

محاسبه دانسیته اسپین الکترون در رادیکال آنیونهای سمیکینون به روش MSCF

عبدالمجید مقیمی

استادیار گروه شیمی-دانشگاه گیلان

چکیده:

رادیکالهای حاصله از اکسیداسیون هیدروکینون علاوه بر رادیکالهای اولیه به رادیکالهای دیگری که آنها را رادیکالهای «نوع دوم» می نامیم تبدیل می گردند. محاسبات اربیتالهای ملکولی به روش MSCF برای رادیکالهای حاصله از o,m,p بنزوسمیکینون و مشتقات متیل و متوکسی p و o بنزوسمیکینون انجام شده و نتایج به دست آمده در بیشترین مواضع با مقادیر تجربی قابل مقایسه بوده و همچنین مقادیر اسپین منفی هم در این محاسبات مشاهده گردیده است.

Calculation of Spin Densities for Semiquinone Radical Anions, Using McLachlans SCF Theory

A.M. Moghimi Ph.D.

Assistant Prof. of Chemistry Dept. Gilan Univ.

Abstract

The Autoxidation of hydroquinones in alkaline solutions gives rise to radicals other than the expected primary radicals, are referred as secondary radicals. Using McLachlans SCF Theory, the spin densities for semiquinone radical Anions and for its Methyl and Methoxy derivatives are calculated, negative spin densities also observed. The agreement between the empirical estimate and experiment is satisfactory.

مقدمه

کاتیکول یا ۱ و ۲ دی هیدروکسی بنزن در محیط قلیائی مائی خود به یک رادیکال نوع دوم تبدیل شده که دارای یک اکسیژن اضافه شده به حلقه آروماتیک می باشد (۳) و (۴). با استفاده از تکنیک اسپکتروسکپی E.S.R. در مطالعه مشتقات هیدروکینون همچنین رادیکالهای نوع دوم مشاهده

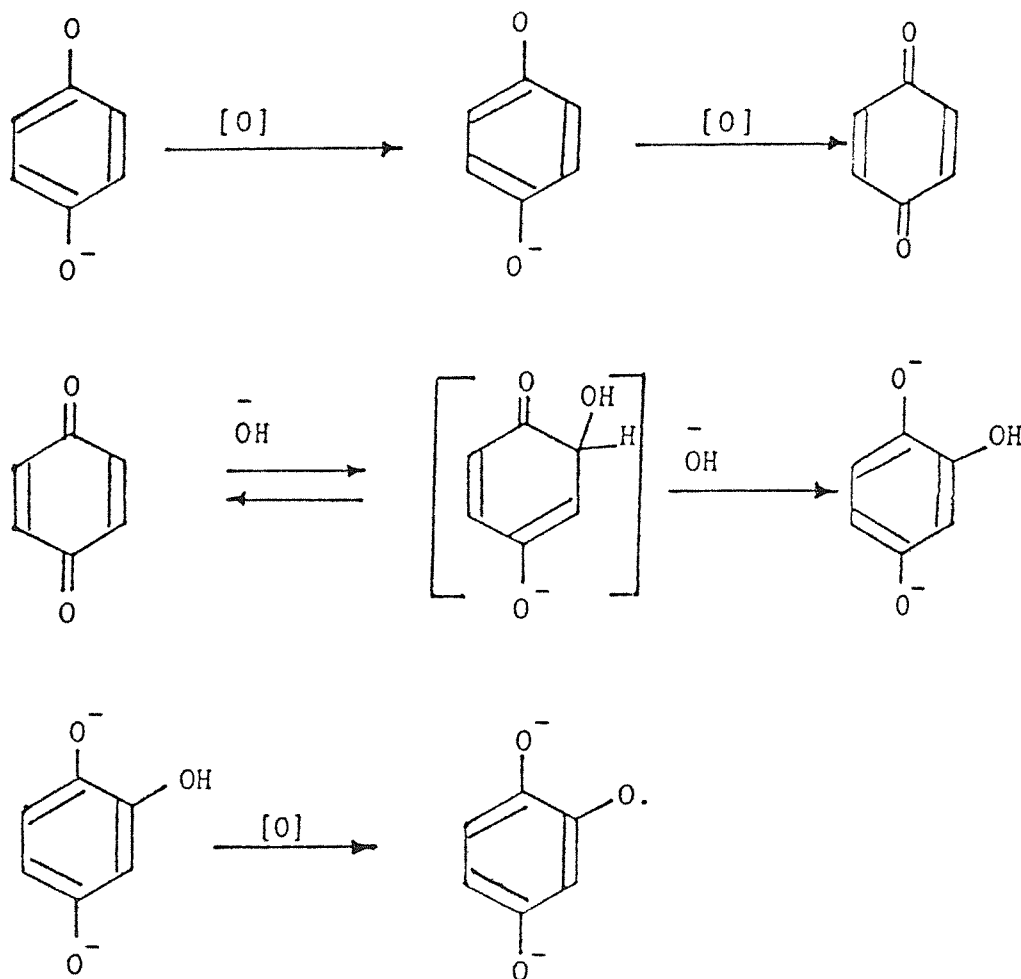
در محیط های قلیائی طبق یک واکنش رادیکالی p و o هیدروکینون در اثر اتو اکسیداسیون به سمیکینون که یک رادیکال حد واسط است تبدیل می گردند (۱) و در محیط الکلی قلیائی قوی زمان نیمه عمر این رادیکالها به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد (۲).



گردیده است.

دیگری مشاهده گردیده که وجود رادیکال نوع دوم را به اثبات می‌رساند (۶). منشاء وجود رادیکال نوع دوم را می‌توان با جانشینی یکی از هیدروژن‌های حلقه آروماتیک بایک O^- توضیح داد (۴).

به عنوان مثال در یک محلول یک درصد $NaOH$ ، طیف E.S.R. رادیکال پارا کینون مشاهده می‌گردد ولی پس از گذشت زمان کوتاهی آن طیف محو می‌گردد (۵) و در یک محیط قلیائی قوی تر حدود ۱۵ درصد $NaOH$ کاملاً طیف



تئوری محاسبات

در تئوری H.M.O اربیتال ملکولی $\Psi_{M.O}$ به روش LCAO در نظر گرفته می‌شود. یعنی $\Psi_{M.O} = \sum C_i \phi_i$ که در آن ϕ_i اربیتالهای اتمی و C_i ضرایب اربیتالهای اتمی است (۹). با استفاده از دترمینان سکیولار $|H_{m,n} - ES_{m,n}| = 0$ سطوح انرژی و ضرایب محاسبه می‌گردند. در رادیکالهای بنزوکینون و مشتقات آن انتگرالهای کلمبیک و رزونانس برای هترو اتم اکسیژن طبق رابطه زیر تغییر می‌کند.

$$\alpha_0 = \alpha + h\beta \quad \text{و} \quad \beta_{c0} = k\beta$$

که در آن h و k مقادیر ثابتی هستند (۷).

در این محاسبات که از دترمینان هوکل استفاده گردیده به روش MSCF (McLachlan's SCF) دانسیته اسپین الکترونی طبق رابطه زیر محاسبه گردیده است (۸).

$$d = |\psi_0|^2 + \sum_{i=1}^n \{ |\psi_i|^2 - |\psi'_i|^2 \}$$

در رابطه فوق ψ_0 ضرایب اربیتال شامل تک الکترون می‌باشد. ψ_i ضرایب اربیتالهای هوکل و ψ'_i ضرایب تغییر

یافته یا McLachlan می باشند.

در جدول زیر دترمینان McLachlan داده شده که در آن مقادیر انتگرال کلمبیک و رزونانس برای رادیکال پارابنوزوسمیکینون عبارتند از:

محاسبات

برای نمونه محاسبات، رادیکال حاصله از ۱ و ۴ دی هیدروکسی بنزن را در نظر می گیریم از آنجائی که دو اتم اکسیژن در موقعیتهای ۱ و ۴ قرار دارند مقادیر انتگرال کلمبیک و رزونانس به ترتیب زیر تغییر می یابند.

$$\beta_{co} = \sqrt{2}\beta \quad \text{و} \quad \alpha_o = \alpha + 2\beta$$

$$\alpha_o = \alpha_c + 1.6\beta \quad \text{و} \quad \beta_{co} = 1.3\beta$$

$$\alpha_o = \alpha_c + 2\beta \quad \text{و} \quad \beta_{co} = \sqrt{2}\beta$$

دترمینان سکیولار تغییر یافته را دترمینان McLachlan می نامیم. در جدول زیر دترمینان McLachlan بر اساس تئوری MSCF برای رادیکال پارابنوزوسمیکینون داده شده مقادیر قطری این دترمینان تغییر یافته ولی انتگرال رزونانس مقادیر قبلی خود را حفظ کرده است. (۱۴)

$$\beta_{co} = 1.3\beta \quad \text{و} \quad \alpha_o = \alpha + 1.6\beta$$

1	2	3	4	5	6	7	8
0.240	1	0	0	0	0	1	0
1	0.240	1	0	0	0	0	0
0	1	0.420	1.414	1	0	0	0
0	0	1.414	2.298	0	0	0	0
0	0	1	0	0.240	1	0	0
0	0	0	0	1	0.240	1	0
1	0	0	0	0	1	0.420	1.414
0	0	0	0	0	0	1.414	2.298

سطوح انرژی

$$E(1) = -3.3259 \quad E(2) = -3.1845$$

$$E(3) = -1.6835 \quad E(4) = -1.2406$$

$$E(5) = -0.6413 \quad E(6) = 0.7594$$

$$E(7) = 1.0501 \quad E(8) = 1.8664$$

1	2	3	4	5	6	7	8
0.229	1	0	0	0	0	1	0
1	0.229	1	0	0	0	0	0
0	1	0.376	1.300	1	0	0	0
0	0	1.300	1.965	0	0	0	0
0	0	1	0	0.229	1	0	0
0	0	0	0	1	0.229	1	0
1	0	0	0	0	1	0.376	1.300
0	0	0	0	0	0	1.300	1.965

سطوح انرژی

$$E(1) = -3.0443 \quad E(2) = -2.8466$$

$$E(3) = -1.5839 \quad E(4) = -1.2293$$

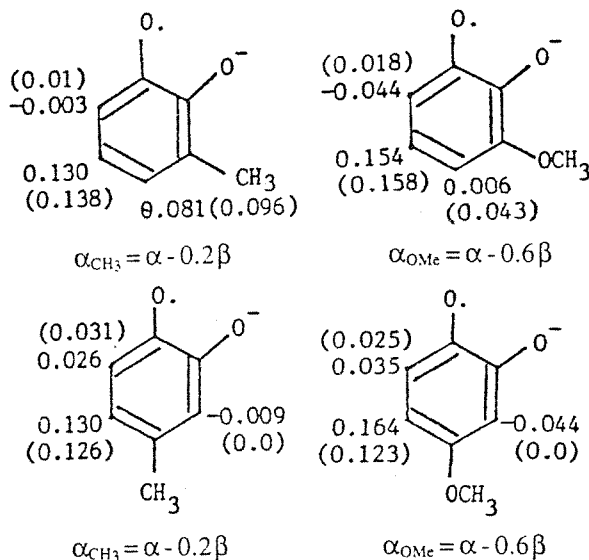
$$E(5) = -0.5991 \quad E(6) = 0.7707$$

$$E(7) = 1.0575 \quad E(8) = 1.8750$$

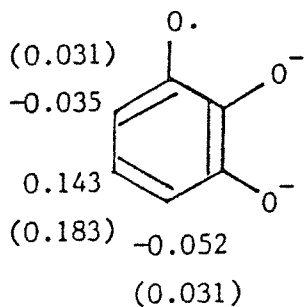
پارابنوزوسمیکینون رادیکال آنیون	$d_2 = 0.084 (0.082)$	
ارتوبنوزوسمیکینون رادیکال آنیون	$d_3 = 0.019 (0.025)$	$d_4 = 0.116 (0.129)$
متابنوزوسمیکینون رادیکال آنیون	$d_2 = -0.028 (0.025)$ $d_5 = -0.115 (0.10)$	$d_4 = 0.427 (0.4)$

در جدول فوق دانسیته اسپین الکترونی برای حالت محاسبه شده و مقادیر $\beta_{co} = 1.3\beta$ و $\alpha_o = \alpha + 1.6\beta$

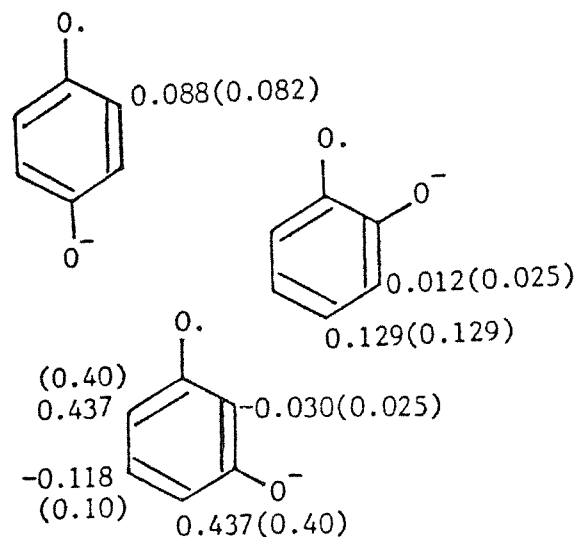
محاسبات برای رادیکالهای حاصله از متوکسی ارتوبنوزوسمیکینون و متیل ارتوبنوزوسمیکینون به عبارت دیگر رادیکالهای مشتقات حاصله از کاتیکول انجام شده در این موارد همان مقادیر قبلی برای اتمهای اکسیژن انتخاب شده در حالی که اثر القائی گروه های متیل و متوکسی بر روی کربن مجاور داخل حلقه بنزنی مقادیر مختلفی است که در زیر داده شده است.



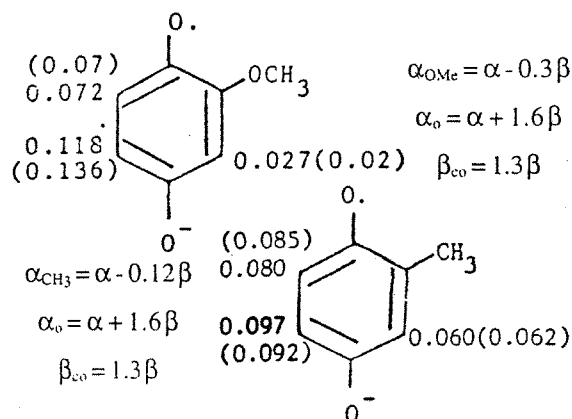
در حالتی که گروه متیل و یا متوکسی را با اکسیژن O^- جانشین کنیم با حفظ سیستم قبلی کاتیکول و در نظر گرفتن اثر القائی O^- بر کربن مجاور انتگرال کلمبیک $\alpha_0 = \alpha - 1.5\beta$ انتخاب شده است. لازم به تذکر است برای گروه های متیل و متوکسی و یا در این حالت O^- یک سری مقادیر متفاوتی اعمال شده که تعدادی با نتایج تجربی موافقت نداشته که از درج آنها صرف نظر شده است و فقط آنهایی که با نتایج تجربی انطباق بهتری داشته ارائه شده است.



تجربی دانسته اسپین داخل پرانتزها داده شده است. (۱۱) و (۱۰). همچنین برای رادیکالهای فوق دانسته اسپین الکترونی برای حالت $\beta_{\text{co}} = \sqrt{2}\beta$ و $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$ محاسبه شده و مقادیر تجربی داخل پرانتزها درج شده است.



رادیکالهای حاصله از متوکسی پارابنوزوسمیکینون و متیل پارابنوزوسمیکینون با مقادیر تجربی دانسته اسپین که در داخل پرانتزها درج شده است، نشان می دهد که مقادیر محاسبه شده با داده های تجربی به طور رضایت بخشی سازگار است. در این محاسبات اثر القائی "Inductive Effect" گروه های OCH_3 - و CH_3 - بر روی کربن مجاور در نظر گرفته شده به این ترتیب مقادیر انتگرال کلمبیک برای OCH_3 - $\alpha - 0.3\beta$ و برای Me ، $\alpha - 0.12\beta$ انتخاب گردیده در حالتی که انتگرال رزونانس ثابت در نظر گرفته شده است، ولی در هر حالت برای اتمهای O^- همان مقادیر قبلی یعنی $\alpha_0 = \alpha + 1.6\beta$ و $\beta_{\text{co}} = 1.3\beta$ منظور گردیده است.



نتیجه گیری:

مواضع مختلف به حلقه اضافه شده اند. در این محاسبات برای هترواتم O^- مقادیر k و h عبارتند از 1.3 و 1.6 که با جوابهای مبتنی بر نتایج تجربی تطابق دارد ولی برای گروه های Me^- و OMe^- مقادیر مختلفی انتخاب شده است. اعمال تأثیرات القائی گروه های Me^- و OMe^- بر کربن مجاور خود یک مدل تئوریک حائز اهمیت در زمینه محاسبات نیمه تجربی Semi-Emperical بوده و نتایج حاصله با جوابهای تجربی سازگار می باشد.

با توجه به تئوری McLachlan در این موارد که از دیگر تئوریه‌ها در تبیین نتایج تجربی بهتر عمل می کند اهمیت انجام این نوع محاسبات را به اثبات می رساند.

با استفاده از ثابت های کوپلاژ E.S.R. می توان دانسیته اسپین الکترونی را برای رادیکالهای مختلف بدست آورد. جوابهای حاصله همان مقادیر تجربی دانسیته اسپین خواهند بود. رادیکالهای مورد نظر که مشتقات o, m, p بنزوسمیکینون می باشند برای محاسبات MSCF انتخاب شده اند. مقادیر انتگرال کلمبیک و رزونانس برای اتم اکسیژن در نتیجه امتحان مقادیر مختلفی برای h و k در یک سیستم ساده رادیکالی مانند رادیکال فنوکسی به دست آمده است که در آن فقط یک اتم O^- به حلقه بنزنی اتصال دارد و به این ترتیب رادیکالهای دیگر با اضافه شدن یک O^- دوم به حلقه بنزنی منظور شده است. همچنین گروه های دیگری چون CH_3^- و OCH_3^- هم در

منابع:

1. G.K. Fraenkel, B. Venkataraman. J.Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 2707.
2. G. K. Fraenkel, B.Venkataraman. J. Chem. Phys. 1959, 30, 1006.
3. T. J. Stone, W. A. Waters. J. Chem. Soc. 1965, 1488.
4. "Organic chemistry", Fessenden & Fessenden.
5. R. Hoskins, J. Chem. Physics 1955, 23, 1975.
6. T. J. stone and W.A. Waters. J. Chem. Soc. 1964, 4302.
7. A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists".
8. A.D. McLachlan, Mol. Phys. 1960, 3,233.
9. "Wave Mechanics for Chemists". C.W.N.Cumper.
10. T.J. Stone and W.A. Waters. J. chem. Soc. 1965, 1488.
11. D.C. Reitz, J.R. Hollahan, F. Dravnieks. J. Chem. Phys. 1961, 34, 1457.
12. W. Stone and A.H. Maki, J. Chem. Phys. 1962, 36, 1944.
13. T.J. Stone and W.A. Waters. J. Chem. Soc. 1964, 408.
14. C.L. Honeybourne. Tetrahedron Letters No. 25, 4927-4930, 1971.