

دراسة نظرية لإضافة جذر البنزيل إلى الالكينات

نجلاء جليل خليل

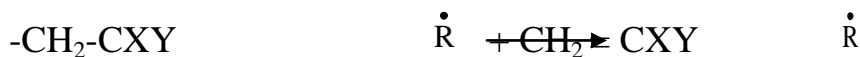
كلية العلوم - جامعة كركوك

الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة العوامل المؤثرة نظريا في سرعة اضافة جذر البنزيل ($\text{Ph}\cdot\text{CH}_2$) الى عدد من مشتقات الايثين ($\text{CH}_2=\text{CXY}$) الاحادية التعويض والثنائية التعويض والمعووضة على نفس الكربون . ابدى جذر البنزيل كما بينت نتائج هذه الدراسة تصرفا نيوكلوفيليا بدلالة ان سرعة اضافتها الى الالكينات تزداد مع قلة الكثافة الالكترونية على الكربون غير المعوض ، كما اظهرت النتائج ان الكثافة الالكترونية لذرة الكربون غير المعوض وجهد التأين ومستوى طاقة HOMO ذوات تأثير مباشر في سرعة اضافة جذر البنزيل الى الالكينات من خلال علاقة الارتباط ($R=0.964$)

المقدمة

يرجع الاهتمام بتفاعلات اضافة الجذور الحرة الى الاواصر غير المشبعة الى استخداماتها في عمليات البلمرة وتحضير المركبات العضوية (Davis et al.، 1999) و (Coote&Radom، 2004) لقد درس (Giess، 1996، 1983) إضافة جذر الهكسان الحلقي وجذر الاثيل وجذر ١-الهكسين والجذر المشتق من الستايرين الى مشتقات الايثين احادية التعويض او المشتقات ثنائية التعويض والمعووضة على ذرة الكربون واحدة ووجد أن الجذر الحر يضاف بنسبة عالية الى ذرة الكربون غير المعوضة.



($\text{R}\cdot$) الجذر الحر الذي يحمل الإلكترون المنفرد و (X,Y) المعوضات التي تحمله الالكينات وكما لاحظ إن سرعة الإضافة تزداد بازدياد قابلية المعوض على سحب الالكترونات مما يدل على ان الجذور الحرة نيو كلوفيلية . وكما لاحظ ان التأثير الفراغي للمعوض وتأثير الريبزونانس للمعوض ذات أهمية ضئيلة على عملية الإضافة مما يدل على إن الاستقطابية هي المؤثر الوحيد الذي تمارسه المعوضات وان المعقد الانتقالي الذي يسبق عملية الإضافة يكون غير متناظر .

كما تشير نتائج الدراسات (Fischer, 1999, 2000) و (Radom et al., 1998, 2002) و (Henry et al., 2003) الى ان تأثير الاستقطابية والانتالبية والاعاقة الفراغية هي عوامل رئيسية في تحديد سرعة اضافة الجذور الحرة الى الالكينات . حيث لوحظ من خلال الدراسات التي قام بها كل من (Fischer, 1995, 1997) و (Heberger, 1992) ان جذر البنزيل يتفاعل ابطاً ١٠٠-١٠٠٠ مرة اقل من الجذر المثل مما يعزى الى خاصية الاستقرار الرنيني العالي لمجموعة فينيل. ولما لاضافة الجذور الحرة من اهمية في تحضير المركبات العضوية فقد ارتأينا في هذا البحث دراسة العوامل التي تؤثر في سرعة اضافة جذر البنزيل الى الالكينات .

الحسابات

المتفاعلات

١- الجذر الحر (Ph- $\dot{C}H_2$) Benzyl radical

٢- الالكينات (CH₂ = CXY)

<u>No.</u>	<u>X.Y</u>	<u>Name</u>
1	H , Si (OEt) ₃	Triethoxy (vinyl) silane
2	H , Si Me ₃	Trimethyl (vinyl) silane
3	H , C ₅ H ₄ N	4 - vinyl pyridine
4	H , CH ₂ CN	Allyl cyanide
5	H , n - pentyl	n - pentyl ethylene
6	H , CH ₂ SiMe ₃	Allyl (trimethyl silane)
7	Me , OCOMe	Prop - 2 - enylacetate
8	Me , OMe	Prop - 2 - enyl methyl eth

البرامج المستخدمة

MOPAC: يستخدم هذا البرنامج لحساب الصفات الفيزيائية للالكينات والجذور الحرة كالكتافة الالكترونية على الذرات المختلفة وجهد تأين للالكينات التي تشترك في تفاعل إضافة الجذور الحرة الى المركبات الالكينية. كما يستخدم هذا البرنامج لحساب الكتافة الالكترونية لاوربيتال HOMO وحساب مستويات الطاقة لاوربيتالات (HOMO) لاعلى اوربيتال مشغول و (LUMO) أوطاً اوربيتال غير مشغول و للاوربيتال المنفرد (SOMO) وتمت عملية تصغير الطاقة energy minimization من اجل الحصول على اكثر الاشكال الهندسية استقرار للجزيئات باستخدام برنامج (AM1) Austin Model 1 .

MM₂: يستخدم برنامج (Molecular Mechanics 2) لحساب الإعاقة الفراغية للمعدن (الجزر الحر - الالكين) في الحالة الانتقالية.

SPSS: يستخدم برنامج (Statistical program for the social science) لإيجاد العلاقات بين لوغاريتم ثابت سرعة إضافة الجذور الحرة إلى الالكينات كمدلة معتمدة (Dependent variable) والصفات الإلكترونية المذكورة أعلاه كمدلات غير معتمدة (independent variable).

النتائج والمناقشة

يبين الجدول (١) الصفات الفيزيائية المهمة لبعض الالكينات منها الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون غير المعوض في الالكين و الكثافة الإلكترونية لأوربيتال HOMO وكذلك مستويات الطاقة لأوربيتالات HOMO و LUMO وجهد تأين للإلكترونات التي تشترك في التفاعل وقد تم ترتيب هذه الالكينات حسب زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون غير المعوض في الالكين إما جدول (٢) يبين الصفات الفيزيائية لجذر البنزيل كالكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون الحامل للإلكترون المنفرد في الجذر الحر والكثافة الإلكترونية لأوربيتال SOMO ومستوى طاقة أوربيتال SOMO وجهد تأين الجذر.

جدول (١): الصفات الفيزيائية لمشتقات الأيئين الأحادية التعويض ومشتقات الأيئين ثنائية

التعويض والمعووضة على نفس الكربون $CH_2=CXY$.

Ethene	Total ED	HOMO ED	$E_{HOMO}(e.v)$	$E_{LUMO}(e.v)$	IPA(e.v)
H,Si (OEt) ₃	4.1111	0.8841	-10.5769	0.5494	10.576
H,SiMe ₃	4.1564	0.9421	-10.2384	1.0744	10.238
H,C ₅ H ₄ N	4.1911	1.11165	-9.66630	-0.26676	9.666
H,CH ₂ CN	4.2010	0.9841	-10.6371	0.7946	10.637
H,n-pentyl	4.2256	1.0155	-9.9920	1.3688	9.992
H,CH ₂ SiMe ₃	4.2346	1.0281	-9.5364	1.2611	9.536
Me,OCOMe	4.2362	1.0312	-9.8516	0.8097	9.851
Me,OMe	4.2695	1.0796	-9.2522	1.3265	9.252

(Total ED) : كامل الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون الغير المعوض في الالكين

(HOMOED) : الكثافة الإلكترونية لأوربيتال HOMO.

(E_{HOMO}) : مستوى طاقة أوربيتال HOMO

(E_{LUMO}) : مستوى طاقة أوربيتال LUMO .

(IPA) : جهد تأين للالكين.

جدول (٢): الصفات الفيزيائية لجذر البنزيل

Free Radical	EDR	ED SOMO	ESOMO	IPR
Ph- $\dot{C}H_2$	4.2307	1.0115	-9.4063	9.593

(EDR): الكثافة الالكترونية على ذرة الكربون الحامل للالكترون المنفرد في الجذر الحر، (EDSOMO): الكثافة الالكترونية لاوربييتال SOMO، (ESOMO): مستوى الطاقة اوربييتال SOMO ، (IPR): جهد تأين للجذر البنزيل .

ونلاحظ إن جذر البنزيل يسلك سلوك نيوكلوفيلي كما موضح في الشكل (١، ٢) إذ تزداد سرعة الإضافة جدول (٣) مع قلة الكثافة الالكترونية على ذرة الكربون غير المعوض الذي تجري عليه عملية الإضافة كما نلاحظ إن نقصان جهد التأين الالكين يزيد من سرعة إضافته إلى الجذر الحر ويبين الشكل (٣) وجود علاقة عكسية بين قيم الكثافة الالكترونية لذرة الكربون الغير المعوض وقيم جهد التأين المستحصلة من إضافة جذر البنزيل إلى عدد من الالكينات. وبسبب الفرق في الكثافة الالكترونية بين ذرة الكربون غير المعوضة في الالكين وذرة الكربون التي تحمل الإلكترون المنفرد في الجذر الحر يتكون ترابط جزيئي (Molecular Association) وتزداد احتمالية تكون هذا المعقد ويزداد كذلك ثباته بزيادة الفرق في الكثافة الالكترونية بين ذرة الكربون ويأخذ الترابط الجزيئي شكلا غير متناظر .

جدول (٣): قيم لوغاريتم ثوابت السرعة النسبية ($km^{-1}s^{-1}$) لإضافة جذر البنزيل إلى الالكينات .

	Radical
Alkene(X, Y)	Ph- $\dot{C}H_2$
H, CH ₂ CN	0.48
Me, OMe	1.37
H, SiMe ₃	1.57
H, n-pentyl	1.57
H, Si (OEt) ₃	1.64
Me, OCOMe	1.66
H, CH ₂ SiMe ₃	1.75
H, C ₅ H ₄ N	3.83

قيم لوغاريتم ثوابت السرعة النسبية مقاسة عند درجة الحرارة (296 K) ، (Lopata 1995)

جدول (٤) يبين قيم الاعاقة الفراغية للمعقد (الجذر الحر - الالكين) في الحالة الانتقالية عندما تقترب ذرة الكربون الذي يحمل الإلكترون المنفرد من ذرة الكربون غير المعوض في الالكين وبمسافة $2A^-$ ، ونلاحظ إن طاقة الإعاقاة الفراغية للمعقد المتكون في الحالة الانتقالية عند اقتراب جذر البنزيل من الالكين الناتج من تعويض نرتي الهيدروجين بمجاميع H, C₅H₄N أعلى مقارنة بالمعقدات الأخرى .

جدول (٤): قيم الإعاقة الفراغية (Kcal/mole) للمعدن الجذر الحر-الالكين في الحالة الانتقالية.

	Radical
Alkene (X, Y)	Ph- $\dot{\text{C}}\text{H}_2$
H, SiMe ₃	15.0403
H, CH ₂ SiMe ₃	16.3555
H, CH ₂ CN	19.9356
H, n-pentyl	21.0909
H, Si(OEt) ₃	41.3598
Me, OMe	47.5125
Me, OCOMe	51.3680
H, C ₅ H ₄ N	69.9606

يبين جدول (٥) نتائج التحليل الانحداري لإضافة جذر البنزيل إلى الألكينات ويظهر التحليل بأن العلاقة بين لوغاريتم ثابت السرعة والكثافة الإلكترونية رديئة ($R=0.1$) أما معامل الارتباط بين لوغاريتم ثابت السرعة وعامل واحد غير معتمد كإعاقة الفراغية أو مستوى طاقة HOMO أو LUMO ، كانت في مدى (0.4 - 0.7) وتشير هذه العلاقات ضعيفة إلى عدم تأثير هذه الصفات لوحده في إضافة الجذر الحر إلى الألكينات . ونجد أن معامل الارتباط بين لوغاريتم ثابت السرعة وكل من مستوى طاقة أوربيتال جزيئي مشغول HOMO ومستوى طاقة أوربيتال جزيئي غير مشغول LUMO ($R=0.89$) وكانت العلاقة بين لوغاريتم السرعة وإضافة جذر البنزيل وكل من الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون غير المعوض وعامل الإعاقة الفراغية ومستوى طاقة HOMO أو جهد التأين مقبولة وبلغت قيمة معامل الارتباط ($R=0.84$). ونحصل على قوة العلاقة جيدة بين لوغاريتم ثابت السرعة ولوغاريتم الكثافة الإلكترونية ومستوى طاقة HOMO ومستوى طاقة LUMO حيث يبلغ قيمة معامل الارتباط ($R=0.93$) مما يدل على أنه هناك أكثر من عامل واحد يؤثر في عملية سرعة إضافة جذر البنزيل إلى الألكينات .

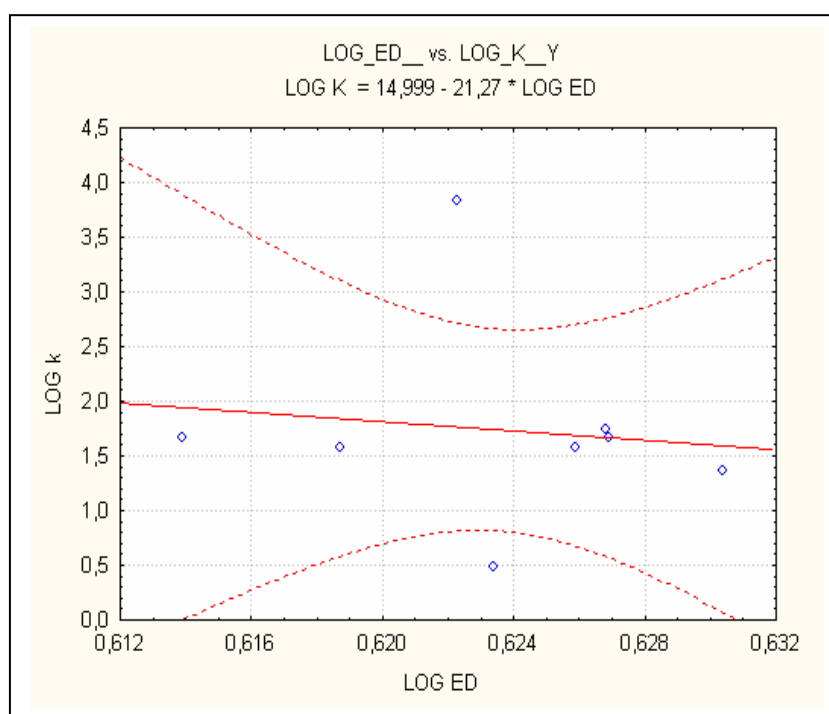
جدول (٥): نتائج التحليل الانحداري لإضافة جذر البنزيل إلى الألكينات

Model No.	Model	A	R	R ²
1	Constant Electronic Density	10.240 - 2.024	0.109	0.012
2	Constant Steric Energy	0.606 3.192E-02	0.687	0.471
3	Constant HOMO Energy level	9.464 0.775	0.407	0.165
4	Constant LUMO Energy level	2.797 - 1.230	0.710	0.504
5	Constant	13.325	0.891	0.794

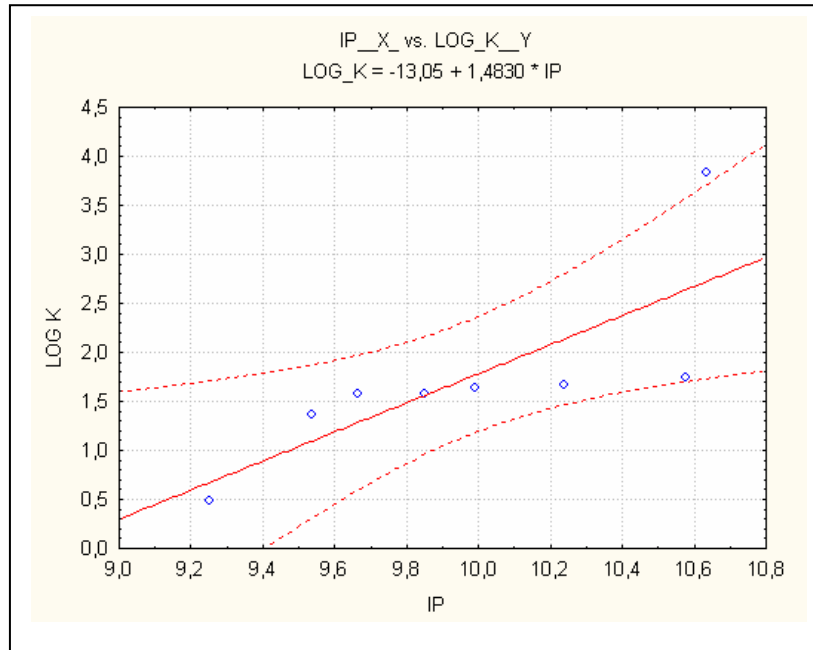
	HOMO Energy level	1.042		
	LUMO Energy level	- 1.394		
6	Constant	74.568	0.843	0.710
	Electronic Density	-13.846		
	Steric Energy	2.035E-02		
	HOMO Energy level	1.541		
7	Constant	74.501	0.842	0.710
	Electronic Density	-13.823		
	Steric Energy	2.035E-02		
	Ionization potential	-1.539		
8	Constant	72.954	0.933	0.871
	Electronic Dessity	-85.866		
	HOMO Energy level	1.676		
	LUMO Energy level	-1.122		

(Regression coefficient) : معامل الانحدار (a)

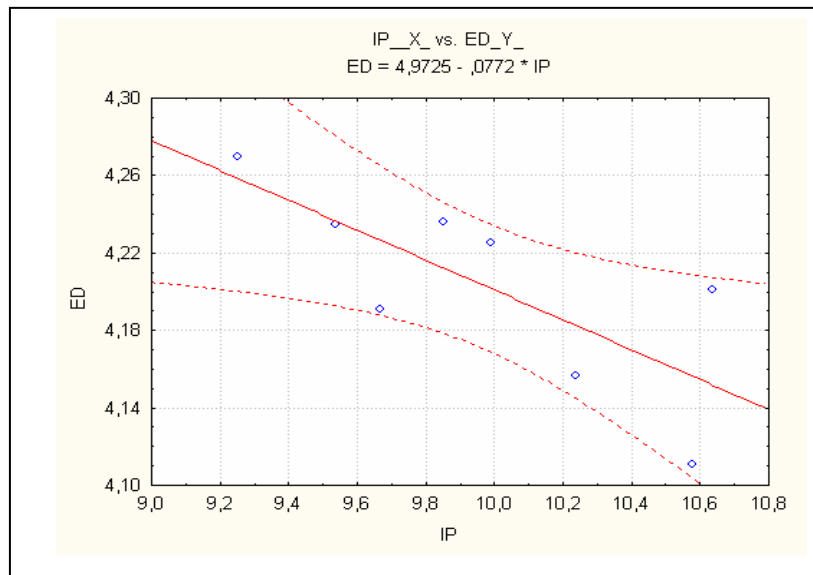
(Correlation coefficient) : معامل الارتباط (R)



شكل (١) : العلاقة بين لوغاريتم الكثافة الالكترونية (Log ED) لذرة الكربون غير المعوضة ولوغاريتم ثابت السرعة النسبية (Log k) لأضافة جذر البنزول الى عدد من الاكينات



شكل (٢) : العلاقة بين جهد التايين (Ip) لذرة الكربون غير المعوضة ولوغاريتم ثابت السرعة النسبية (Log k) لأضافة جذر البنزول الى عدد من الاكينات



شكل (٣) : العلاقة بين الكثافة الالكترونية (ED) لذرة الكاربون غير المعوضة وقيم جهد التأين (Ip) التي تم الحصول عليها من اضافة جذر البنزيل الى عدد من الالكينات

المصادر

- Coote , M.L ; Radom .L (2004) : " Substituent effects in xanthat mediated polymerization of vinyl acetate : Ab initio evidence for an alternative fragmentation pathway " *Macromolecules* , vol . 37 , pp. 590 – 596 .
- Davis , T.P ; Coote , M.L ; Radom . L (1999) : "Conformational dependence of the penultimate unit effect in free – radical copolymerization" *Macromolecules* , vol. 32 , pp. 5270 .
- Fischer . H (1991) : "The persistent radical effect in controlled radical polymerization" *J. Polym. Sci , Part A : Poly. Chem* , vol. 37 , pp . 1885
- Fischer . H ; Zytowski . T(2000) : "Absolute rate constants for the addition of the 2- (methoxy carbonyl) propan – 2- yl and the 3 , 3 , 3 – tri fluoracetyl radicals to alkenes in solution " *Helv . Chim . Acta* , vol . 83 , pp 658
- Fischer . H (1995) : "Absolute rate constants for the addition of benzyl $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ and $\text{Cu}\dot{\text{C}}\text{Hyl ph e}_{\text{Me}2}$ radicals to alkenes in solution " *Helv . Chim . Acta* , vol. 78 , pp. 910 – 924
- Fischer . H ; Zytowski . T (1997) : "Absolute rate constants and arrhenius parameters for the addition of the methyl radical to unsaturated compounds : the methyl affinities revisited" *J. Am. Chem. Soc* , vol. 119 , pp . 12869 – 12878
- Heberger . K (1992) : "Addition of benzyl radicals to alkenes : the role of radical deformation in the transition state" *Angew. Chem. Int . Ed. Enal* , vol . 31 , pp . 635
- Henry . D.J ; Coote , M.L ; Radom . L (2003) : "Acomparision of the kinetics and thermodynamics for methyl radical addition to c=c , c=0 , and c = s double bonds " *J.Am Chem. Soc* , vol. 22 pp. 605

- Giese . B (1983) : "Formation of cc bond by addition of free radicals to alkenes" , Angew . Chem. Int . Ed . Enal , vol.22 , pp. 753 – 761
- Giese . B ; Curran. D ; Porter . N (1996) : "Stereochemistry of radical reaction" VCH , Weinheim
- Lopata . A ; Heberger . K (1995) : "Separation of polar and enthalpic effects on radical addition reactions using principal component analysis" J. Chem . Soc. Perkin Trans , vol.2 , pp. 91-96
- Radom . L ; Ming.W ; Addy . p (1998) : "Radical addition to alkenes : A Theortical perspective " J. Am. Chem. Soc, vol. 400 pp . 31 – 49
- Radom . L ; Coote , M.L ; wood , G.P.F (2002) : "Methyl radical addition to c=s double bonds : kinetic versus thermodynamic preferences " J. Phys .Chem. A , vol . 106 , pp . 12124 .

Theoretical Study of the Addition
of Benzyl Radical to Alkenes

Najla Jalil Khalil
College of Science-Kirkuk University

Abstract

The factors affecting the rate of addition of benzyl radical ($\text{Ph}\cdot\text{CH}_2$) to monosubstituted and 1,1- disubstituted ethenes were investigated. Benzyl radical was shown to be nucleophilic behavior as indicated by increasing its rate of addition to alkenes with decreasing electron density of unsubstituted carbon of the alkenes.