarrow F > A \leftrightarrow D > D \leftrightarrow E > A \leftrightarrow C > B \leftrightarrow E$ است.

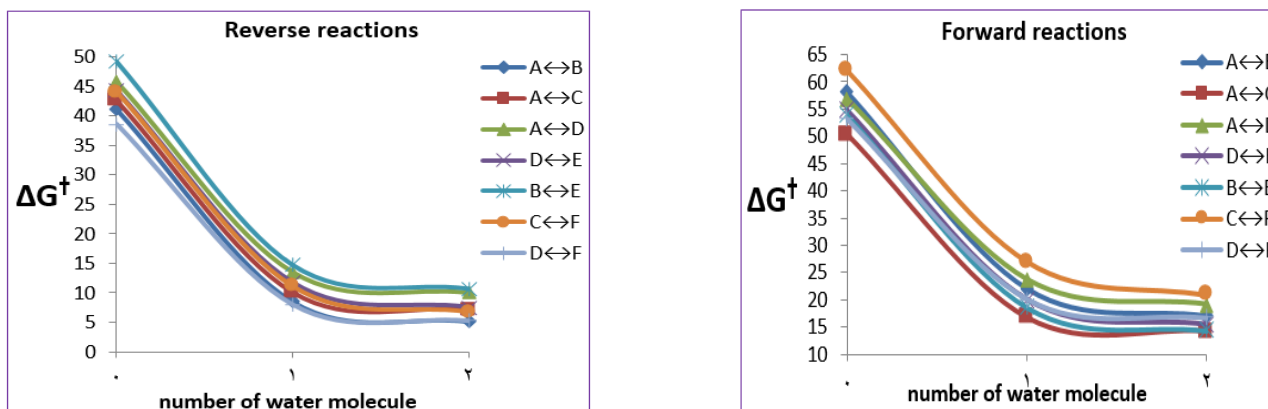
جدول ۲. خواص ترموديناميكى و سينيكي تعادل هاى توتومرى ATO در فاز گازى.

| A-B | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{AB, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{AB, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
|----------|------------|------------|------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|------------------------|
| No water | ۱۶/۸۷ | ۱۶/۸۷ | ۱۶/۹۶ | $۳/۳۳ \times 10^{-17}$ | ۵۸/۱۱ | ۴۱/۱۴ | $1/10 \times 10^{-20}$ | $۳/۳۳ \times 10^{-18}$ | ۴/۵۷ | $0/02 \times 10^{-20}$ | $1/04 \times 10^{-17}$ |
| 1 water | ۱۳/۰۰ | ۱۲/۶۹ | ۱۳/۵۴ | $1/09 \times 10^{-10}$ | ۲۱/۹۸ | ۸/۴۴ | $۴/۱۹ \times 10^{-4}$ | $۳/۸۳ \times 10^{-3}$ | ۳/۳۴ | $1/40 \times 10^{-20}$ | $1/28 \times 10^{-7}$ |
| 2 water | ۱۱/۳۵ | ۱۱/۰۴ | ۱۱/۸۸ | $1/۸۲ \times 10^{-4}$ | ۱۶/۹۴ | ۵/۰۶ | $۲/۱۴ \times 10^{-7}$ | $1/۱۷ \times 10^{-5}$ | ۲/۸۳ | $۶/۰۶ \times 10^{-7}$ | $۳/۳۱ \times 10^{-4}$ |
| A-C | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{AC, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{AC, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۷/۵۲ | ۷/۴۸ | ۷/۶۸ | $۲/۲۴ \times 10^{-7}$ | ۵۰/۳۷ | ۴۲/۶۸ | $0/46 \times 10^{-20}$ | $۲/47 \times 10^{-19}$ | ۴/۶۳ | $۲/03 \times 10^{-24}$ | $1/14 \times 10^{-18}$ |
| 1 water | ۶/۲۲ | ۵/۹۶ | ۶/۶۳ | $1/۳۳ \times 10^{-2}$ | ۱۶/۶۷ | ۱۰/۰۴ | $۳/۳۸ \times 10^{-7}$ | $۲/00 \times 10^{-2}$ | ۳/۲۴ | $1/10 \times 10^{-1}$ | $۸/۲۶ \times 10^{-2}$ |
| 2 water | ۶/۹۰ | ۶/۷۲ | ۷/۱۰ | $0/98 \times 10^{-7}$ | ۱۴/۱۷ | ۷/۰۶ | $۲/۳۴ \times 10^{-7}$ | $۳/97 \times 10^{-7}$ | ۲/۸۱ | $۶/08 \times 10^{-7}$ | $1/12 \times 10^{-4}$ |
| A-D | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{AD, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{AD, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۱۰/۸۳ | ۱۰/۵۱ | ۱۱/۰۳ | $۷/۶۸ \times 10^{-4}$ | ۵۶/۹۳ | ۴۵/۹۰ | $۸/10 \times 10^{-20}$ | $1/06 \times 10^{-21}$ | ۴/۵۴ | $۳/۷0 \times 10^{-24}$ | $4/81 \times 10^{-21}$ |
| 1 water | ۹/۶۱ | ۹/۱۶ | ۱۰/۱۷ | $۳/۳0 \times 10^{-28}$ | ۲۳/۷۱ | ۱۳/۵۴ | $۲/24 \times 10^{-20}$ | $۶/۷9 \times 10^{-7}$ | ۳/۶۲ | $۸/11 \times 10^{-20}$ | $۲/46 \times 10^{-7}$ |
| 2 water | ۸/۳۹ | ۷/۹۵ | ۹/۱۱ | $1/99 \times 10^{-27}$ | ۱۹/۱۳ | ۱۰/۰۲ | $0/24 \times 10^{-7}$ | $۲/۶4 \times 10^{-2}$ | ۲/۷۶ | $1/40 \times 10^{-1}$ | $۷/29 \times 10^{-7}$ |
| D-E | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{DE, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{DE, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۱۰/۷۳ | ۱۱/۰۶ | ۱۰/۵۵ | $1/۷۳ \times 10^{-28}$ | ۵۴/۹۱ | ۴۴/۳۶ | $۲/49 \times 10^{-28}$ | $1/44 \times 10^{-20}$ | ۴/۸۱ | $1/20 \times 10^{-27}$ | $۶/93 \times 10^{-20}$ |
| 1 water | ۸/۰۱ | ۷/۹۸ | ۸/۲۵ | $۸/03 \times 10^{-27}$ | ۲۰/۰۰ | ۱۱/۷۵ | $1/20 \times 10^{-7}$ | $1/41 \times 10^{-4}$ | ۳/۰۷ | $۳/۶۸ \times 10^{-7}$ | $4/۳۳ \times 10^{-4}$ |
| 2 water | ۷/۳۰ | ۷/۰۵ | ۷/۸۲ | $1/۷۷ \times 10^{-20}$ | ۱۵/۳۶ | ۷/۵۴ | $۳/11 \times 10^{-1}$ | $1/۷6 \times 10^{-7}$ | ۲/۴۳ | $۷/06 \times 10^{-1}$ | $4/28 \times 10^{-7}$ |
| B-E | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{BE, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{BE, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۴/۶۹ | ۴/۷۳ | ۴/۶۱ | $4/06 \times 10^{-24}$ | ۵۳/۸۲ | ۴۹/۲۱ | $1/08 \times 10^{-27}$ | $۳/۸9 \times 10^{-24}$ | ۴/۴۵ | $۷/02 \times 10^{-27}$ | $1/۷3 \times 10^{-27}$ |
| 1 water | ۳/۹۸ | ۳/۹۷ | ۳/۸۴ | $1/00 \times 10^{-27}$ | ۱۸/۵۹ | ۱۴/۷۵ | $1/31 \times 10^{-1}$ | $۸/۷4 \times 10^{-1}$ | ۲/۶۱ | $۳/42 \times 10^{-1}$ | $۲/28 \times 10^{-7}$ |
| 2 water | ۳/۴۶ | ۳/۳۱ | ۳/۶۰ | $۲/20 \times 10^{-27}$ | ۱۴/۳۱ | ۱۰/۷۱ | $1/۸4 \times 10^{-7}$ | $۸/20 \times 10^{-4}$ | ۲/۱۵ | $۳/96 \times 10^{-7}$ | $1/۷6 \times 10^{-2}$ |
| C-F | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{CF, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{CF, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۱۷/۸۱ | ۱۷/۴۷ | ۱۷/۹۷ | $۶/03 \times 10^{-14}$ | ۶۲/۱۴ | ۴۴/۱۶ | $1/20 \times 10^{-27}$ | $۲/02 \times 10^{-20}$ | ۴/۵۸ | $0/00 \times 10^{-27}$ | $9/20 \times 10^{-20}$ |
| 1 water | ۱۵/۳۲ | ۱۴/۸۵ | ۱۵/۸۲ | $۲/30 \times 10^{-17}$ | ۲۷/۰۲ | ۱۱/۲۰ | $۸/22 \times 10^{-8}$ | $۳/08 \times 10^{-4}$ | ۲/۷۸ | $۲/29 \times 10^{-7}$ | $9/90 \times 10^{-4}$ |
| 2 water | ۱۳/۲۴ | ۱۲/۶۶ | ۱۴/۰۱ | $4/93 \times 10^{-11}$ | ۲۰/۸۳ | ۶/۸۳ | $۲/94 \times 10^{-7}$ | $0/۸6 \times 10^{-7}$ | ۱/۸۷ | $0/00 \times 10^{-7}$ | $1/10 \times 10^{-4}$ |
| D-F | ΔE | ΔH | ΔG | K_{eq} | $\Delta G_{DF, forward}^{\ddagger}$ | $\Delta G_{DF, reverse}^{\ddagger}$ | k_f | k_r | w_f | k_{wf} | k_{wr} |
| No water | ۱۴/۵۰ | ۱۴/۴۴ | ۱۴/۶۲ | $1/۷6 \times 10^{-11}$ | ۵۳/۲۰ | ۳۸/۵۸ | $4/02 \times 10^{-27}$ | $۲/07 \times 10^{-16}$ | ۴/۶۹ | $۲/12 \times 10^{-23}$ | $1/21 \times 10^{-10}$ |
| 1 water | ۱۱/۵۴ | ۱۱/۲۱ | ۱۲/۰۶ | $1/34 \times 10^{-9}$ | ۲۰/۱۴ | ۸/۰۷ | $9/47 \times 10^{-7}$ | $۷/18 \times 10^{-3}$ | ۲/۸۵ | $۲/۷0 \times 10^{-7}$ | $۲/00 \times 10^{-7}$ |
| 2 water | ۱۰/۶۶ | ۱۰/۲۰ | ۱۱/۳۸ | $4/20 \times 10^{-9}$ | ۱۶/۶۹ | ۵/۳۱ | $۳/27 \times 10^{-7}$ | $۷/۷0 \times 10^{-4}$ | ۲/۱۳ | $۶/97 \times 10^{-7}$ | $1/۶4 \times 10^{-1}$ |

* k_f = ثابت سرعت مسير رفت، k_r = ثابت سرعت مسير برگشت، w_f = ثابت ويگنر، k_{wf} = ثابت سرعت مسير رفت با اعمال ضريب ويگنر، k_{wr} = ثابت سرعت مسير برگشت با اعمال ضريب ويگنر، $\Delta G_{forward}^{\ddagger}$ = انرژى آزاد گيبس فعالسازى مسير رفت، $\Delta G_{reverse}^{\ddagger}$ = انرژى آزاد گيبس فعالسازى مسير برگشت. * مقادير انرژى بر حسب كيلو كالرى بر مول هستند.

همچنين محاسبات حالت گذار نشان مى دهد با افزايش مولكول هاى آب سد انرژى آزاد گيبس فعالسازى (ΔG^{\ddagger}) واكنش هاى توتومرى دچار تغيير مى شوند، به طوريكه در عدم حضور مولكول آب سد انرژى مقدار بالايى دارد و واكنش هاى توتومرى عمدتاً بدون حضور كاتاليزور سرعت پايينى داشته و به عبارتى انجام پذير نيستند ولي در حضور يك مولكول آب سد انرژى بطور چشمگيرى کاهش يافته و ثابت سرعت واكنش افزايش قابل ملاحظه اى را خواهد داشت و با افزايش دومين مولكول آب کاهش بيشترى مشاهده مى شود. به عنوان نمونه براى واكنش $A \leftrightarrow B$ در مسير رفت، انرژى آزاد گيبس فعالسازى در عدم حضور آب و در حضور يك و دو مولكول آب به ترتيب ۵۸/۱۱، ۲۱/۹۸، ۱۶/۹۴ كيلو كالرى بر مول و براى مسير برگشت ۴۱/۱۴، ۸/۴۴، ۵/۰۶ كيلو كالرى بر مول است كه كمترين مقدار انرژى آزاد گيبس فعالسازى مربوط به حضور دو مولكول آب است. همچنين مقادير ثابت سرعت در مسير هاى رفت و برگشت در غياب مولكول آب و در حضور يك و دو مولكول آب به ترتيب برابر ($1/10 \times 10^{-30}$)، $(2/14, 4/19 \times 10^{-4})$ و ($3/37 \times 10^{-18}$)، $(3/83 \times 10^{-6}$)، $(1/17 \times 10^{-9})$ است كه بيشترين مقدار ثابت سرعت در مسير هاى رفت و برگشت

برای واکنش $A \leftrightarrow B$ به ترتیب $۲/۱۴$ و $۱/۱۷ \times ۱۰^۹$ است. نتایج جدول ۲ نشان می دهد برای مسیر رفت کمترین مقدار سد انرژی آزاد گیبس فعالسازی در حضور دو مولکول آب مربوط به واکنش $A \leftrightarrow C$ و برای مسیر برگشت مربوط به واکنش $A \leftrightarrow B$ ، به ترتیب با مقادیر $۱۴/۱۷$ و $۵/۰۶$ می باشد و ثابت های سرعت برای این واکنش ها به ترتیب $۲/۳۴ \times ۱۰^۲$ و $۱/۱۷ \times ۱۰^۹$ هستند. برای سایر واکنش های توتومری نیز روند مشابهی مشاهده می شود. تغییرات انرژی آزاد گیبس فعالسازی (ΔG^\ddagger) بر حسب تعداد مولکول های آب در مسیر رفت و برگشت برای واکنش های توتومری مختلف مولکول ATO در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴. تغییرات انرژی آزاد گیبس فعال سازی در فاز گاز در غیاب مولکول آب و در حضور یک و دو مولکول آب برای واکنش رفت و برگشت

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود کمترین مقدار ΔG^\ddagger و بیشترین مقدار ثابت سرعت در همه فرایندهای توتومری مربوط به حضور دو مولکول آب است که برای توجیه آن دو عامل را می توان در نظر گرفت. عامل اول افزایش سایز حلقه و دومین عامل افزایش تعداد جابه جایی های اتم هیدروژن در فرایند توتومریزاسیون در عدم حضور مولکول آب و در حضور یک و دو مولکول آب است. افزایش سایز حلقه باعث کاهش فشار زاویه ای در حلقه ایجاد شده برای انتقال اتم هیدروژن شده و افزایش سرعت توتومریزاسیون را به همراه دارد، در حالیکه با افزایش تعداد مولکول های آب تعداد جابجایی های اتم هیدروژن به کمک مولکول های آب در فرایند توتومریزاسیون افزایش می یابد بنابراین سرعت کاهش می یابد. این دو عامل در خلاف جهت هم عمل می کنند که باعث می شود که حداکثر سرعت و به عبارتی حداقل سد انرژی آزاد گیبس فعال سازی مربوط به دو مولکول آب باشد. به طور کلی می توان گفت فرایندهای توتومری مورد نظر در غیاب مولکول های آب بسیار آهسته هستند اما این در حالی است که در حضور آب بویژه یک یا دو مولکول آب خیلی سریع هستند. به عنوان نمونه برای مسیر رفت واکنش های $A \leftrightarrow C$ ، $B \leftrightarrow E$ ، $D \leftrightarrow E$ و برای مسیر برگشت واکنش های $A \leftrightarrow B$ ، $D \leftrightarrow F$ بهترین حالت توتومری در حضور دو مولکول آب هستند که کمترین سد انرژی آزاد گیبس فعال سازی را دارند (دارای بیشترین مقدار ثابت سرعت) و همچنین در حضور یک مولکول آب برای مسیر رفت واکنش های $A \leftrightarrow C$ ، $B \leftrightarrow E$ ، و برای مسیر برگشت واکنش های $A \leftrightarrow B$ ، $D \leftrightarrow F$ دارای کمترین سد انرژی آزاد گیبس فعال سازی می باشند. همچنین بررسی اثرات تونل زنی بر روی سرعت واکنش نشان می دهد با افزایش مولکول های آب ثابت و یکنگر کاهش می یابد به عبارتی حساسیت فرایند توتومری در حضور مولکول های آب به اثرات تونل زنی کم می شود. به عنوان نمونه در مورد

واكنش $A \leftrightarrow B$ ضريب ويگنر در غياب مولكول هاى آب و در حضور يك و دو مولكول آب به ترتيب ۴/۵۷، ۳/۳۴، ۲/۸۳ بوده كه اين مقادير نشان دهنده كاهش ضريب ويگنر مى باشند. همچنين ثابت سرعت واكنش فوق با در نظر گرفتن اثرات تونل زنى براى مسيره هاى رفت و برگشت به ترتيب $10^{-3} \times 5.03$ ، $10^{-3} \times 1.40$ ، 6.06 ، $10^{-17} \times 1.54$ ، $10^{-7} \times 1.28$ ، $10^{-9} \times 3.31$ است.

۴. نتيجه گيرى

تعادل هاى توتومرى مولكول ATO در فاز گازى در عدم حضور مولكول هاى آب و در حضور يك و دو مولكول آب با استفاده از محاسبات كوانتومى در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) مورد بررسى قرار گرفته اند كه نتايج آن به شرح زير است:

۱- ساختار هاى A و F به ترتيب پايدار ترين و ناپايدار ترين توتومرها در فاز گاز هستند و ترتيب پايدارى توتومرهاى مختلف در فاز گاز به صورت $A > C > D > B > E > F$ است. همچنين انرژى هاى آزاد گيس نسبي توتومرهاى مختلف ATO نيز از نظر پايدارى ترتيب مشابهى دارند.

۲- تغييرات انرژى آزاد گيس براى تعادلات توتومرى مختلف نشان مى دهد واكنش هاى $C \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ به ترتيب بيشترين و كمترين تغييرات ΔG را دارند.

۳- براى مسيره هاى رفت و برگشت به ترتيب واكنش هاى $C \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ بيشترين و واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ و $D \leftrightarrow F$ كمترين مقدار ΔG^\ddagger را دارند. در نتيجه براى مسير رفت به ترتيب واكنش هاى $A \leftrightarrow C$ بيشترين و واكنش $C \leftrightarrow F$ كمترين سرعت را دارند و براى مسير برگشت به ترتيب واكنش هاى $D \leftrightarrow F$ و $B \leftrightarrow E$ بيشترين و كمترين ثابت سرعت را دارا هستند.

۴- ثابت سرعت واكنش هاى توتومرى مورد بررسى نسبت به اثرات تونل زنى حساسيت بالايى دارند و سرعت واكنش در حدود چهار تا پنج برابر افزايش مى يابند.

۵- در حضور يك و دو مولكول آب واكنش هاى $B \leftrightarrow E$ و $C \leftrightarrow F$ به ترتيب كمترين و بيشترين مقادير ΔG را دارند. روند تغييرات ΔG براى همه واكنش ها در حضور يك و دو مولكول آب يكسان و به صورت $C \leftrightarrow F > A \leftrightarrow B > D \leftrightarrow F > A \leftrightarrow D > B \leftrightarrow E > A \leftrightarrow C > D \leftrightarrow E$ است.

۶- با افزايش مولكول هاى آب سد انرژى آزاد گيس فعال سازى (ΔG^\ddagger) واكنش هاى توتومرى دچار تغيير مى شوند، به طوريكه در عدم حضور مولكول آب سد انرژى مقدار بالايى دارد ولي در حضور يك مولكول آب سد انرژى بطور چشمگيرى كاهش يافته و ثابت سرعت واكنش افزايش قابل ملاحظه اى را خواهد داشت و با افزايش دومين مولكول آب كاهش بيشترى مشاهده مى شود.

۷- بررسى اثرات تونل زنى بر روى سرعت واكنش نشان مى دهد با افزايش مولكول هاى آب ثابت ويگنر كاهش مى يابد به عبارتى حساسيت فرايند توتومرى در حضور مولكول هاى آب به اثرات تونل زنى كم مى شوند.

٥. مراجع

- [1] Morrison and Boyd, Organic chemistry., 3 (1989).
- [2] D. Elson, Annu. Rev. Biochem., 34 (1965) 449.
- [3] Lokesh, S.V., Satpati, A.K. and Sherigara, B.S., Electrochemical behavior of 1, 2, 4-triazole and benzotriazole at glassy carbon electrode in acidic media. *The Open Electrochemistry Journal*, 2(1) (2010) 15-21.
- [4] Dolzhenko, A.V., Pastorin, G., Dolzhenko, A.V. and Chui, W.K., An aqueous medium synthesis and tautomerism study of 3 (5)-amino-1, 2, 4-triazoles. *Tetrahedron Letters*, 50(18) (2009) 2124-2128.
- [5] Jones, R.G., Ainsworth, C., 5- β -Aminoethyltetrazole. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1535-1538.
- [6] Potts, K.T., The chemistry of 1,2,4-triazoles. *Chem. Rev.*, 61(1961) 87-127.
- [7] Siwek, A., Stefańska, J., Dzitko, K. and Ruszczak, A., Antifungal effect of 4-arylthiosemicarbazides against *Candida* species. Search for molecular basis of antifungal activity of thiosemicarbazide derivatives. *Journal of molecular modeling*, 18(9) (2012) 4159-4170.
- [8] Palmer, M.H. and Christen, D., 2004. An ab initio study of the structure, tautomerism and molecular properties of the C-and N-amino-1, 2, 4-triazoles. *Journal of molecular structure*, 705(1-3) (2004) 177-187.
- [9] Ozimiński, W.P., Dobrowolski, J.C. and Mazurek, A.P., DFT studies on tautomerism of C5-substituted 1, 2, 3-triazoles. *Journal of molecular structure*, 651(2003) 697-704.
- [10] Belen'kii, L.I., Kruchkovskaya, N.D., Gramenitskaya, V.N. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Alan, R.K., Ed., Academic Press: Vol. 73, p 295,(1995).
- [11] H.J. Eyring, *Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.
- [12] W.F.K. Wynne-Jones and H.J. Eyring, *Chem. Phys.*, 3 (1935) 492.
- [13] H. Eyring, *Chem. Rev.*, 17 (1935) 65.
- [14] Wigner, E.Z, *Physical Chemistry*, 19 (1941) 203–216
- [15] Jolibois, F., Grand, A., Cadet, J., Adamo, C., Barone, V., *Chem Phys Lett.*, 301 (1999) 255–562
- [16] Johnson, E.R. and Dilabio, G.A., Radicals as hydrogen bond donors and acceptors. *Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences*, 1(2) (2009) 133-140.
- [17] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O. Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., GAUSSIAN09, revision A.02, (2009). Gaussian, Inc.: Wallingford,CT.
- [18] Shao, Y., Yao, L. and Lin, S.H., On the calculation of rate constants of the small cyclic water cluster by anharmonic RRKM theory. *Chemical Physics Letters*, 478(4-6) (2009) 277-282.

- [19] Herbert, J.M. and Head-Gordon, M., Calculation of electron detachment energies for water cluster anions: An appraisal of electronic structure methods, with application to (H₂O)₂₀- and (H₂O)₂₄. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(23) (2005) 5217-5229.
- [20] Allouche, A., Water adsorption on NaCl (100): a quantum ab-initio cluster calculation. *Surface science*, 406(1-3) (1998) 279-293.
- [21] Lutrus, C.K., Hagen, D.E. and Salk, S.H., Temperature and supersaturation dependent nucleation rates of heterogeneous water by molecular cluster model calculation. *The Journal of chemical physics*, 99(12) (1993) 9962-9971.
- [22] Yepes, D., Murray, J.S., Santos, J.C., Toro-Labbé, A., Politzer, P. and Jaque, P., Fine structure in the transition region: reaction force analyses of water-assisted proton transfers. *Journal of molecular modeling*, 19(7) (2013) 2689-2697.
- [23] Ahn, D.S., Lee, S. and Kim, B., Solvent-mediated tautomerization of purine: single to quadruple proton transfer. *Chemical physics letters*, 390(4-6) (2004) 384-388.
- [24] Karton, A. and Goerigk, L., Accurate reaction barrier heights of pericyclic reactions: Surprisingly large deviations for the CBS-QB3 composite method and their consequences in DFT benchmark studies. *Journal of computational chemistry*, 36(9) (2015) 622-632.
- [25] Nachimuthu, S., Gao, J. and Truhlar, D.G., A benchmark test suite for proton transfer energies and its use to test electronic structure model chemistries. *Chemical physics*, 400 (2012) 8-12.
- [26] Furmanchuk, A.O., Isayev, O., Gorb, L., Shishkin, O.V., Hovorun, D.M. and Leszczynski, J., Novel view on the mechanism of water-assisted proton transfer in the DNA bases: bulk water hydration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10) (2011) 4311-4317.
- [27] Markova, N., Enchev, V. and Timtcheva, I., Oxo-hydroxy tautomerism of 5-fluorouracil: Water-assisted proton transfer. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(9) (2005) 1981-1988.
- [28] Folmer, D.E., Wisniewski, E.S., Stairs, J.R. and Castleman, A.W., Water-assisted proton transfer in the monomer of 7-azaindole. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(45) (2000) 10545-10549.
- [29] Ren, Y., Li, M. and Wong, N.B., Prototropic tautomerism of imidazolone in aqueous solution: a density functional approach using the combined discrete/self-consistent reaction field (SCRf) models. *Journal of molecular modeling*, 11(2) (2005) 167-173.
- [30] Loerting, T. and Liedl, K.R., Water-mediated proton transfer: a mechanistic investigation on the example of the hydration of sulfur oxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(21) (2001) 5137-5145.
- [31] Macernis, M., Kietis, B.P., Sulskus, J., Lin, S.H., Hayashi, M. and Valkunas, L., Triggering the proton transfer by H-bond network. *Chemical Physics Letters*, 466(4-6) (2008) 223-226.
- [32] Enchev, V., Markova, M. and Angelova, S., Prototropic tautomerism in aqueous solution: combined and discrete/SCRf models. *Chem Phys Res J*, 1 (2007) 1-36.

Theoretical investigation of tautomerisation of 3-Amino-1H-1,2,4-Triazol-5(4H)-One by using quantum calculations by DFT method

Behzad Chahkandi*, Aliraza Yosefnia, Mehdi Nekoei

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Submitted: 15 November 2018, Revised: 05 January 2019, Accepted: 17 February 2019

Abstract

In this study, the investigation of tautomerization and transition states of 3-amino-1H-1,2,4-triazole-5 (4H)-one, resulting of 1,3 proton transfers between oxygen and nitrogen atoms was performed using quantum calculations at the DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory in the gas phase and presence of one and two water molecules. For this purpose, the optimized geometries of various tautomers of desired molecule were obtained. Then the transition states of various equilibriums of 3-amino-1H-1,2,4-triazole-5 (4H)-one were obtained using QST2 and QST3 methods, also kinetics and thermodynamic properties of various equilibriums were determined. The tunneling effects on the rate of the tautomeric reactions have also been investigated. The results show that the rate constants of the studied tautomeric reactions are highly sensitive to the tunneling effects. In the absence and presence of water molecules, the rate of the tautomeric reactions increases up to five and four times respectively. Also transition state calculations show that in the absence of water molecules, the barrier energy of various reactions is high and the rate of tautomeric reactions are very slow mostly without the presence of a catalyst, in other words, they are not feasible.

Keywords: Tautomerism, Transition state, Triazole, Stability, Density functional theory, Tunneling effect.

*Corresponding author : Behzad Chahkandi

Address: Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Tel: 02332394289

E-mail: bchahkandi@gmail.com