



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة تكريت

كلية العلوم – قسم الكيمياء

## مقالة بعنوان

# تأثيرات النظائر الحركية

إعداد طالب الماجستير

مهاجر محمد عبيد

# تأثيرات النظائر الحركية

راشيل نيكولز

30/04/14

## • نظرة عامة

• تحديد آليات التفاعل

• آثار استبدال النظائر

• تأثير النظائر الحركية

- تأثير النظائر الحركية الأولية

- تأثير النظائر الحركية الثانوية

- آثار ذرة ثقيلة الذرة

- آثار النظائر الحركية للمذيبات

• مزيد من الموارد

## • تحديد آليات التفاعل

### • لماذا؟

-الاقوي

-التنبؤ وتصميم ردود الفعل الجديدة

-سلامة

-حب الاستطلاع

### • كيف؟

-الدراسات الحركية

-تأثيرات النظائر

-الآثار الفرعية

-علاقات الطاقة الخطية الحرة

-آثار المذيبات

-حالات الانتقال / عزل الوسيطيات

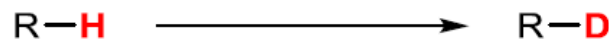
## • آثار النظائر

### • استبدال النظائر:

- التغيير في تردد الذبذبات

- لا يوجد فرق كيميائي

### • فكرة استبدال الهيدروجين ( $^1\text{H}$ ) بذرة الديتريوم ( $^2\text{H}$ )



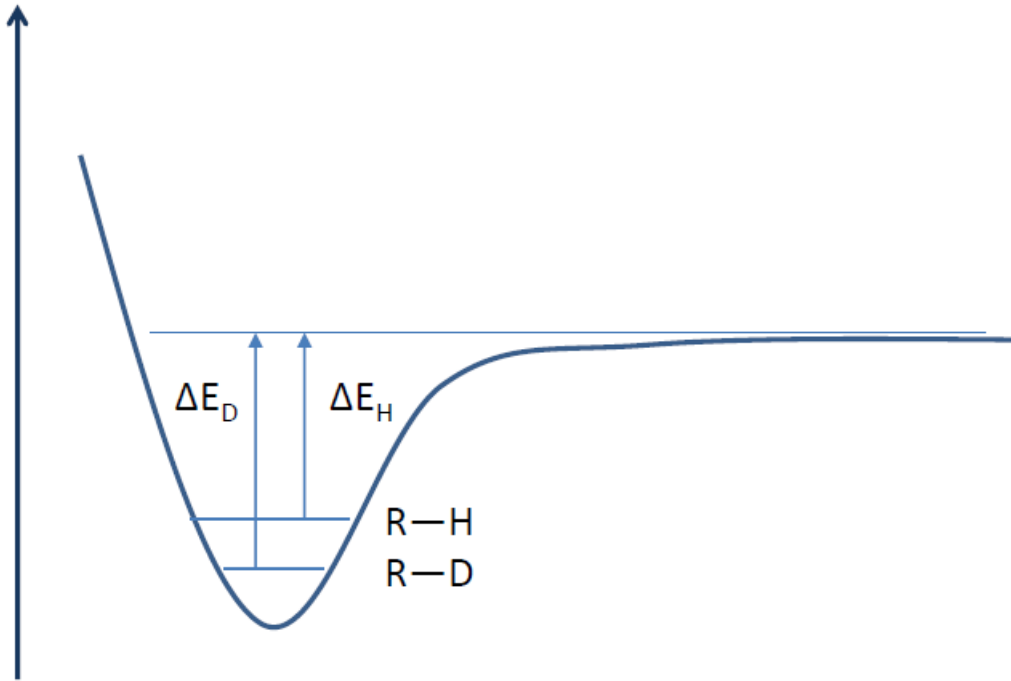
زيادة  
انخفاض الكتلة ← انخفاض التردد ← انخفاض طاقة نقطة الصفر ← طاقة تفكك الاصرة  
كبير



$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_n = (n + 1)h\nu$$

## • استبدال النظائر:



زيادة  
 انخفاض الكتلة ←  
 انخفاض التردد ←  
 انخفاض طاقة نقطة الصفر ←  
 خفض طاقة تفكك الاصرة ←  
 كبير

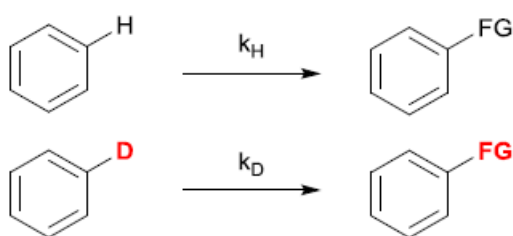
## • تأثير النظائر الحركية (KIE)

- دراسة تغير معدل استبدال النظائر المرتبطة
- يتم التعبير عنها كنسبة من المعدلات، على سبيل المثال  $KH / KD$  الخ
- توضح تأثير النظير م  $H$  و  $D$   
- أكبر فرق في الكتلة، أكبر تأثير ملحوظ.
- لا تفترض أي تأثير على:  
- التركيب الالكتروني للجزيء.  
- سطح الطاقة المحتملة للتفاعلات.

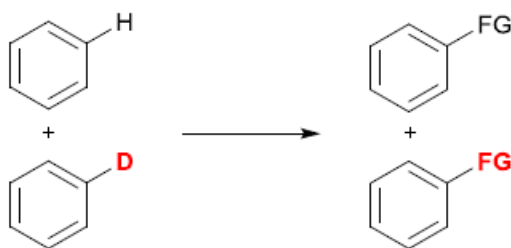
## • تأثير النظائر الحركية (KIE)

• هناك ثلاث تجارب عامة لتحديد KIE :-

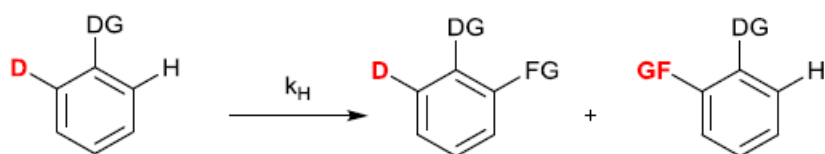
١- تجربتان متوازيتان



٢- تجربة المنافسة بين الجزيئات



٣- تجربة المنافسة داخل الجزيئات





## • تأثير النظائر الحركية (KIE)

### • التصنيفات المهمة:

- تأثير النظائر الحركية الأولية

- تأثير النظائر الحركية الثانوية

- KIE عادي

$$K_H/K_D \geq 1$$

- KIE معكوس

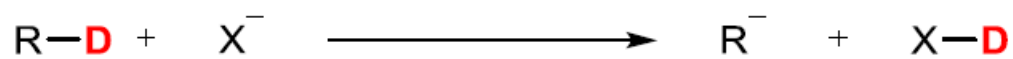
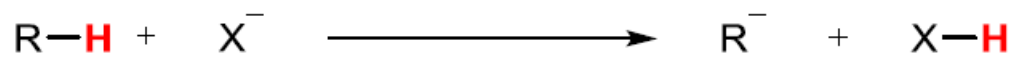
$$K_H/K_D \leq 1$$

## • تأثير النظائر الحركية الأولية

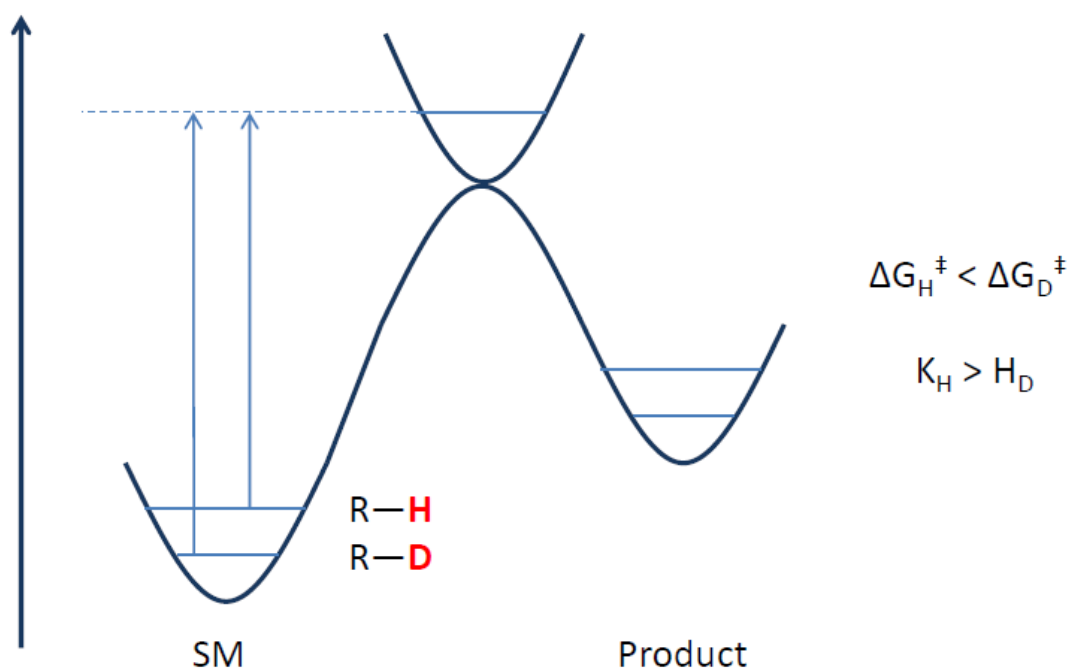
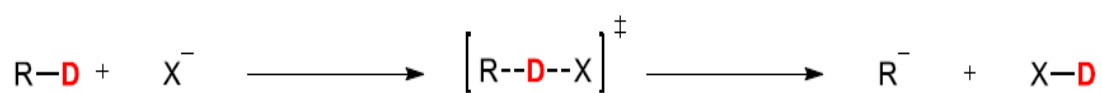
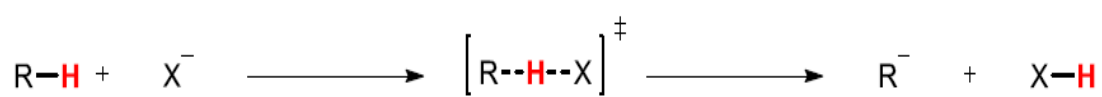
• أصرة النظير تنكسر في التفاعل

• H / D له تأثير كبير وسهل القياس

• مع مراعاة:

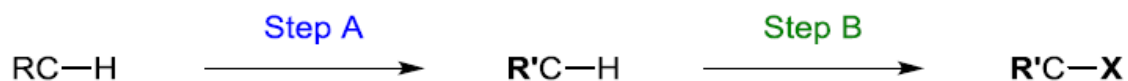


## • تأثير النظائر الحركية الأولية



## • مثال PKIE

- للحصول على TS متزامن في درجة حرارة الغرفة حيث C-H تم كسر الاواصر في RLS  $K_H/K_D = 7$
- بمعنى آخر. يمكن التحقق فيما إذا تم كسر الاصرة في خطوة الحد (المحددة) من السرعة (RLS):



If  $K_H/K_D = 1$  then Step A is the RLS  
7 then Step B is the RLS

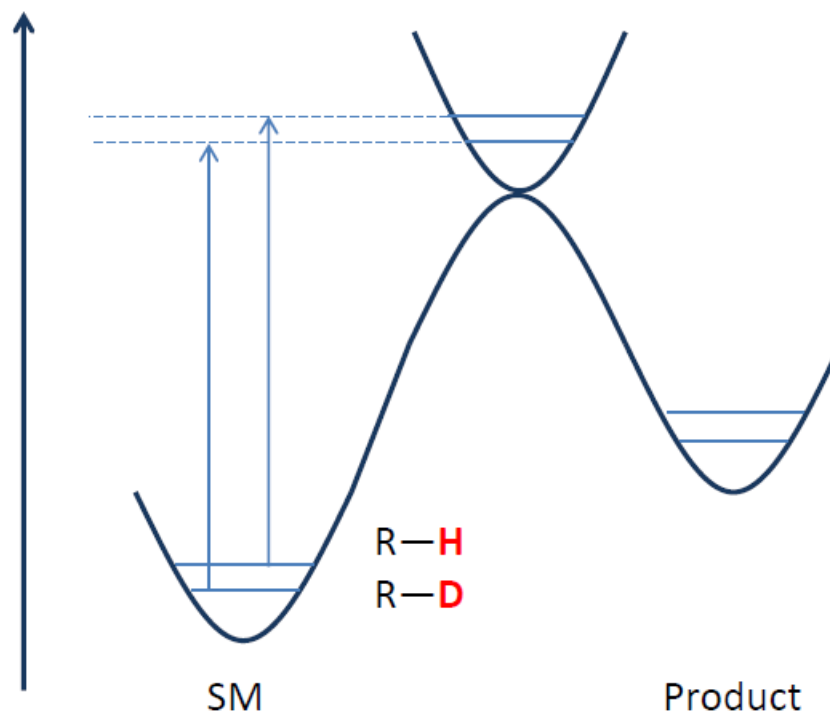
## • تأثير النظائر الحركية الثانوية

- لا يتم كسر رابطة (أصرة) النظير ولكن بالقرب من مركز التفاعل
- يمكن ملاحظة ألفا كي وبيتا كي



- ألفا: يحصل تغيير في التهجين
- بيتا تثبت على ايون الكاربونيوم بالتعاقب الفوقي

## • تأثير النظائر الحركية الثانوية



• صغر  $K_H/K_D$  بسبب اختلاف الطاقة الصغير

## • الفا ( $\alpha$ ) سكاي

- في الغالب نتيجة الاهتزازات الانحناء داخل المستوى وخارجه
- أنماط الانحناء لديها طاقة منخفضة نسبيا، وبالتالي تأثير أصغر من تأثير النظائر الحركية الأولية
- بالنسبة لـ  $Sp^3$  الى  $Sp^2$   $K_H/K_D \geq 1$  (أي انخفاض في صفة او خاصية P)
- بالنسبة لـ  $Sp^2$  الى  $Sp^3$   $K_H/K_D \geq 1$  (أي زيادة في صفة او خاصية P)

## • بيتا ( $\beta$ ) سكاي

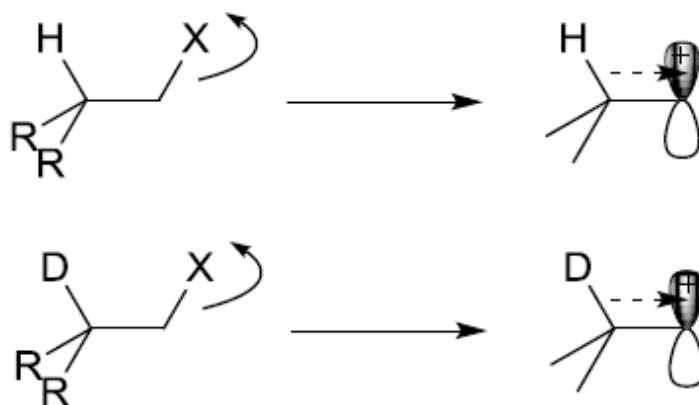
- تأثير SKIE صغير يعتمد على مدى التعاقب الفوقي

$$K_H/K_D = 1.1-1.2$$

- يعتمد على القدرة على تثبيت الكربونيوم المجاور

- زيادة استقرارية ايون الكربونيوم  $C^+$  بواسطة ظاهرة التعاقب الفوقي

- لذلك C-H يخفض تردد الذبذبة الى حد كبير من C-D

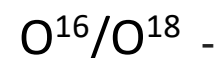
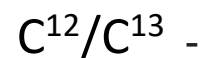




## • تأثير النظائر الحركية الأخرى

### • تأثيرات نظائر الذرة الثقيلة

- تأثير صغير مثل انخفاض الكتلة القليل بين النظائر



### • تأثير النظائر الحركية بالمذيبات:

- PKIE حيث المذيبات بمثابة المتفاعلات

- المذيبات البروتينية: H و D التبادل بين الجزيئات ومذيب

- قد تؤثر تفاعلات المذيبات والمذاب في حالة الانتقال

## • خلاصة

- دراسة تغيير معدل الارتباط والاستبدال للنظائر
- يستخدم لتطوير فهم آلية التفاعل
- تأثير النظائر الحركية الأولية يشمل كسر أواصر النظير
- ينشأ تأثير النظير الثانوي من التغيرات في التهجين والتعاقب الفوقي
- المحددات او القيود
  - يمكن أن يكون وضع العلامات على النظائر صعباً ويستغرق وقتاً طويلاً ومكلفاً
  - يتطلب دقة تجريبية عالية
  - الحصيلة المطلوبة عالية وتكراره قليل او معدوم

## • المصادر

### • أدلة عامة

- E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 2006, p 421-441
- H. Maskill, *The Physical Basis of Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1985, p367-404
- N.S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Prentice Hall, Harlow, 2005