

تأثير الإستقطابية والإعاقة الفراغية على سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الألكينات

نجلاء جليل خليل و مصطفى راجي عايد

كلية العلوم - جامعة كركوك

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة العوامل المؤثرة على سرعة إضافة كل من جذري الهيدروكسي ومثل وجذر السيانو مثل إلى عدد من الألكينات باستخدام طرق ميكانيك الكم، حيث تم حساب عدد من الصفات الفيزيائية كالكتافة الإلكترونية على ذرتي الكربون اللتان تشتركان في عملية إضافة الجذر الحر إلى الألكين وهما الكربون الذي يحمل الألكترون المنفرد في الجذر الحر والكربون غير المعوض في الألكين ومستويات الطاقة HOMO، SOMO، LUMO، وتم إيجاد العلاقات بين لوغاريتم ثابت سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الألكينات وبين الصفات الإلكترونية المذكورة أعلاه وأظهرت النتائج بأن عوامل الإستقطابية وجهد التأين ومستوى طاقة HOMO وLUMO وعامل الإعاق الفراغية هي المؤثرات الرئيسية في تحديد ثابت سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الألكينات.

المقدمة

تعد إضافة الجذور الحرة إلى الأواصر غير المشبعة (Arnaud, 2000)، من العمليات المهمة لدراسة البللمرة (Jenkins & Odriscoll, 2003)، (Coote et al., 1999)، (Coote & Davis, 2000)، وتكمن أهميتها بدراسة حركيتها (Davis et al., 2000)، (Davis & Coote, 1999). لقد أشار (Giese, 1983) من خلال الحركية بأن إضافة الجذور الحرة ($X\cdot CH_2$) للألكينات ($HCY=CHZ$) من نوع (monosubstituted) أو (-1,1، disubstituted) الحاملة للمعوضات (Y) (α -effect) و (β -effect) يكون أكثر من 98% على الكربون غير المعوض ولاحظ أن سرعة الإضافة تزداد بزيادة قوة السحب الإلكتروني للمعوض (Z) بالإضافة إلى أن المعوض (Z) لم يظهر إعاق فراغية عالية تؤثر على معدلات سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الكربون المجاور (غير المعوض) وكما لاحظ أن تأثير الإستقرار الرنيني الذي يسببه المعوض (Z) على إضافة الجذور الحرة كان قليلاً نسبياً. وتدل الدراسات أن المعوضات ذات خاصية الإستقرار الرنيني العالي مثل مجموعة الفينيل لها تأثير ملحوظ في

معدلات سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الألكينات. كما تشير الدراسات التي قام بها (Heberger & Lopata, 1998)، (Heberger et al., 2000) أنه باستخدام تقنية PCA (principle component analysis) يمكن تصنيف الجذور الحرة على ستة مجاميع (Harman, 1967) وهي نيوكليوفيل قوي، متوسط، ضعيف وإلكتروفيل قوي، متوسط، ضعيف حسب سلوكها في عمليات الإضافة إلى الألكينات.

الحسابات

إستخدم برنامج MOPAC لحساب بعض الصفات الفيزيائية المهمة للألكينات والجذور الحرة كالكتافة الإلكترونية على الذرات المختلفة وجهد التأين للإلكترونات التي تشترك في تفاعل (إضافة الجذور الحرة إلى المركبات الألكينية). كما يستخدم هذا البرنامج لحساب مستويات الطاقة للأوربيتالات HOMO (أعلى أوربيتال مشغول) (High occupied molecular orbital) و LUMO (أوطأ أوربيتال غير مشغول) (Low unoccupied molecular orbital) وللأوربيتال المنفرد SOMO تمت عملية تصغير الطاقة Energy minimization من أجل الحصول على أكثر الأشكال الهندسية إستقراراً للجزيئات بإستخدام برنامج Austin (AM1) model1 وكذلك إستخدام برنامج Molecular mechanics2 (MM2) لحساب الإعاقة الفراغية للمعد في الحالة الإنتقالية. وتم إستخدام برنامج (SPSS) statistics program for the social science لإيجاد العلاقة بين سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الألكينات والصفات الفيزيائية المذكورة أعلاه وذلك من أجل تحديد العوامل المؤثرة في هذا التفاعل.

النتائج والمناقشة

يبين الجدول (١) الصفات الفيزيائية المهمة لبعض الألكينات منها الكتافة الإلكترونية على الكربون غير المعوض في الألكين ومستويات طاقة الأوربيتالات HOMO و LUMO وكذلك جهد التأين للإلكترونات التي تشترك في التفاعل وقد تم ترتيب هذه الألكينات حسب زيادة الكتافة الإلكترونية على الكربون غير المعوض في الألكين. يبين الجدول (٢) الصفات الفيزيائية للجذور الحرة المستخدمة قيد الدراسة كالكتافة الإلكترونية على ذرة الكربون الحامل للإلكترون المنفرد في الجذر الحر ومستوى طاقة أوربيتال SOMO وجهد تأين الجذر الحر.

جدول (١): الصفات الفيزيائية لمعوضات الأثيلين الأحادية والثنائية التعويض المعوضة على نفس الكربون $CH_2=CXY$ باستخدام برنامج MOPAC.

substituted Ethylene	Total ED	$E_{HOMO(e.v)}$	$E_{LUMO(e.v)}$	IPA(e.v)
Ph, Ph	4.2007	-8.89415	-0.01579	8.00
Me, Cl	4.2217	-9.94215	0.82538	9.76
H, Et	4.2260	-10.00741	1.37846	9.58
Me, Me	4.2278	-9.67239	1.29354	9.24
Me, OAC	4.2685	-9.24579	1.32452	9.10

Total ED: الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون غير المعوض في الألكين ، E_{HOMO} : مستوى طاقة أوربيتال HOMO، E_{LUMO} : مستوى طاقة أوربيتال LUMO ، IPA: جهد التأين للألكين.

جدول (٢) : الصفات الفيزيائية للجذور الحرة المستخدمة.

Free radical	الكثافة الإلكترونية للجذر الحر EDR	طاقة الأوربيتال المنفرد E_{SOMO}	جهد التأين للجذر الحر IPR
$\cdot CH_2OH$	4.2840	-12.7788	7.55
$\cdot CH_2CN$	4.1000	-12.5000	10.30

EDR: الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون الحامل للإلكترون المنفرد في الجذر الحر، E_{SOMO} : مستوى طاقة أوربيتال SOMO، IPR: جهد التأين للجذر الحر.

ونلاحظ من خلال الجدولين (١،٢) بأنه عندما تكون قيم الكثافة الإلكترونية لجميع ذرات الكربون التي تجري عليها عملية الإضافة أقل من قيمة الكثافة الإلكترونية لذرة الكربون في الجذر الحر والتي تحمل الإلكترون المنفرد فإن جذر (الهيدروكسي مثيل) سوف يتخذ صفات نيوكليوفيلية كما موضح في الشكل (١،٢) وتزداد سرعة الإضافة جدول (٣) بإنخفاض الكثافة الإلكترونية على ذرات كربون الألكينات غير المعوضة والتي سيضاف إليها الجذر الحر. وتزداد سرعة الإضافة في مثل هذا النظام بزيادة جهد تأين إلكترون (π) في الألكين ونقصان جهد تأين الإلكترون المنفرد في الجذر الحر وتنعكس هذه التصرفات عندما تكون قيم الكثافة الإلكترونية لذرة الكربون التي تحمل الإلكترون المنفرد في الجذر الحر أقل من الكثافة الإلكترونية لجميع ذرات الكربون غير المعوضة في الألكينات. وكما يظهر في الشكل (٣،٤) يسلك الجذر الحر (سيانومثيل) سلوكاً إلكتروفيلياً وتزداد سرعة الإضافة بنقصان جهد تأين إلكترون (π) في الألكينات.

جدول (٣) : قيم لوغاريتم ثوابت السرعة النسبية ($K M^{-1}.S^{-1}$) لإضافة الجذور الحرة إلى الألكينات.

Alkene (X, Y)	Radicals	
	هيدروكسي مثيل $\cdot CH_2OH$	سيانومثيل $\cdot CH_2CN$
Me, Me	2.38	4.34
H, Et	2.48	4.34
Me, OAC	2.83	4.38
Me, Cl	3.32	4.49
Ph, Ph	5.15	6.52

* هذه القيم مقاسة عند درجة حرارة 315K بالنسبة لجذر الهيدروكسي مثيل و 278K بالنسبة لجذر السيانومثيل. (Fischer&Wu,1993)، (Heberger&Fischer,1993).

يبين الجدول ٤ قيم الإعاقة الفراغية للمعقد (الجذر الحر-الألكين) في الحالة الإنتقالية عندما تقترب ذرة الكربون الذي يحمل الألكترون المنفرد من الكربون غير المعوض في الألكين وبمسافة $2A^\circ$ ويلاحظ من خلال هذا الجدول أن طاقة الإعاقة الفراغية للمعقد في الحالة الإنتقالية عند إقتراب كل من جذر هيدروكسي مثيل وجذر سيانومثيل من الألكين الناتج من تعويض ذرتي الهيدروجين بمجاميع (Ph, Ph) أعلى مقارنة بالمعقدات الأخرى.

جدول (٤): قيم الإعاقة الفراغية (Kcal/mole) للمعقد (الجذر الحر-الألكين) في الحالة الإنتقالية.

Alkene (X, Y)	Radical	
	هيدروكسي مثيل $\cdot CH_2OH$	سيانومثيل $\cdot CH_2CN$
Me, Cl	21.1872	23.4660
Me, Me	46.0821	20.6475
H, Et	52.2669	22.5424
Me, OAC	61.9386	35.9215
Ph, Ph	92.5522	61.5482

والجدول (٥) يبين نتائج التحليل الإنداري لإضافة جذر هيدروكسي مثيل إلى الألكينات ونجد أن معامل الارتباط بين لوغاريتم ثابت سرعة وعامل واحد غير معتمد كالكتافة الإلكترونية، جهد التأين، الإعاقة الفراغية، مستوى طاقة HOMO و LUMO كانت في مدى (0.6-0.9) أما معامل الارتباط بين لوغاريتم ثابت السرعة وكل من الكثافة الإلكترونية وجهد التأين فقد بلغت ($R=0.970$) مما يدل على تأثير هذه الصفات في إضافة الجذر الحر إلى الألكين والعلاقة بين

لوغاريتم ثابت السرعة وكل من الكثافة الإلكترونية، الإعاقة الفراغية، جهد التأين كانت أكثر من جيدة حيث أعطت معامل ارتباط يساوي (R=0.999).

جدول (٥): نتائج التحليل الإنداري لإضافة جذر الهيدروكسي مثل إلى الألكينات.

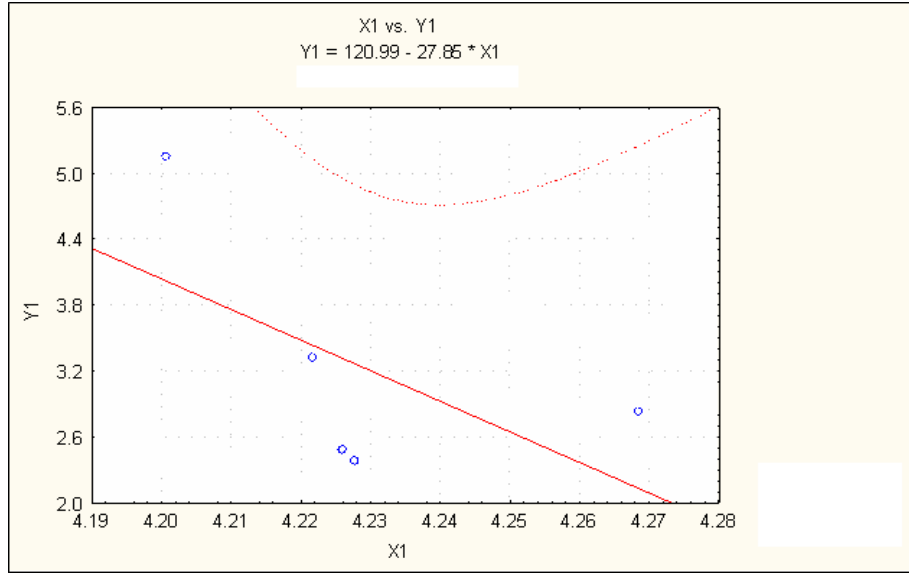
Model No.	Model	a	R	R ²
1	Constant	111.314	0.649	0.421
	Total Electron Density	-25.184		
2	Constant	16.345	0.908	0.824
	Ionization potential	-1.262		
3	Constant	6.632	0.689	0.474
	Steric Energy	-7.88E-02		
4	Constant	19.543	0.766	0.586
	HOMO Energy level	1.542		
5	Constant	6.291	0.948	0.899
	LUMO Energy level	-1.537		
6	Constant	-71.956	0.697	0.485
	Total Electron Density	18.880		
	Steric Energy	-0.133		
7	Constant	74.761	0.970	0.940
	Total Electron Density	-14.215		
	Ionization Potential	-1.076		
8	Constant	289.801	0.999	0.998
	Total Electron Density	-65.335		
	Steric Energy	0.163		
	Ionization Potential	-1.364		

a: معامل الإندار (Regression coefficient)

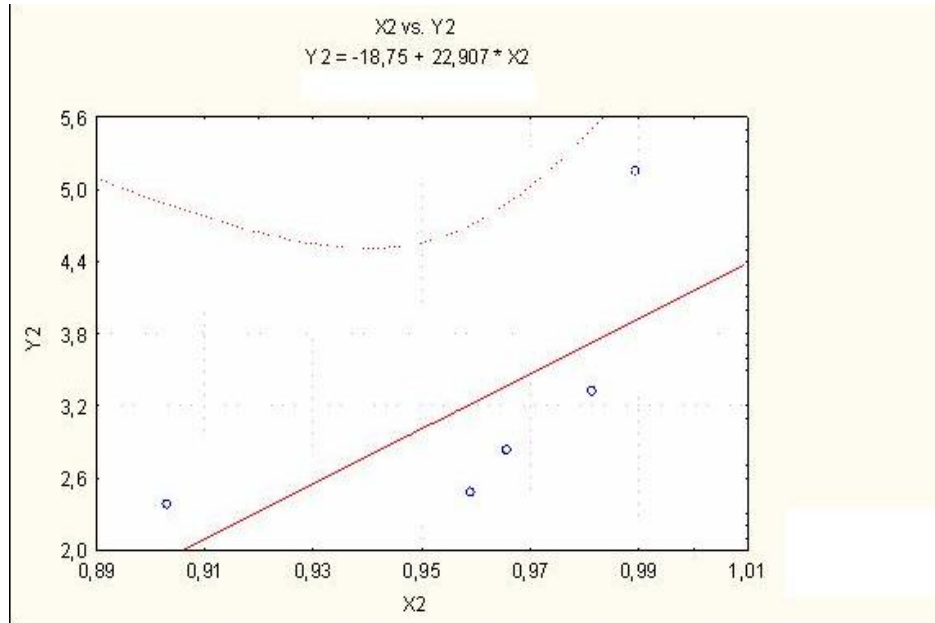
R : معامل الارتباط (Correlation coefficient)

ووفقا للتحليل الإنداري الخطي المتعدد (multiparametric linear regression) يمكن الخروج بمعادلة تربط بين العوامل الثلاثة المستقلة IP,SE,ED (الكثافة الإلكترونية، الإعاقة ، جهد التأين على التوالي) وبين العامل المعتمد لوغاريتم ثابت معدل السرعة logK. حيث تكون المعادلة بالشكل التالي:

$$\log K = 289.801 - 65.335ED + 0.163SE - 1.364IP$$



شكل (١): يوضح العلاقة بين الكثافة الإلكترونية $X1$ (ED) لذرة الكربون غير المعوضة ولوغاريتم ثابت معدل السرعة $Y1$ ($\log K$) لإضافة جذر الهيدروكسي مثيل إلى عدد من الألكينات المعوضة.



شكل (٢) : يوضح العلاقة بين جهد التأين $X2$ (IP) ولوغاريتم ثابت معدل السرعة $Y2$ ($\log K$) لإضافة جذر الهيدروكسي مثيل إلى عدد من الألكينات المعوضة.

يبين الجدول (٦) نتائج التحليل الإنحداري لإضافة جذر سيانومثيل إلى الألكينات ونفس الحالة مع جذر سيانو مثيل حيث عند استخدام عامل واحد غير معتمد مع لوغاريتم ثابت السرعة كان معامل الارتباط في مدى (0.6-0.9). أما معامل الارتباط بين لوغاريتم ثابت السرعة وكل من الكثافة الإلكترونية والإعاقة الفراغية فقد بلغت (R=0.9). والعلاقة بين لوغاريتم ثابت السرعة وكل من الكثافة الإلكترونية، الإعاقة الفراغية، مستوى طاقة HOMO أو LUMO كانت جيدة وأعطت معامل الارتباط (R=0.9).

جدول (٦): نتائج التحليل الإنحداري لإضافة جذر السيانو مثيل إلى الألكينات

Model No.	Model	a	R	R ²
1	Constant	120.991	0.605	0.366
	Total Electron Density	-27.846		
2	Constant	15.477	0.813	0.660
	Ionization potential	-1.340		
3	Constant	3.102	0.936	0.876
	Steric Energy	5.215E-02		
4	Constant	19.665	0.720	0.519
	HOMO Energy level	1.720		
5	Constant	5.051	0.984	0.968
	LUMO Energy level	-1.892		
6	Constant	64.518	0.999	0.998
	Total Electron Density	-14.468		
	Steric Energy	4.505E-02		
7	Constant	73.834	0.999	0.998
	Total Electron Density	-16.009		
	Steric Energy	3.757E-02		
	HOMO Energy level	0.267		
8	Constant	62.339	0.999	0.998
	Total Electron Density	-13.934		
	Steric Energy	4.397E-02		
	LUMO Energy level	-4.64E-02		

a: معامل الإنحدار (Regression coefficient)

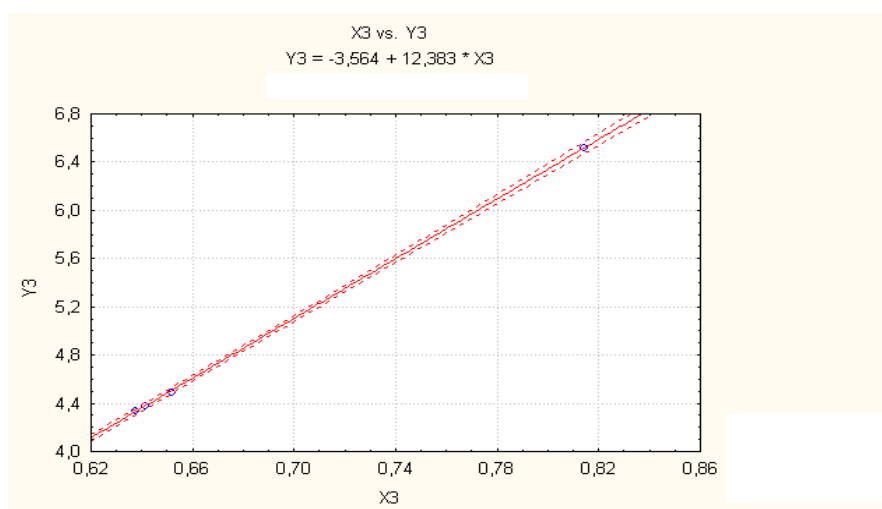
R : معامل الارتباط (Correlation coefficient)

ووفقا للتحليل الإنحداري الخطي المتعدد (multiparametric linear regression) يمكن الخروج بمعادلة تربط بين العوامل الثلاثة المستقلة (E_{LUMO}, SE, ED) (الكثافة الإلكترونية، الإعاقة، مستوى طاقة الأوربيتال LUMO على التوالي) وبين العامل المعتمد لوغاريتم ثابت معدل السرعة

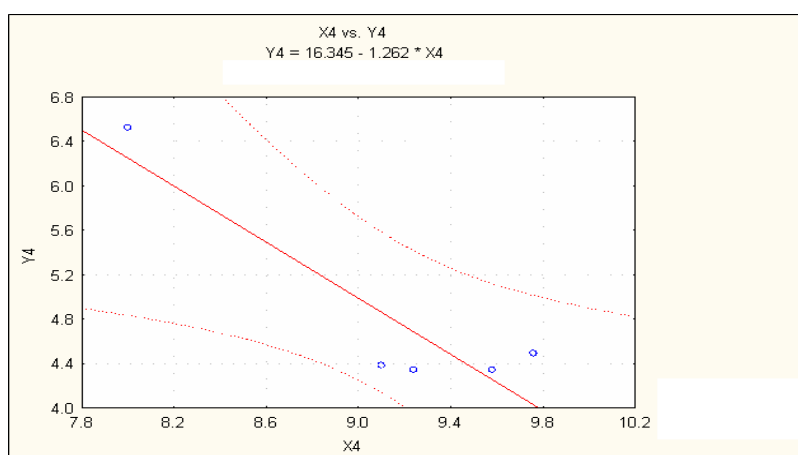
.logK حيث تكون المعادلة بالشكل التالي:

$$\log K = -24.968 + 7.059ED + 4.707 \cdot 10^{-3}SE - 1.988E_{LUMO}$$

تمثل قيم معامل الانحدار (a) درجة تأثير كل من العوامل الإستقطابية والإعاقة الفراغية ومستوى طاقة HOMO أو LUMO في تحديد قيم ثوابت السرعة. ونجد بأن عامل الإستقطابية يلعب الدور الرئيسي ويليه مستوى طاقة HOMO و LUMO بينما يكون تأثير عامل الإعاقه الفراغية ضئيلاً.



شكل (٣): يوضح العلاقة بين الكثافة الإلكترونية X3 لذرة الكربون غير المعوضة ولو غار يتم ثابت معدل السرعة Y3 (logK) لإضافة جذر السيانومثيل إلى عدد من الألكينات المعوضة.



شكل (٤): يوضح العلاقة بين جهد التأين X4 (IP) ولو غار يتم ثابت معدل السرعة Y4 (logK) لإضافة جذر السيانومثيل إلى عدد من الألكينات المعوضة.

References:

- Arnaud, R. and Barone, V., (2000): Quantum mechanical study of regioselectivity of radical to substituted Olefins. *J. Comput. Chem*, Vol.21, pp:675-691.
- Coote, M.L., Davis, T.P. and Radom, L., (1999): Effect of the penultimate unit on radical stability and reactivity in free-radical polymerization. *Macromolecules*, Vol.34, 2935p.
- Coote, M.L. and Davis, T.P., (2000): The mechanism of the propagation step in free-radical copolymerization. *Prog. polym. Sci*, Vol.24, 1217p.
- Davis, T.P. and Coote, M.L., (1999): propagation kinetics of para-substituted styrenes : A test of the applicability of the Hammett relationship to free-radical polymerization. *Macromolecules*, Vol.32, 4290p.
- Davis, T.P., Coote, M.L. and Radom, L., (2000): Models for free-radical copolymerization propagation kinetics. *ACS. Symp. Ser*, Vol.768, 82p.
- Fischer, H. and Wu, J.Q., (1993): Absolute rate constants for the addition of hydroxyl methyl radicals to alkenes in methanol solution. *Int. J. Chem. Kinet*, Vol.27, pp:167-179.
- Giese, B., (1983): Formation of C-C bond by addition of free radicals to Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, Vol.22, pp:753-761.
- Heberger, K. and Fischer, H., (1993): Rate constants for the addition of the 2-Cyano-2-propyl radical to alkenes in solution. *Int. J. Chem. Kinet*, Vol.25, pp:249-263.
- Heberger, K., Lopata, A., (1998): Assessment of nucleophilicity and electrophilicity of radicals and of polar and enthalpy effects on radical addition reaction. *J. Org. Chem*, Vol.63, pp:8646-8653.
- Heberger, K., Lopata, A. and Jaszberenyi, J. CS., (2000): separation of polar and enthalpy effects in radical addition reaction using polar (σ) and radical (σ) sigma scales. *J. Phys. Org. Chem*, Vol.13, pp:151-156.
- Harman., (1967): Modern factor analysis, 3rd edition., revised, University of Chicago press, Chicago.
- Jenkins, A.D., Odriscoll, K.F., (2003): The penultimate unit effect in radical copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem*, Vol.33, pp:1189-1190.

Effect of polarity and steric on the rate addition of free radicals to Alkenes

Najla.J.Khalil and Mostafa.R.Aeyd
College of science - University of Kirkuk

Abstract

In this investigation, the effective factors on the addition rate for hydroxy methyl and cynomethyl free radicals to some alkenes have been studied using quantum mechanics methods. Where in this study, physical properties like the electron density on the two carbon atoms which participate in the free radical addition on alkene has been studied. These two carbon atoms are: the one which hold the single electron in the free radical and the second which is the unsubstituted carbon in the alkene. Also, the energy level HOMO, LUMO and SOMO have been calculated. In addition, the relations between the log of the addition rate constant of the free radical into the alkene and the electronic properties mentioned above have been investigated. The results have shown that the polarity, ionization potential, the energy levels HOMO & LUMO and the steric hinderance are the main effective factors in the determination of the addition rate constant for the free radicals into the alkenes.