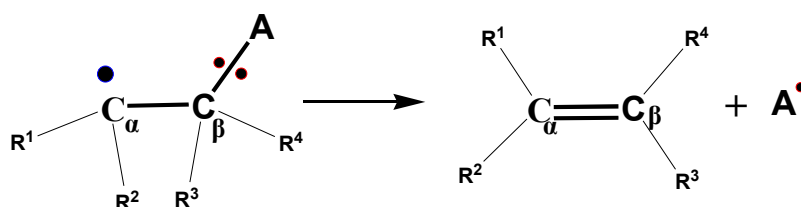


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Θερμοδυναμικά και Κινητικά Χαρακτηριστικά της Αντίδρασης της
β-Σχάσης Ριζών: Μιά Μελέτη με Υπολογιστικές Μεθόδους DFT**



ΛΑΜΠΡΟΣ ΚΟΡΕΛΗΣ
A.M. 1290

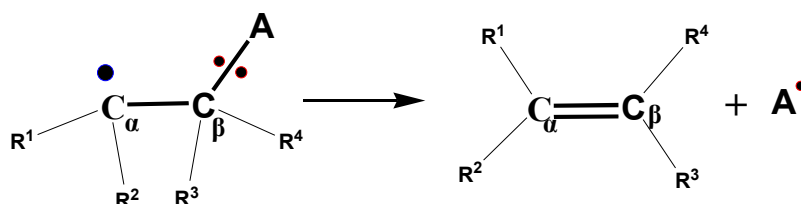
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Θερμοδυναμικά και Κινητικά Χαρακτηριστικά της Αντίδρασης της
β-Σχάσης Ριζών: Μιά Μελέτη με Υπολογιστικές Μεθόδους DFT**



ΛΑΜΠΡΟΣ ΚΟΡΕΛΗΣ
A.M. 1290

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025



ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

για την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (ΜΔΕ) με τίτλο «Θερμοδυναμικά και Κινητικά Χαρακτηριστικά της Αντίδρασης της β-Σχάσης Ριζών: Μιά Μελέτη με Υπολογιστικές Μεθόδους DFT» στον κ. **Κορέλη Λάμπρο** από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή η οποία ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ με αριθ./25.10.2024 για τη κρίση του ΜΔΕ του κ. Λάμπρου Κορέλη, αποφοίτου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συνήλθε την Δευτέρα 20 Ιανουαρίου 2025 και ώρα 12:00 στην αίθουσα Χ2-094 και παρακολούθησε τη δημόσια υποστήριξη του Μ.Δ.Ε.

Η Εξεταστική Επιτροπή έκρινε ότι η εργασία είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης. Κατόπιν αυτού, αποφάσισε, ~~ομόφωνα~~ *ομόφωνα* προτείνει να απονεμηθεί από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων ο τίτλος του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στον κ. **Λάμπρο Κορέλη** με το βαθμό «*ΑΡΙΣΤΑ* (10)». *ΔΕΚΑ*

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Ο Επιβλέπων Καθηγητής

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Αντώνιος Ζαρκάδης
αφ υπ. Αν. Καθηγητής

Μιχαήλ Σίσκος
Καθηγητής

Νικόλαος Καρούσης
Επικ. Καθηγητής

Ευχαριστίες

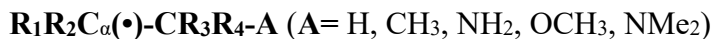
Στο πλαίσιο της εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να απονέμω ευγνωμοσύνη και αγάπη στον Θεό, στην μητέρα μου Ελένη, τον πατέρα μου Ιωάννη και τον αδερφό μου Λευτέρη και στην ψυχιατρό μου για την ψυχολογική και ηθική τους υποστήριξη. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους φίλους μου που συνέβαλαν στη συγκεκριμένη στήριξη. Στο επιστημονικό τμήμα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Ζαρκάδη Αντώνιο και τον έτερο συνεργάτη καθηγητή κύριο Σίσκο Μιχάλη για τη πρόταση τους να ασχοληθώ με θεωρητικό κλάδο της Χημείας και την επιστημονική τους καθοδήγηση όσον αφορά τη λειτουργία του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου για την καλή συνεργασία, την επίβλεψη και τις συμβουλές από τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς συνεργάτες.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 Το β-φαινόμενο διάσπασης.....	9
1.2 Σκοπός της έρευνας.....	13
2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
2.1 Γενική θεώρηση των υπολογιστικών θεωριών.....	17
Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας - DFT (Density Functional Theory).....	17
Μέθοδος B3LYP.....	18
Μέθοδος CBS-QB3.....	19
2.2 Θεωρία μεταβατικής κατάστασης.....	19
2.3 Αξιολόγηση και επιλογή των υπολογιστικών μεθόδων.....	21
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	25
3.1 Διερεύνηση του ενεργειακού προφίλ της β-σχάσης.....	25
3.2 Θερμοδυναμικά δεδομένα της μεταβατικής κατάστασης.....	30
3.3 Σταθερές ταχύτητας k της β-Σχάσης.....	46
3.3.1 Με τις μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP.....	47
3.3.2 Συγκρίσεις με πειραματικές τιμές και δεδομένα από την βιβλιογραφία.....	50
3.3.3 Σύγκριση με τις ταχύτητες ομόλυσης του μητρικού μορίου.....	51
3.4 Σχέσεις Evans-Polanyi-Semenov μεταξύ ενθαλπίας αντίδρασης ΔH και ενεργειών ενεργοποίησης E_a	53
3.5 Πολικά φαινόμενα.....	54
3.6 Συμπεράσματα.....	56
4 Επίλογος.....	61
6. Βιβλιογραφία.....	62
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ $C_{\beta}-A$	69
Ενεργειακά προφίλ δυναμικής ενέργειας για την CBS-QB3.....	69
Ενεργειακά προφίλ δυναμικής ενέργειας για την B3LYP/6/31g(d,p).....	80
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Θερμοδυναμικά δεδομένα που βρέθηκαν σε βιβλιογραφία, NIST και πειραματικά.....	90
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 :Evans-Polanyi-Semenov γραφήματα.....	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Πολικά Φαινόμενα.....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: Κινητικά Δεδομένα.....	101

Περίληψη

Η **β-σχάση** είναι μια θεμελιώδης αντίδραση που παρατηρείται σε διάφορες δομές ελευθέρων ριζών, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στους μηχανισμούς πυρόλυσης και καύσης. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη **διάσπαση δεσμών C_β-A** σε ριζικά ενδιάμεσα, όπως



Η δομή και η αποχωρούσα ομάδα **A** της ελεύθερης ρίζας καθορίζουν την κινητική και θερμοδυναμική συμπεριφορά. Οι ιδιότητες και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη β-σχάση παραμένουν λιγότερο κατανοητοί, ιδιαίτερα όταν η αποχωρούσα ομάδα δεν περιορίζεται στο υδρογόνο ή σε μεθύλιο.

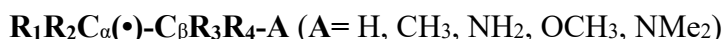
Αρχικός στόχος της παρούσας εργασίας είναι η εξαγωγή θερμοδυναμικών δεδομένων συγκρίσιμων με τη βιβλιογραφία και η επιλογή σωστών υπολογιστικών μεθόδων έπειτα από αξιολόγηση τους. Περαιτέρω, επιδιώκεται η ανάπτυξη ενός ενοποιημένου πλαισίου για την ερμηνεία των ενεργειακών φραγμάτων και η κατανόηση της επίδρασης διαφορετικών αποχωρουσών ομάδων στις ριζικές αντιδράσεις.

Αρχικά, αποτιμήθηκε η επίδραση του β-φαινομένου σε επίπεδο **ενέργειας δεσμού (BDE)**, βρίσκοντας σημαντική πτώση **~60 kcal-mol** της ενέργειας σε σχέση με τα μητρικά μόρια (**R₁R₂C_αH-C_βR₃R₄-A**). Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στη κινητική διερεύνηση της β-σχάσης και προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (**E_a**) και της σταθεράς ταχύτητας (**k**), χρησιμοποιώντας σύγχρονες κβαντοχημικές υπολογιστικές μεθόδους, όπως CBS-QB3 και UB3LYP/6-31G(d,p). Επιπλέον, εξετάζονται γραμμικές σχέσεις, όπως η Evans-Polanyi-Semenov, καθώς και ο ρόλος πολικών παραγόντων.

Η μελέτη αναδεικνύει μείωση των **E_a** ανάλογη με αυτή των **BDE**, η οποία είναι μεγαλύτερη για αποχωρούσες ομάδες CH₃ και NMe₂. Διαπιστώθηκε αρκετά καλή συνάφεια των υπολογιστικών μεθόδων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα των ενεργειών ενεργοποίησης και των σταθερών ταχύτητας. Από τις δύο μεθόδους, η CBS-QB3 αποδίδει καλύτερα. Το σύνολο των υπολογισμών απέδωσε σχετικά χαμηλές σταθερές ταχύτητας στη θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, αναδύεται ότι η β-σχάση είναι εξαιρετικά ανταγωνιστική σε σχέση με άλλες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, όπως ο διμερισμός και η δυσαναλογική μεταφορά υδρογόνου, σε υποστρώματα με αποχωρούσες ομάδες μεθυλίου Me και μεθοξυ MeO. Επιπλέον, η παρουσία διαφορετικών υποκαταστατών στις θέσεις α ή β επηρεάζει δραστικά τις ενεργειακές παραμέτρους, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης (**E_a**) και η σταθερά ταχύτητας (**k**). Παρά το ότι η πλήρης κατανόηση της κινητικής συμπεριφοράς και των μηχανισμών της β-σχάσης παραμένει δύσκολη, η παρούσα εργασία φιλοδοξεί να έχει δώσει μια ικανοποιητική ενοποιημένη εικόνα αυτών των συστημάτων σε σχέση τις **ενέργειες δεσμού (BDE)** και τις **κινητικές παράμετρους (E_a και k)**. Όλα τα παράγωγα υπακούουν σε μια ενιαία σχέση Evans-Polanyi-Semenov. Οι παραπάνω παρατηρήσεις και τα ευρήματα, δίνουν την αφορμή για περαιτέρω μελέτη του φαινομένου σε ανιονικά, κατιονικά και διεργερμένων καταστάσεων υποστρώματα.

Abstract

β -Fission (or **Scission**) is a fundamental reaction observed in various free radicals playing a key role in pyrolysis and combustion mechanisms. The process involves the *cleavage of the bond* C_{β} -A in radical intermediates, such as



The structure and leaving group **A** determines the kinetic and thermodynamic behavior. The properties and factors affecting β -cleavage remain less understood, particularly when the leaving group is not limited to hydrogen or methyl.

The initial objective of this work is the extraction of data comparable to the literature and the selection of correct computational methods after their evaluation. Further, we aim to develop a unified framework for interpreting energy barriers **E α** and understanding the effect of different leaving groups on radical reactions.

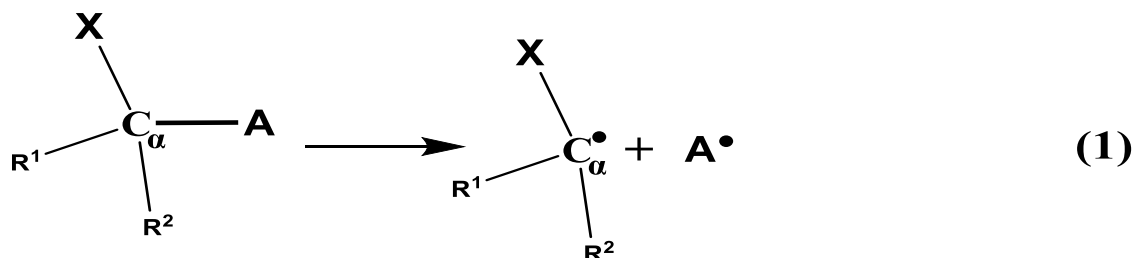
First, the effect of the β -effect on the bond strength (**BDE**, Bond Dissociation Energy) was studied, finding a significant energy drop of **~60 kcal-mol** compared to the parent molecules (**$R_1R_2C_{\alpha}H-C_{\beta}R_3R_4-A$**). The present study focuses mainly on the kinetic investigation of β -scission, calculating activation energies **E α** and rate constants **k** using modern quantum chemical computational methods such as CBS-QB3 and UB3LYP/6-31G(d,p). In addition, free linear relationships such as Evans-Polanyi-Semenov are examined, as well as the role of polar factors.

The study highlights a **drop in E α** similar to that of **BDEs** at the thermodynamic level, which is greater for CH_3 and NMe_2 leaving groups. Fairly good agreement of computational methods with experimental data of activation energies **E α** and rate constants **k** was found. Of the two methods, CBS-QB3 performs better. All of the calculations yielded relatively low rate constants at room temperature. In addition, it emerges that β -cleavage is highly competitive with respect to other free radical reactions, such as dimerization and disproportionation of hydrogen transfer, on substrates with methyl Me and methoxy MeO leaving groups. Furthermore, the presence of different substituents at the α - or β -positions drastically affects the energetic parameters, such as the activation energy (E α) and the rate constant (k). Although a complete understanding of the kinetic behavior and mechanisms of β -fission remains difficult, the present work hopes to have given a satisfactory unified picture of these systems at the level of **bond energies** (BDE) and **kinetic values** (**E α** and **k**). All derivatives obey a single Evans-Polanyi-Semenov relation. The above observations and findings gives rise for further development of the phenomenon for anionic, cationic and excited state substrates.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ^{1,2,3,4,5,6}

1.1 Το β-φαινόμενο διάσπασης^{7,8,9,10}

Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή υποκαταστατών **X** γύρω από ένα χημικό δεσμό **C_α-A** έχει ως συνέπεια την εξασθένησή του (μείωση της Ενέργειας Ομολυτικής Διάσπασης, Bond Dissociation Energy, BDE). Παραδείγματος χάριν, η BDE του δεσμού C-H στο μεθάνιο (CH₃-H, 105 kcal/mol)

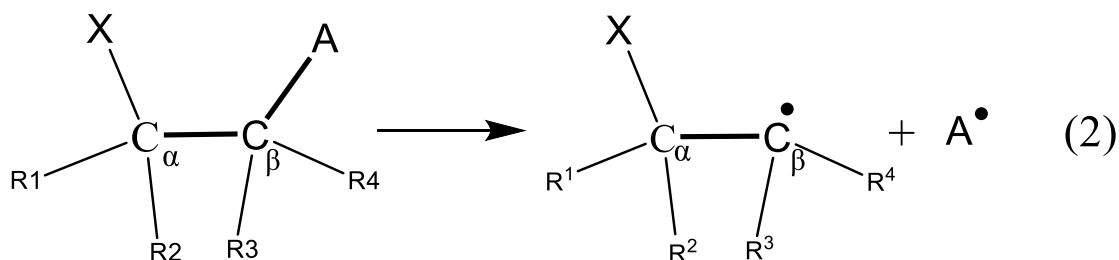


Σχήμα 1: Ομολυτική σχάση C_α-A υπό την επιρροή του υποκαταστάτη X.

εξασθενεί κατά 4 kcal/mol με εισαγωγή μιάς μεθυλομάδας (X=Me) και έτσι η BDE του δεσμού C-H στο αιθάνιο CH₃CH₂-H γίνεται 101 kcal/mol.

Τα φαινόμενα που έχουν χρησιμοποιηθεί για να ερμηνεύσουν αυτή την μεταβολή είναι τα κλασσικά φαινόμενα του συντονισμού (συζυγιακό, υπερσυζυγιακό), πολικό (διαφορά ηλεκτραρνητικότητας) και το στερικό (συνωστισμός ογκωδών υποκαταστατών).

Η επίδραση υποκαταστατών **X** σε μακρύτερες αποστάσεις C_β-A είναι σχεδόν αμελητέα, όπως δείχνει στο παρακάτω παράδειγμα η εισαγωγή μιας X=Me ομάδας στη θέση ενός X=H:

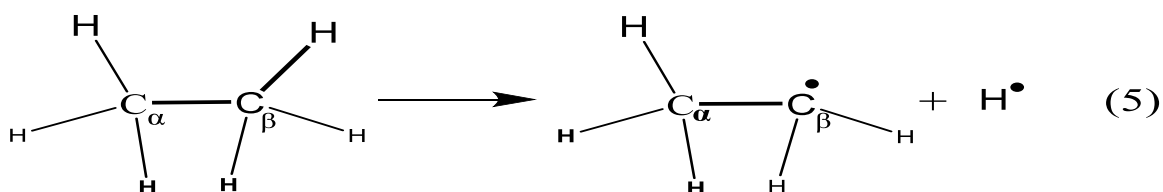
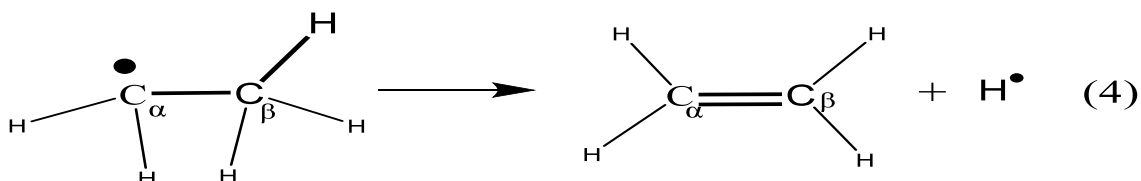
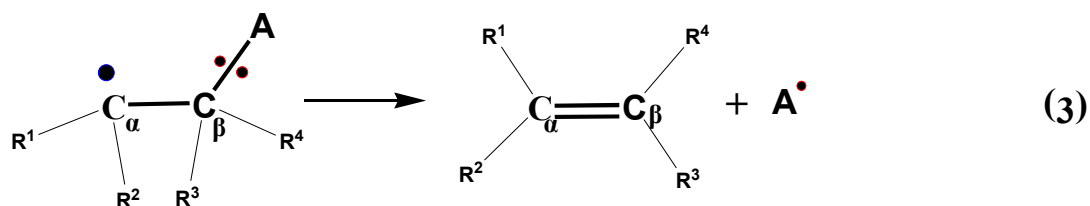


Σχήμα 2: Ομολυτική σχάση C_β-A υπό την επιρροή του υποκαταστάτη X σε β-θέση από τον δεσμό.

BDE(C_β-H) = 101.1 kcal/mol στο CH₃-H₂C_β-H (όπου X=H, A=H)

BDE(C_β-H) = 101.0 kcal/mol στο CH₃-CH₂-H₂C_β-H (όπου X=Me, A=H)

Τι συμβαίνει όμως όταν στη θέση του υποκαταστάτη **X** τεθεί ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, δηλ. πρόκειται για την BDE(C_β-A) όχι ενός συνηθισμένου ‘κλειστής στοιβάδας σθένους’ μορίου (Σχέση 2), αλλά μιας ελεύθερης ρίζας (‘ανοιχτής στοιβάδας σθένους’ μορίου), όπως φαίνεται παρακάτω (Σχέση 3):

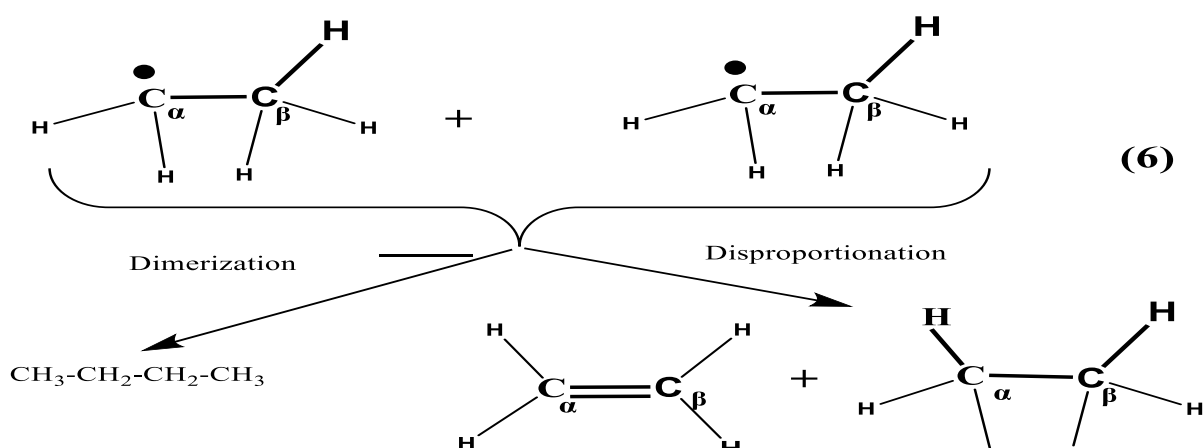


Σχήμα 3: αντιδράσεις β-σγάσης(3,4) και ομολυτικής διάσπασης(5) του δεσμού C_β-H.

Το μέγεθος της επίδρασης μπορεί να καταδείξει η σύγκριση με την BDE(C_β-A) ενός μορίου-αναφορά (reference) που θα έχει **X=H**, δεδομένου ότι το υδρογόνο, ως ο πιο μικρός υποκαταστάτης, δεν συνεπάγεται στερικές επιπλοκές. Ένα πρώτο παράδειγμα, το απλούστερο που μπορεί να σκεφτεί κανείς είναι η σύγκριση των σχέσεων (4, 5) και οι αντίστοιχες BDE(C_β-A) που αναφέρονται στον Πίνακα 1.

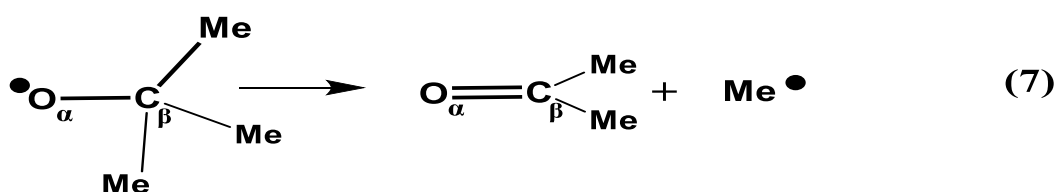
Πίνακας 1: Ενthalπίες σχηματισμού Δ _f H ⁰ και BDE(C _β -H) σε kcal/mol ⁵⁴ .												
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	A	Δ _f H ⁰ αιθανίου	Δ _f H ⁰ αλκενίου	Δ _f H ⁰ ρίζας	Δ _f H ⁰ (A [•])	BDE(C _β -H) αιθανίου	BDE(C _β -H) ρίζας	ΔΙΑΦΟΡΑ
H	H	H	H	H	H	-20.0	12.5	36.2	52.1	100.5	36.2	64.3

Παρατηρούμε λοιπόν πόσο δραματικά μειώνεται η BDE (C_β-A) με την παρουσία του ηλεκτρονίου σε γειτονικό άνθρακα, σχεδόν κατά το 1/3 μείωση. Είναι μήπως αυτή η αιτία για το γεγονός ότι ως προς την κλασσική αντίδραση διμερισμού των ελευθέρων ριζών, ανταγωνιστικά δρα η αντίδραση Disproportionation (Δυσαναλογική αναδιάταξη):



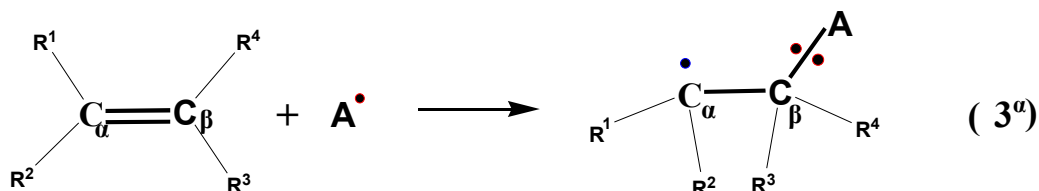
Σχήμα 4: Ανταγωνιστικές αντιδράσεις διμερισμού και H-μεταφοράς (δυσαναλογική αναδιάταξη) μεταξύ αιθυλικών ριζών.

Μια συστηματική μελέτη της βιβλιογραφίας που πραγματοποιήσαμε, δείχνει ότι το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί εκτενώς, έχει πάρει μάλιστα και ονόματα, όπως **β -scission effect** (**β -σχάση** ή **β -διάσπαση**) για να εξηγήσει τη β -διάσπαση της *t*-βουτόξυ ρίζας $\text{Me}_3\text{C-O}^\bullet$ (Σχέση 7):



Αντίδραση 3: β -σχάση $\text{C}_\beta\text{-Me}$ σε αλκοξυλικές ρίζες.

Οι μελέτες, σε πειραματικό και υπολογιστικό επίπεδο, πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη των θερμοχημικών και κινητικών ιδιοτήτων του φαινομένου σε συγκεκριμένες ρίζες που ενδιαφέρουν κυρίως μηχανισμούς πυρόλυσης ή καύσης υδρογονανθράκων (μηχανές εσωτερικής καύσης, cracking). Επίσης πολλές μελέτες διερευνούν την αντίστροφη αντίδραση, δηλ. την προσθήκη ριζών σε αλκένια.



Σχήμα 5: αντίδραση προσθήκης ρίζας σε αλκένια

Από τους *Marin et al.*¹¹⁻¹⁵ πραγματοποιήθηκε η αναπαραγωγή θερμοδυναμικών και κινητικών δεδομένων με τις μεθόδους B3LYP και CBS-QB3 για αντιδράσεις β -διάσπασης και τις

αντίστροφες προσθήκες σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Παρομοίως, η διάσπαση ριζών υδρογονανθράκων μελετήθηκε με από τους *Viscolz et al*¹⁶ με την G3 μέθοδο. Οι *Karahan et al.* μελέτησαν με την μέθοδο B3LYP τις θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες των αντιδράσεων εκκίνησης, μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) και αποσύνθεσης (β-διάσπασης) σε υψηλές θερμοκρασίες.¹⁷ Άλλες προσεγγίσεις που προτάθηκαν, είναι η μέθοδος BMK(Boese-Martin for Kinetics) και η σύνθετη θεωρία μεταβατικής κατάστασης από τους *Ratkiewicz et al.*¹⁹

Επιπροσθέτως, το review του *Curran*²⁰ προτείνει την μέθοδο CBS-QB3 για την μελέτη της σχάσης αλκυλοριζών, ενώ το review του *Radom et al*²¹ την RMP2 (Restricted second order Møller–Plesset perturbation theory). Σημαντικό ρόλο στην μελέτη υποστρωμάτων με αποχωρούσα ομάδα το –OH διαδραματίζει η ομάδα του *Zhou et al.*²² Περιγράφεται η αντίστροφη αντίδραση της β-σχάσης με μηχανισμό που εμφανίζει ενδιάμεση ένωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Απαντήσεις για την ενδιάμεση ένωση και για τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες της δόθηκαν από διάφορες ομάδες του *Li et al*²³ και του *Yamada*,^{24,25} αξιοποιώντας συνδυασμούς μεθόδων.

Οι μελέτες που αποσκοπούν στην ερμηνεία των αντιδράσεων απόσπασης και της αντίστροφης αντίδρασης προσθήκης με αποχωρούσα ομάδα το χλώριο (-Cl) συνοψίζονται στις διατριβές των *Slagle*²⁶ και τις μελέτες των *Sosa et al*,²⁷ *Orr-Ewing*,²⁸ *S.Vijayakumar et al.*²⁹ Παράλληλα, μελετήθηκαν φαινόμενα που περιλαμβάνουν την προσθήκη του Cl στον διπλό δεσμό από τους *Shi et al.*³⁰ Η αντίστροφη αντίδραση της β-σχάσης με αποχωρούσα ομάδα το -F, μελετήθηκε από τους *Sun et al*³¹ και αποδείχθηκε, μέσω θεωρητικών μεθόδων, ότι δεν εμφανίζει κάποια μεταβατική κατάσταση. Ο *Geem*³³ μελέτησε την ριζική διάσπαση με αποχωρούσα ομάδα την -NH₂ η οποία απαντάται στον μηχανισμό διαφόρων ενώσεων ή αντιδράσεων³² χρησιμοποιώντας την μέθοδο CBS-QB3. Στις αιθερικές ρίζες παρατηρούνται β-σχάσεις στους μηχανισμούς θερμικής διάσπασης διαφόρων ουδέτερων υποστρωμάτων μεθυλαιθέρα.³⁴ Σε πειραματικό επίπεδο ο *Wang et al*³⁵ μελέτησε την αποχώρηση -H από προπυλορίζες για τον σχηματισμό ακόρεστου προϊόντος σύμφωνα με τη γενική σχέση:



Αντίδραση 4: β-σχάση C-H σε αλκυλικές ρίζες

Η κινητική συμπεριφορά της β-σχάσης με την κατάλυση μικροπορόδων και μεσοπορόδων υλικών μελετήθηκε από τους *Ravishankar et al*³⁶ και *Noh*³⁷ σε μεγάλο εύρος μορίων, στοχεύοντας σε επιθυμητά προϊόντα.

1.2 Σκοπός της έρευνας

Στη βάση των προβληματισμών που εκτέθηκαν παραπάνω και με την βοήθεια των δεδομένων της βιβλιογραφίας, πειραματικών και υπολογιστικών, ερεύνησα το θέμα αρχικά στην *Πτυχιακή μου Εργασία*.⁷⁸ Πραγματοποίησα εκεί υπολογισμούς για την εύρεση των BDE της β-διάσπασης ριζών (αντιδρ. 3) με διάφορες αποχωρούσες ομάδες A. Οι τιμές που βρέθηκαν, συγκρίθηκαν με αυτές της ομολυτικής διάσπασης του μητρικού μορίου με υποκαταστάτη X=H στη θέση του ηλεκτρονίου (αντιδρ. 2).

Οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τις ενέργειες διάσπασης δεσμών BDE για τις δύο αντιδράσεις (2 και 3) συμβολίζονται αντίστοιχα BDE₂ και την BDE₃ είναι:

$$\text{BDE}_2(\text{C-A}) = \Delta_f\text{H}(\text{A}\bullet) + \Delta_f\text{H}(\text{R}_1\text{R}_2\text{CH-C}(\bullet)\text{R}_3\text{R}_4) - \Delta_f\text{H}(\text{R}_1\text{R}_2\text{CH-CR}_3\text{R}_4\text{-A}) \quad (10)$$

και

$$\text{BDE}_3(\text{C-A}) = \Delta_f\text{H}(\text{A}\bullet) + \Delta_f\text{H}(\text{R}_1\text{R}_2\text{C=CR}_3\text{R}_4) - \Delta_f\text{H}(\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\bullet)\text{-CR}_3\text{R}_4\text{-A}) \quad (11)$$

Οι σχέσεις 10 και 11 δίνουν τη διαφορά των αντιδράσεων ως ΔBDE,

$$\Delta\text{BDE} = \text{BDE}_2 - \text{BDE}_3 \quad (12)$$

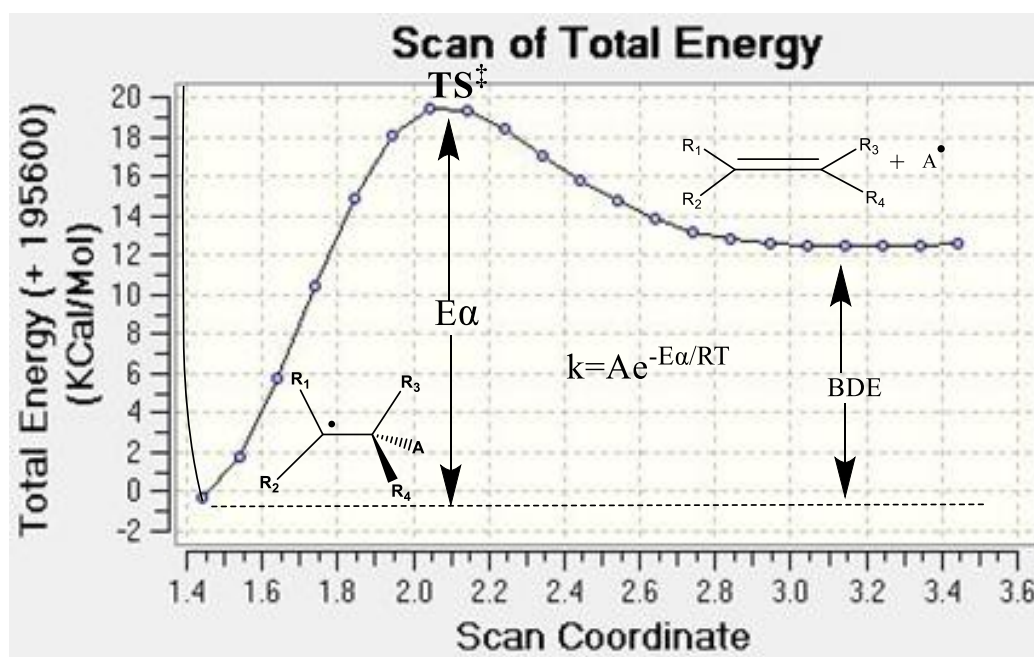
Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους UB3LYP και CBS-QB3. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στον Πίνακα 2 και αντιπαρατίθενται με πειραματικές τιμές που ελήφθησαν από βάσεις δεδομένων^{52,53} αλλά και από την βιβλιογραφία.^{54,55,67}

Πίνακας 2: Διαφορές(ΔBDE, Σχέση 12) μεταξύ ομολυτικής σχάσης και β-σχάσης από τις υπολογιστικές μεθόδους UB3LYP/6-31G(D) και CBS-QB3 και πειραματικών τιμών ⁷⁸ .							
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	ΔBDE _{UB3LYP} (kcal/mol)	ΔBDE _{CBS-QB3} (kcal/mol)	ΔBDE _{ΠΕΙΡ.} (kcal/mol)
H	H	H	H	H	60.00	65.00	64.36
H	H	H	H	CH ₃	60.00	66.04	64.76
H	H	H	H	NH ₂	60.00	66.07	67.95
H	H	H	H	OH	61.00	66.94	64.86
H	H	H	H	F	61.00	67.37	62.56
H	H	H	H	Cl	59.00	66.10	64.26
H	H	H	H	Br	57.00	64.46	63.36
H	H	H	H	OCH ₃	61.00	66.84	65.86
CH ₃	H	H	H	H	60.19	65.87	66.10
CH ₃	H	H	H	CH ₃	60.14	66.62	64.40
CH ₃	H	H	H	OH	61.56	67.09	61.50
CH ₃	H	H	H	F	61.27	67.47	67.00

CH3	H	H	H	Cl	58.90	65.48	64.90
CH3	H	H	H	Br	55.75	65.04	62.00
CH3	CH3	H	H	H	60.01	65.95	64.20
CH3	CH3	H	H	CH3	60.11	61.60	63.90

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, οι διαφορές μεταξύ της ομολυτικής σχάσης και της β-διάσπασης βρίσκονται μεταξύ 61-67 kcal/mol και είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές. Επιβεβαιώνονται οι εικασίες που διατυπώθηκαν στο παραπάνω υποκεφάλαιο και ειδικά ο Πίνακας 1. Είναι σαφής η μεγάλη επίπτωση του ηλεκτρονίου ως 'υποκαταστάτου' ($X = \bullet$) στο β-φαινόμενο και η μείωση της ισχύος του δεσμού στο 1/3 του μητρικού μορίου (μείωση ~60 kcal/mol). Το μέγεθος του φαινομένου μπορεί καλύτερα να αξιολογηθεί αν αναφέρουμε ότι η οι ισχυρότεροι 'κλασσικοί' υποκαταστάτες στην Οργανική Χημεία που είναι η βινυλομάδα $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (μείωση ~16 kcal/mol) και φαινυλομάδα $\text{Ph}-$ (μείωση ~15 kcal/mol) αντιστοιχούν μόλις στο 25% του β-φαινομένου!

Όλες οι αντιδράσεις ριζών στην Οργανική Χημεία έχουν ως βασικό δραστικό ενδιάμεσο την ελεύθερη ρίζα, πολλές από αυτές συγκροτούν συστήματα β-φαινομένου. Η απόδοση μιάς αντίδρασης καθορίζεται από τη ταχύτητά της (k σταθ. ταχύτητας) και κατά πόσο αυτή ανταγωνίζεται επιτυχώς άλλες συνυπάρχουσες. Πόσο ανταγωνιστική είναι τελικά η β-σχάση και πόσο σοβαρά πρέπει να ληφθεί υπόψη στην διερεύνηση ριζικών μηχανισμών; Η κατά ~60 kcal/mol εξασθένιση δεσμών λόγω β-φαινομένου δείχνει μιά τεράστια επίπτωση, μεταφράζεται όμως αυτό σε επίπεδο σταθ. ταχύτητας (k) και ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) που είναι χαρακτηριστικά της μεταβατικής κατάστασης (Σχήμα 1);



Σχήμα 6: Διάγραμμα μεταβατικής κατάστασης ($\text{TS}^\ddagger$).

Γνωρίζουμε ότι οι ενέργειες E_a συνδέονται με τις BDE μέσω των γραμμικών σχέσεων Evans–Polanyi–Semenov, όταν πρόκειται για συγγενικές αντιδράσεις που ερμηνεύονται από τον ίδιο μηχανισμό,

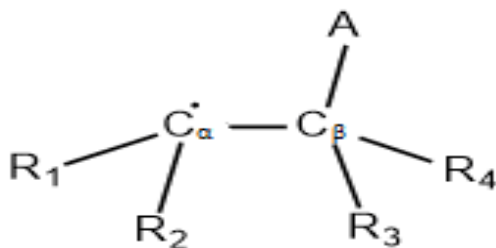
$$E_a = a + b \cdot \text{BDE} \quad (13)$$

και οι σταθερές ταχύτητας (k) συνδέονται με ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) μέσω της σχέσης Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (14)$$

Οι σχέσεις έχουν ως συνέπεια την ύπαρξη κάποιας συνεισφοράς, αλλά ποιού μεγέθους;

Στόχος λοιπόν της παρούσας εργασίας είναι η κινητική διερεύνηση της β-διάσπασης με τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) και των σταθερών ταχύτητας (k) του φαινομένου. Οι τιμές αυτές θα συγκριθούν με την ομολυτική διάσπαση του ανάλογου μητρικού υποστρώματος με υποκαταστάτη $X=H$ και θα υπολογιστούν οι διαφορές.



Σχήμα 7: Ριζικά υποστρώματα της μορφής $R_1R_2C_\alpha(\bullet)-C_\beta R_3R_4-A$ που θα μελετηθούν.

Θα υπολογιστούν οι ενέργειες διάσπασης $C_\beta-A$ 49 υποστρωμάτων (Πίνακας 4, παρακάτω) με διαφορετικούς υποκαταστάτες R_1, R_2, R_3, R_4 ($= H, Me$) και διαφορετικών αποχωρουσών ομάδων A ($= H, Me, OMe, NH_2, NMe_2$).

Αρχικά θα προσδιορίσουμε μέσω δικών μας προκαταρκτικών υπολογισμών, αλλά και σύγκρισης με υπάρχοντα βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα τις κατάλληλες υπολογιστικές μεθόδους που θα ακολουθήσουμε (§2.3). Μετά θα περιγραφούν τα αποτελέσματα διερεύνησης των ενεργειακών προφίλ των β-σχάσεων όλων των παραγώγων (§3.2), θα προσδιοριστούν οι μεταβατικές καταστάσεις ($TS^\ddagger$) και θα υπολογιστούν τα μεγέθη των E_a και k (§3.3). Στη συνέχεια θα μελετηθούν οι σχέσεις ενθαλπίας αντίδρασης ΔH και ενέργειας ενεργοποίησης E_a τύπου Evans–Polanyi–Semenov⁷⁹ (§3.4), όπως και ο ρόλος πολικών (§3.5). Τέλος θα ανακεφαλαιωθούν τα

συμπεράσματα (§3.6) και θα διατυπωθεί ο Επίλογος (§4). Ακολουθεί η Βιβλιογραφία και το Παράρτημα.

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενική θεώρηση των υπολογιστικών θεωριών^{41,42}

Η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιεί τις κβαντομηχανικές εξισώσεις που δύναται να περιγράψουν τις ιδιότητες των μορίων. Αρχικά, αναφέρθηκε η εξίσωση Schrodinger, που εμφανίζει δυσκολία στον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων και τροχιακών, πέρα από το άτομο του υδρογόνου. Έτσι, διατυπώθηκε το θεώρημα του ασυνεπούς πεδίου ή αλλιώς Hartree Fock (HF),⁷⁷ όπου η λύση είναι ορίζουσα των επιμέρους τροχιακών και το ηλεκτρόνιο δε θεωρείται αυτόνομο, αλλά αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα σωματίδια συνεχόμενα. Με αυτόν τον τρόπο, δίνεται η δυνατότητα να εκφράζεται απλοποιημένα σαν συνάρτηση ενός ηλεκτρονίου από τις πολύπλοκες πολυατομικές. Ο χαμιλτονιανός τελεστής εκφράζει το πεδίο που δημιουργείται από τη σχέση:

$$\hat{H}_i = \hat{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^v \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + V_i^{HF}, \quad (13)$$

Όπου το $-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$ περιγράφει την κινητική ενέργεια των N σωματιδίων(ηλεκτρόνια), ο όρος $\sum_i^N \sum_I^v \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ αφορά το ελκτικό πεδίο του φορτίου του πυρήνα Z_I σε απόσταση του ηλεκτρονίου i που δίνεται ως $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$. Ως V_i συμβολίζεται το πεδίο των ηλεκτροαπωστικών απώσεων.

Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας - DFT (Density Functional Theory)^{43,44}

Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας αποτελεί υπολογιστική μέθοδο κβαντομηχανικής μοντελοποίησης με την χρήση της στις θετικές επιστήμες (φυσική, χημεία, υλικά). Οι βάσεις της διατυπώθηκαν στις θεωρήσεις των Kohn-Sahm. Οι πολύπλοκες κυματοσυναρτήσεις, που αναφέρθηκαν, απλοποιούνται στην πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους που δημιουργούν. Με άλλα λόγια:

$$n(\mathbf{r}) = N \int [d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_n |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 \quad (14)$$

Όπου n η πυκνότητα του νέφους των ηλεκτρονίων με θέση $\mathbf{r}$ και Ψ οι κυματοσυναρτήσεις τους. Έτσι, καταλήγει σε μια συνολική κυματοσυνάρτηση της πυκνότητας ως:

$$\Psi_{no} = \Psi[n] \quad (15)$$

Στην κατάληξη των θεωρημάτων Kohn-Sahm περιγράφεται η ενέργεια σε σχέση με την πυκνότητα:

$$E[n(\mathbf{r})] = E = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle \quad (16)$$

Όπου οι τελεστές $\hat{T}$, $\hat{V}$, $\hat{U}$ εκφράζουν την κινητική ενέργεια, το ηλεκτροελκτικό πεδίο από την επίδραση του πυρήνα και την ηλεκτροαπωστική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους.

Γνωρίζοντας τον διαχωρισμό της ενέργειας στις συνεισφορές σε κινητικές και ηλεκτροαπωστικές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση (16) ως προς την πυκνότητα ρ μετατρέπεται:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ex}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (17)$$

Με τη δεύτερη θεώρηση των Kohn-Sahm, η πυκνότητα της χαμηλότερης ενέργειας αποτελεί λύση της εξίσωσης στην ελάχιστη ενέργεια. Έτσι. Η εξίσωση 17 γίνεται:

$$\left[-\frac{\bar{V}^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \left[\frac{(\rho(r'))}{|r-r'|} dr^2 + v_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (18)$$

Με τους πρώτους 3 παράγοντες να περιγράφουν την κινητική ενέργεια ($-\frac{\bar{V}^2}{2}$), την έλξη του πυρήνα ($v_{ext}(r)$) και την απώθηση του ηλεκτρονίου r σε απόσταση σε μια πυκνότητα $\rho(r')$, ενώ το $v_{xc}(r)$ είναι πεδίο ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation) που χρησιμοποιείται ως διορθωτικός παράγοντας. Αυτός μπορεί να προσεγγιστεί με τις διάφορες κατηγορίες των DFT μεθόδων, που αποτελούνται από local, υβριδικής μορφής και προσέγγισης γενικής κλίσης GGA (Generalised Gradient Approximation)

Γνωστές τεχνικές DFT που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα συναρτησιακά πυκνότητας B3LYP (Becke, 3 parameter, Lee-Yang-Parr)

Μέθοδος B3LYP⁴⁷

Βασικό ζήτημα για καλή περιγραφή των συστημάτων αποτέλεσε ο διορθωτικός παράγοντας που είναι η συνάρτηση της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation functional). Η καλύτερη προσέγγιση δύναται να συνδυάσει περισσότερους παράγοντες από πολλές μεθόδους, εξασφαλίζοντας καλή αναπαραγωγή της χημικής έκφρασης των συστημάτων. Μια μέθοδος που εμπεριέχει αυτές τις προδιαγραφές, είναι η B3LYP. Η μέθοδος περιγράφει το συναρτησιακό για την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation), λαμβάνοντας αθροιστικά συναρτήσεων HF και διορθωτικών παραγόντων. Έτσι λαμβάνεται η εξής συνάρτηση:

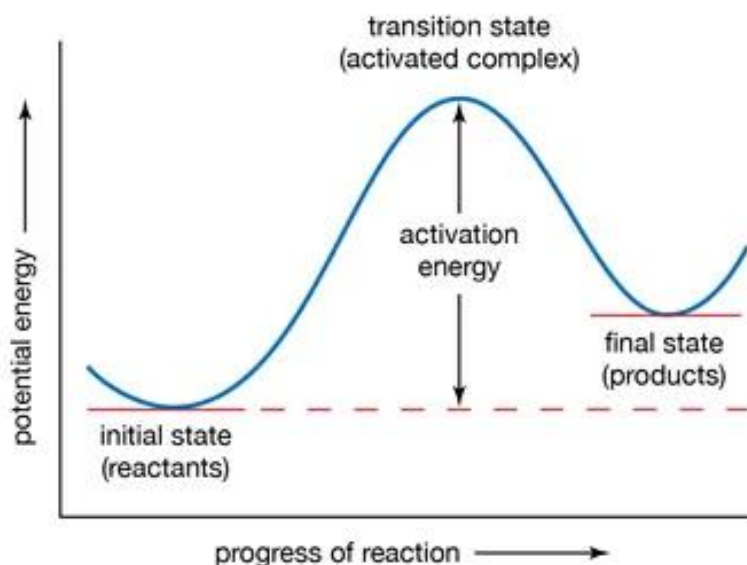
$$E_{xc} = (1 - \alpha_0)E^{LSDA} + \alpha_0 E^{HF} + \alpha_x \Delta E^{B88} + E^{LSDA} + \alpha_c \Delta E^{PW91} \quad (19)$$

Οι πρώτοι 2 παράγοντες περιγράφουν τα συναρτησιακά της ενέργειας ανταλλαγής με προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (local spin density approximation = LSDA) και Hartree-Fock. Οι παράγοντες ΔE εκφράζουν τη διορθωση κλίσης (gradient correction) ανταλλαγής από Becke (B88) και Perdew-Wang (PW91). Το δεύτερο E^{LSDA} είναι προσέγγιση τοπικής πυκνότητας για το συναρτησιακό συσχέτισης (correlation functional). Η μέθοδος διαθέτει το πλεονέκτημα ενσωμάτωσης της ανταλλαγής ενέργειας, δηλαδή συνδυάζει τις θεωρίες ab initio, ημιεμπειρικής θεωρίας και ανταλλαγής που περιγράφεται από τη Hartree-Fock θεωρία. Χρησιμοποιείται για γρήγορο υπολογισμό ιδιοτήτων διασφαλίζοντας μεγάλη ακρίβεια.

Κύριο μέλημα στην υπολογιστική χημεία είναι η έκφραση των ιδιοτήτων μέσω της ακριβούς προσέγγισης των ενεργειών. Ταυτόχρονα, υπάρχει και η ανάγκη εύρεσης της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας χωρίς ιδιαίτερες αποκλίσεις. Οι προϋποθέσεις αυτές επιτυγχάνονται με την ομάδα των CBS μεθόδων. Μία από αυτές, είναι η CBS-QB3. Η μέθοδος αυτή, στο αρχικό της βήμα, βασίζεται στην βελτιστοποίησης της γεωμετρίας με την B3LYP μέθοδο, μαζί με τον υπολογισμό των σταθερών δύναμης των δονήσεων. Τα επόμενα βήματα, αποτελούν η διαδοχική βελτίωση των ενεργειών με μεθόδους *ab initio* συζυγμένους συμπλέγματος για διπλή υποκατάσταση στη HF CCSD(couple cluster theory using double substitutions) και με θεωρία διαταραχής τέταρτης τάξης με απλή, διπλή και τετραπλή υποκατάσταση στην HF MP4SDQ(fourth order Moller-Plesset perturbation theory of single, double and quadribile substitutions). Τέλος, δίνεται η ελάχιστη τροχιακή κατανομή με θεωρία διαταραχής Moller-Plesset δεύτερης τάξης MP2(second order Moller Plesset perturbation theory. Έτσι η συνολική ενέργεια λαμβάνεται ως πολύπλοκος συνδυασμός των μεθόδων αυτών.

2.2 Θεωρία μεταβατικής κατάστασης^{48,49}

Η θεωρία βασίζεται στην εξέλιξη της αντίδρασης από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, όπου το μόριο υφίσταται συνεχή μεταβολή της ενέργειας και της δομής. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η ενέργεια φτάνει σε ένα μέγιστο με μια συγκεκριμένη δομή. Η δομή αυτή καλείται ενεργοποιημένο σύμπλοκο. Η ενεργειακή διαφορά του σε σχέση με τα αντιδρώντα καλείται ως ενέργεια ενεργοποίησης **E_a**. Το ενεργειακό σύμπλοκο που είναι σε ισορροπία με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα ονομάζεται μεταβατική κατάσταση (transition state, **TS[#]**).



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχήμα 8: Γενικό διάγραμμα μεταβατικής κατάστασης(ενεργού συμπλόκου).

Η αρχική περιγραφή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης δόθηκε με τη μορφή της εξίσωσης Arrhenius, που περιγράφεται εκθετικά από την ενέργεια ενεργοποίησης στην μεταβατική κατάσταση, με έναν προεκθετικό παράγοντα A, λαμβάνοντας τη μορφή (14).

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (20)$$

όπου A: προεκθετικός παράγοντας Arrhenius (/s) E_a: ενέργεια ενεργοποίησης R=8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ (σταθερά αερίου) T: θερμοκρασία (K)

Με την πάροδο του χρόνου, η σχέση εξήχθηκε με βάση τη στατιστική θερμοδυναμική και είναι γνωστή περισσότερο ως εξίσωση Eyring:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (21)$$

όπου ΔS[‡] και ΔH[‡] η ενθαλπία και εντροπία ενεργοποίησης k_B: σταθερά Boltzman, h: σταθερά Plank. Η εξίσωση αυτή καταλήγει ως διακριτό άθροισμα ιδιοτήτων με τη μορφή.

$$k \propto (T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_{REACT}(T)} e^{\frac{-\Delta E(0K)}{RT}} \quad (22)$$

Οι μεταβατική κατάσταση εκφράζεται κβαντομηχανικά με την πρώτη παράγωγο της ενέργειας ως προς την συντεταγμένη της αντίδρασης (πρέπει να είναι μηδέν) και με την δεύτερη παράγωγο που είναι η σταθερά δύναμης (αρνητική συχνότητα). Η σταθερά δύναμης προκύπτει από τις ταλαντώσεις των μορίων, υπακούοντας στον νόμο του Huck. Οι ιδιοτιμές αυτές αποδίδονται από διαγωνοποιημένη χεσσιανή ορίζουσα της μορφής:

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial Q_1^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_2^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial Q_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (23)$$

2.3 Αξιολόγηση και επιλογή των υπολογιστικών μεθόδων

Για την επιλογή των κατάλληλων υπολογιστικών μεθόδων ικανών να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα ενεργειών ενεργοποίησης (Ea), έγινε επισκόπηση της βιβλιογραφίας σε υποστρώματα ριζών που έχουν μελετηθεί παλαιώθεν με διάφορες μεθόδους. Παράλληλα έγινε σύγκριση αυτών των μεθόδων με τιμές που υπάρχουν στο NIST⁵⁶ καθώς και με άλλες πειραματικές από τη διεθνή βιβλιογραφία. Συμπερασματικά, τα ευρήματα αποτυπώνονται συνοπτικά στον Πίνακα 3, ο οποίος είναι μέρος ενός εκτεταμένου πίνακα που βρίσκεται στο **Παράρτημα 2**

Πίνακας 3: Αξιολόγηση των μεθόδων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία μέσω τιμών από το NIST και πειραματικών (kcal/mol) της αντίδρασης β-σπάσης της μορφής $R_1R_2C(\bullet)CR_3R_4-A \rightarrow R_1R_2C=CR_3R_4 + A\bullet$.								
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	Ea _(υπολογιστ)	Υπολογιστική μέθοδος	Ea _{(NIST)⁵⁶}	Ea _{(πειραμ.)⁵⁷}
H	H	H	H	H	36.80	G2 ⁶⁸	37.00	40.00 ⁵⁷
					37.40	CBS-QB3 ¹⁴		
					37.00	CBS-QB3 ¹³		
					39.10	B3LYP/6-31G(d) ¹³		
					41.36	B3LYP/6-31G(d,p) ¹⁷		
					38.00	B3LYP/6-311G(d,p) ¹³		
H	H	H	H	CH ₃	33.15	B3LYP/6-31G(d,p) ¹⁷	30.35	30.30 ⁵⁸
					31.50	AM1-SRP2 ⁶⁹		32.60 ⁵⁷
					31.80	BMK/6-311++G(3df,2pd) ¹⁸		

					30.80	G3(MP2) ¹⁶		
					30.10	CBS-QB3 ¹⁵		
H	H	H	H	NH ₂	21.32	CBS-QB3 ³³	22.26	
H	H	H	H	OH	28.00	G2 ²⁴	27.01	23.65 ⁷⁰
					27.40	MP2/6311-G(3df,2p) ⁷¹		
					37.30	QCISD/ 6-311G(d,p) ⁷¹		
					25.9	BAC-G2 ⁷⁶		
					30.40	PMP2/aug-cc-PVQZ//MP2/cc-PVTZ ²²		
					24.00	CBS-Q ²⁵		
H	H	H	H	Cl	11.00	MP2 ⁷³	17.41	
					10,60	QCISD(T) ⁷³		
					13.60	MP4STDQ ⁷³		
					5.40	B3LYP ⁷³		
					9.90	QCISD(T)/aug-cc-pVDZ ⁷³		
					11.40	MP2/6-311++G(3df,3pd) ⁷³		
					9.40	MP2/Aug-cc-pVDZ ⁷³		
					5.60	B3LYP/Aug-cc-pVDZ ⁷³		
CH ₃	H	H	H	H	36.90	CBS-QB3 ¹⁴	36.80	38.70 ⁵⁷
					35.20	CBS-QB3 ¹³		37.20 ⁵⁸
					36.00	B3LYP/6-31G(d) ¹³		
					35.50	B3LYP/6-311G(d,p) ¹³		
CH ₃	H	H	H	CH ₃	32.07	B3LYP/6-31G(d,p) ¹⁷	30.35	29.30 ⁵⁸
					30.70	G3MP2 ¹⁶		31.90 ⁵⁷
					29.40	CBS-QB3 ¹³		
					27.60	B3LYP/6-311G(d,p) ¹³		
CH ₃	H	H	H	OH	29,50	PMP2/ aug-cc-PVQZ//MP2/cc-PVTZ ΣΕ RKKM ⁷⁴	25.33	
CH ₃	C H ₃	H	H	H	36.20	CBS-QB3 ¹⁴	36.57	38.48 ⁵⁸
					37.70	B3LYP/6-311G(d,p) ¹³		
H	H	CH ₃	H	H	35.40	CBS-QB3 ¹³	35.61	38.40 ⁵⁷
					39.58	UB3LYP/6-31G(d,p) ¹⁷	33.69	

Στο επίπεδο της θεωρητικής χημείας, οι αρχικές μελέτες εξερεύνησαν τις θερμοδυναμικές και κινητικές παραμέτρους των β-σχάσεων των αλκυλοριζών και της αντίστροφης αντίδρασής της, της προσθήκης H ή αλκυλορίζας σε διπλό δεσμό. Οι μελέτες των Marin¹¹⁻¹⁵, διαπίστωσαν την CBS-QB3 ως ακριβή μέθοδο για τον υπολογισμό των αντιδράσεων, από την αντιπαράθεση με DFT μεθόδους και την G3B3. Επιπλέον, λαμβάνονται υπ' όψιν διορθώσεις για hindered rotation ή tunneling, που στην θερμοκρασία 298-300 δεν έχουν ιδιαίτερη συνεισφορά. Ωστόσο, εντοπίζονται προβλήματα της CBS-QB3 λόγω του διορθωτικό παράγοντα στο spin contamination. Σε αλκένια, δεν είναι τόσο σημαντικό το γεγονός, όπου η CBS-QB3 έχει προσέγγιση με τα πειραματικά. Παρόλ' αυτά, η CBS-QB3 θεωρείται ως ακριβής σε θερμοδυναμικό και κινητικό επίπεδο.²¹ Οι DFT μέθοδοι έχουν αντιφατικά αποτελέσματα. Η B3LYP προτίνεται σαν φθηνή εναλλακτική μέθοδος για τον προσδιορισμών κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων των αντιδράσεων των

αλκανίων, όπως αυτή της β-σχάσης.¹⁷ Επιπροσθέτως, αναπαράγονται ενθαλπικές συνεισφορές των αντιδράσεων και δίνει δομές και συχνότητες χωρίς αλλίωση που δημιουργείται από το μεγάλο spin contamination άλλων μεθόδων(MP2). Παρομοίως, το ίδιο αποτυπώθηκε και από τους Fischer-Radom, όπου υπερτονίστηκε η ανάγκη για χρήση DFT στις γεωμετρίες και στις συχνότητες, λόγω του spin contamination που εμφανίζεται στην UMP2. Η σύγκριση των μεθόδων για καλή αποτύπωση των ενεργειών ενεργοποίησης και των ενθαλπιών αντίδρασης, καθιστούσε την CBS-RAD ως την πιο αξιόπιστη και η B3LYP με μεσαίο σύνολο βάσης(6-31g(d)) προτείνεται ως φθηνή μέθοδος για να αποδώσει τις κύριες τάσεις των ενεργειακών φραγμάτων με κάποια συστηματική απόκλιση στις ενθαλπίες, εξαρτόμενες από το σύνολο βάσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι προτείνεται η unrestricted μορφή της μεθόδου. Άλλη μέθοδος DFT που έχει προταθεί, είναι η BMK, επειδή πλησιάζει τις ενθαλπίες και τις ενέργειες ενεργοποίησης των β-σχάσεων που πραγματοποιούνται σε n-προπυλόριζα.¹⁸ Απορρίπτεται λόγω απουσίας παραπάνω ενδείξεων για την ακρίβεια της. Άλλη μέθοδος που φαίνεται αξιόπιστη, είναι η απαιτητική G3MP2, αλλά μόνο για κινητικούς παραμέτρους σε αντιδράσεις προσθήκης/β-σχάσης αλκυλοριζών.¹⁶ Οι υπολογισμοί για τα υποστρώματα με αποχωρούσα ομάδα OH και Cl είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, από την χρήση απαιτητικών μεθόδων QCISD ή BAC-G3 και spin contaminations από υπολογισμό γεωμετριών και συχνοτήτων από UMP2.^{71,76,73} Επίσης, αφορούν το σύνολο των αντιδράσεων μιας επιφάνειας δυναμικής ενέργειας ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{OH}$). Η B3LYP εμφανίζει αδυναμία στην εύρεση της μεταβατικής κατάστασης της αντίδρασης. Ταυτόχρονα, εκπληξη αποτελεί η καλή προσέγγιση DFT μεθόδων στο ενεργειακό φράγμα της σχάσης $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{OH}$.⁷¹

Ο πίνακας για την αξιολόγηση των μεθόδων μας οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα: Για την β-σχάση του δεσμού C-H στο αιθυλουπόστρωμα($\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$) είναι εμφανής η σύγκλιση της E_a που αποδίδεται με τη μέθοδο CBS-QB3, που αποδίδει 37 kcal/mol, με την ανάλογη πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης που δίνει η βάση δεδομένων NIST. Το ίδιο παρατηρείται και με τις υπόλοιπες. Την μέγιστη πειραματική μέτρηση που δίνει Sundaram (40 kcal/mol), την προσεγγίζει η ανάλογη ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε με τη μέθοδο B3LYP/6-31g(d,p), 41.36 kcal/mol.

Για την διάσπαση του δεσμού με αποχωρούσα ομάδα CH_3 , στην αντίδραση της μορφής $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3^\bullet$, η CBS-QB3 αναπαράγει τα δεδομένα του NIST (30.35 kcal/mol) και την πειραματική του Tsang (30.3 kcal/mol). Όμοιως, έχει καλή προσέγγιση με μεθόδους B3LYP/6-31g(d) και G3. Η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης του Sundaram με 32.6 kcal/mol εμφανίζει σύγκλιση με την μέθοδο B3LYP/6-31g(d,p).

Για το υπόστρωμα με αποχωρούσα ομάδα NH_2 , η μόνη μελέτη που βρέθηκε είναι με τη μέθοδο CBS-QB3 και πλησιάζει την τιμή του NIST.

Η απόσπαση του υδροξυλίου OH δίνει καλά αποτελέσματα με τις μεθόδους G2 με 28 kcal/mol, έναντι 27.1 kcal/mol του NIST. Ομοίως καλά αποδίδει και η MP2/6311-G(3df,2p). Την πειραματική, την πλησιάζει η QCISD(T)/6-311G(2df,p)//B3LYP/6-311G(d,p).

Η κινητική συμπεριφορά της β-σχάσης του $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ με υπολογιστικές μεθόδους, δεν αναπαράγει τα δεδομένα του NIST.

Η σχάση του δεσμού C-H σε προπυλοϋπόστρωμα, αναδυσκνύει ως κατάλληλες μεθόδους την CBS-QB3 και δεύτερη την B3LYP/6-31g(d)

Για τον δεσμό C- CH_3 στην αντίδραση $\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{HCH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3^\bullet$, οι μέθοδοι που ικανοποιούν τα δεδομένα πειραματικών ερευνών είναι η CBS-QB3 πλησιάζοντας την τιμή του NIST και την ενέργεια ενεργοποίησης της πειραματικής μελέτης του Tsang, δίνοντας τιμή στα 29-30 kcal/mol. Δεύτερες έρχονται οι G3(MP2) και B3LYP/6-31g(d). Η πειραματική τιμή του Sundaram βρίσκεται αρκετά κοντά με την υπολογιστική τιμή που απέδωσε η B3LYP/6-31g(d,p).

Η υπολογιστική μέθοδος, για την αντίδραση $\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{HCH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{OH}^\bullet$, έχει απόκλιση.

Η β-σχάση $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\bullet)\text{CH}_2\text{-H}$, έχει καλή απόδοση σε CBS-QB3 είναι η καλύτερη μέθοδος

Τέλος, για την αποχωρούσα ομάδα H στο υπόστρωμα $(\bullet)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$, αναδυσκνούνται οι CBS-QB3 και η B3LYP/6-31g(d,p) ως κατάλληλες.

Βάσει όλων των παραπάνω επιλέχθηκαν οι μέθοδοι CBS-QB3 και B3LYP/6-31g(d,p) για την μελέτη των β-σχάσεων. Υπάρχουν φυσικά και άλλες αξιόπιστες μέθοδοι, που είναι όμως πιο απαιτητικές σε υπολογιστική δύναμη.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Διερεύνηση του ενεργειακού προφίλ της β-σχάσης

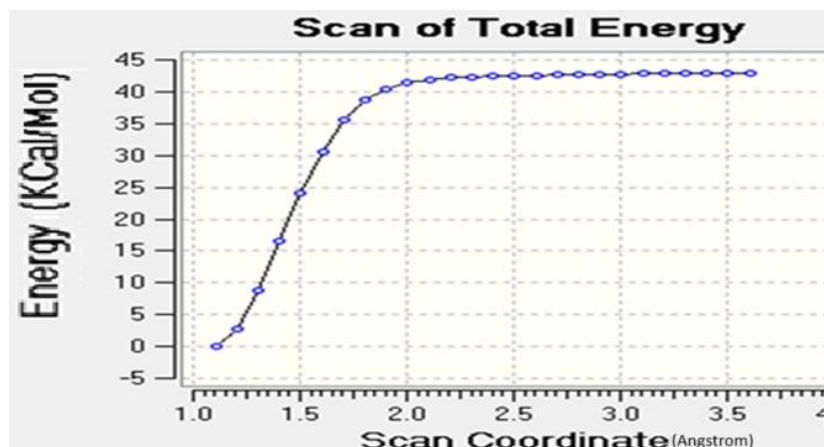
Αφού πραγματοποιήθηκε η αξιολόγηση των μεθοδών και η επιλογή των κατάλληλων δύο CBS-QB3 και UB3LYP/6-31g(d,p), το επόμενο βήμα αποτέλεσε η εύρεση της μεταβατικής κατάστασης. Γι αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν αρχικά relaxed scans των δεσμών C β -A που υπόκεινται σε β-σχάση σε όλα τα 49 παράγωγα και τις διαφορετικές αποχωρούσες ομάδες A. Για τους υπολογισμούς αξιοποιήθηκε το πρόγραμμα Gaussian 09W^{50,51} για προσωπικό υπολογιστή. Οι αντιδράσεις που εξετάστηκαν αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Σύνολο παραγώγων που υπόκεινται σε relaxed scans των δεσμών C-X με μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP/6-31g(d,p). Το γενικό σχήμα της αντίδρασης είναι $R_1R_2C(\bullet)CR_3R_4-A \rightarrow R_1R_2C=CR_3R_4 + A\bullet$.					
Αριθ. παραγώγου (Αντίδραση)	A	R1	R2	R3	R4
1*	H	H	H	H	H
2*	H	Me	H	H	H
3*	H	Me	Me	H	H
4*	H	Me	Me	Me	H
5*	H	Me	Me	Me	Me
6*	H	H	H	H	Me
7*	H	H	H	Me	Me
8	H	H	Me	Me	Me
9*	H	H	Me	H	Me(trans)
10*	H	H	Me	H	Me(cis)
11*	Me	H	H	H	H
12*	Me	Me	H	H	H
13*	Me	Me	Me	H	H
14*	Me	Me	Me	Me	H
15*	Me	Me	Me	Me	Me
16*	Me	H	H	H	Me
17*	Me	H	H	Me	Me
18	Me	H	Me	Me	Me
19*	Me	H	Me	H	Me(trans)
20*	Me	H	Me	H	Me(cis)
21*	OMe	C	H	H	H
22*	OMe	Me	H	H	H
23	OMe	Me	Me	H	H
24	OMe	Me	Me	Me	H
25	OMe	Me	Me	Me	Me
26	OMe	H	H	H	Me

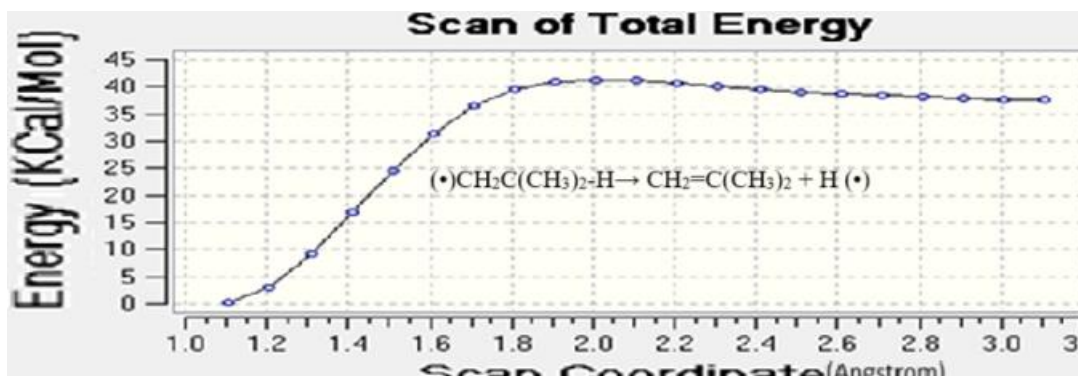
27*	OMe	H	H	Me	Me
28	OMe	H	Me	Me	Me
29	OMe	H	Me	H	Me(trans)
30	OMe	H	Me	H	Me(cis)
31*	NH ₂	H	H	H	H
32*	NH ₂	Me	H	H	H
33	NH ₂	Me	Me	H	H
34	NH ₂	Me	Me	Me	H
35	NH ₂	Me	Me	Me	Me
36*	NH ₂	H	H	H	Me
37	NH ₂	H	H	Me	Me
38	NH ₂	H	Me	Me	Me
39	NH ₂	H	Me	H	Me(trans)
40	NH ₂	H	Me	H	Me(cis)
41*	NMe ₂	H	H	H	H
42	NMe ₂	Me	H	H	H
43	NMe ₂	Me	Me	H	H
44	NMe ₂	Me	Me	Me	H
45	NMe ₂	Me	Me	Me	Me
46	NMe ₂	H	H	H	Me
47	NMe ₂	H	H	Me	Me
48	NMe ₂	H	Me	Me	Me
49	NMe ₂	H	Me	H	Me(trans)
*=έχουν μελετηθεί αλλά επαναμελετήθηκαν					

Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα scans ακολουθούν στα Σχήματα 9-14, ενώ τα συνολικά είναι στο Παράρτημα 1.

Οι β-σχάσεις με αποχωρούσα ομάδα A=H (δεσμοί C_β-H) με την μέθοδο UB3LYP (δες Σχήμα 9) και αφορούν τις αντιδράσεις 1-10 (Παράρτημα 1), έχουν ανεπαίσθητο σημείο σέλας (saddle point) και ειδικά στις αντιδράσεις 2 και 3 δε βρέθηκε καν μεταβατική (είναι πλήρως barrierless). Το σαγματικό σημείο βρίσκεται κόντα στα 2 Å. Για την CBS-QB3, παρατηρείται ανάλογη εικόνα (δες Σχήμα 10), δίνοντας τις αντιδράσεις 2-3 επίσης ως barrierless. Το σημείο σέλας εμφανίζεται κοντά στα 2.1 Å.

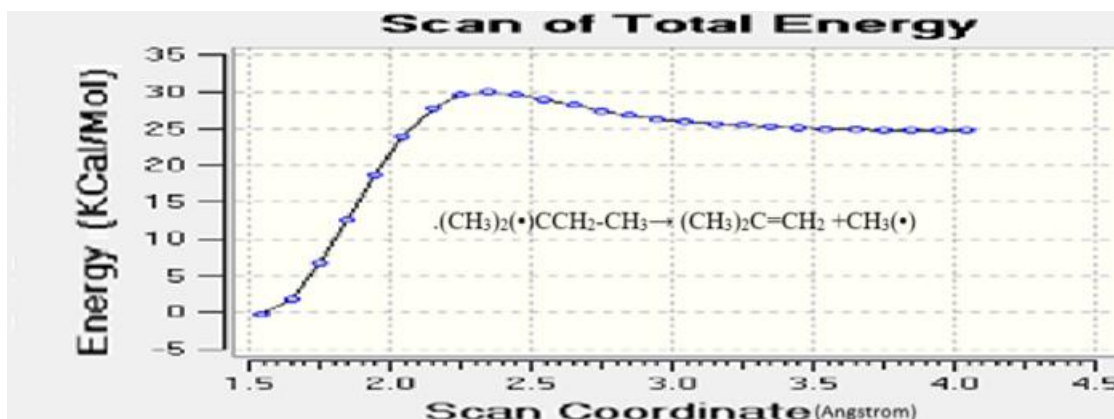


Σχήμα 9 (αντίδρ. 2): Relaxed scan της αντίδρασης $\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{HCH}_2\text{-H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH=CH}_2 + \text{H}\bullet$ με CBS-QB3.



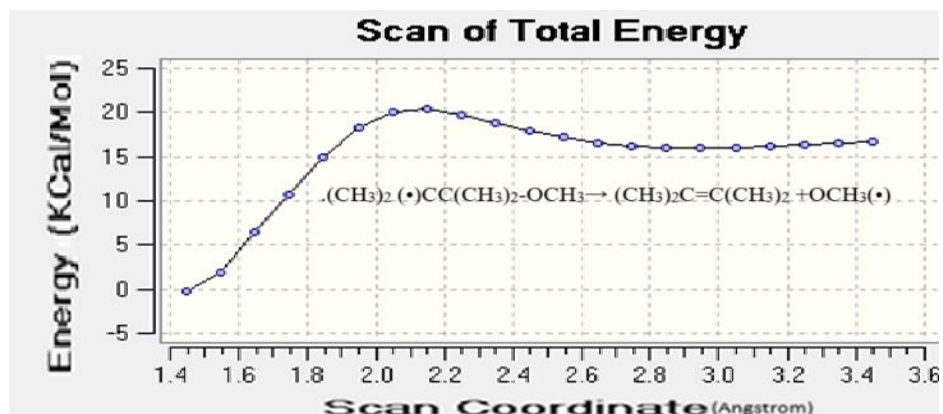
Σχήμα 10 (αντίδραση 7): Ενδεικτικό relaxed scan C-H της β-σχάσης με UB3LYP.

Στις β-σχάσεις με αποχωρούσα ομάδα το CH_3 (δες Σχήμα 11) και οι 2 μέθοδοι έδωσαν σημείο σέλας (saddle point) για το σύνολο των αντιδράσεων (11-20) στα 2,4 Å.



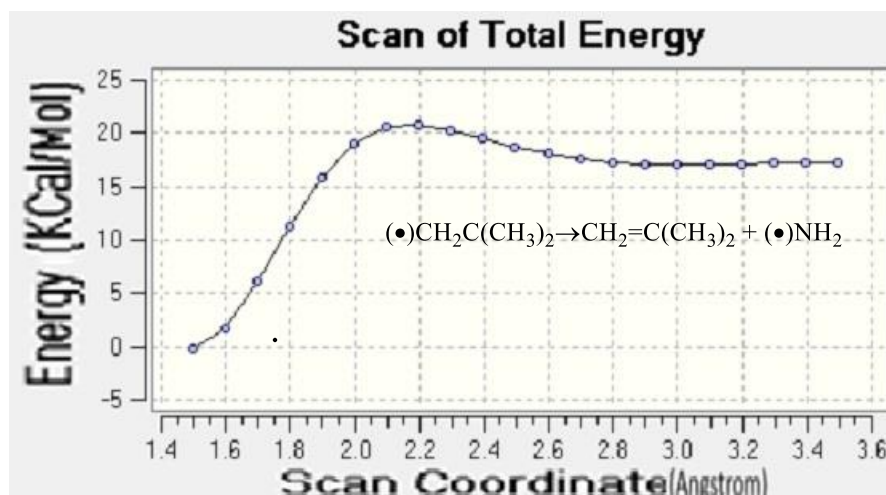
Σχήμα 11 (αντίδραση 13): Ενδεικτικό relaxed scan για την β-σχάση C-C με CBS-QB3.

Στην περίπτωση των δεσμών που αποσπάται η μεθόξυ (CH_3O) ρίζα (αντιδράσεις 21-30), οι μέθοδοι εντόπισαν σημείο σέλας σε όλες τις αντιδράσεις β-σχάσης (Σχήμα 11). Για την B3LYP το σημείο σέλας είναι στα 2Å ενώ για την CBS-QB3 στα 2.2Å.

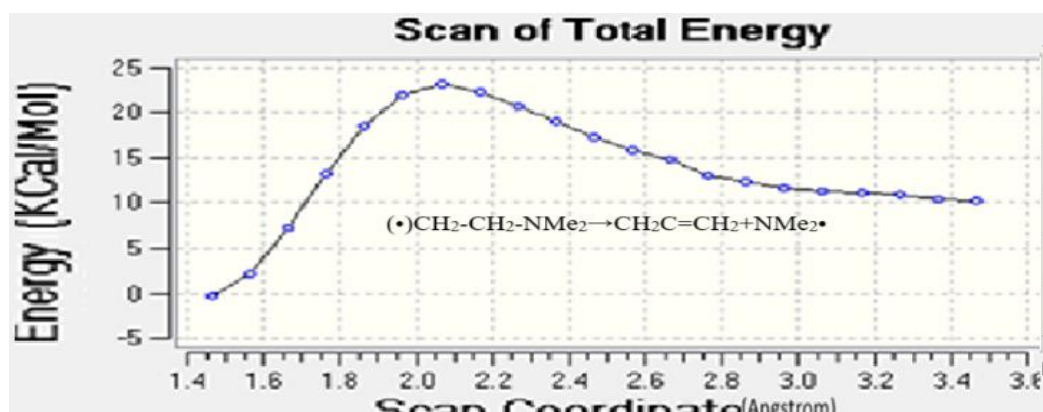


Σχήμα 12 (αντίδραση 25): Relaxed scan της β-σχάσης που αποδίδει OCH₃ με B3LYP/6-31g(d,p).

Τα relaxed scans για NH₂ (αντιδράσεις 31-40) ακολουθούν ίδια συμπεριφορά (δες Σχήμα 13) και στις 2 μεθόδους, δίνοντας σημείο σέλας στα 2,2Å και στις 2 μεθόδους. Τέλος, για τις σχάσεις που αποχωρεί η ομάδα NMe₂ (αντιδράσεις 41-49) παρατηρείται ίδια συμπεριφορά (δες Σχήμα 14), δίνοντας σημείο σέλας στα 2.1Å.



Σχήμα 13 (αντίδραση 37): scan για την αποχωρούσα ομάδα NH₂ σε CBS-QB3.

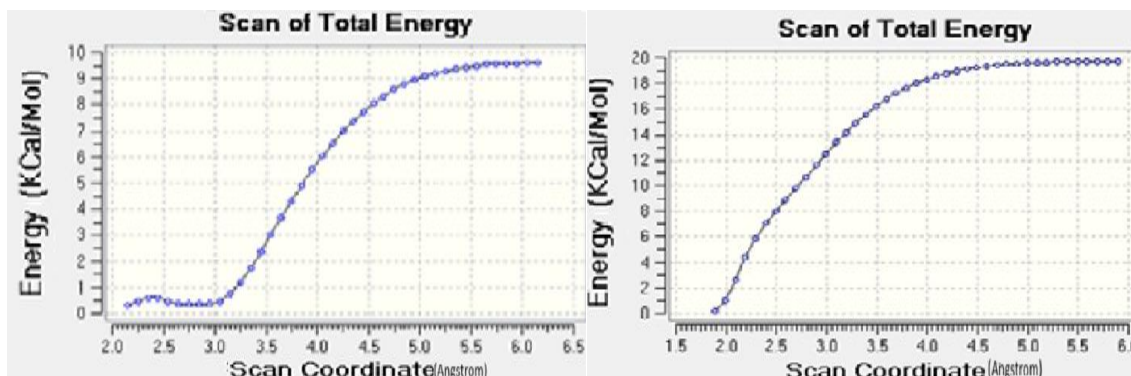


Σχήμα 14 (αντίδραση 41): απόδοση relaxed scan με απόδοση NMe₂ με μέθοδο UB3LYP/6-31g(d,p).

Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι επιχειρήθηκε η μελέτη παραγώγων με αποχωρούσα ομάδα το υδροξύλιο OH και τα αλογόνα Cl, Br, F (δες Πίνακα 5).

Πίνακας 5: Παράγωγα αντιδράσεων β-σχάσης υδροξυλίου και αλογόνων που υπόκεινται σε relaxed scans με CBS-QB3 και UB3LYP/6-31g(d,p).					
Αριθ. Παραγώγου(Reaction)	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
50	OH	H	H	H	H
51		Me	H	H	H
52		Me	Me	H	H
53	F	H	H	H	H
54		Me	H	H	H
55		Me	Me	H	H
56	Cl	C	H	H	H
57		Me	H	H	H
58		Me	Me	H	H
59	Br	H	H	H	H
60		Me	H	H	H
61		Me	Me	H	H

Ήδη στην ανασκόπηση της βιβλιογραφίας (§2.3) ήταν εμφανής η δυσκολία στην εύρεση μεταβατικής κατάστασης (TS[#]) για τα αλογόνα και την OH. Πράγματι, αυτό επιβεβαιώθηκε και εδώ με εξαίρεση την σχάση (•)CH₂CH₂-Br → CH₂=CH₂ + Br(•). Δύο παραδείγματα αυτών των β-σχάσεων παρατίθενται στο Σχήμα 15, ενώ στο **Παράρτημα 1** όλες οι αντιδράσεις 50-61. Έτσι τα υποστρώματα αυτά, δεν εξετάζονται περαιτέρω στην παρούσα διατριβή.

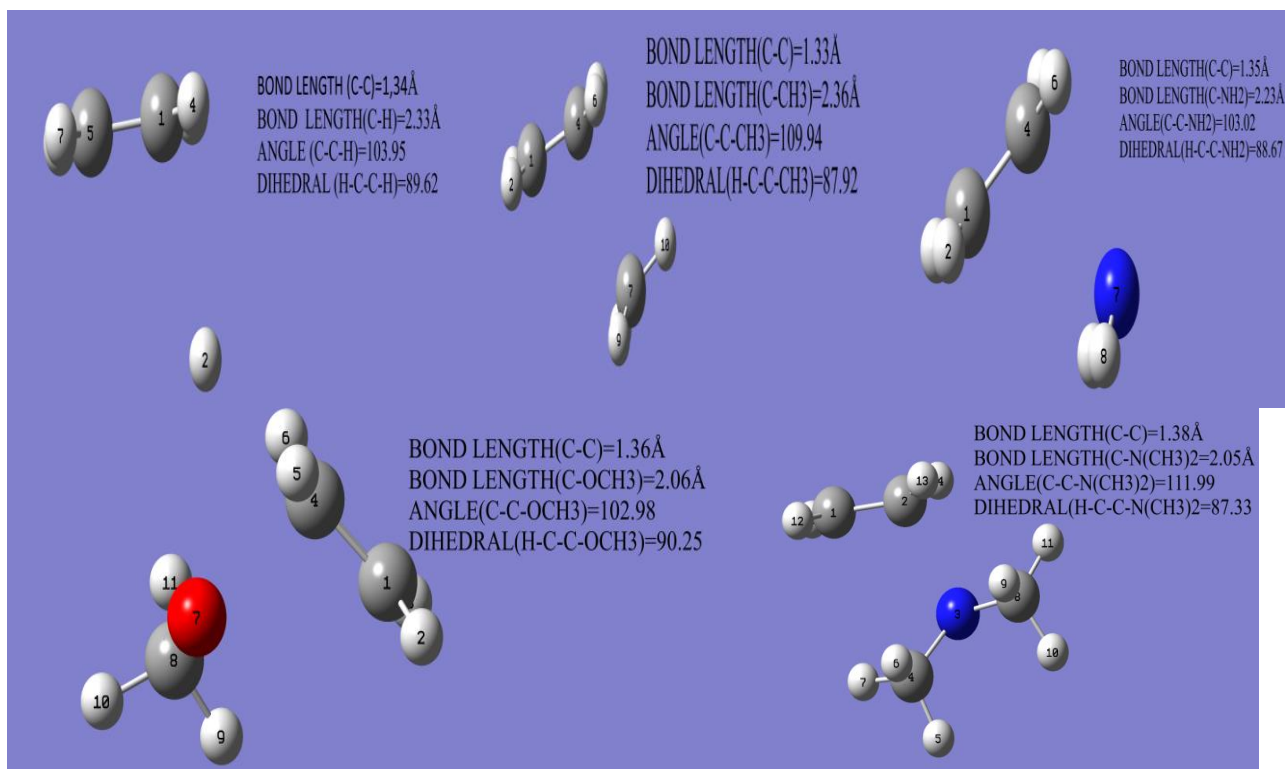


Σχήμα 15: Relaxed scan (•) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}(\bullet)$ με CBS-QB3 (δεξιά) Ενδεικτική β-σχάση Cl με UB3LYP/6-31g(d,p) (Αριστερά) (Αντίδραση 56 στο *Παράρτημα 1*)

3.2. Θερμοδυναμικά δεδομένα της μεταβατικής κατάστασης

3.2.1 Θερμοδυναμικά δεδομένα με την μέθοδο UB3LYP/6-31G(d,p)

Στην αρχή έγινε προσδιορισμός των μεταβατικών καταστάσεων ($\text{TS}^\#$) για τις αποχωρούσες ομάδες H, CH_3 , OCH_3 , NH_2 , NMe_2 , δεξ αντιπροσωπευτικά παραδείγματα στο Σχήμα 16 ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$).



Σχήμα 16: Μεταβατικές καταστάσεις β-σχάσεων αιθυλοριζών ($\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-X}$, $\text{X}=\text{H}$, Me , NH_2 , OMe , NMe_2) με B3LYP.

Οι γεωμετρίες των έχουν παρόμοια μορφή, με χαρακτηριστική την καθετότητα της αποχωρούσας ομάδας έναντι του αιθυλενικού επιπέδου (δίεδρη). Επίσης η διαμόρφωση του αιθυλενικού σκελετού είναι ήδη προχωρημένη στην $\text{TS}^\ddagger$, πράγμα αναμενόμενο εξαιτίας της ενδοθερμικότητας της αντίδρασης της β-Σχάσης. Αυτό έχει διαπιστωθεί ήδη στο άρθρο επισκόπησης των *Fischer και Radom*.³⁸

Επίσης προσδιορίστηκαν τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα και παρατίθενται οι τιμές στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Δεδομένα ενεργειών ενεργοποίησης ($E_a(298\text{K})$), $\Delta E^\ddagger(0\text{K})$), ενθαλπιών ($\Delta H^\ddagger(298\text{K})$) και ελεύθερων ενεργειών Gibbs ($\Delta G^\ddagger(298\text{K})$) της μεταβατικής και του αντιδρώντος μέσω της μεθόδου UB3LYP για τα κάτωθι υποστρώματα σε kcal/mol. Η τιμή των αρνητικών συχνοτήτων της μεταβατικής κατάστασης δίνεται σε $\text{cm}^{-1}(\text{frequency})$. Η αντίδραση είναι της μορφής $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{R}_3\text{R}_4\text{-A} \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4 + \text{A}^\bullet$.

Αριθ. Παραγώγου (Frequency, cm^{-1})	R_1	R_2	R_3	R_4	A	$\Delta E^\ddagger(0\text{K})$	$\Delta H^\ddagger$	E_a	$\Delta G^\ddagger$
1 (-165.72)	H	H	H	H	H	39.68	39.80	40.4	39.51
2	CH_3	H	H	H	H		38.85		
3	CH_3	CH_3	H	H	H		38.98		
4 (-237.17)	CH_3	CH_3	H	CH_3	H	36.71	36.83	37.43	37.36
5 (-471.69)	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	37.53	37.71	38.31	37.87
6 (-525.78)	H	H	H	CH_3	H	36.82	36.75	37.35	37.03
7 (-689.41)	H	H	CH_3	CH_3	H	35.20	35.01	35.61	35.50
8 (-601.43)	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	34.73	34.72	35.32	35.14
9 (-407.26)	CH_3	H	H	CH_3	H	36.54	36.54	37.14	37.09
10 (-408.44)	CH_3	H	CH_3	H	H	37.25	37.32	37.92	37.59
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						36.81 ±1.51	37.25 ±1.65	37.44 ±1.59	37.14 ±1.37
11 (-379.28)	H	H	H	H	CH_3	29.63	29.77	30.40	29.33
12 (-381.90)	CH_3	H	H	H	CH_3	29.44	29.69	30.29	29.23
13 (-378.53)	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	29.20	29.50	30.10	29.02
14 (-425.91)	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3	28.72	29.14	29.74	28.90
15 (-452.52)	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	28.81	28.10	28.70	28.55
16 (-436.63)	H	H	H	CH_3	CH_3	29.04	29.16	29.76	28.97
17 (-484.80)	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	28.35	28.57	29.17	27.91
18 (-476.3)	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	28.76	29.10	29.70	28.53
19 (-438.16)	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	28.68	29.02	29.62	28.29

20 (-429.84)	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	28.89	29.28	29.88	28.45
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						28.95 ±0.38	29.13 ±0.5	29.74 ±0.51	28.72 ±0.45
21 (-347.2)	H	H	H	H	OCH ₃	20.31	20.30	20.90	19.90
22 (-320.21)	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	19.09	19.09	19.68	19.06
23 (-287.87)	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	18.50	18.58	19.18	18.49
24 (-293.05)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	17.14	17.30	17.90	17.27
25 (-255.19)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	15.48	15.93	16.53	14.35
26 (-337.97)	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	16.97	17.12	17.72	16.27
27 (-362.16)	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	16.43	16.50	17.10	15.92
28 (-325.49)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	15.18	15.36	15.96	14.97
29 (-306.06)	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	17.38	17.36	17.96	17.53
30	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃		15.74		
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						17.39 ±1.67	17.32 ±1.58	18.13 ±1.53	17.08 ±1.87
31 (-276.43)	H	H	H	H	NH ₂	20.45	20.59	21.19	19.99
32 (-285.92)	CH ₃	H	H	H	NH ₂	20.43	20.58	21.18	20.16
33 (-284.77)	CH ₃	CH ₃	H	H	NH ₂	20.86	21.02	21.62	20.70
34 (-308.16)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂	21.20	21.49	22.09	20.94
35 (-321.44)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	20.34	20.43	21.03	20.00
36 (-329.96)	H	H	H	CH ₃	NH ₂	21.54	22.07	22.68	20.51
37 (-364.98)	H	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	19.81	19.91	20.51	19.45
38 (-353.34)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	20.14	20.33	20.93	19.98
39 (-331.11)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	20.27	20.51	21.10	19.91
40 (-322.03)	CH ₃	H	CH ₃	H	NH ₂	20.55	20.84	21.44	20.08
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						20.56 ±0.51	20.78 ±0.62	21.38 ±0.62	20.17 ±0.43
41 (-510.41)	H	H	H	H	NMe ₂	20.67	20.79	21.39	19.98
42 (-504.96)	CH ₃	H	H	H	NMe ₂	20.63	20.73	21.33	20.25
43 (-455.51)	CH ₃	CH ₃	H	H	NMe ₂	19.35	19.35	19.95	19.36
44 (-529.64)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NMe ₂	19.37	19.82	20.42	18.03
45 (-472.18)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	16.03	16.33	16.93	15.16
46 (-478.88)	H	H	CH ₃	H	NMe ₂	15.36	15.57	16.17	14.70
47 (-497.46)	H	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	13.50	13.56	14.16	13.05
48 (-509.35)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	17.30	17.54	18.14	16.68
49 (-470.98)	CH ₃	H	CH ₃	H	NMe ₂	16.33	16.40	17.00	16.08
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						17.62 ±2.52	17.79 ±2.53	18.39 ±2.53	17.03 ±2.53

Οι τιμές που αναφέρονται στον Πίνακα 6 υπολογίστηκαν ως εξής:

Ως ΔΕ[#] (0K) είναι η διαφορά της ενέργειας μεταξύ της TS[#] και του αρχικού αντιδρώντος, όπου η ενέργεια E(0K) περιγράφεται ως η ηλεκτρονιακή ενέργεια του ελαχίστου (minimum) της δυναμικής επιφάνειας (Potential Energy Surface) συμπεριλαμβανομένου του zero point energy (Σχέση 24).

$$\Delta E^{\#}_{0K} = E_{0K}^{TS^{\#}} - E_{0K}^{\text{αντιδρ.}} \quad E_{0K} = E_{el} + ZPE \quad (24)$$

$\Omega_s \Delta H^\# = H^{TS^\#} - H^{\text{αντιδρ.}}$ είναι η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των δύο σημείων, όπου H

$$H = E_a + k_B T = E_{el} + H_{\text{correction}} \quad (25)$$

H E_a υπολογίζεται από την $\Delta H^\#$ με τον τύπο που εκφράζει τις μονομοριακές αντιδράσεις

$$E_a = \Delta H^\# + RT \quad (26)$$

$\Omega_s \Delta G^\# = G^{TS^\#} - G^{\text{αντιδρ.}}$ είναι η μεταβολή της Ενέργειας Gibbs για την οποία G ισχύει γενικά,

$$G = H - T\Delta S = E_{el} + G_{\text{correction}} \quad (27)$$

Για το σύνολο των αντιδράσεων που δεν έδωσαν μεταβατική κατάσταση, η E_a ορίστηκε κατά προσέγγιση ως ίση με την BDE ($E_a = \text{BDE}$), δηλαδή σε barrierless αντιδράσεις σχάσεων δεσμών η αντίστροφη αντίδραση έχει $E_a' = 0$. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί ως μια Evans–Polanyi–Semenov Σχέση 13, όπου $a=0$ και $b=1$.

Βάσει όλων των παραπάνω, τα αποτελέσματα θερμοδυναμικών ιδιοτήτων έχουν ως εξής: Για υποκατάστατες $R_1, R_2 = H$, παρατηρείται μια μικρή πτώση των θερμοδυναμικών τιμών από 40 kcal/mol στην αντίδραση $(\cdot)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}(\cdot)$ σε 35.61 kcal/mol για την αντίδραση $(\cdot)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}(\cdot)$. Με την αντικατάσταση ενός $R_1 = H$ με $R_1 = \text{CH}_3$, οι τιμές των ηλεκτρονιακών ενεργειών και των ενθαλπιών μεταβάλλονται όταν προστίθενται Me στους υποκατάστατες και μειώνεται από 38.85 kcal/mol στα 35.32 kcal/mol με την υποκατάσταση $R_3, R_4 = \text{CH}_3$. Αξίζει να αναφερθεί ότι δε βρέθηκε μεταβατική κατάσταση για την αντίδραση $\text{CH}_3\text{-C}(\cdot)\text{H-CH}_2\text{-H}$, και η E_a τέθηκε υποθετικά ως $E_a = \text{BDE}$, η οποία BDE δίνεται από τη σχέση Σχέση 11. Με την αντικατάσταση των $R_1, R_2 = \text{CH}_3$, παρατηρείται μεταβολή των τιμών από τα 39 kcal/mol στα 37 kcal/mol. Η μεταβολή των R_1, R_2 H σε CH_3 δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή στην αντίστοιχη ρίζα $R_1 R_2 \text{C}(\cdot)\text{-CH}_2\text{-H}$, ούτε φαίνεται μεταβολή των τιμών στο $R_1 R_2 \text{C}(\cdot)\text{-CH}(\text{CH}_3)$. Για $R_1 R_2 \text{C}(\cdot)\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ παρατηρείται τιμή σε 38.31 kcal/mol. Ο μέσος όρος των θερμοδυναμικών δεδομένων των β-σχάσεων H είναι στα 37.44 kcal/mol με τυπική απόκλιση στα 1.59.

Για την σχάση του δεσμού C-CH₃ υπάρχουν τα εξής αποτελέσματα: Για τα υποστρώματα $(\cdot)\text{CH}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{-CH}_3$, τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα κυμαίνονται ανάμεσα σε 29.17-30.40 kcal/mol. Για τα υποστρώματα με μεταβολή R_1 σε Me, οι μετρήσεις αποτύπωσαν θερμοδυναμικά δεδομένα της τάξης των 29.62-30.29 kcal/mol επίσης. Παρομοίως, το ίδιο παρατηρείται και με τα υποστρώματα $R_1 R_2 \text{C}(\cdot)\text{-CR}_3\text{R}_4\text{-CH}_3$, μεταξύ 28.70-30.10 kcal/mol. Οι μέσος όρος των θερμοδυναμικών δεδομένων της απόσπασης CH₃ είναι στα 29.74 kcal/mol με τυπική απόκλιση 0.51.

Για τις σχάσεις C-NH₂, τα υποστρώματα τύπου (•)CH₂-CR₃R₄-NH₂, οι θερμοδυναμικές μεταβολές μεταξύ της TS[#] και του αρχικού αντιδρώντος βρίσκονται στα 20.51-22.68 kcal/mol. Με μεταβολή ενός R₁=H με Me, παρατηρείται ανάλογο φαινόμενο, μεταξύ 20.93-21.44 kcal/mol. Με μεταβολή και του R₂ με Me, οι τιμές έχουν ανοδική τάση από 21.03 σε 22.09 kcal/mol. Οι σχάσεις των C-NH₂ δίνουν μέσο όρο για τις ενέργειες ενεργοποίησης μεταξύ 21.38 kcal/mol και αποκλίσεις μεταξύ 0.62.

Για την αποχωρούσα ομάδα OCH₃, είναι εμφανής η ανάλογη συμπεριφορά: Για τα υποστρώματα (•)CH₂-CR₁R₂-OCH₃, οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι ενθαλπίες και οι ελεύθερες ενέργειες ενεργοποίησης πέφτουν από 20.90 kcal/mol στο (•)CH₂-CH₂-OCH₃ και στα 17.10 kcal/mol στο (•)CH₂-C(Me)₂-OCH₃. Τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα κυμαίνονται μεταξύ των 19.68 kcal/mol για CH₃C(•)HCH₂-OCH₃ → MeCH=CH₂ + OCH₃ με πτώση στα 17.96 kcal/mol για CH₃-C(•)H-CH(CH₃)-OCH₃ και 15.96 kcal/mol για CH₃(•)HC(CH₃)₂-OCH₃. Για (CH₃)₂C(•)CR₁R₂-OCH₃, η θερμοδυναμική πτώση με αντικατάσταση των R₁,R₂=CH₃ είναι από 19.18 kcal/mol για (CH₃)₂C(•)CH₂-OCH₃, 17.90 kcal/mol για (CH₃)₂C(•)CH(CH₃)-OCH₃ και 16.53 kcal/mol για το (CH₃)₂C(•)C(CH₃)₂-OCH₃. Οι αποκλίσεις της σχάσης των δεσμών C-OCH₃ είναι μεταξύ 1.53 με μέσους όρους στα 18.13 kcal/mol.

Για την διάσπαση του δεσμού C-NMe₂, από τα αρχικά υποστρώματα του τύπου CH₂C(•)-CR₃R₄-NMe₂, στο πρώτο υπόστρωμα έχει μεταβολή 21.39 kcal/mol και για τα επόμενα υποστρώματα τύπου (•)CH₂CH(Me)-NMe₂ και (•)CH₂C(CH₃)₂-NMe₂ τα ενεργειακά δεδομένα ενεργοποίησης είναι μεταξύ 16.17 kcal/mol και 14.16 kcal/mol αντίστοιχα. Με την αντικατάσταση ενός H με Me στη β-θέση, οι θερμοδυναμικές μεταβολές του υποστρώματος CH₃CH(•)-CH₂-NMe₂ → CH₃CH=CH₂ + •NMe₂ είναι στα 21.33 kcal/mol. Στην αντικατάσταση των β-H με Me στην αρχική ένωση, καταλήγει σε 17.00 kcal/mol στις μεταβολές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για το CH₃C(•)-CH(CH₃)-NMe₂ και 18.14 kcal/mol για το CH₃CH(•)C(CH₃)₂-NMe. Τέλος, για τις αρχικές ρίζες τύπου (CH₃)₂C(•)CR₃R₄-NMe₂, οι διαφορές κυμαίνονται στα 19.95-20.42 kcal/mol για (CH₃)₂C(•)CH₂-NMe₂ και για (CH₃)₂C(•)CH(CH₃)-NMe₂, ενώ για την σχάση της ρίζας (CH₃)₂C(•)C(CH₃)-NMe₂ είναι στα 16.93 kcal/mol. Ο μέσος όρος που βγήκε από τα θερμοδυναμικά δεδομένα είναι περίπου στα 18.39 kcal/mol με τυπικές αποκλίσεις στα 2.53.

Συνολικά έχουμε σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές E_a σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα (H, Me, OMe, NH₂, NMe₂) και αυτές είναι 37, 29, 18, 21, 18 kcal/mol αντίστοιχα. Οι επιδράσεις των α- και β-υποκαταστάσεων (R₁,R₂,R₃,R₄) είναι μικρές, μάλιστα αυτές των β-υποκαταστατών είναι σχεδόν ανεπαίσθητες. Οι Σχέσεις 11 και 13 βοηθούν να κατανοηθούν οι διαφοροποιήσεις, διότι δείχνουν ότι οι β-υποκαταστάτες δρουν αντιθετικά, ενώ οι α-υποκαταστάτες σταθεροποιητικά.

Στη συνέχεια θα συγκρίνουμε την ομολυτική σχάση του μητρικού μορίου (BDE) και τη β-σχάση των ριζών (Eα). Οι διαφορές των ενεργειών βρίσκονται στο Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Διαφορά των ενεργειών ενεργοποίησης ($\Delta E_{\alpha} = E_{\alpha \text{ομολ}} - E_{\alpha \text{β-σχάση}}$) και ενεργειών διασπάσεων δεσμού των αντιδράσεων ομόλυσης/β-σχάσης με την μέθοδο UB3LYP/6-31G(d,p) σε kcal/mol. $R_1R_2C_{\alpha}H-C_{\beta}R_3R_4-A \rightarrow R_1R_2C_{\alpha}-C_{\beta}(\bullet)R_3R_4 + A\bullet$ (298K)										
Αριθ. Παραγώγου	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	E _{αομολ} =BDE (Σχέση 10)	E _{α β-σχάση} (Σχέση 26)	ΔE_{α} =BDE -E _{αβ-σχάση}	BDE _{β-σχάση} (Σχέση 11)	$\Delta BDE = BDE_2 - BDE_3$ (Σχέση 12)
1	H	H	H	H	H	99.27	40.40	58.87	38.85	60.42
2	CH ₃	H	H	H	H	99.56	38.85	60.71	38.85	60.71
3	CH ₃	CH ₃	H	H	H	99.88	38.98	60.89	38.98	60.90
4	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	96.70	37.43	59.27	36.00	60.70
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	91.78	38.31	53.47	35.99	55.79
6	H	H	H	CH ₃	H	95.38	37.35	58.03	34.67	60.71
7	H	H	CH ₃	CH ₃	H	92.29	35.61	56.67	31.41	60.88
8	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	92.75	35.32	57.43	32.05	60.70
9	CH ₃	H	H	CH ₃	H	96.27	37.14	59.13	35.13	61.14
10	CH ₃	H	CH ₃	H	H	95.38	37.92	57.46	35.92	59.46
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						95.93 ±3.02	37.73 ±1.53	58.20± 2.15	35.79 ±2.58	60.14 ±1.59
11	H	H	H	H	CH ₃	84.88	30.40	54.59	24.98	59.90
12	CH ₃	H	H	H	CH ₃	85.12	30.29	54.48	23.54	61.58
13	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	84.45	30.10	54.34	23.48	60.97
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	80.94	29.74	51.20	21.21	59.73
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75.83	28.70	46.23	19.79	56.04
16	H	H	H	CH ₃	CH ₃	81.76	29.76	52.00	20.51	61.25
17	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	78.51	29.17	49.35	17.22	61.29
18	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	77.97	29.70	48.36	18.21	59.76
19	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	81.68	29.62	51.99	20.68	61.00
20	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	81.68	29.88	51.80	20.9	60.78
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						81.28 ±3.1	29.74 ±0.51	51.55 ±2.78	21.05 ±2.10	60.23 ±1.55
21	H	H	H	H	OCH ₃	77.98	20.90	57.08	16.18	61.80
22	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	78.08	19.68	58.40	15.92	62.16
23	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	78.52	19.18	59.33	16.32	62.20
24	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	77.10	17.90	59.20	15.64	61.46
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	72.06	16.53	55.53	15.2	56.86
26	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	76.22	17.72	58.51	17.86	58.36
27	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	70.94	17.10	53.84	12.46	58.48
28	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	73.38	15.96	57.42	12.86	60.52
29	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	77.16	17.96	59.2	14.89	62.27
30	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	75.97	15.74	59.75	15.74	60.23
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						75.75± 2.68	17.92± 1.6	57.83± 1.9	15.31± 1.67	60.1± 2.00
31	H	H	H	H	NH ₂	79.80	21.20	58.50	18.94	60.86
32	CH ₃	H	H	H	NH ₂	79.88	21.18	58.51	18.74	61.14
33	CH ₃	CH ₃	H	H	NH ₂	79.68	21.62	58.06	23.77	55.91
34	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂	78.52	22.09	56.42	19.16	59.36

35	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	75.11	21.03	52.43	19.29	55.82
36	H	H	H	CH ₃	NH ₂	78.35	22.68	57.32	20.51	57.84
37	H	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	76.39	20.51	55.88	16.24	60.15
38	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	76.58	20.93	55.47	17.06	59.52
39	CH ₃	H	H	CH ₃	NH ₂	79.06	21.10	58.13	17.75	61.31
40	CH ₃	H	CH ₃	H	NH ₂	77.94	21.44	56.50	18.37	59.57
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						78.13± 1.63	21.38± 0.62	56.75± 1.87	18.98± 2.20	59.15± 2.03
41	H	H	H	H	NMe ₂	69.04	21.39	47.75	9.02	60.02
42	CH ₃	H	H	H	NMe ₂	69.15	21.33	47.90	9.08	60.07
43	CH ₃	CH ₃	H	H	NMe ₂	69.34	19.95	48.38	9.34	60.00
44	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NMe ₂	64.95	20.42	44.97	5.41	59.54
45	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	56.50	16.94	39.56	3.28	53.22
46	H	H	CH ₃	H	NMe ₂	64.70	16.18	48.51	4.08	60.62
47	H	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	58.86	14.16	44.70	-0.78	59.64
48	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	59.04	18.14	40.99	0.42	58.62
49	CH ₃	H	CH ₃	H	NMe ₂	65.37	17.00	48.36	5.06	60.31
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						64.11± 4.88	18.39± 2.53	45.71± 3.4	4.71± 3.70	53.41± 2.28

Οι ενέργειες ενεργοποίησης της ομολυτικής σχάσης τέθηκαν ίσες με τις BDE, λόγω ότι οι ομολυτικές σχάσεις δεν παρουσιάζουν μεταβατική κατάσταση με την συγκεκριμένη υπολογιστική μέθοδο και επίσης οι αντίστροφες αντιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως barrierless. Απαιτούνται διαφορετικές μέθοδοι προσέγγισης μεταβατικής κατάστασης.

Για την σχάση του δεσμού C-H, η διαφορά μεταξύ ομολυτικής σχάσης και β-σκάσης στις ενέργειες ενεργοποίησης είναι 58.87 kcal/mol για τα μόρια τύπου CH₂(X)CR₃R₄-H όπου (X=H για τα ουδέτερα και (•) για τις ρίζες) όταν R₃,R₄=H, ενώ με την αντικατάσταση ενός H με Me γίνεται 58.03 και όταν R₃R₄=CH₃ η διαφορά γίνεται 56.67 kcal/mol. Για τις ενώσεις τύπου CH₃-CH(X)-CR₁R₂-H η διαφορά των E_a κινείται στα 59.13-57.43 kcal/mol για τις εκάστοτε αντιδράσεις. Για τα μόρια τύπου (CH₃)₂CX-CR₁R₂-H οι διαφορές είναι στα 60-59.27 kcal/mol για R₃,R₄=H και για R₃=H και R₄=CH₃, ενώ για R₁,R₂=CH₃ η διαφορά πέφτει στα 53.47 kcal/mol.

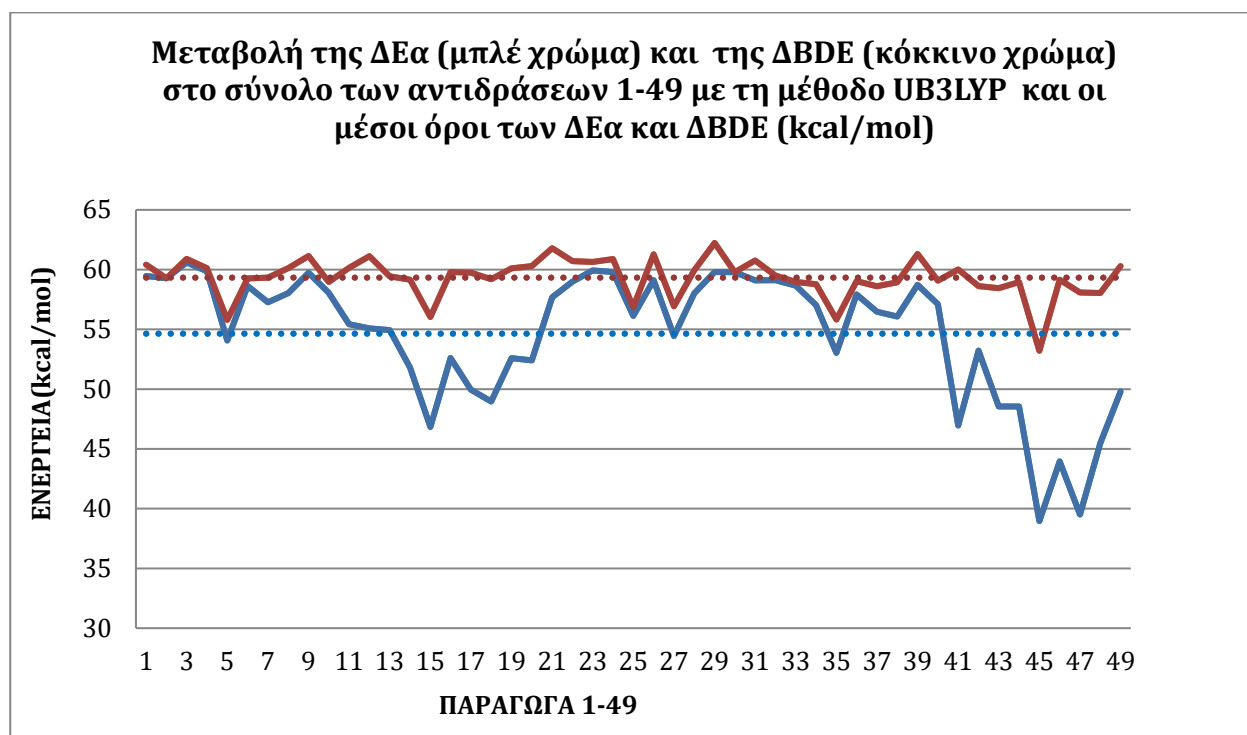
Για τις σχάσεις δεσμών C-CH₃, τα μόρια τύπου CH₂(X)CR₁R₂-CH₃, ακολουθείται πτωτική πορεία στις διαφορές στις ενέργειες ενεργοποίησης από 54.59 kcal mol⁻¹ για CH₂(X)CH₂-CH₃ στα 52 kcal mol⁻¹ για τις αντιδράσεις της μορφής CH₂(•)CH(CH₃-CH₃)→ CH₂=CHCH₃ + CH₃• και στα 49.35 kcal/mol για υποκατάσταση R₃R₄=CH₃. Με την αντικατάσταση ενός H με CH₃ στη β-θέση από την σχάση του δεσμού παρατηρείται το ίδιο ενεργειακό μοτίβο πτώσης με CH₃-CH(X)-CR₁R₂-CH₃ με 54.48 kcal/mol όταν R₃R₄=H, με 52 kcal/mol όταν γίνεται αντικατάσταση του R₃ ή R₄ με Me και στα 48.36 kcal/mol όταν γίνεται αντικατάσταση των β-H με Me. Παρομοίως, το ίδιο είναι εμφανές για το (CH₃)C-CR₁R₂-CH₃ με 54.34 kcal mol⁻¹ για R₃,R₄=H, με αντικατάσταση R₃=Me η διαφορά εντοπίζεται στα 51.20 kcal mol⁻¹ και για R₃,R₄=Me στα 46.23 kcal/mol.

Στις σχάσεις με αποχωρούσα ομάδα την άμινο($\text{NH}_2^\bullet$) ρίζα εντοπίζεται διαφορά μεταξύ της ομολυτικής σχάσης και β-σχάσης στα 58.50 kcal/mol για το αιθυλοϋπόστρωμα, 57.30 kcal/mol για το ισοπρόπυλο($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$) και 55.88 kcal/mol για το tert-βούτυλο- NH_2 ($\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2$). Ίδια συμπεριφορά στις διαφορές παρατηρείται και με υποκατάσταση ενός α-H με Me, με την διαφορά να πηγαίνει από 58.51 kcal/mol για $\text{R}_3\text{R}_4=\text{H}$ και 55.47 kcal/mol για $\text{R}_3, \text{R}_4=\text{Me}$. Για δύο Me στη α-θέση, τα αποτελέσματα ακολουθούν το μοτίβο πτώσης της διαφοράς, με 58.06 kcal/mol για $\text{R}_1\text{R}_2=\text{H}$ και 52.43 kcal/mol για $\text{R}_1\text{R}_2=\text{Me}$ και όταν υπάρχει υποκατάσταση ενός R_1 ως Me και το R_2 ως H, τότε η διαφορά είναι στα 56.42 kcal/mol.

Για την αποχωρούσα ομάδα OMe οι διαφορές κυμαίνονται στα 57-60 kcal/mol με εξαιρέσεις τα για $\text{CH}_3\text{-CMe}_2\text{-OCH}_3$ και $(\text{CH}_3)_2\text{CHCMe}_2\text{-OCH}_3$.

Τέλος, για την σχάση της διμεθυλάμινο ομάδας ($\text{Me}_2\text{N}^\bullet$), παρατηρείται η πτωτική διαφορά στις Εα με διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης 47.75 kcal/mol για τη Ν-αιθυλο-Ν'Ν''-διμεθυλαμίνη, 48.51 kcal/mol για τη Ν-ισοπρόπυλο-Ν'Ν''-διμεθυλοαμίνη ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NMe}_2$) και 44.70 kcal/mol για τη Ν-βουτυλο-Ν'Ν''-διμεθυλαμίνη ($\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NMe}_2$).

Η διακύμανση των ΔBDE και των ΔΕα στο σύνολο των 49 αντιδράσεων αποτυπώνεται στο Σχήμα 17:

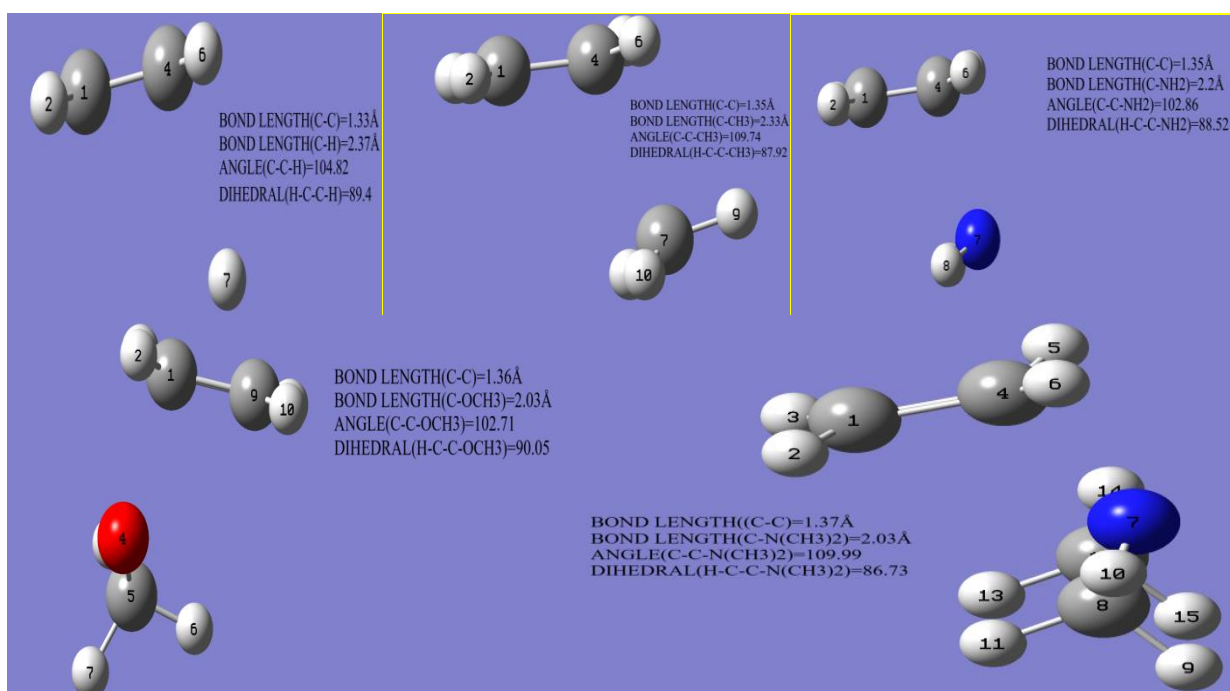


Σχήμα 17: Μεταβολές των ΔBDE και ΔΕα και οι μέσοι όροι τους (τελείες) για το σύνολο των αντιδράσεων 1-49.

Οι μέσοι όροι των ΔBDE και ΔEa είναι 59.33 kcal/mol και 54.64 kcal/mol αντιστοίχως. Ανά αποχωρούσα ομάδα: οι αποχωρούσες ομάδες H, OCH₃ και NH₂ έχουν μέσους όρους για ΔEa και ΔBDE σχετικά κοντά με 58.20/60.14 kcal/mol, 57.83/60.1 kcal/mol και 56.75/59.15 kcal/mol αντίστοιχα. Στις ομάδες CH₃ και NMe₂ οι μέσοι όροι διαφέρουν μεταξύ τους, με 51.55/60.23 kcal/mol για το μέθυλο και 45.71/53.41 kcal/mol για τη διμεθυλάμινο ομάδα NMe₂.

3.2.2 Θερμοδυναμικά δεδομένα της μεταβατικής κατάστασης με την μέθοδο CBS-QB3

Παράλληλα με την μέθοδο UB3LYP, όλα τα μοριακά συστήματα μελετήθηκαν και με την CBS-QB3 (Σχέσεις 24-27). Στην αρχή έγινε προσδιορισμός των μεταβατικών καταστάσεων (TS[#]) για τις αποχωρούσες ομάδες H, CH₃, OCH₃, NH₂, NMe₂, δες αντιπροσωπευτικά παραδείγματα στο Σχήμα 18 (R₁=R₂=R₃=R₄=H). Οι γεωμετρίες των έχουν παρόμοια μορφή, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω με τη μέθοδο UB3LYP.



Σχήμα 18: μεταβατικές καταστάσεις β-σπάσεων αιθυλοριζών($\bullet$ CH₂CH₂-X, X=H, Me, NH₂, OMe, NMe₂) με CBS-QB3.

Τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά δεδομένα αποτυπώνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Δεδομένα ενεργειών ενεργοποίησης (E_a, $\Delta E^\#(0K)$), ενθαλπιών ($\Delta H^\#(298K)$) και ελεύθερων ενεργειών Gibbs ($\Delta G^\#(298K)$) της μεταβατικής και του αντιδρώντος μέσω της μεθόδου CBS-QB3 για τα κάτωθι υποστρώματα σε kcal/mol. Η Frequency των αρνητικών συχνοτήτων της μεταβατικής κατάστασης δίνεται σε cm^{-1}. Η αντίδραση είναι της μορφής $R_1R_2C\cdot CR_3R_4-A \rightarrow R_1R_2C=CR_3R_4 + A^\cdot$.									
Αριθ. Παραγ. (Freq, cm^{-1})	R_1	R_2	R_3	R_4	A	$\Delta E^\#(0K)$	E_a	$\Delta H^\#$	$\Delta G^\#$
1 (-308.67)	H	H	H	H	H	36.08	36.09	36.69	36.15
2	CH ₃	H	H	H	H		34.04		
3	CH ₃	CH ₃	H	H	H		33.85		
4 (-226.07)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	33.51	33.68	34.26	34.06
5 (-443.16)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	34.65	34.91	35.50	34.65
6 (-561.84)	H	H	H	CH ₃	H	34.48	34.42	35.01	34.74
7 (-705.95)	H	H	CH ₃	CH ₃	H	33.51	33.34	33.93	33.79
8 (-603.27)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	33.00	33.00	33.58	33.40
9 (-430.00)	CH ₃	H	H	CH ₃	H	34.01	33.99	34.57	34.66
10 (-430.41)	CH ₃	H	CH ₃	H	H	34.67	34.73	35.31	35.16
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						34.24± 0.96	34.21± 0.88	34.96± 1	34.58± 0.86
11 (-401.05)	H	H	H	H	CH ₃	29.16	29.36	29.96	28.73
12 (-402.26)	CH ₃	H	H	H	CH ₃	29.15	29.34	29.94	28.98
13 (-396.37)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	28.15	28.43	29.03	28.17
14 (-439.39)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	29.57	30.28	30.88	28.52
15 (-467.15)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	28.41	28.85	29.45	28.30
16 (-451.63)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	29.33	29.55	30.15	28.94
17 (-493.68)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	29.26	29.47	30.07	28.86
18 (-486.11)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	29.71	30.11	30.71	29.05
19 (-452.01)	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	28.77	29.08	29.68	28.63
20 (-444.97)	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	29.06	29.44	30.04	28.6
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						29.06± 0.49	29.39± 0.54	29.99± 0.54	28.68± 0.29
21 (-380.28)	H	H	H	H	OCH ₃	23.78	23.74	24.34	23.42
22 (-352.43)	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	22.53	22.59	23.19	22.08
23 (-322.69)	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	21.46	21.53	22.12	21.59
24 (-288.00)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	22.90	23.22	23.81	21.94
25 (-267.97)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	22.34	22.86	23.45	21.01
26 (-390.15)	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	23.47	23.53	24.12	22.98
27 (-376.36)	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	21.03	21.09	21.69	20.55
28 (-338.89)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	21.71	21.96	22.55	20.95
29 (-326.29)	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	22.19	22.29	22.88	22.07
30	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃		20.79		
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						22.38± 0.91	22.36± 1.01	23.13± 0.9	21.84± 0.94
31 (-301.37)	H	H	H	H	NH ₂	21.74	21.85	22.45	21.33
32 (-310.62)	CH ₃	H	H	H	NH ₂	21.42	21.53	22.13	21.21
33 (-309.9)	CH ₃	CH ₃	H	H	NH ₂	21.24	21.42	22.02	21.05
34 (-324.61)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂	22.73	22.98	23.58	22.65
35 (-326.56)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	23.42	23.96	24.56	22.40
36 (-342.21)	H	H	H	CH ₃	NH ₂	21.95	22.03	22.63	21.64

37 (-369.94)	H	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	22.18	22.28	22.88	21.85
38 (-360.12)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	22.48	22.72	23.32	22.12
39 (-343.48)	CH ₃	H	H	CH ₃	NH ₂	21.58	21.76	22.36	21.41
40 (-335.23)	CH ₃	H	CH ₃	H	NH ₂	22.46	22.74	23.34	21.98
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						22.12± 0.67	22.33± 0.78	22.92± 0.78	21.76± 0.53
41 (-487.0)	H	H	H	H	NMe ₂	21.16	21.29	21.89	20.62
42 (-522.77)	CH ₃	H	H	H	NMe ₂	22.22	22.33	22.92	21.79
43 (-481.07)	CH ₃	CH ₃	H	H	NMe ₂	20.27	20.29	20.89	20.22
44 (-540.72)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NMe ₂	21.00	21.36	21.95	20.14
45 (-480.36)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	18.52	18.78	19.38	17.72
46 (-490.35)	H	H	CH ₃	H	NMe ₂	18.71	18.90	19.48	18.11
47 (-504.28)	H	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	16.57	16.63	17.23	16.13
48 (-491.00)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	16.97	17.10	17.70	16.59
49 (-483.63)	CH ₃	H	CH ₃	H	NMe ₂	18.42	18.59	19.18	18.28
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						19.32 ±1.95	19.47 ±1.97	20.07 ±1.97	18.84 ±1.94

Για την β-σχάση με αποχωρούσα ομάδα το H παρατηρούμε τα εξής: Για τις ενώσεις της μορφής (•)CH₂-CR₁R₂-H οι τιμές κυμαίνονται στα 36.69 kcal/mol για R₁=R₂=H, στα 35.01 kcal/mol για αντικατάσταση R₃ ή R₄ με Me και στα 33.93 kcal/mol όταν είναι της μορφής (•)CH₂C(Me)₂-H. Όταν είναι της μορφής CH₃-C(•)H-CR₁R₂-H, τα υποστρώματα παρουσιάζουν τιμές ενεργοποίησης στα 33.58-35.51 kcal/mol. Λόγω της αδυναμίας εύρεσης της μεταβατικής κατάστασης για το Me-C(•)H-CH₂-H → MeCH=CH₂ + H, η Εα τέθηκε ίση με την ενέργεια διάσπασης του δεσμού BDE, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Σχέση 11). Ομοίως, για Me₂C(•)-CR₃R₄ παρατηρούνται τιμές της τάξης των 34.26-35.50 kcal/mol με μέγιστη την ενέργεια ενεργοποίησης για το Me₂C(•)-CMe₂-H. Δεν βρέθηκε μεταβατική κατάσταση για την σχάση το Me₂C(•)-CH₂-H → το Me₂C=CH₂ + H(•). Ο Μ.Ο. των ενεργειών που περιγράφουν τις σχάσεις δεσμών C-H στη β-σχάση είναι στα 34.96 kcal/mol και η απόκλιση τους είναι κοντά στο 1.

Οι σχάσεις των δεσμών C-CH₃ παρουσιάζουν τιμές ενεργοποίησης στα 28-30 kcal/mol, με μέγιστες στην αντίδραση CH₃-C(•)H-C(CH₃)₂-CH₃ → CH₃-CH=C(CH₃)₂+CH₃ και (CH₃)₂-C(•)-C(CH₃)₂-CH₃ → (CH₃)₂C=C(CH₃)₂+ (•)CH₃, με τις τιμές ενεργοποίησης να βρίσκονται κοντά στα 31 kcal/mol. Ο Μ.Ο. των ενεργειών για αυτή την ομάδα είναι στα 29.99 kcal/mol με μικρή απόκλιση των τιμών στα 0.54.

Οι β-σχάσεις με αποχωρούσα ομάδα την άμινο(NH₂•) ρίζα, δίνουν θερμοδυναμικά δεδομένα στα 22.13-24.56 kcal/mol, με μέγιστη τιμή στην αντίδραση (CH₃)₂-C(•)-C(CH₃)₂-NH₂ → (CH₃)₂C=C(CH₃)₂+NH₂.

Για τους δεσμούς C-OCH₃, οι τιμές Εα είναι στα 21,69-24.34 kcal/mol. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι χαμηλότερες τιμές είναι αυτές με δύο β-Me στον δεσμό που διασπάται, 21.69 kcal/mol για τις

αντιδράσεις $\text{CH}_3\text{-C}(\cdot)\text{H-C(CH}_3)_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3)_2+(\cdot)\text{OCH}_3$ και $\text{H}_2\text{C}(\cdot)\text{-C(CH}_3)_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{C=C(CH}_3)_2+(\cdot)\text{OCH}_3$. Οι μέσοι όροι αυτών των ομάδων για τις εκάστοτε ενέργειες είναι μεταξύ 23.13 kcal/mol με τιμή απόκλιση 0.9 αντίστοιχα.

Για την ομολυτική σχάση της διμεθυλοαμινο(NMe₂) ομάδας παρατηρείται πτωτική κατάσταση στις ενέργειες ενεργοποίησης όταν υποκαθίστανται τα β-H με β-Me. Έτσι έχουμε για τη μοριακή ομάδα $(\cdot)\text{CH}_2\text{CR}_3\text{R}_4$ να είναι στα 21.89 kcal/mol με δύο β-H, με ένα μεθύλιο στην β-θέση η τιμή μειώνεται στα 19.48 kcal/mol, ενώ είναι 16 kcal/mol για $(\cdot)\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{NMe}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C(CH}_3)_2 + \text{NMe}_2(\cdot)$.

Με αντικατάσταση H με Me σε β-θέση, παρατηρείται ανάλογη πτώση με τιμές μεταξύ 17.70-22.92 kcal/mol. Σε τριτοταγείς α-άνθρακες, οι ενέργειες κυμαίνονται στα 20.89 kcal/mol όταν στην β-θέση υπάρχουν δύο H και 19.38 kcal/mol με αντικατάσταση των β-H με Me. Οι β-σχάσεις με αποχωρισμό NMe₂ δίνουν Μ.Ο. κοντά στα 20.07 kcal/mol και τυπική απόκλιση ±1.97.

Στη συνέχεια θα συγκρίνουμε την ομολυτική σχάση του μητρικού μορίου (BDE) και τη β-σχάση των ριζών (E_α). Οι διαφορές των ενεργειών βρίσκονται στο Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Διαφορά των ενεργειών ενεργοποίησης(ΔE_α=E_{αομολυσης}-E_{αβ-σχάση}) και ενεργειών διασπάσεων δεσμού των αντιδράσεων (Σχέση 12) ομόλυσης/β-σχάσης με την μέθοδο CBS-QB3 σε kcal/mol. Η ομολυτική σχάση μητρικού μορίου: R₁R₂C_αH-C_βR₃R₄-A→R₁R₂C_α-C_β(·)R₃R₄ + A(·).										
Αριθ. παραγ.	R1	R2	R3	R4	A	BDE _{ομολ.} (Σχέση 10)	E _{α(β-σχάση)} (Σχέση 26)	ΔE _α =BDE -E _{α(β-σχάση)}	BDE _(βσχάση) (Σχέση 11)	ΔBDE= BDE ₂ - BDE ₃ (Σχέση 12)
1	H	H	H	H	H	100.21	36.69	63.54	34.85	65.36
2	CH ₃	H	H	H	H	100.91	34.04	66.28	34.04	66.87
3	CH ₃	CH ₃	H	H	H	100.71	33.85	66.25	33.85	66.86
4	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	99.56	34.26	65.30	33.09	66.47
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	96.28	35.50	60.78	33.87	62.41
6	H	H	H	CH ₃	H	98.32	35.01	63.31	31.87	66.45
7	H	H	CH ₃	CH ₃	H	96.56	33.93	62.63	29.73	66.83
8	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	96.99	33.58	63.40	30.51	66.48
9	CH ₃	H	H	CH ₃	H	99.07	34.57	64.50	32.35	66.72
10	CH ₃	H	CH ₃	H	H	98.42	35.31	63.10	33.02	65.40
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						98.7± 1.69	34.67± 0.95	64.03± 1.90	32.72± 1.62	65.98± 1.34
11	H	H	H	H	CH ₃	89.12	29.96	59.16	22.60	66.51
12	CH ₃	H	H	H	CH ₃	89.97	29.94	60.03	22.83	67.14
13	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	88.43	29.03	59.40	22.37	66.05
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	88.25	30.88	57.37	22.49	65.76
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	86.23	29.45	56.78	23.68	62.55
16	H	H	H	CH ₃	CH ₃	88.36	30.15	58.21	21.60	66.76
17	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	87.96	30.07	57.89	20.40	67.57

18	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	87.73	30.71	57.02	21.99	65.74
19	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	87.73	29.68	58.05	21.80	65.92
20	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	87.73	30.04	57.69	22.09	65.64
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						88.15± 0.98	29.99± 0.54	58.27± 1.46	22.09± 0.86	66.06± 1.36
21	H	H	H	H	OCH ₃	86.80	24.34	62.46	19.07	67.74
22	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	87.60	23.19	64.41	19.19	68.41
23	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	87.27	22.13	65.14	19.58	67.68
24	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	88.15	23.82	64.33	23.36	64.79
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	86.04	23.46	62.58	25.17	60.88
26	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	87.15	24.13	63.02	20.09	67.06
27	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	86.53	21.69	64.84	19.42	67.11
28	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	86.97	22.56	64.41	22.38	64.59
29	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	87.31	22.89	64.42	20.92	66.39
30	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃	87.31	20.79	66.52	20.79	66.52
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						87.11± 0.58	22.9± 1.15	64.21 ±1.24	20.09± 2.03	67.02± 2.21
31	H	H	H	H	NH ₂	85.57	22.45	63.12	18.78	66.78
32	CH ₃	H	H	H	NH ₂	86.21	22.13	64.08	18.66	67.54
33	CH ₃	CH ₃	H	H	NH ₂	85.57	22.02	64.41	18.08	67.49
34	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂	86.53	23.58	62.96	21.30	65.23
35	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	85.75	24.56	61.19	23.24	62.51
36	H	H	H	CH ₃	NH ₂	85.94	22.63	63.32	19.21	66.73
37	H	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	86.49	22.88	63.62	19.77	66.73
38	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NH ₂	86.67	23.32	63.36	20.87	65.80
39	CH ₃	H	H	CH ₃	NH ₂	86.57	22.36	64.22	19.38	67.18
40	CH ₃	H	CH ₃	H	NH ₂	86.12	23.34	62.78	20.38	65.74
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						86.14± 0.42	22.93± 0.78	63.31± 0.92	20.05± 1.43	66.09± 1.44
41	H	H	H	H	NMe ₂	79.36	21.89	58.07	13.15	66.20
42	CH ₃	H	H	H	NMe ₂	80.03	22.92	57.71	13.55	66.48
43	CH ₃	CH ₃	H	H	NMe ₂	80.27	20.89	59.98	13.98	66.28
44	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	NMe ₂	77.77	21.95	56.43	12.80	64.97
45	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	74.31	19.38	55.53	14.23	60.07
46	H	H	CH ₃	H	NMe ₂	77.53	19.48	58.65	11.46	66.08
47	H	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	75.47	17.23	58.84	9.12	66.34
48	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NMe ₂	74.51	17.70	57.42	11.74	62.78
49	CH ₃	H	CH ₃	H	NMe ₂	77.16	19.18	58.58	12.26	64.90
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ						77.38± 2.26	20.07± 1.97	57.31± 1.34	12.48± 1.58	64.09± 2.16

Όπως αναφέρθηκε και στην μέθοδο της UB3LYP/6-31G(D,P), η CBS-QB3 δεν ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων που δίνουν μεταβατική κατάσταση (transition state) στην ομολυτική σχάση του μητρικού μορίου (Σχέση 2). Συνεπώς, ως Εα των ομολύσεων λαμβάνονται οι BDE τους όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Για τον αποχωρισμό του ατόμου του H στην ομολυτική σχάση και στην β-σχάση, η διαφορά των Εα κυμαίνεται μεταξύ των 66-61 kcal/mol. Οι μικρότερες διαφορές στην Εα βρίσκονται στην διάσπαση της ρίζας $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2+(\cdot)\text{H}$ με $\Delta E_a=60.78$ kcal/mol.

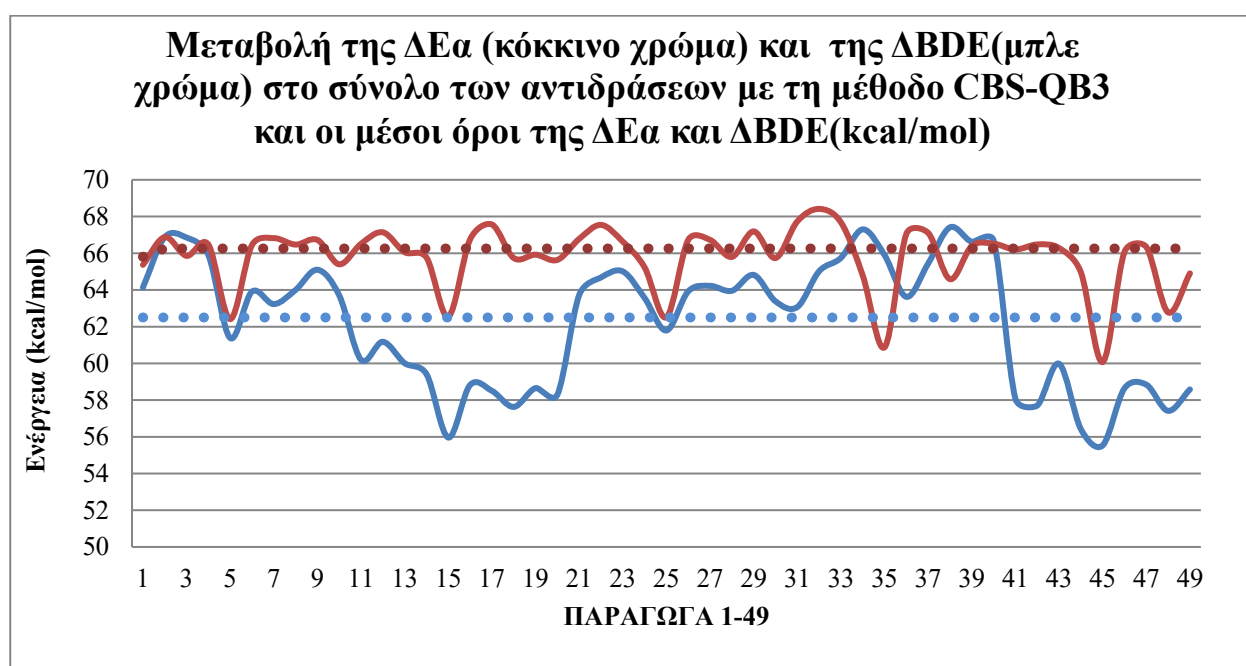
Για την διάσπαση της αποχωρούσα ομάδας του $(\cdot)\text{CH}_3$, οι διαφορές της Εα μεταξύ ομόλυσης και β-παραγώγου εντοπίζονται στα 61-55 kcal/mol. Πιο αναλυτικά, οι μεγαλύτερες διαφορές στις Εα εντοπίζονται στις ρίζες $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\cdot)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, στα 59-60 kcal/mol ενώ με την προσθήκη παραπάνω CH_3 στην α-θέση, η διαφορά χαμηλώνει στα 56-58 kcal/mol. Η μεγαλύτερη πτώση της διαφορά βρίσκεται στη ρίζα $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ με 55.53 kcal/mol.

Για την διάσπαση του δεσμού $\text{C}-\text{NH}_2$, οι ΔE_a δεν έχουν μεγάλο εύρος μεταξύ των μορίων και βρίσκονται κοντά στα 62-64 kcal/mol. Η μεγαλύτερη διαφορά εντοπίζεται στην ρίζα $\text{Me}_2\text{C}(\cdot)\text{CH}_2-\text{NH}_2$ και η μικρότερη στη ρίζα $(\text{CH}_3)\text{C}(\cdot)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$ με 61.19 kcal/mol.

Για την αποχωρούσα ομάδα $(\cdot)\text{OCH}_3$, οι διαφορές στην ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ ουδέτερου μορίου και ρίζας βρίσκονται μεταξύ 62-67 kcal/mol, με την μικρότερη διαφορά να εντοπίζεται στη ρίζα $(\cdot)\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ και οι μέγιστες να βρίσκονται στα μόρια της μορφής $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ και $\text{CH}_3\text{C}(\cdot)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$.

Για την σχάση $(\cdot)\text{NMe}_2$ οι διαφορές βρίσκονται στα 59-57 kcal/mol στα περισσότερα μόρια. Οι μικρότερες διαφορές εντοπίζονται μεταξύ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + (\cdot)\text{NMe}_2$ και $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NMe}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + (\cdot)\text{NMe}_2$ με 56.43 kcal/mol και 55.53 kcal/mol αντίστοιχα.

Η διακύμανση των ΔE_a και ΔBDE καθώς και οι Μ.Ο. αυτών είναι στο Σχήμα 17.



Σχήμα 19: Μεταβολές των ΔΕα και ΔΒΔΕ όπως αποτυπώθηκαν με μέθοδο CBS-QB3.

Οι μέσοι όροι Μ.Ο. για ΔΕα και ΔΒΔΕ για το σύνολο των αντιδράσεων είναι 62 kcal/mol και 66 kcal/mol αντίστοιχα. Οι Μ.Ο. των διαφορών ΔΕα και ΔΒΔΕ των αποχωρούσων ομάδων που βρίσκονται αρκετά κοντά είναι για Η και ΟCH₃ με μέσους όρους ΔΕα/ΔΒΔΕ 64/66 kcal/mol και 64/67 kcal/mol αντίστοιχα και ομοίως για την NH₂ με μέσους όρους διαφορών 63/66 kcal/mol. Για τις αποχωρούσες ομάδες CH₃ και NMe₂, υπάρχει μεγάλη απόσταση των μέσων όρων των αντιδράσεων, με 58/66 kcal mol⁻¹ για την απόσπαση του CH₃ και 57 kcal/mol και 64 kcal/mol για την σχάση του C-NMe₂.

3.2.3 Σύγκριση των Εα μεταξύ των μεθόδων UB3LYP και CBS-QB3

Στον Πίνακα 10 αναφέρονται οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων σε αντιπαράθεση με τις αξιολογημένες τιμές που προτείνει η βάση NIST (National Institute of Standards and Technology-Chemical Kinetics Database),⁵⁶ καθώς και άλλες πειραματικές τιμές από την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

Πίνακας 10: Σύγκριση των Εα των μεθόδων CBS-QB3 και UB3LYP με τιμές από τη βάση NIST και την βιβλιογραφία (kcal/mol).									
No.	Εα CBS-QB3	Εα UB3LYP	Εα NIST	Εα βιβλιογραφία^{12,13,16, 57,58 59 34,60,33,61}					
1	36.69	40.40	37.00			37.36	41.36		40.00
6	35.02	37.35	35.61		38.40	35.40	39.58		38.40
7	33.94	35.61	33.69	34.66	36.00	34.13			36.00
9-10	34.57	37.14	35.61		39.80	35.01			39.80
4	35.51	38.31	35.61			35.95			
11	29.96	30.40	30.35	30.31	32.60	29.90	33.15	30.78	32.60
12	29.94	30.29	30.35	29.33	31.90	29.85	32.07	30.64	31.90
13	29.03	30.10	30.40			28.94		29.45	
16	30.15	29.76	30.60		33.00	30.09		31.05	33.00

17	30.07	29.17	32.95			30.02		31.29	
19-20	29.68	29.62	32.02			30.71			
15	30.88	28.70	31.00			29.68			
31	22.45	21.20	22.26	21.32					
32	22.13	21.18		25.00					
21	24.34	20.9		26.34					
22	23.19	19.7		22.80					
27	21.69	17.1		24.10					
28	22.56	15.96		20.80					

Τα δεδομένα πάρθηκαν κυρίως από το review του Curran²⁰ και από τις ανάλογες μετρήσεις για την β-σχάση στις μελέτες των Sabbe,^{12,13} Viskolc,¹⁶ Karahan.¹⁷ Τα πειραματικά που υπάρχουν είναι από τον Tsang, Sundamar.⁵⁷

Για την β-σχάση με αποχωρούσα ομάδα το άτομο του H, υπάρχει καλή αναπαραγωγή των τιμών του Curran με την CBS-QB3. Η μεγαλύτερη απόκλιση εντοπίζεται στην αντίδραση $\text{Me}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{H} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}$ με Ea να αποκλίνει 2.8 kcal/mol. Παρομοίως, έχει καλή απόδοση με τις ανάλογες μετρήσεις του Sabbe et al.^{12,13} Τα πειραματικά δεδομένα από Tsang⁵⁸ έχουν μια σχετική απόκλιση, όπως και οι τιμές του Karahan et al.¹⁷ Σε αρκετές περιπτώσεις, η UB3LYP μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την κινητική κατάσταση βάσει της Ea.

Για τις β-σχάσεις με C-CH₃, υπάρχει σύγκλιση της CBS-QB3 με τα δεδομένα αναφοράς του Curran et al. με μεγαλύτερη απόκλιση στην αντίδραση $\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}\bullet$ στα 3,4 kcal/mol. Σχετικά καλή αναπαραγωγή υπάρχει με τα δεδομένα του Sundaram et al.⁵⁷ με τη μεγαλύτερη απόκλιση να βρίσκεται στο μόριο $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ με απόκλιση 3.4 kcal/mol. Οι υπολογιστικές τιμές του Viskoltz et al.¹⁶ βρίσκονται σε καλή σύγκλιση με τις τιμές της CBS-QB3, όπως και τα δεδομένα του Sabbe^{12,13} για τις ανάλογες αντιδράσεις. Ομοίως, η UB3LYP/6-31G(D,P) λειτουργεί με καλή πιστότητα.

Τιμές αναφοράς για την αποχωρούσα ομάδα OCH₃, βρέθηκαν για τις ρίζες $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,³⁴ $\text{CH}_3\text{C}\bullet\text{HCH}_2-\text{OCH}_3$,⁵⁹ $\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$ ³⁴ και $\text{CH}_3\bullet\text{CHC}(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$ ⁶⁰ που έχουν καλή αναπαραγωγή για τις ενέργειες ενεργοποίησης με CBS-QB3, ενώ με την UB3LYP έχει απόκλιση.

Για το NH₂, η τιμή αναφοράς του NIST συγκλίνει και με τις δύο μεθόδους. Για την $\text{CH}_3(\bullet)\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ⁶¹ η τιμή της CBS-QB3 είναι σε καλύτερη προσέγγιση από την τιμή της UB3LYP.

Τα δεδομένα από τη μέθοδο της UB3LYP/6-31G(D,P) έχουν μια απόκλιση για τις τιμές του review του Curran et al. Απεναντίας, για τις ανάλογες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από Sabbe et al.^{12,13} όπως και για τα πειραματικά δεδομένα των Tsang et al⁵⁸ στα μόρια τύπου R₁R₂C-CH₂-H με απόκλιση 1.9 kcal/mol.

Οι διαφορές των μεθόδων μεταξύ των, όπως και με τις τιμές της βάσης φαίνονται στον επόμενο Πίνακα 11. Αναφέρονται μόνο όσες περιπτώσεις έχουν αξιολογημένες τιμές NIST.

Πίνακας 11: Διαφορές των Εα των μεθόδων CBS-QB3 και UB3LYP μεταξύ τους, όπως και καθεμιάς με τα δεδομένα του NIST σε kcal/mol.						
Παράγωγο	Εα CBS-QB3	Εα UB3LYP	Δεα CBS-QB3-UB3LYP	Εα NIST	ΔΕα NIST-CBSQB3	ΔΕα NIST-UB3LYP
1	36.69	40.40	-3.71	37	0.31	-3.4
6	35.02	37.35	-2.33	35.61	0.59	-1.74
7	33.94	35.61	-1.67	33.69	-0.25	-1.92
09-10	34.59	37.14	-2.55	35.61	1.02	-1.53
5	35.51	38.31	-2.8	35.61	0.1	-2.7
11	29.96	30.40	-0.44	30.35	0.39	-0.05
12	29.94	30.29	-0.35	30.35	0.41	0.06
13	29.03	30.10	-1.07	30.4	1.37	0.3
16	30.15	29.76	0.39	30.6	0.45	0.84
17	30.07	29.17	0.9	32.95	2.88	3.78
19-20	29.68	29.62	-0.02	32.02	2.34	2.32
15	29.45	28.70	0.75	31	1.55	2.3
31	22.45	21.20	1.25	22.26	-0.19	1.06
Αποκλίσεις			1.40±1.13		0.91±0.88	1.69±1.25

Όπως μπορεί να φανεί στους πίνακες, οι τιμές που βρέθηκαν βρίσκονται σε καλή προσέγγιση με τις τιμές αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η UB3LYP όσο και η CBS-QB3 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μελέτη της β-σχάσης των δεσμών C-H, C-OCH₃, C-CH₃, C-NH₂ λόγω της δυνατότητας εύρεσης μεταβατικής κατάστασης καθώς και της καλής αναπαραγωγής των υπολογιστικών και πειραματικών δεδομένων.

3.3 Σταθερές ταχύτητας k της β-Σχάσης

3.3.1 Με τις μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP

Οι σταθερές ταχύτητας προήλθαν με δύο τρόπους στηριζόμενοι στα θερμοδυναμικά δεδομένα του προηγούμενου κεφαλαίου. Μια αποτελεί η εξίσωση Eyring και η δεύτερη είναι το πρόγραμμα KISTHEIP. Στο πρόγραμμα KistheIp⁶⁶ μπορείς να υποβάλεις (input) την δυναμική ενέργεια (από το output των υπολογισμών μας) καθώς και τις συχνότητες των αντιδρώντων και των TS[#]. Μέσω των δεδομένων του αρχικού αντιδρώντος και της μεταβατικής κατάστασης, υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας μέσω της conventional transition state theory,

$$k^{TST} = \sigma \frac{k_b T}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{\Delta n} e^{(-\Delta G^{\ddagger,0}(T)/k_b T)} \quad (29)$$

Όπου σ =συντελεστής tunnelling=1 για διασπάσεις για μονομοριακές αντιδράσεις), $k_b T$ =σταθερά Boltzmann, $\Delta n=1$, $\Delta G^{\ddagger,0}$ = ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενεργοποίησης, T =θερμοκρασία, P^0 =standard πίεση. H =σταθερά ενεργοποίησης.

Επιπλέον, έχει το πλεονέκτημα στατιστικής ανάλυσης μέσω των εξισώσεων Arrhenius 2 παραγόντων

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (20)$$

και 3 παραγόντων

$$k = A T^n e^{-E_a/RT} \quad (30)$$

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των περιπτώσεων όπου υπάρχουν σταθερές ταχύτητας από NIST και βιβλιογραφία σε αντιπαράθεση. Οι σταθερές ταχύτητας της βιβλιογραφίας είναι απευθείας εκτιμήσεις ή υπολογίζονται μέσω των παραγόντων Arrhenius που προτείνονται. Τα συνολικά αποτελέσματα βρίσκονται στο Παράρτημα 5.

Πίνακας 12: Σύγκριση σταθερών ταχυτήτων(k) β-σχάσης από μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP με βιβλιογραφικές πηγές και από το database του NIST σε s⁻¹.

Παράγωγο	kCBS-QB3	kUB3LYP	kNIST	kBIBΛ [*]	kβ-σχασηCBS / kNIST	kβ-σχασηUB3LYP / kNIST	kβ-σχασηCBS / kUB3LYP
	k=AT ⁿ e ^(-Ea/RT) KistheIp ⁶⁶						
1	2.12E-14	6.63 E-17	5.54 E-15 ^α	4.60E-16	3.83	0.01	3.20E+02
				1.50E-16			
				6.10 E-15			

5	2.18 E-13	1.06 E-15	4.81E-13 ^β	1.10E-13	0.45	2.20E-03	2.06E+02
6	2.30 E-13	4.38E-15	8.22E-14 ^α	1.37E-15 4.00 E-13	2.80	5.33E-02	52.50
7	1.06 E-12	5.79 E-14	6.74 E-12 ^α	9.51 E-15 1.30 E-12 1.50 E-12	0.16	8.59E-03	18.31
9-10	1.14 E-13	4.30 E-15	1.76 E-14 ^α	8.00 E-13 5.74 E-14 3.70 E-13	6.47	0,24	26.51
11	7.78 E-09	1.94 E-09	6.02 E-10 ^α	4.93E-11 3.50E-9 7.47E-10	12.92	3.22E+00	4.01
12	3.49E-09	2.30E-09	9.73E -10 ^α	1.00E-10 5.20E-09 2.90E-09	3.59	2.36	1.52
13	1.27E-08	3.25E-09	1.52E-09 ^α	8.00E-09	8.36	2.14	3.91
16	3.96E-09	3.58E-09	2.31E-09 ^α	5.02E-11 6.50E-09	1.71	1.55	1.11
17	4.53E-09	2.13E-09	5.2E-10 ^α	3.60E-09	8.71	4.1	0.21
19-20	6.67 E-09	8.54E-09	1.32E-09 ^δ - 2.45E-10 ^γ		5.05	6.47	0.89
21	3.06 E-05	1.58E-02		2.15E-07			1.94E-03
22	4.13 E-04	6.53 E-02					6.32E-02
27	5.43 E-03	13.13		5.59 E-04			4.14E-04
28	2.82E-03	65.13		5.46 E-02			4.33E-05
31	9.61E-04	1.36E-02	5.93E-05 ^γ	6.22E-04	16.21	229.00	0.07
32	1.84E-03	1.02E-02		1.04E-06			0.18
M.O.					5.86±4.95	20.76±65.61	3.73E+01± 8.56E+01
(*) : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 12,13,16, 58, 59 34,60,33,61,45							

(α) πειραματική εκτίμηση από τη βάση NIST.

(β) πειραματική εκτίμηση μέσω της σχέσης που προτείνει η βάση NIST.

(γ) υπολογιστική εκτίμηση από τη βάση NIST.

(δ) υπολογιστική εκτίμηση μέσω της σχέσης που προτείνει η βάση NIST.

Πιο συγκεκριμένα για τη μέθοδο CBS-QB3: Για τις β-σχάσεις που αποδίδουν H•, οι ταχύτητες βρίσκονται μεταξύ 10^{-14} - 10^{-12} s⁻¹. Η χαμηλότερη σταθερά ταχύτητας εντοπίστηκε για την αντίδραση του πρωτοταγούς α-C, $(\cdot)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot$, ενώ σε δευτεροταγές β-C έχουμε αύξηση στα 10^{-13} s⁻¹ και τέλος, τα τριτοταγή β-C στα 10^{-12} s⁻¹. Εξαίρεση είναι η αντίδραση $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}\cdot$.

Για την αποχωρούσα ομάδα CH₃(•), οι ταχύτητες παραμένουν σταθερές στα 10^{-8} - 10^{-9} s⁻¹ στο σύνολο των αντιδράσεων.

Όσον αφορά την απόσπαση NH₂(•), οι ταχύτητες είναι στα 10^{-4} - 10^{-3} s⁻¹, με τις μεγαλύτερες να βρίσκονται για υποκατάσταση του α-C με ένα Me, όταν ο β-C είναι πρωτοταγής, ή με υποκατάσταση του α-C από πρωτοταγή σε δευτεροταγή C, όταν το β-C δευτεροταγές. Οι πιο υψηλές τιμές βρίσκονται κοντά στα 10^{-3} s⁻¹.

Στις αντιδράσεις σχάσης του OCH₃(•). Οι τιμές των ταχυτήτων είναι στα 10^{-5} - 10^{-3} , οι καλύτερες ταχύτητες δίνονται όταν είναι τριτοταγής ο α-C, ή ο β-C όταν είναι πρωτοταγής.

Τέλος, για τη σχάση NMe₂(•) οι ταχύτητες βρίσκονται μεταξύ 10^{-4} - 10 s⁻¹, με τον τριτοταγή β-C να αποδίδει τις τιμές μεγαλύτερες.

Για τη μέθοδο UB3LYP/6-31G(D,P): Όπως και παραπάνω, από το πρόγραμμα KISTHEIP αποδόθηκαν σταθερές ταχύτητας που βρίσκονται σε αντιπαράθεση στον Πίνακα 13 με τιμές από την βιβλιογραφία. Συνολικά, απεικονίζονται στο Παράρτημα 5.

Πιο αναλυτικά:

Για τις σχάσεις με αποχωρούσα ομάδα (•)H, οι ταχύτητες βρίσκονται μεταξύ 10^{-17} - 10^{-13} s⁻¹, με τις πιο γρήγορες ταχύτητες να βρίσκονται με τριτοταγής β-C και πρωτοταγή η δευτεροταγή α-C.

Οι ταχύτητες που αφορούν την β-σχάση (•)CH₃, βρίσκονται μεταξύ 10^{-9} - 10^{-8} s⁻¹. Οι μεγαλύτερες ταχύτητες αντιστοιχούν στην ύπαρξη ενός τριτοταγούς άνθρακα α-C.

Για την αποχωρούσα ομάδα NH₂, οι ταχύτητες βρίσκονται στο εύρος 10^{-3} - 10^{-2} s⁻¹. Οι μεγαλύτερες ταχύτητες αντιστοιχούν σε τριτοταγές β-C, όταν ο α-C είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής.

Όσον αφορά τις αντιδράσεις σχάσης του $(\bullet)\text{OCH}_3$, οι ταχύτητες κυμαίνονται από 10^{-5} - 10^2 s^{-1} . Οι πιο γρήγορες αντιδράσεις είναι αυτές με τριτοταγές β-C.

Τέλος, στην αποχωρούσα ομάδα NMe_2 , οι ταχύτητες κυμαίνονται από 10^{-2} - 10^4 s^{-1} . Παράγοντας που επηρεάζει είναι η τριτοταγής κατάσταση του άνθρακα που δημιουργείται η σχάση.

3.3.2 Συγκρίσεις με πειραματικές τιμές και δεδομένα από την βιβλιογραφία

Οι σταθερές ταχύτητας υπολογίστηκαν με τις Σχέσεις 20,29,30. Τα αποτελέσματα ήταν κοντά μεταξύ τους και λόγω αυτού χρησιμοποιήθηκαν οι ταχύτητες που υπολογίστηκαν με την Σχέση 30. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 σε αντιπαράθεση με δεδομένα που βρέθηκαν από την βιβλιογραφία και NIST. Τα υπάρχοντα δεδομένα ήταν ικανοποιητικά για τις σχάσεις H και CH_3 . Για τις υπόλοιπες ομάδες ήταν σπάνια.

Πιο συγκεκριμένα, για το $\text{H}(\bullet)$ αξιοποιήθηκαν δεδομένα από τις έρευνες των Sundaram et al⁵⁷, Baulch⁶², από την υπολογιστική μελέτη των Sabbe et al^{12,13} και το review του Curran et al²⁰.

Για τα περισσότερα δεδομένα, έχει καλή προσέγγιση με την CBS-QB3 σε παράγοντα 3 ή 4, H UB3LYP/6-31g(d,p) αποδίδει καλύτερα για την β-σχάση $(\bullet)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}(\bullet)$ και στη σχάση του $\text{iC}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}(\bullet)$.

Η σύγκριση των δεδομένων με τιμές αναφοράς για τις αποχωρούσες ομάδες $\text{CH}_3(\bullet)$ έχουν απόκλιση με αυτές του Sundaram et al⁵⁷. Τα δεδομένα από το review του Curran et al²⁰ έχει καλή προσέγγιση με τα αποτελέσματα από την μέθοδο UB3LYP/6-31g(d,p). Επίσης, και οι 2 μέθοδοι δεν συγκλίνουν σωστά με την Εα της σχάσης $(\bullet)\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3(\bullet)$.

Ο Sabbe et al^{12,13} χρησιμοποίησε τις ίδιες μεθόδους και βρήκε αποτελέσματα που είναι παρόμοια με αυτά που βρήκαμε εμείς, με παράγοντα 2 με εξαίρεση της $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\bullet)\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3(\bullet)$. Η CBS-QB3 υπερτερεί στην αντίδραση $\text{CH}_3(\bullet)\text{CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3(\bullet)$.

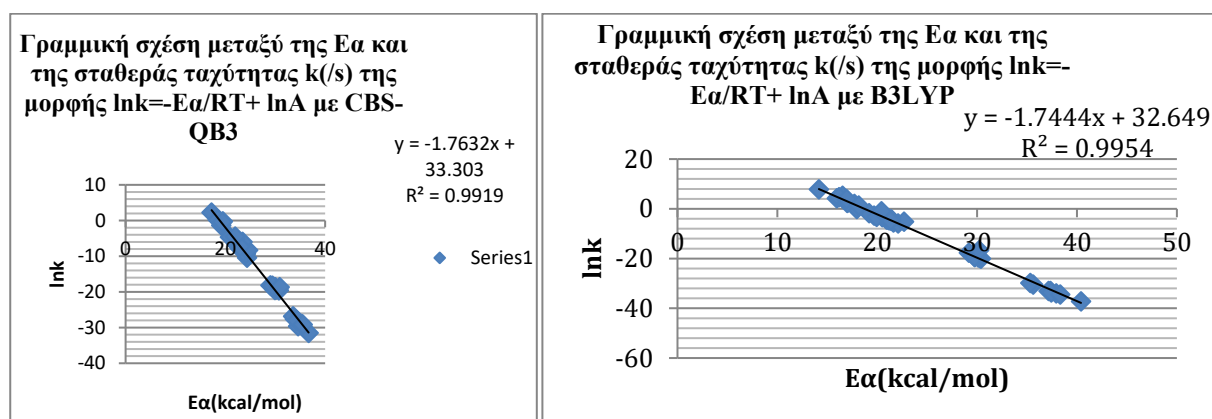
Στις σχάσεις των δεσμών C-NH₂, η CBS-QB3 έχει μέτρια σύγκλιση στη τιμή του NIST και η τιμή του Parjain et al³³ είναι σε καλή σύγκλιση. Η τιμή για την σχάση του $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ δεν έχει καλή προσέγγιση.

Τα εναπομείναντα δεδομένα για τις β-σχάσεις με αποχωρισμό $(\bullet)\text{OCH}_3$, τα λιγοστά δεδομένα βρήκαν καλή προσέγγιση για την τιμή των Yasunaga et al³⁴ για $(\bullet)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + (\bullet)\text{OCH}_3$ με την CBS-QB3 και για την τιμή $\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{OCH}_3(\bullet)$.

Για την β-σχάση C-NMe₂ δεν βρέθηκε κάποιο δεδομένο για σύγκριση.

Από τις τιμές k που αξιοποιήθηκαν από το NIST, οι σταθερές ταχύτητας που δίνονται απευθείας από την βάση δεδομένων έχουν αποκλίσεις με την CBS-QB3, που κυμαίνονται μεταξύ 1.71 για την αντίδραση 16, έως 12.97 για την αντίδραση 11. Οι k που υπολογίστηκαν έμμεσα έχουν αποκλίσεις 2, 5 και 16.21 για τις αντιδράσεις 5, 19, 31. Για την B3LYP, οι αποκλίσεις από τις σταθερές ταχύτητες k που δίνονται απευθείας από την βάση δεδομένων, έχουν απόκλιση από 1.56 για την αντίδραση 16, έως 10^2 για την αντίδραση 7. Στις σταθερές ταχύτητας k που υπολογίστηκαν εμμέσως, βρίσκεται η μεγαλύτερη απόκλιση της τάξης μεγέθους 10^3 για την αντίδραση 5, 50 για την αντίδραση 31 και 5.69 για την αντίδραση 19. Βάσει των παραπάνω, η σύγκλιση των δικών μας δεδομένων δεν επηρεάζεται από την άμεση ή την έμμεση απόκτηση της πειραματικής τιμής από την βάση του NIST.

Τα αποτελέσματα σταθερών ταχύτητας (k) και ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) σχετίζονται μεταξύ τους με την αναμενόμενη γραμμική εξίσωση $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ (δες Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Γραμμικές σχέσεις μεταξύ σταθερών ταχύτητας (k) και ενεργειών ενεργοποίησης (E_a). Για την CBS-QB3, προκύπτει ο $A \approx 2.91E+14(s^{-1})$ και για την B3LYP αποδίδεται $A \approx 1.511E+14(s^{-1})$.

Από το διάγραμμα γραμμικής σχέσης μεταξύ της $k(s)$ και της E_a , προκύπτουν οι προεκθετικοί παράγοντες $A(s^{-1})$ που έχουν απόκλιση 4.76 φορές για την CBS-QB3, σύμφωνα με τον μέσο όρο του Πίνακα 5π(β). Η απόκλιση για την B3LYP είναι 2.31, σύμφωνα με τον μέσο όρο του Πίνακα 5Π(α).

3.3.3 Σύγκριση με τις ταχύτητες ομόλυσης του μητρικού μορίου

Όπως έχει προαναφερθεί, οι μέθοδοι καθίσταται ακατάλληλες για να δώσουν μεταβατική κατάσταση στην ομολυτική σχάση μητρικών μορίων των ριζών (Σχήμα 2). Οι αντίστοιχες ταχύτητες αποκτήθηκαν από βάσεις δεδομένων, όπως το NIST, ή από μηχανισμούς που περιέχουν αντιδράσεις β-σπάσης.^{63,64,65} Η σύγκριση παρουσιάζεται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Σύγκριση σταθερών ταχυτήτων (k , s^{-1}) μεταξύ ομόλυσης μητρικού μορίου και β -σχάσης ριζών.

Παρά- γωγο	κομόλ.μητρ. (Σχέσεις 20, 28), NIST	k_{β} -σχαση CBS-QB3	k_{β} -σχαση UB3LYP	k_{β} -σχασηCBS / k_{β} -σχασηUB3	k_{β} -σχασηCBS / k ομόλ.μητρ.	k_{β} -σχασηUB3 / k ομόλ.μητρ.
1	1.00E-56 ^a	2.12E-14	6.63E-17	3.20E+02	2.12E+42	6.63E+39
6	1.62E-54 ^b	2.30E-13	4.38E-15	5.25E+01	1.42E+41	2.70E+39
9-10	2.57E-54 ^b	1.14E-13	4.30E-15	2.65E+01	4.44E+40	1.67E+39
11	2.22E-48 ^γ	7.78E-09	1.94E-09	4.01E+00	3.50E+39	8.74E+38
12	5.04E-44 ^b	3.49E-09	2.30E-09	1.52E+00	6.92E+34	4.56E+34
15	3.97E-45 ^b	8.10E-09	5.35E-08	1.51E-01	2.04E+36	1.35E+37
16	7.36E-54 ^a	3.96E-09	3.58E-09	1.11E+00	5.38E+44	4.86E+44
17	2.59E-31 ^b	4.53E-09	2.13E-08	2.13E-01	1.75E+22	8.22E+22
19-20	1.85E-51 ^δ	6.67E-09	7.51E-09	8.89E-01	3.61E+42	4.06E+42
21	6.00E-43	3.06 E-05	1.58E-02	1.94E-03	5.10E+37	2.63E+40
27	8.49E-46	5.43E-03	13.13	4.14E-04	6.40E+42	1.56E+46
31	6.63E-53	8.81E-04	1.34E-02	6.57E-02	1.33E+49	2.02E+50
M.O.				33.89± 91.49	1.11E+48±3.84E+48	1.68E+49±5.83 E+49

^(a)πειραματική εκτίμηση από τη βάση NIST.

^(b) πειραματική εκτίμηση μέσω της σχέσης που προτείνει η βάση NIST.

^(γ) υπολογιστική εκτίμηση από τη βάση NIST.

^(δ) υπολογιστική εκτίμηση μέσω της σχέσης που προτείνει η βάση NIST.

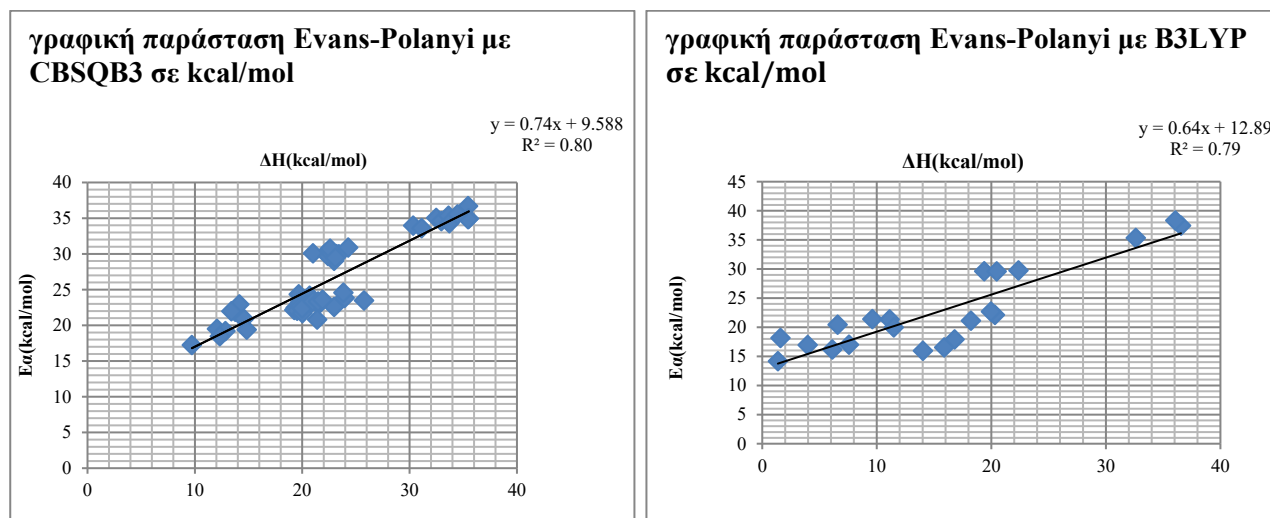
Η σύγκριση των ταχυτήτων ομόλυσης μητρικού μορίου με την β -σχάση ρίζας για την διάσπαση Η δείχνει ότι οι ταχύτητες της δεύτερης είναι γρηγορότερες της τάξης των 10^{39} - 10^{43} . Οι ταχύτητες για τις ομολυτικές σχάσεις C-CH₃ έχουν διάφορες διαβαθμίσεις, ενώ οι ταχύτητες για την β -σχάση είναι σχετικά σταθερές. Οι διαφορές μεταξύ ομολυτικής και β -σχάσης έχει διαφορές από 10^{22} - 10^{45} . Η μεγαλύτερη εντοπίζεται για $(\bullet)\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\bullet$. Οι διαφορές για το

NH₂ είναι μεταξύ 10⁴⁹-10⁵⁰ για τις δύο μεθόδους. Τέλος, η β-σχάση για τους δεσμούς C-OCH₃ είναι ταχύτερη 10³⁷-10⁴⁶ για τα δεδομένα που βρέθηκαν.

Είναι φανερό ότι τιμές **k** μικρότερες του 10⁻⁶ s⁻¹ είναι χωρίς πρακτική σημασία και αντιστοιχούν σε ανενεργές διεργασίες, τουλάχιστον σε θερμοκρασία δωματίου (T=298 K) στην οποία αναφέρονται τα δεδομένα του Πίνακα 13. Ομοίως οι συγκρίσεις είναι χωρίς ιδιαίτερο νόημα, πέρα από το γεγονός ότι οι β-σχάσεις είναι γενικώς πολύ ταχύτερες από τις ομολύσεις των μητρικών!

3.4 Σχέσεις Evans-Polanyi-Semenov μεταξύ ενθαλπίας αντίδρασης ΔH και ενεργειών ενεργοποίησης Ea

Στη συνέχεια θα μελετηθούν οι σχέσεις ενθαλπίας αντίδρασης ΔH και ενέργειας ενεργοποίησης Ea, τύπου Evans-Polanyi-Semenov (Σχέση 13: $Ea = a + b \cdot BDE$),⁷⁹ οι οποίες είναι η ποσοτική έκφραση του αξιώματος Hammond (Hammond postulate) σε σειρά συγγενών αντιδράσεων, ίδιου μηχανισμού, όπως αυτές που μελετώνται στην παρούσα διατριβή. Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται οι γραμμικές σχέσεις όλων των παραγώγων μαζί, ενώ στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 αναφέρονται και άλλες πιο επί μέρους περιπτώσεις.



Σχήμα 21: Γραφική παράσταση Evans-Polanyi-Semenov μεταξύ Ea και ΔH για τα υποστρώματα της β-σχάσης με τις μεθόδους CBS-QB3(αριστερά) και UB3LYP (δεξιά).

Η συσχέτιση έδωσε γραμμική σχέση της μορφής $Ea = 8.66 + 0.75(\Delta H)$ με $R^2=0.78$ για την μέθοδο CBS-QB3. Για την UB3LYP, η συνολική γραμμική εξίσωση είναι της μορφής $Ea = 10.42 + 0.72(\Delta H)$ με $R^2=0.84$. Οι ικανοποιητικοί βαθμοί συσχέτισης δείχνουν ότι το σύστημα των β-σχάσεων μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενιαίο.

Ο παράγοντας **a** στις σχέσεις είναι παρόμοιος και στις δύο αντίστροφες αντιδράσεις, δηλ. της σχάσης και της προσθήκης, δείχνοντας την θέση της μεταβατικής κατάστασης σε σχέση με τα

προϊόντα ή τα αντιδρώντα, σύμφωνα με το αξίωμα του Hammond. Ο παράγοντας α χαρακτηρίζεται και ως εσωτερικό ενεργειακό φράγμα ($\Delta H_{\text{intrinsic}}$),⁸⁰ δηλαδή η ενέργεια E_a όταν στην περίπτωση της σχάσης έχουμε θερμοουδέτερη αντίδραση ($\Delta H = BDE = 0$). Έτσι, δεν εκπλήσσει που ο Curran²⁰ υιοθετεί για αντιδράσεις προσθήκης την τιμή 11.95 kcal/mol που προτείνουν οι Fischer και Radom,³⁸ κοντά στα αποτελέσματά μας. Ομοίως, ο παράγοντας β , στην Evans-Polanyi του Sirjean⁸¹ για την β -σχάση σε κυκλικούς και άκυκλους υδρογονάνθρακες, είναι 0.60. Η τιμή αυτή είναι κοντά στην CBS-QB3 και περισσότερο στην B3LYP και είναι σε συμφωνία με την ενδοθερμικότητα της αντίδρασης.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης εξειδικευμένα διαγράμματα μεταξύ των ΔH και των E_a των αντιδράσεων ανάλογα με την αποχωρούσα ομάδα H, CH₃, NH₂, OCH₃, NMe₂ και τις μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP. Πιο αναλυτικά, για την αποχωρούσα ομάδα του H, η CBS-QB3 αποδίδει γραμμική σχέση τύπου Evans-Polanyi-Semenov της μορφής $E_a = 0.42 (\Delta H) + 20.24$ με $R^2 = 0.5$. Στον αντίποδα, η B3LYP δίνει γραμμική σχέση με regression $R^2 = 0.90$. Για την αποχωρούσα ομάδα του CH₃, η CBS-QB3 δεν έχει regression για να ειπωθεί σχέση Evans-Polanyi-Semenov, σε αντίθεση με την UB3LYP με $R^2 = 0.88$. Για την αποχωρούσα ομάδα NH₂, αποδίδεται καλή σχέση Evans-Polanyi-Semenov $E_a = 0.53 (\Delta H) + 11.93$ για την CBS-QB3 με $R^2 = 0.95$. Γραμμική σχέση τύπου Evans-Polanyi-Semenov δεν εμφανίζεται στην περίπτωση της UB3LYP. Για την αποχωρούσα ομάδα OCH₃. Δεν αποδίδει καλή σύγκλιση σε γραμμική σχέση για το CBS-QB3, για την UB3LYP δίδεται μέτρια γραμμικότητα με regression κοντά στα 0.55. Τέλος, για την αποχωρούσα ομάδα NMe₂, τα R^2 των 2 μεθόδων είναι συγκρίσιμα.

3.5 Πολικά φαινόμενα

Οι γραμμικές σχέσεις τύπου Evans-Polanyi-Semenov που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 3.4) έδειξαν διασπορά στα διάφορα διαγράμματα με όχι πολύ καλές τιμές βαθμού συσχέτισης (R^2) και σε μερικές περιπτώσεις μάλιστα κακές. Σύμφωνα με τους Fischer and Radom, πέρα από τον ενθαλπικό παράγοντα που είναι ο πιο σημαντικός, επιδρούν και πολικά φαινόμενα που διαφοροποιούνται στην μεταβατική κατάσταση. Ακόμη περισσότερο δυσχεραίνει εδώ το γεγονός ότι αυτοί οι παράγοντες δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους (μη διαχωρίσιμοι, non separable).

Αυτά τα φαινόμενα παρουσιάζει ο επόμενος Πίνακας 14, όπου αποτυπώνεται η πόλωση του δεσμού της β -σχάσης C β -A, ως διαφορά των τυπικών φορτίων NBO των ατόμων C β και A στο αντιδρόν ($\Delta q_{C-A}^{\text{αντιδρ}} = q_C^{\text{αντιδρ}} - q_A^{\text{αντιδρ}}$) και στη μεταβατική κατάσταση ($\Delta q_{C-A}^{\text{TS\#}} = q_C^{\text{TS\#}} - q_A^{\text{TS\#}}$). Η διαφορά

τους ($\delta\Delta q$) δείχνει γενικά μείωση της πόλωσης στη μεταβατική, εκτός του δεσμού C β -CH $_3$ που παρατηρείται ανεπαίσθητη αύξηση.

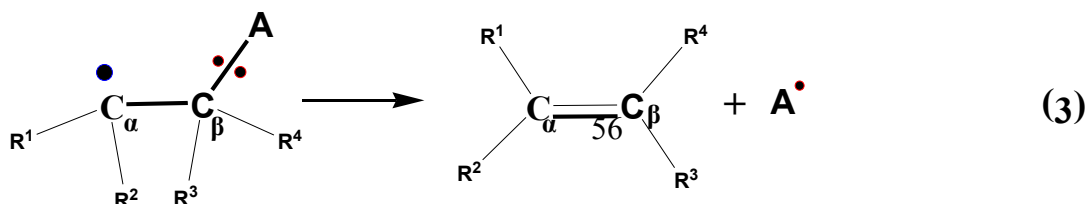
Πίνακας 16: Μετακίνηση φορτίου από το αντιδρών στην μεταβατική κατάσταση στο δεσμό. C-A με τροχιακά NBO σε CBS-QB3			
Παράγωγο	$\Delta q_{C-A}^{αντιδρ=} = q_C^{αντιδρ} - q_A^{αντιδρ}$	$\Delta q_{C-A}^{TS#=} = q_C^{TS#} - q_A^{TS#}$	$\delta\Delta q = \Delta q_{C-A}^{TS#} - \Delta q_{C-A}^{αντιδρ}$
1	0.76	0.35	-0.41
4	0.55	0.17	-0.38
5	0.40	0.01	-0.39
6	0.58	0.18	-0.40
7	0.44	0.03	-0.41
8	0.42	0.02	-0.40
9	0.56	0.17	-0.39
10	0.55	0.17	-0.39
M.O.	0.53± 0.12	0.14± 0.11	0.53 0.01
11	0.08	0.10	0.02
12	0.21	0.27	0.06
13	0.34	0.43	0.09
14	0.25	0.28	0.03
15	0.36	0.43	0.07
16	0.09	0.10	0.01
17	0.11	0.11	0.00
18	0.23	0.28	0.05
19	0.32	0.42	0.10
20	0.23	0.28	0.05
M.O.	0.22± 0.10	0.27± 0.13	0.05± 0.03
21	0.66	0.10	-0.56
22	0.8	0.30	-0.50
23	0.95	0.47	-0.48
24	0.83	0.28	-0.55
25	0.96	0.44	-0.52
26	0.67	0.10	-0.57
27	0.69	0.09	-0.60
28	0.82	0.29	-0.53
29	0.93	0.47	-0.45
M.O.	0.81± 0.12	0.28± 0.16	-0.53± 0.05
31	0.66	0.33	-0.33
32	0.78	0.52	-0.26
33	0.93	0.67	-0.26
34	0.84	0.51	-0.33
35	0.94	0.66	-0.28
36	0.68	0.32	-0.36
37	0.70	0.32	-0.38

38	0.83	0.51	-0.32
39	0.90	0.68	-0.22
40	0.81	0.51	-0.30
M.O.	0.81± 0.10	0.50± 0.14	-0.30± 0.05
41	0.44	0.11	-0.33
42	0.46	0.09	-0.37
46	0.59	0.29	-0.30
47	0.72	0.46	-0.26
49	0.60	0.29	-0.31
M.O.	0.56± 0.11	0.25± 0.15	-0.31± 0.04

Στο Παράρτημα 4 καταχωρήσαμε και δύο πίνακες με φορτία τύπου Mulliken με τις δύο μεθόδους UB3LYP και CBS-QB3. Τα τροχιακά Mulliken αντιμετωπίζουν προβλήματα στη αναλογικότητα των αποτελεσμάτων, καθώς και φαινόμενα διασποράς των. Τα φορτία NBO δίνουν μια πιο ομοιόμορφη εικόνα των αποτελεσμάτων που χαρακτηρίζουν την αποχωρούσα ομάδα. Άλλες μέθοδοι αποτύπωσης του φορτίου είναι οι Hirschfeld, Lowdin κ.α.^{82,83} Λάθη των μεθόδων εντοπίζονται στο ότι η Hirschfeld έχει αδυναμία στην αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων και η Lowdin έχει εξάρτηση των τιμών από το σύνολο βάσης που χρησιμοποιείται.

3.6 Συμπεράσματα

Το φαινόμενο της ***β*-σπάσης** οργανικών ριζών είναι ευρέως γνωστό και σημαντικό, δεδομένης της εμπλοκής του σε πλήθος διεργασιών καύσης και πυρόλυσης (τεχνολογία, βιοδιεργασίες κλπ.). Στην



*Πτυχιακή Εργασία*⁷⁸ μας, δείξαμε ότι ο εντοπισμός ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου σε β -θέση, εξασθενίζει τον χημικό δεσμό C β -A στο 1/3 περίπου, δηλαδή κατά 60 kcal/mol (*Εισαγωγή §1.1*). Στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θελήσαμε να επεκτείνουμε τη μελέτη προσδιορίζοντας θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα, ώστε να εκτιμήσουμε την ανταγωνιστικότητα της β -σχάσης έναντι άλλων πιο χρήσιμων ίσως διεργασιών.

1. Για την υπολογιστική μελέτη της β -σχάσης των απλών υδρογονανθρακικών παραγώγων **1- 49** (δες *Πίνακα 4*) επιλέχθηκαν δύο μέθοδοι, μία DFT, η UB3LYP/6-31g(d,p) και η μία σύνθετη (compound), η CBS-QB3. Η αξιολόγηση των μεθόδων παρουσιάστηκε στην παράγραφο §2.3 και στηρίχθηκε στη βιβλιογραφία και ειδικά στη σύγκριση με την έγκυρη βάση δεδομένων NIST (δες *Πίνακα 3* και *Παράρτημα 2*). Πιο συγκεκριμένα, η CBS-QB3 με την UB3LYP ανταγωνίζονται ως προς την ακρίβεια σε υποστρώματα με αποχωρούσα ομάδα H ή CH₃. Για τα υπόλοιπα υποστρώματα, κυριαρχεί η CBS-QB3.
2. Για τον προσδιορισμό των μεταβατικών καταστάσεων TS[#] όλων των 49 παραγώγων, αρχικά έγινε διερεύνηση των ενεργειακών προφίλ της διάσπασης του δεσμού C β -A (*Παράρτημα 1*). Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των μεταβατικών καταστάσεων TS[#]. Οι μέθοδοι UB3LYP και CBS-QB3 λειτουργούν καλά, αδυνατούν όμως να δώσουν μεταβατική κατάσταση στα υποστρώματα με αποχωρούσες ομάδες OH, F, Cl λόγω ισομερίωσης, ενώ αντιμετώπισαν δυσκολίες και σε υποστρώματα H, καμία μέθοδος δεν κατάφερε να δώσει μεταβατική κατάσταση για την σχάση του cis-CH₃C(•)HCHCH₃-OCH₃ → cis-CH₃CH=CH=CH₃. Ειδικά τα αλογόνα δεν δίδουν TS[#], με εξαίρεση την (•)CH₂CH₂-Br → CH₂=CH₂ + Br(•).

Οι γεωμετρίες των μεταβατικών καταστάσεων των παραγώγων έχουν κοινά γνωρίσματα. Οι διέδρες γωνίες σε σχέση με τις αποχωρούσες ομάδες κυμαίνονται μεταξύ 80-90°, διασφαλίζεται δηλαδή η καθετότητα λόγω επιδίωξης μέγιστου υπερσυζυγιακού φαινομένου. Οι γωνίες C α -C β -A κυμαίνονται στους ~105°, με την γωνία να μικραίνει όσο μεγαλώνει η υποκατάσταση του C β άνθρακα. Για το μήκος δεσμού C β -A παρατηρείται όμοια τάση ~2.1 Å (δες *Σχήματα 16,18*).

3. Οι ενέργειες ενεργοποίησης **E_a** υπολογίστηκαν και με τις δύο μεθόδους CBS-QB3 και UB3LYP (δες § 3.2) και αποδίδουν με αρκετή πιστότητα τις τιμές συγκρίνοντας με αυτές της βάσης NIST (*Πίνακες 6,8*). Εξαίρεση αποτελούν παράγωγα με τις αποχωρούσες ομάδες OCH₃ και NH₂, όπου η μέθοδος UB3LYP εμφανίζει μέτρια προσέγγιση που επιδεινώνεται με την αύξηση του μεγέθους του υποστρώματος. Οι τιμές **E_a** ακολουθούν φθίνουσα πορεία H>CH₃>NH₂~OCH₃>NMe₂ και για τις δύο μεθόδους (UB3LYP: 37, 29, 18, 21, 18 και CBS-QB3: 34, 29, 22, 22, 19 kcal/mol) όπως αναμένεται λόγω Evans-Polanyi-Semenov και από την τάση των αντίστοιχων BDE των β -σχάσεων αλλά και των BDE των μητρικών μορίων. Για

σύγκριση παραθέτουμε στον *Πίνακα 17* τις τιμές BDE των απλούστερων μητρικών μεθυλοϋποστρωμάτων.

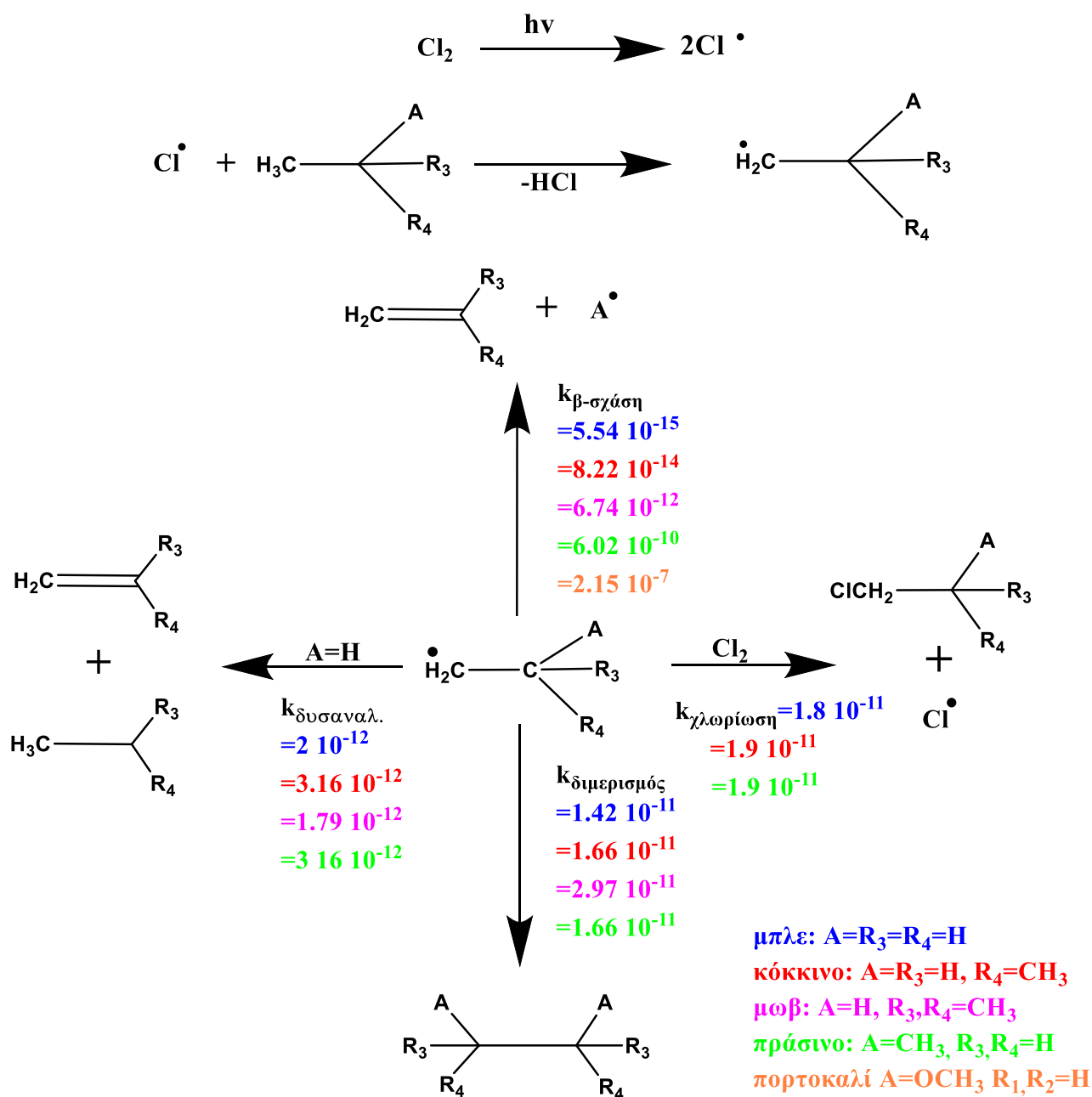
Πίνακας 17: Ενέργειες δεσμών BDE μεθυλοπαραγώγων ^{53,67}	
μεθυλοϋποστρώμα	BDE(kcal/mol)
CH ₃ -H	104.72
CH ₃ -CH ₃	89.64
CH ₃ -NH ₂	85.94
CH ₃ -OCH ₃	82.91
CH ₃ -NMe ₂	78.20

4. Συγκρίνοντας τις τιμές των **Εα** των **β-σχάσεων** με τις αντίστοιχες των ομολυτικών σχάσεων των μητρικών μορίων (*Πίνακες 7,9*) για τα παράγωγα 1-49, παρατηρείται μια σημαντική πτώση (**ΔΕα**), ανάλογου μεγέθους με τις ενέργειες δεσμού (**ΔBDE**) που βρήκαμε στη *Πτυχιακή Εργασία*⁷⁸. Οι μέσες τιμές των ΔΕα είναι 61 και 58 kcal/mol για τις μεθόδους B3LYP και CBS-QB3 αντίστοιχα. Οι διαφορές **ΔΔΕα** = **ΔBDE** - **ΔΕα** είναι ~5 kcal/mol (*Σχήματα 17,19*), ειδικότερα για τις ομάδες H, OCH₃, NH₂ και για τις δύο μεθόδους κυμαίνονται μεταξύ των 2-3 kcal/mol, ενώ μεγαλύτερες είναι για τις ομάδες CH₃ και NMe₂ (7.8 kcal/mol για CBS-QB3 και για την B3LYP).
5. Οι **σταθερές ταχύτητας k** υπολογίστηκαν με δύο τρόπους στηριζόμενοι στα θερμοδυναμικά δεδομένα του προηγούμενου κεφαλαίου (§3.2). Ο ένας είναι η εξίσωση Eyring (Σχέση 21) και ο δεύτερος είναι το πρόγραμμα KISTHEIP (§3.3). Οι σταθερές ταχύτητας **k** που υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα KISTHEIP έδωσαν πολύ μικρές σταθερές ταχύτητας για τις β-σχάσεις των παραγώγων 1-20: για τα παράγωγα της ομάδας A=H **k** ~10⁻¹⁵ s⁻¹, για A=CH₃ **k** ~10⁻⁸ s⁻¹, για A= OCH₃ **k** ~10⁻² s⁻¹, για A=NH₂ **k** ~10⁻³ s⁻¹ και για A= NMe₂ **k** ~10⁻² s⁻¹. Γενικά, καλλίτερη προσέγγιση των **k** με τις ανάλογες της βιβλιογραφίας (NIST) βρίσκεται για την μέθοδο CBS-QB3, όπως δείχνει ο λόγος των μέσων τιμών **k**_{CBS-QB3}/**k**_{NIST} = 6.0±5.0 και **k**_{B3LYP}/**k**_{NIST}= 23.8±65.7 (δες *Πίνακα 12*).

Οι ανάλογες τιμές **k** των μητρικών μορίων κυμαίνονται στα 10⁻³⁰-10⁻⁵⁴ s⁻¹, που σημαίνει ότι είναι πρακτικά απραγματοποιήτες. Συνεπώς ο ρόλος του β-φαινομένου σε σχέση με τη ομολυτική διάσπαση των μητρικών μορίων είναι σημαντική, όπως αποδίδεται στον *Πίνακα 13*.

Παρότι οι τιμές των σταθερών ταχύτητας **k** που υπολογίστηκαν είναι πολύ προσεγγιστικές, η σημασία της β-σχάσης ριζών μπορεί φανεί αν συγκριθεί με άλλες ανταγωνιστικές της. Στο

επόμενο Σχήμα 25, παρουσιάζονται βασικά στάδια της κλασσικής αντίδρασης της χλωρίωσης αλκανίων μαζί με ανταγωνιστικές, όπως ο διμερισμός, η δυσανάλογη μεταφορά υδρογόνου (disproportionation, δυσαναλογικότητα) και η β-σπάση.



Σχήμα 25: Χλωρίωση αλκανίων (298K). $k_{\beta\text{-σπάσης}}$ σε s^{-1} και $k_{\text{διμερισμός}}$, $k_{\text{δυσαναλ.}}$, $k_{\text{χλωρίωση}}$ σε $\text{cm}^3/\text{mol s}$.

Οι σταθερές ταχύτητας για την χλωρίωση, μεταφορά H και διμερισμό είναι σχεδόν σταθερές για όλα τα παράγωγα που έχουμε τιμές από τη βάση NIST: $k_{\text{χλωρίωση}} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mol s}$, $k_{\text{διμερισμός}} \approx 10^{-11}-10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ και $k_{\text{δυσαναλ.}} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Στον αντίποδα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσης διατριβής, η $k_{\beta\text{-σπάσης}}$ διαφοροποιείται αισθητά με την αντικατάσταση των A, R₃ και R₄ από H σε CH₃ και πιο έντονα σε OCH₃. Μάλιστα όταν

A=CH₃, η β-σχάση είναι ανταγωνιστική με τις υπόλοιπες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών γινόμενη 10 φορές ταχύτερη, ενώ όταν A= OCH₃ η επιτάχυνση φτάνει τις χιλιάδες! Αυτό δείχνουν και οι χρόνοι ημιζωής $t_{1/2}$ του Πίνακα 17, όπου ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ της β-σχάσης είναι μικρότερος από τις υπόλοιπες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, ειδικά στην περίπτωση του παραγώγου •CH₂-CH₂-OCH₃.

Πίνακας 17: χρόνοι ημιζωής($t_{1/2}$) για τις αντιδράσεις β-σχάσης, μεταφοράς H, διμερισμού και χλωρίωσης σε s. Συγκεντρώσεις [$\bullet$ CH ₂ -CR ₃ R ₄ -A] ₀ =1 M και για [Cl ₂] ₀ =1 M.				
C-X	$t_{1/2}$ (β-σχάση)	$t_{1/2}$ (μεταφορά H)	$t_{1/2}$ (διμερισμός)	$t_{1/2}$ (χλωρίωση)
C-H (R ₁ ,R ₂ =CH ₃)	1.0E+11	5.59E+11	3.37E+11	
C-CH ₃ (R ₁ ,R ₂ =H)	1.1E+9	3.16E+11	6.02E+11	5.26E+11
C-OCH ₃ (R ₁ ,R ₂ =H)	3.2E+08	1E+12	1E+11	1E+11

7. Επίσης μελετήθηκαν οι σχέσεις ενθαλπίας αντίδρασης ΔH και ενέργειας ενεργοποίησης E_a , τύπου Evans-Polanyi-Semenov (Σχέση 13: $E_a = a + b \cdot BDE$),⁷⁹ οι οποίες είναι η ποσοτική έκφραση του αξιώματος Hammond (Hammond postulate) σε σειρά συγγενών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 21 (§3.4) παρουσιάζονται οι γραμμικές σχέσεις όλων των παραγώγων μαζί, ενώ στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 αναφέρονται και άλλες πιο επί μέρους περιπτώσεις. Η συσχέτιση έδωσε γραμμική σχέση της μορφής $E_a = 8.66 + 0.75(\Delta H)$ με $R^2=0.78$ για την μέθοδο CBS-QB3. Για την UB3LYP, η συνολική γραμμική εξίσωση είναι της μορφής $E_a = 10.42 + 0.72(\Delta H)$ με $R^2=0.84$. Οι τιμές είναι κοντά σε αυτές που υιοθετεί ο Curran²⁰ και έχουν εξάγει οι Fischer και Radom.³⁸ Οι ικανοποιητικοί βαθμοί συσχέτισης δείχνουν ότι το σύστημα των β-σχάσεων μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενιαίο, παρότι η εμπλοκή πολικών φαινομένων φαίνεται να μειώνει το βαθμό συσχέτισης R^2 (δες §3.5).

4 Επίλογος

Στην παρούσα *Μεταπτυχιακή Εργασία* δείξαμε με τη χρήση κβαντοχημικών υπολογισμών (μέθοδοι B3LYP και CBS-QB3), ότι το φαινόμενο της **β -σπάσης** οργανικών ριζών, δηλαδή ο εντοπισμός ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου σε **β -θέση** ως προς χημικό δεσμό C β -A (A=H, CH₃, OCH₃, NH₂, NMe₂), εξασθενίζει τον δεσμό κατά περίπου **66-55 kcal/mol (BDE)**, μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης **Ea** της **β -σπάσης** κατά περίπου **63-50 kcal/mol** και επιταχύνει αυτήν αισθητά (αύξηση σταθεράς ταχύτητας **k β -σπάσης**), έτσι ώστε να μπορεί να καθίσταται ανταγωνιστική έναντι άλλων πορειών (Σχήμα 25, Σελίδα 63).

Η ποσοτικοποίηση του **β -φαινομένου** των ριζών που έγινε στην παρούσα εργασία, δείχνει ότι χημικοί δεσμοί σε **β -θέση** είναι απαραίτητο να ειδικωθούν στην οπτική των παραπάνω συμπερασμάτων. Εικάζουμε δε, ότι το φαινόμενο έχει γενικότερη εφαρμογή που συμπεριλαμβάνει και κατιονικά,⁸² ανιονικά⁸² και πάσης φύσεως συνδυασμένα συστήματα στη βασική και διεργεμένη κατάσταση.

6. Βιβλιογραφία

1. Beta-Scission, Wikipedia,
https://en.wikipedia.org/wiki/Beta_scission#:~:text=Beta%20scission%20is%20an%20important%20reaction%20in%20the,bond.%20Free%20radicals%20are%20extremely%20reactive%20and%20short-lived. Ανάγνωση **2025**.
2. “Physical Chemistry”, P.W. Atkins, J. De Paula, 9η έκδοση, Oxford U. P., **2009**
3. “ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ”, Στέφανος Τραχανάς, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, έκδοση 1, **2012**.
4. Παραδόσεις Οργανικής V, Ζαρκάδης Αντώνιος, Κεφάλαιο 2, “Θερμοχημεία Χημικού Δεσμού και Αντιδράσεων”, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, **2013**; Antonios K Zarkadis, Wilhelm P Neumann, Dieter Dünnebacke, Alicia Peñeñory, Ralf Stapel, Ulrich Stewen, ‘Sterically Hindered Free Radicals, 21. 1, 2-and 1, 4-Additions of Diphenylmethyl Radicals to Substituted Acrylonitriles’, *Chemische Berichte*, **1993**, 126, 1179-1185.
5. LibreTexts, “Strength of Covalent Bonds — Chemistry”,
https://chem.libretexts.org/Courses/City_College_of_San_Francisco/Chemistry_101A/Topic_F%3A_Molecular_Structure/09%3A_Basic_Concepts_of_Covalent_Bonding/9.05%3A_Strength_of_Covalent_Bonds, ανάγνωση **2024**.
6. “Organic Chemistry”, Morrison & Boyd, 4^η έκδοση, 4th Ed., Allyn and Bacon, Inc. Boston, **1983**
7. Andreas A. Zavitsas, “A Single Universal Scale of Radical Stabilization Energies Does not exist: Global Bond Dissociation energies and radical thermochemistries are described by combining two universal scales.” The Journal of Organic Chemistry. **2008**;73(22):9022-9026. doi: 10.1021/jo8018768.
8. Arvi Rauk, Russell J Boyd, Susan L Boyd, David J Henry, Leo Radom, “Alkoxy radicals in the gaseous phase: β -scission reactions and formation by radical addition to carbonyl compounds.” Canadian Journal of Chemistry. **2003**;81(6): 431-442. doi:10.1139/v02-206
9. Petroleum Processing, Lesson 6: Thermal Conversion Processes-Chemistry Of Thermal Cracking, John A. Dutton Insitute for Teaching And Learning Excellence, College of Earth and Mineral Siences Of Pennsylvania State University, <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/chemistry-thermal-cracking-0> , **2023**
10. Xian-Man Zhang, “Homolytic Bond Dissociation Enthalpies of the C-H Bonds Adjacent to Radical Centers.”, The Journal of Organic Chemistry **1998**;63(6):1872-1877. doi: 10.1021/jo971768d

11. Sabbe MK, Vandeputte AG, Reyniers MF, Van Speybroeck V, Waroquier M, Marin GB. “*Ab initio thermochemistry and kinetics for carbon-centered radical addition and β -scission reactions*”, *Journal of Physical Chemistry A.*, **2007**;111(34):8416-8428. doi:10.1021/jp072897t
12. Sabbe MK, Reyniers MF, Van Speybroeck V, Waroquier M, Marin GB. “Carbon-centered radical addition and β -scission reactions: Modeling of activation energies and pre-exponential factors”, *ChemPhysChem.* **2008**;9(1):124-140. doi:10.1002/cphc.200700469
13. Saeys M, Reyniers MF, Marin GB, Van Speybroeck V, Waroquier M. Ab Initio «Calculations for Hydrocarbons: Enthalpy of Formation, Transition State Geometry, and Activation Energy for Radical Reactions» *Journal of Physical Chemistry A.* **2003**;107(43):9147-9159. doi:10.1021/jp021706d
14. Sabbe MK, Reyniers MF, Waroquier M, Marin GB. “Hydrogen radical additions to unsaturated hydrocarbons and the reverse β -scission reactions: Modeling of activation energies and pre-exponential factors.” *ChemPhysChem.* **2010**;11(1):195-210. doi:10.1002/cphc.200900509
15. Saeys M, Reyniers MF, Marin GB, Speybroeck V Van, Waroquier M. “Ab Initio Group Contribution Method for Activation Energies for Radical Additions.” *AIChE Journal*, **2004**;50 (2), :426-444. Doi:10.1002/aic.10038
16. Viskolcz B, Seres L. “*Ab initio study on alkyl radical decomposition and alkyl radical addition to olefins*”. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* **2009**;96(2):245-262. doi:10.1007/s11144-009-5524-6
17. Baş EE, Karahan S, Köstereli Z, Haktanır M, Aviyente V. Pyrolysis of Alkanes., «A Computational Approach». *Journal of Physical Chemistry A.* **2020**;124(28):5700-5708. doi:10.1021/acs.jpca.0c02858
18. Segovia ME, Irving K, Ventura ON. “Density functional and chemical model study of the competition between methyl and hydrogen scission of propane and β -scission of the propyl radical.”, *Theor Chem Acc.* **2013**;132(1):1-18. doi:10.1007/s00214-012-1301-0
19. Ratkiewicz A, Truong TN. “Kinetics of the C-C bond beta scission reactions in alkyl radical reaction class.”. *Journal of Physical Chemistry A.* **2012**;116(25):6643-6654. doi:10.1021/jp3018265
20. Curran HJ. “Rate constant estimation for C1 to C4 alkyl and alkoxy radical decomposition”. *Int J Chem Kinet.*, **2006**;38(4):250-275. doi:10.1002/kin.20153
21. Gómez-Balderas R, Coote ML, Henry DJ, Radom L. “Reliable Theoretical Procedures for Calculating the Rate of Methyl Radical Addition to Carbon-Carbon Double and Triple Bonds”. *Journal of Physical Chemistry A.*, **2004**;108(15):2874-2883. doi:10.1021/jp036375z
22. Zhu RS, Park J, Lin MC. “Ab initio kinetic study on the low-energy paths of the HO + C₂H₄ reaction.”, *Chem Phys Lett.* **2005**;408(1-3):25-30. doi:10.1016/j.cplett.2005.03.133
23. Xiao F, Sun X, Li Z, Li X., “Theoretical Study of Radical-Molecule Reactions with Negative Activation Energies in Combustion: Hydroxyl Radical Addition to Alkenes”. *ACS Omega.*, **2020**;5(22):12777-12788. doi:10.1021/acsomega.0c00400

24. Bozzelli JW., “Kinetic and thermodynamic analysis on oh addition to ethylene: Adduct formation, isomerization, and isomer dissociations”. *Journal of Physical Chemistry A.*, **1999**;103(38):7646-7655. doi:10.1021/jp990193g
25. Greenwald EE, North SW, Georgievskii Y, Klippenstein SJ. “A two transition state model for radical-molecule reactions: A case study of the addition of OH to C₂H₄”, *Journal of Physical Chemistry A.*, **2005**;109(27):6031-6044. doi:10.1021/jp058041a
26. Knyazev VD., “Kinetics of the CH₂CH₂Cl $\rightleftharpoons$ C₂H₄ + Cl reaction” *Journal of Physical Chemistry A.* **1999**;103(17):3216-3221. doi:10.1021/jp984207e
27. Schlegel HB, Sosa C., “Ab initio molecular orbital studies of atomic chlorine + ethylene and atomic hydrogen + chloroethylene” *The Journal of Physical Chemistry.* **1984**;88 (6):1141-1145
DOI: 10.1021/j150650a023
28. Hornung B, Preston TJ, Pandit S, Harvey JN, Orr-Ewing J. “Computational Study of Competition between Direct Abstraction and Addition-Elimination in the Reaction of Cl Atoms with Propene”, *Journal of Physical Chemistry A.* **2015**;119(36):9452-9464. doi:10.1021/acs.jpca.5b07052
29. Vijayakumar S, Rajakumar B. “Theoretical investigations on the kinetics of Cl atom initiated reactions of series of 1-alkenes” *Environmental Science and Pollution Research.* **2018**;25(5):4387-4405. doi:10.1007/s11356-017-0638-2
30. Joalland B, Shi Y, Kamasah A, Suits AG, Mebel AM. “Roaming dynamics in radical addition-elimination reactions” *Nat Commun.* **2014**;5:4064 doi:10.1038/ncomms5064
31. Li JL, Geng CY, Huang XR, Sun CC. “A barrier-free atomic radical-molecule reaction: F + propene. *J Chem Theory Comput.* **2006**;2(6):1551-1564”. doi:10.1021/ct050233m
32. Mai TVT, Duong M v., Huynh LK. “Theoretical kinetics of the C₂H₄ + NH₂ reaction” *Combust Flame*, **2020**;215:193-202. doi:10.1016/j.combustflame.2019.12.007
33. Pappijn CAR, Vermeire FH, Van De Vijver R, Reyniers MF, Marin GB, Van Geem KM., «Combustion of ethylamine, dimethylamine and diethylamine: Theoretical and kinetic modeling study» *Proceedings of the Combustion Institute*, **2021**;38(1):585-592. doi:10.1016/j.proci.2020.07.045
34. Yasunaga K, Simmie JM, Curran HJ, et al. “Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl tert-butyl and ethyl tert-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions”, *Combust Flame*, **2011**;158(6):1032-1036. doi:10.1016/j.combustflame.2010.10.012
35. Wang Z, Mathews MG, Koplitz B., “Direct Evidence for Preferential of the N-Propyl Radical Using Selectively-Deuterated 1-Bromopropane Precursors C-H Bond Cleavage Resulting from 248 Nm Photolysis.” *The Journal of Physical Chemistry.* **1995**;99(18):6913-6916. doi: 10.1021/j100018a023.
36. Mehla S, Kukade S, Kumar P, Rao PVC, Sriganesh G, Ravishankar R. “*Fine tuning H-transfer and B-scission reactions in VGO FCC using metal promoted dual functional ZSM-5.* *Fuel.* **2019**;242:487-495.” doi:10.1016/j.fuel.2019.01.065

37. Noh G, Shi Z, Zones SI, Iglesia E. “Isomerization and β -scission reactions of alkanes on bifunctional metal-acid catalysts: Consequences of confinement and diffusional constraints on reactivity and selectivity.” *J Catal.* **2018**;368:389-410. doi:10.1016/j.jcat.2018.03.033
42. Evans, M.G.; Polanyi M.. “Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution”, *Trans. Faraday Soc.* **1935**;31: 875–894. doi:10.1039/tf9353100875
38. Fischer H, Radom L., “Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes-An Experimental and Theoretical Perspective.”, *Angew Chem Int Ed Engl.* **2001**;40(8):1340-1371. doi:10.1002/1521-3773(20010417)40:8<1340::aid-anie1340>3.0.co;2-#
39. Moscatelli D, Dossi M, Cavallotti C, Storti G., “Density Functional Theory Study of Addition Reactions of Carbon-Centered Radicals to Alkenes.”, *J Phys Chem A.* **2011**;115(1):52-62. doi:10.1021/jp107619y
40. Lalevée J, Allonas X, Fouassier JP., “Addition of Carbon-Centered Radicals to Double Bonds: Influence of the Alkene Structure.”, *J Org Chem.*, **2005**;70(3):814-819. doi:10.1021/jo048381c
41. Ichimura A.S.. “Basis Sets and Performance.” Lecture 3, NSF Computational Nanotechnology and Molecular Engineering Pan-American Advanced Studies Institutes (PASI) Workshop, California Institute of Technology, Pasadena, CA, **2004**
<http://users.df.uba.ar/dmitnik/estructura3/bases/biblio/SFSU-ElectronicStructure-Lect-3.pdf>
42. Βαρρας Παναγιώτης, *Διδακτορική διατριβή*, ‘Υπολογιστική Κβαντική Φωτοχημεία-Μηχανιστική μελέτη φωτοδιάσπασης αλλυλοσιναλίων και φωτομετάθεσης βενζοσιλανίου με CASSCF/CASPT2’, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, **2010**
43. Rademaker L. “A Practical Introduction to Density Functional Theory.”, Published online November 19, **2020**. <http://arxiv.org/abs/2011.09888>
44. Hohenberg, P., & Kohn, W.. *Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review*, **1964**;136(3B), B864–B871. doi:10.1103/physrev.136.b864
45. Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. “A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies.”, *J Chem Phys.* **1999**;110(6):2822-2827. doi:10.1063/1.477924
46. Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. “A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method.”, *Journal of Chemical Physics.* **2000**;112(15):6532-6542. doi:10.1063/1.481224
47. Stephens, P. J., F. J. Devlin F.J. , Chabalowski C.F., Frisch M. J.. “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.”, *The Journal of Physical Chemistry.* **1994**;98 (45), 11623-11627. doi: 10.1021/j100096a001
48. Laidler, Keith J.. “Transition-state theory”, *Encyclopedia Britannica*, 23 Sep. **2019**.
49. Lewars EG. The Concept of the Potential Energy Surface. In: *Computational Chemistry*. Springer Netherlands; **2011**:9-43. doi:10.1007/978-90-481-3862-3_2

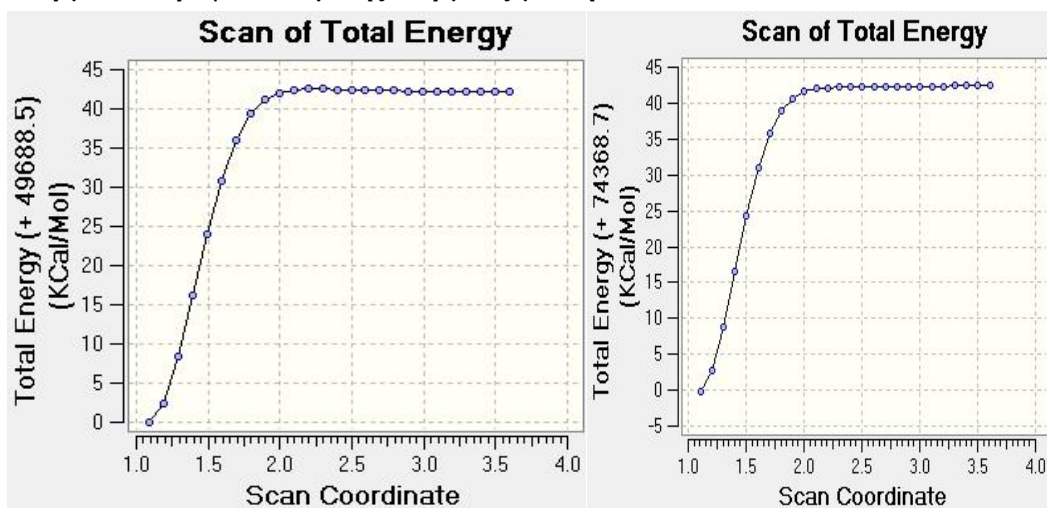
- 50 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
51. Tomberg, A. Gaussian 09W Tutorial, an Introduction to Computational Chemistry Using G09W and Avogadro Software. 1-34. **2013**
52. Ruscic and D. H. Bross, Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.128 of the Thermochemical Network. Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois **2023**; available at ATcT.anl.gov.
53. “Security Requirements for Cryptographic Modules. (Department of Commerce, Washington, D.C.)”, National Institute of Standards and Technology (2001), Federal Information Processing Standards Publications (FIPS PUBS) 140-2,” Change Notice 2 December 03, **2002**.
54. Luo YR., “Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds.”, CRC Press; Boca Raton, **2002**. doi:10.1201/9781420039863
55. Pedley JB, Naylor RD, Kirby SP. “Thermochemical Data of Organic Compounds”, Springer, Netherlands; **1986**. doi:10.1007/978-94-009-4099-4
56. J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version **2015.09**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320.
57. Sundaram KM, Froment GF. Modeling of Thermal Cracking Kinetics. “3. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins, and Their Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals.”, **1978**;17(3):174-182. doi:10.1021/i160067a006.
58. Tsang W, Benson W, Kinetics T, Wiley J, York N. “The Stability of Alkyl Radicals”, Journal of the American Chemical Society. **1985**;107(10):2872-2880. doi: 10.1021/ja00296a007.
59. Johnson MS, Nimlos MR, Ninnemann E, et al. “Oxidation and pyrolysis of methyl propyl ether.”, Int J Chem Kinet. **2021**;53(8):915-938. doi:10.1002/kin.21489
60. Böhm H, Baronnet F, El Kadi B., “Comparative modelling study on the inhibiting effect of TAME, ETBE and MTBE at low temperature.”, Physical Chemistry, Chemical Physics. **2000**;2(9):1929-1933. doi:10.1039/b000415o

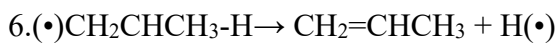
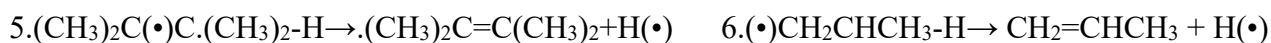
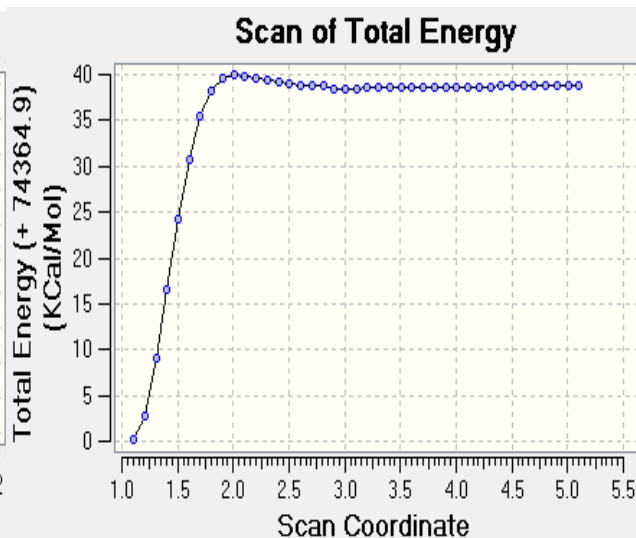
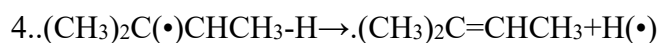
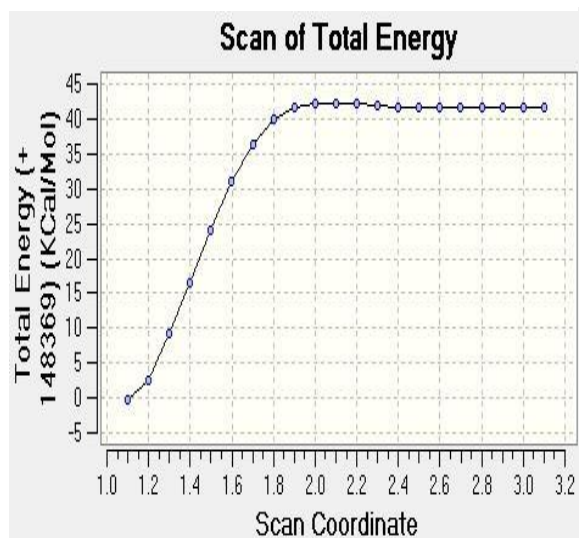
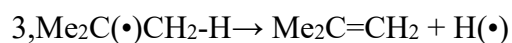
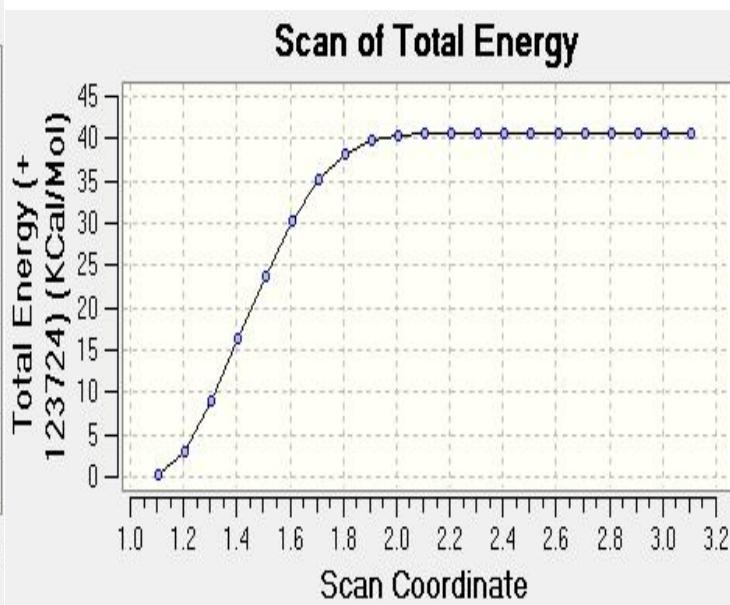
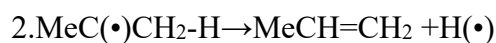
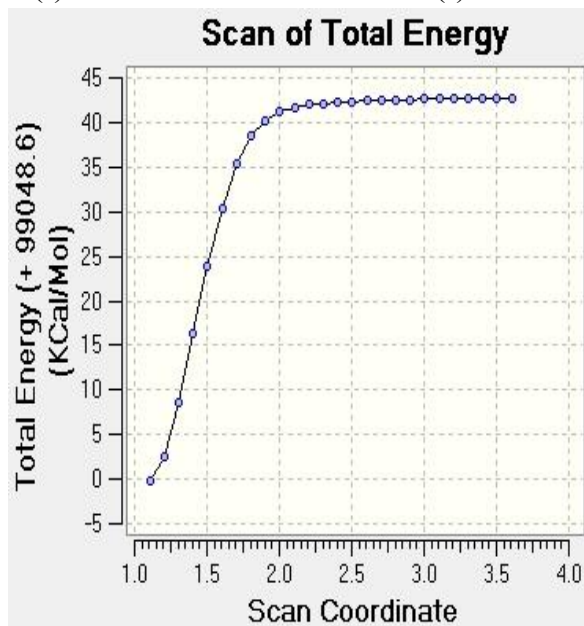
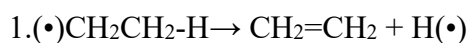
61. Zheng ZH, Wang D, Li W, et al. "Oxidation study of n-propylamine with SVUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry" *Proceedings of the Combustion Institute*, **2023**;39(1):295-303. doi:10.1016/j.proci.2022.08.077
62. Baulch DL, Bowman CT, Cobos CJ, et al. "Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II." *J Phys Chem Ref Data*. **2005**;34(3):757-1397. doi:10.1063/1.1748524
63. Lucassen A, Zhang K, Warkentin J, et al. "Fuel-nitrogen conversion in the combustion of small amines using dimethylamine and ethylamine as biomass-related model fuels" *Combust Flame*. **2012**;159(7):2254-2279. doi:10.1016/j.combustflame.2012.02.024
64. Zheng, Z.-H., Li, W., Wu, L.-N., Jin, K.-R., Xu, Q., Wang, H., Liu, B.-Z., Wang, Z.-D., & Tian, Z.-Y. "Pyrolysis study of iso-propylamine with SVUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry", *Combustion and Flame*. **2022**;244:112232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112232>
65. Capriolo G, Konnov AA. «Combustion of propanol isomers: Experimental and kinetic modeling study.», *Combust Flame*. **2020**;218:189-204. doi:10.1016/j.combustflame.2020.05.012.
66. Canneaux S, Bohr F, Henon E. «KiSThelP: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results.» *J Comput Chem*. **2014**;35(1):82-93. doi:10.1002/jcc.23470.
67. "Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies", Yu-Ran Luo, ton, 1st edition, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
68. Jursic BS. "Ab Initio and Hybrid Density Functional Theory Studies of the Forward and Reverse Barriers for the $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$ Reaction." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1997**; (3):637–642. doi:10.1039/a603269i
69. Jitariu LC, Wang H, Hillier IH, Pilling MJ. "Unimolecular decomposition of the n-C₃H₇ radical. Direct dynamics calculation of the thermal rate constant.", *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2001**;3(12):2459-2466. doi:10.1039/b101195m
70. Diau EWG, Lee YP. "Detailed rate coefficients and the enthalpy change of the equilibrium reaction $OH + C_2H_4 = MHOC_2H_4$ over the temperature range 544–673 K." *J Chem Phys*. **1992**;96(1):377-386. doi:10.1063/1.462474
71. Hippler H, Viskolcz B. "Addition complex formation vs. Direct abstraction in the OH + C₂H₄ reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*." **2000**;2(16):3591-3596. doi:10.1039/b003646n
72. Alvarez-Idaboy JR, Mora-Diez N, Vivier-Bunge A. "A quantum chemical and classical transition state theory explanation of negative activation energies in OH addition to substituted ethenes.", *J Am Chem Soc*. **2000**;122(15):3715-3720. doi:10.1021/ja993693w
73. Braña P, Menéndez B, Fernández T, Sordo JA., "Potential energy surface for the chlorine atom reaction with ethylene: A theoretical study." *Journal of Physical Chemistry A*. **2000**;104(46):10842-10854. doi:10.1021/jp001221u

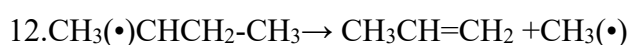
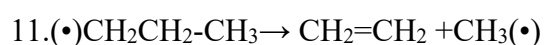
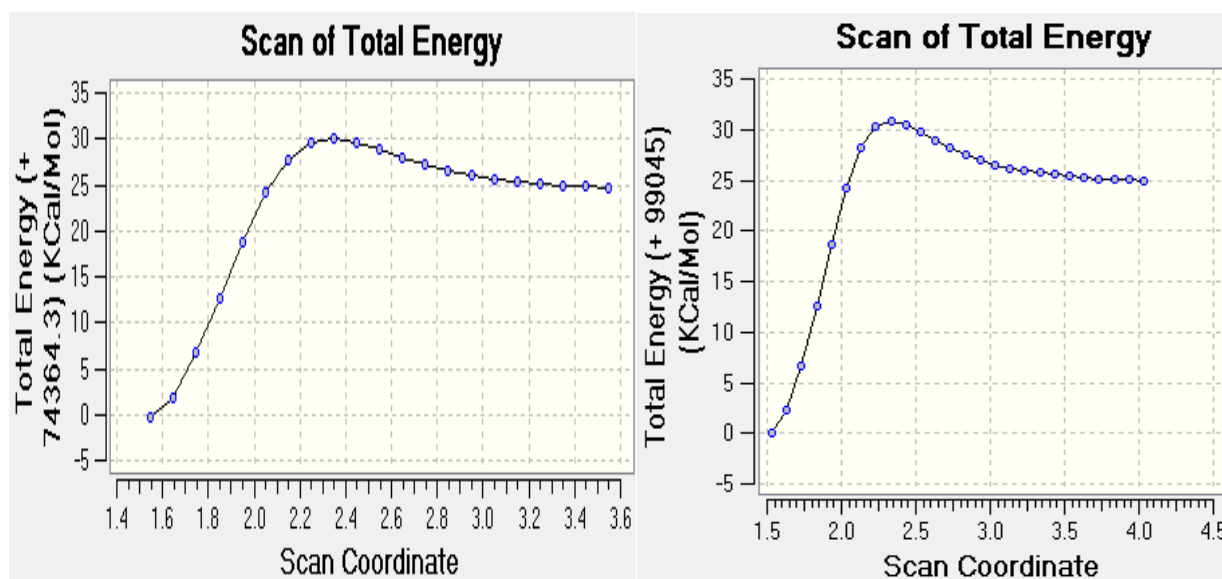
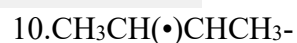
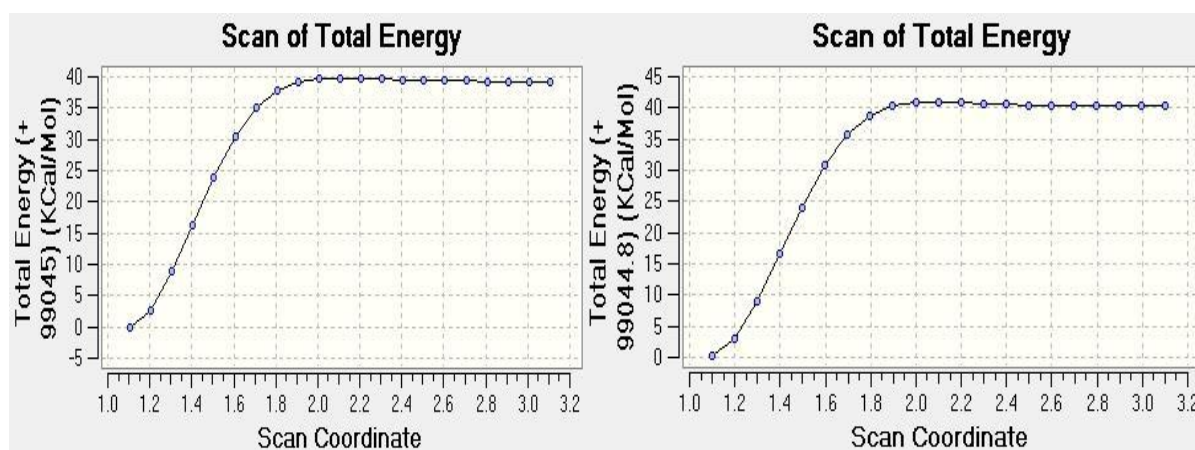
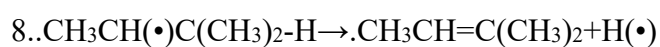
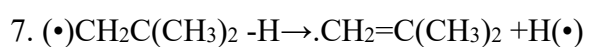
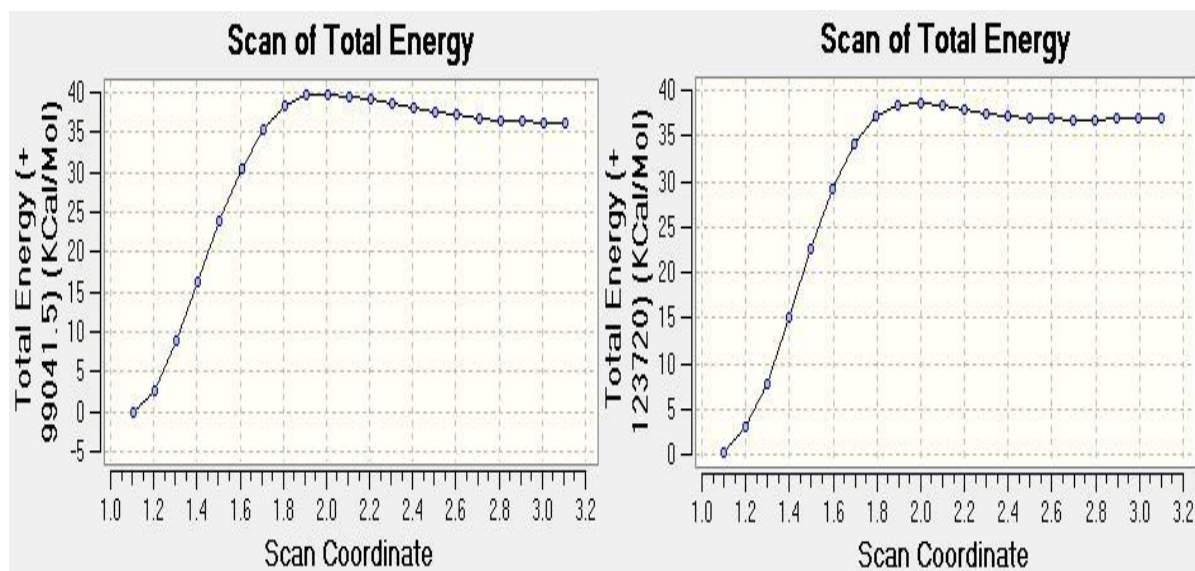
74. Zhou CW, Li ZR, Li XY. «Kinetics and mechanism for formation of enols in reaction of hydroxide radical with propene.» *Journal of Physical Chemistry A.*» **2009**;113(11):2372-2382. doi:10.1021/jp808574g
75. Tian Z, Li J, Yan Y. “Theoretical *ab-initio* kinetics of the reactions between isobutene plus hydroxyl. *Chem Phys Lett.*” **2019**;720:83-92. doi:10.1016/j.cplett.2019.01.057
76. Piqueras, M.C & Crespo, Rodrigo & Nebot-Gil, I & Tomas, tomas fu.. “*Thermochemical analysis of the $OH+C_2H_4 \rightarrow C_2H_4OH$ reaction using accurate theoretical methods.*” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 537. 199-212. 10.1016/S0166-1280(00)00677-1.
77. “Φυσικοχημεία Τόμος ΙΙ”, P. W. Atkins, , Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 104-105 **2009**
78. Κορέλης Λάμπρος, *Πτυχιακή Εργασία*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2019**.
79. a) M. G. Evans, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, 2, 271; M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman, J. *Polym. Sci.* **1948**, 3, 866; b) N. N. Semenov, *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity (Engl. Transl.) Princeton Press, Princeton*, **1958**, pp. 29 -33; (γ) P. C. Varras, A. K. Zarkadis, Ground- and triplet excited-state properties correlation: a computational CASSCF/CASPT2 approach based on the photodissociation of allylsilanes, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116, 1425-1434.
80. **Marcus, R. A.**, *Unusual slopes of free energy plots in kinetics. Journal of the American Chemical Society.* **1969**;91(26): 7224–7225. doi:10.1021/ja01054a003 .
81. **Sirjean, B., Glaude, P. A., Ruiz-Lopez, M. F., & Fournet, R.** *Theoretical Kinetic Study of Thermal Unimolecular Decomposition of Cyclic Alkyl Radicals. The Journal of Physical Chemistry.* **2008**;112(46):11598–11610. doi:10.1021/jp805640s
82. Προκαταρκτικές ενδείξεις αναφέρθηκαν στη Πτυχιακή μου Εργασία.⁷⁸

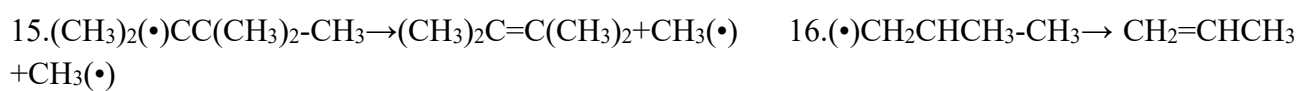
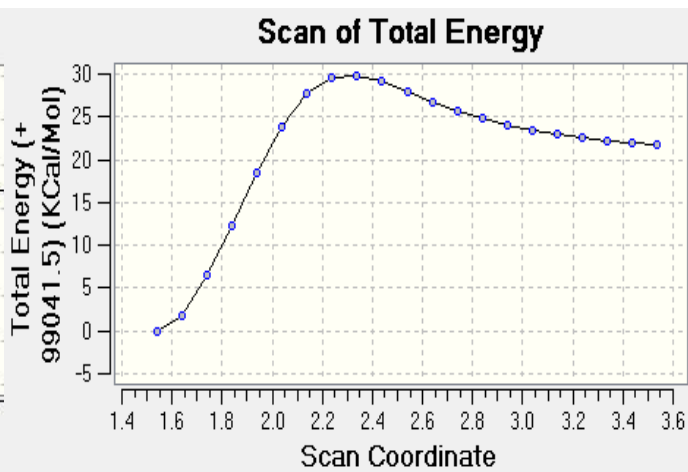
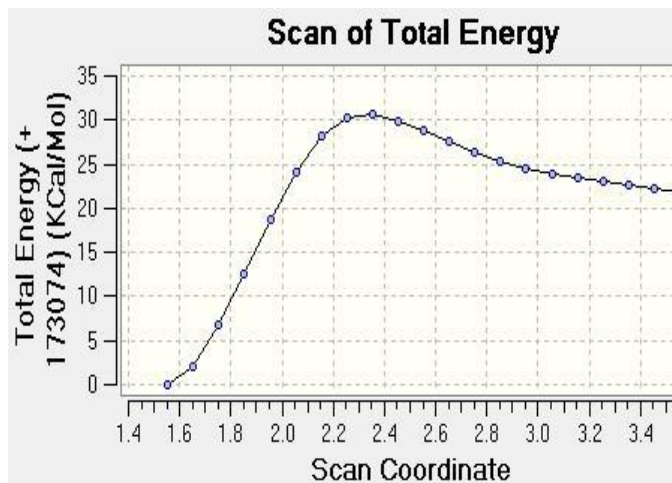
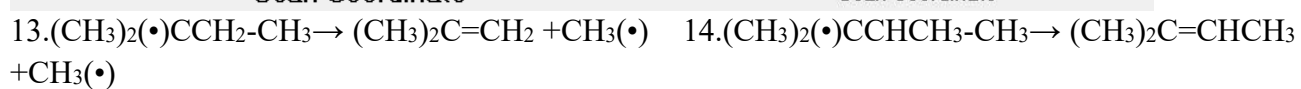
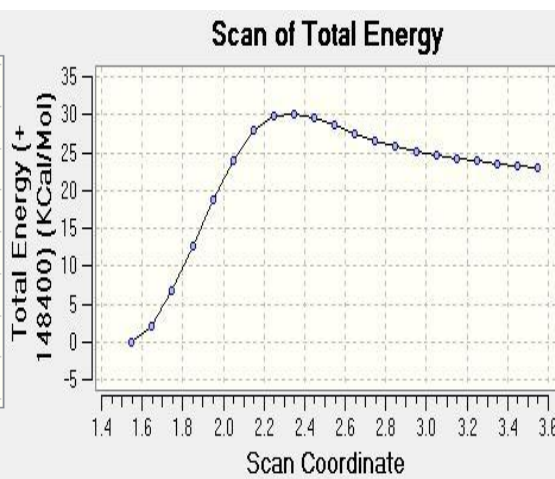
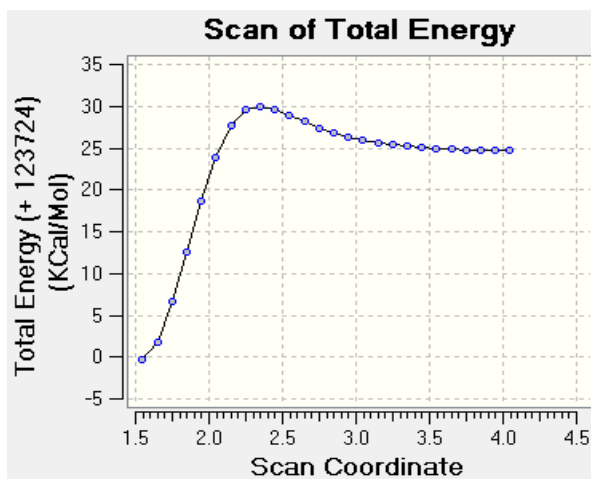
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ C_β-A

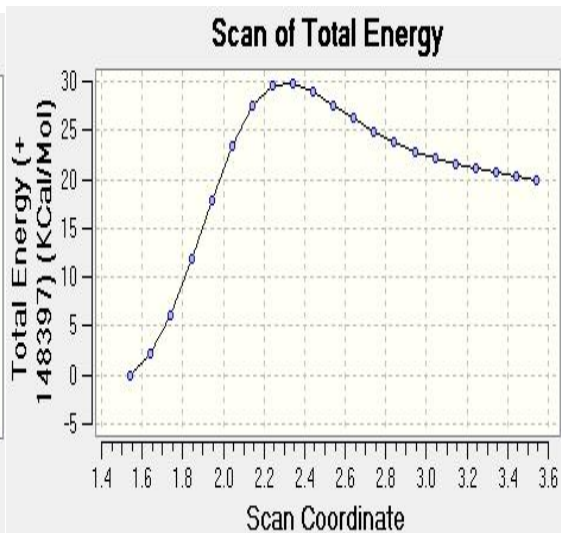
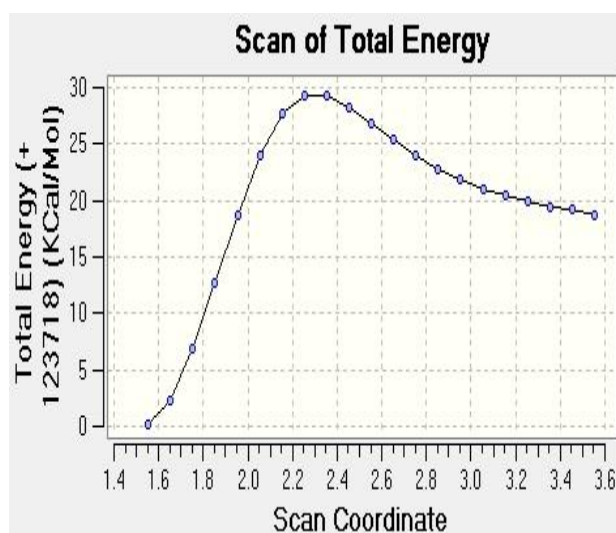
Ενεργειακά προφίλ δυναμικής ενέργειας για την CBS-QB3



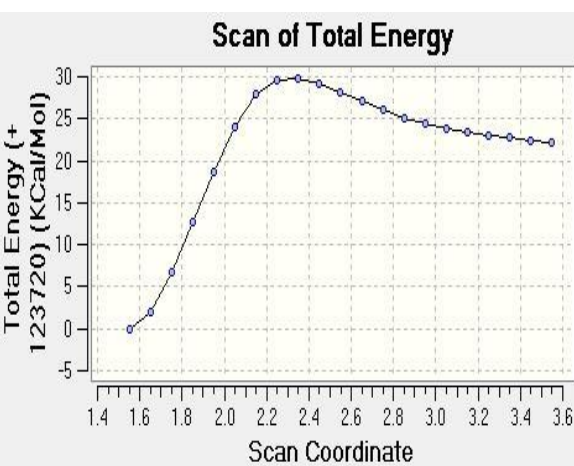
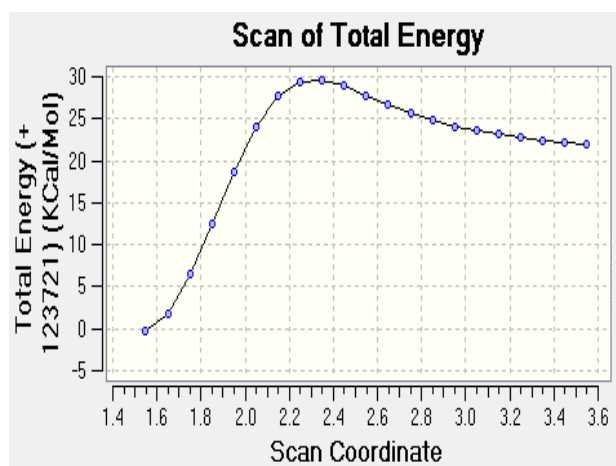




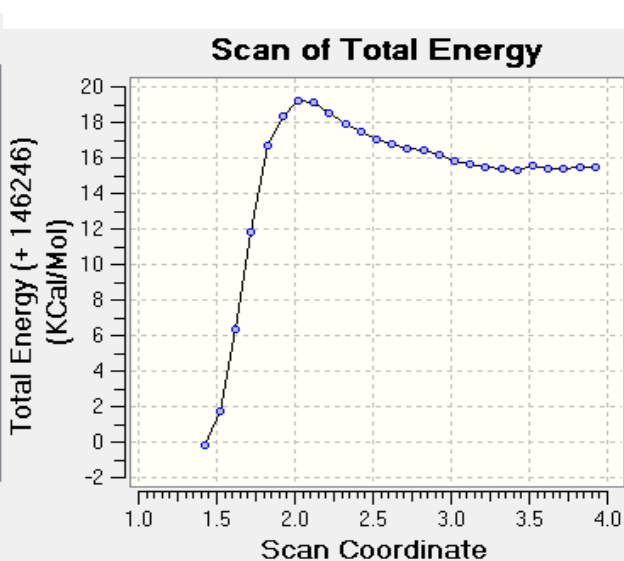
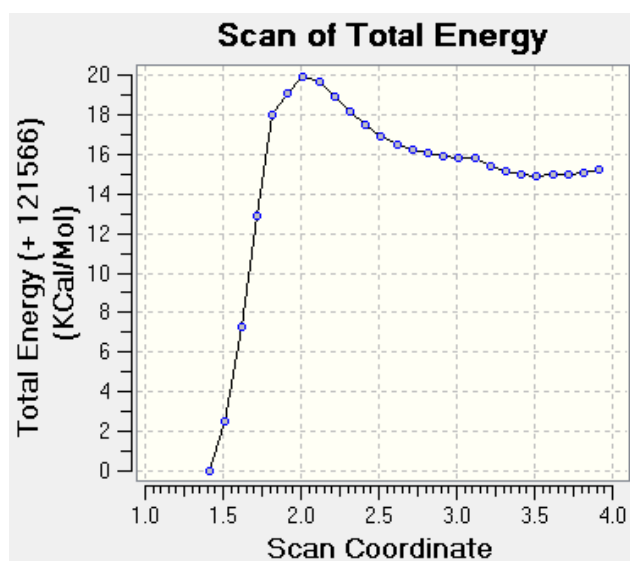




17. $(\bullet)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3(\bullet)$ 18 $\text{CH}_3(\bullet)\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3(\bullet)$

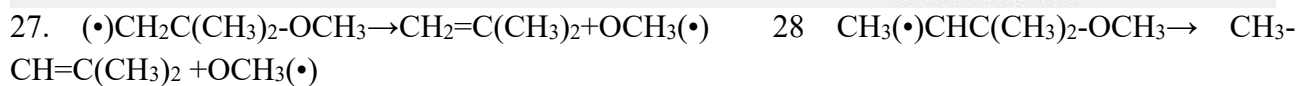
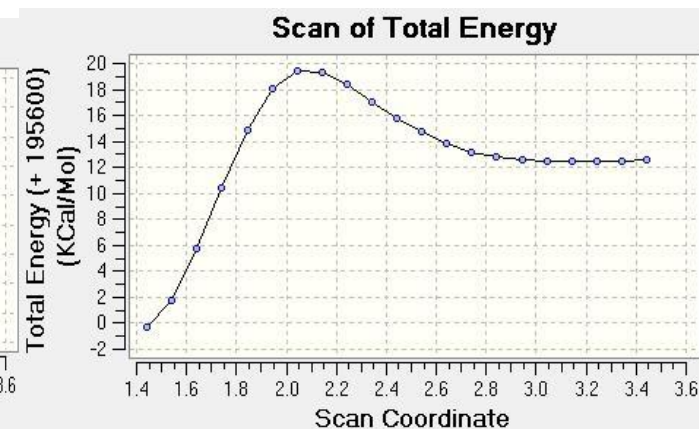
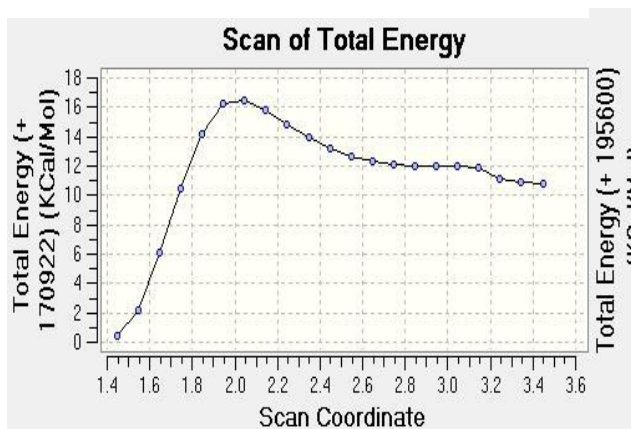
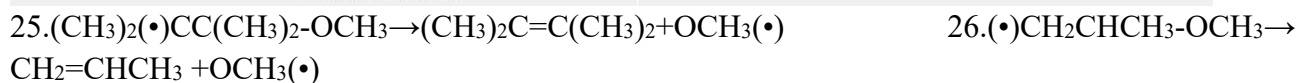
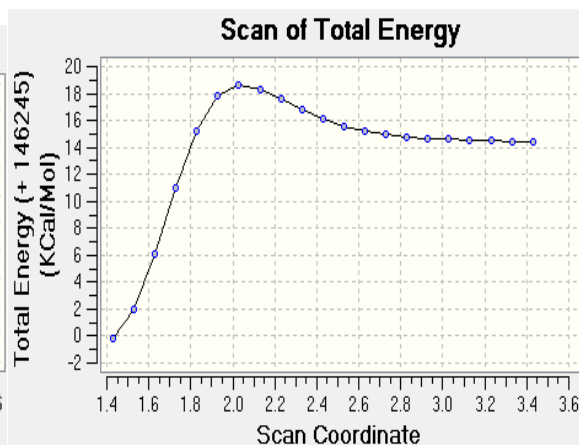
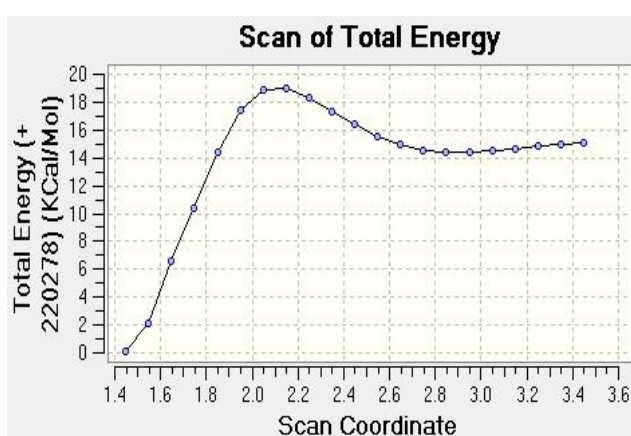
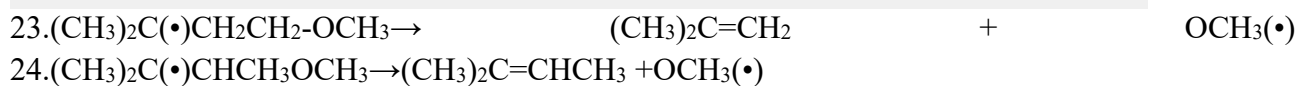
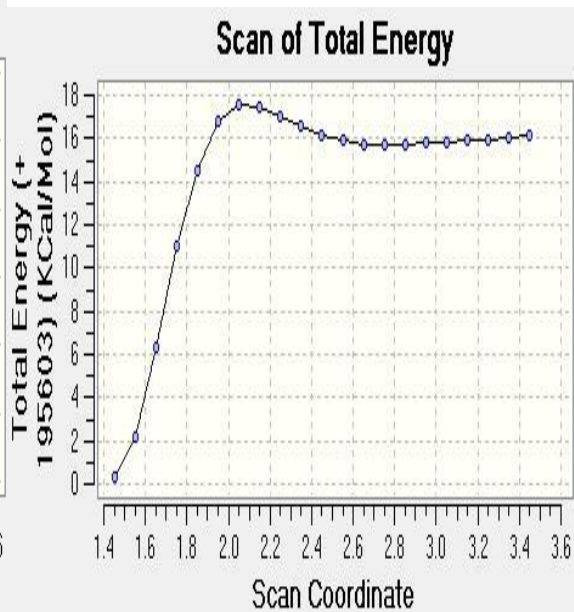
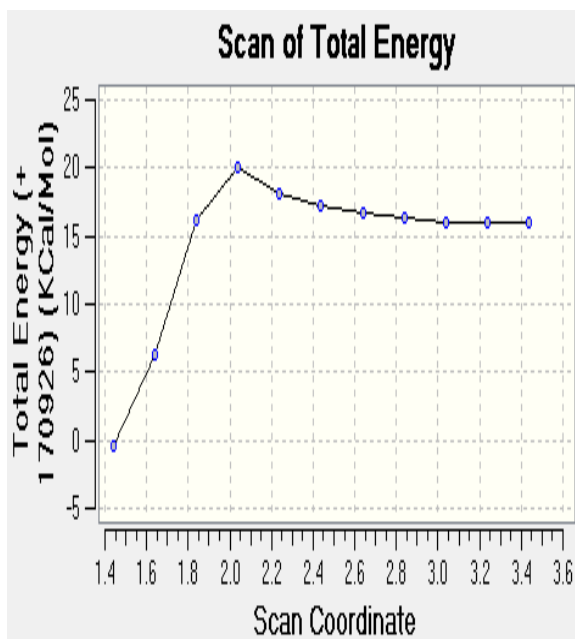


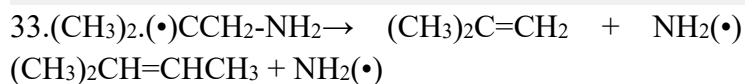
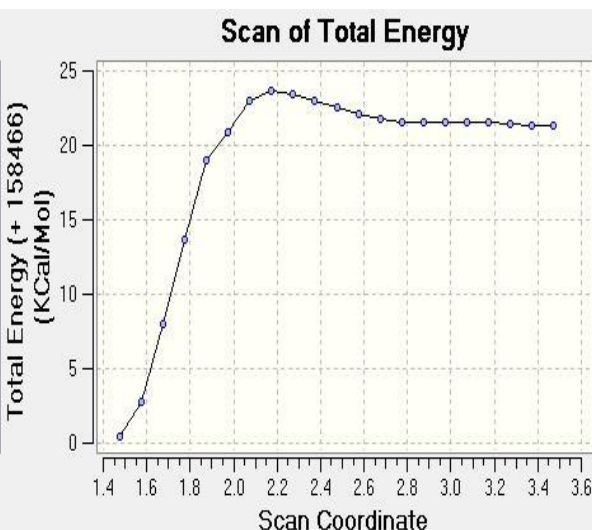
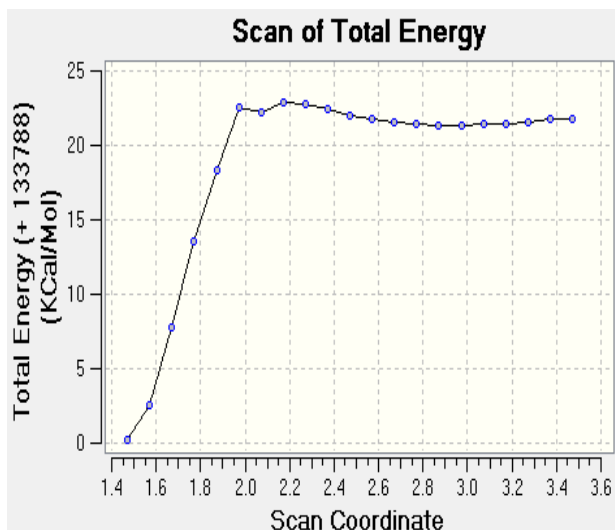
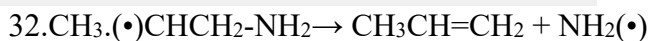
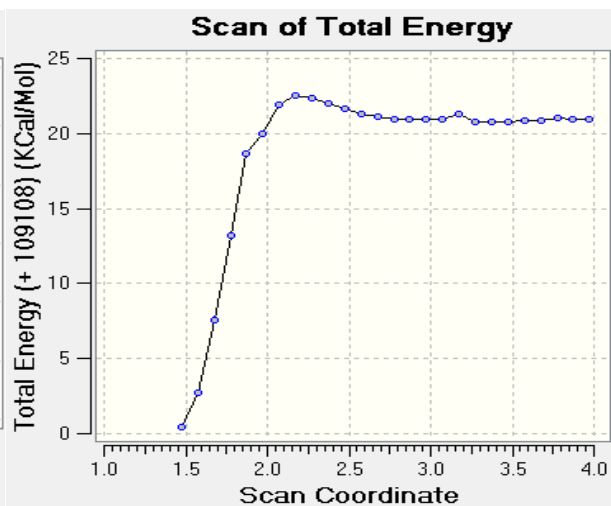
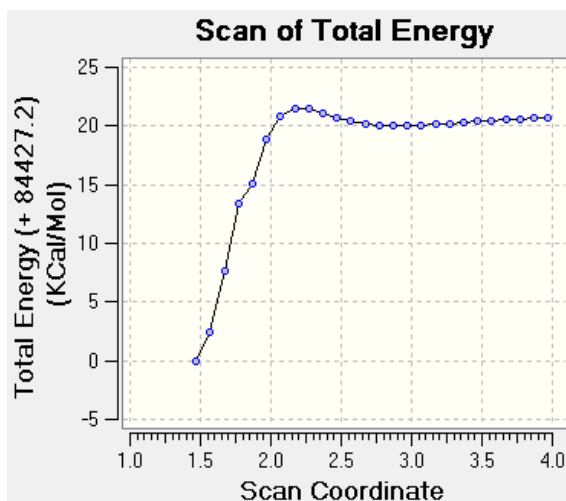
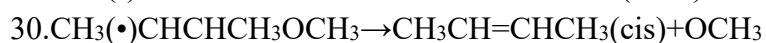
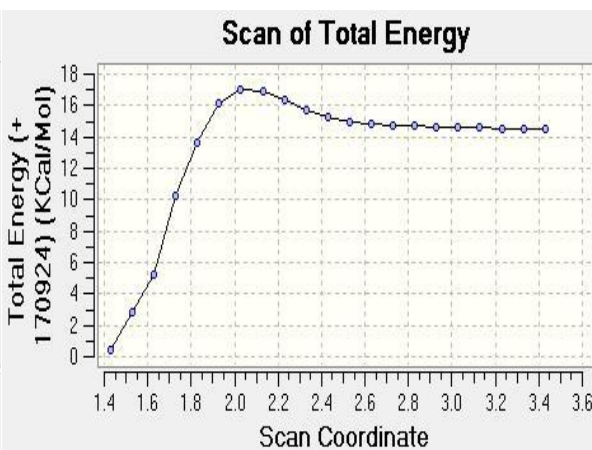
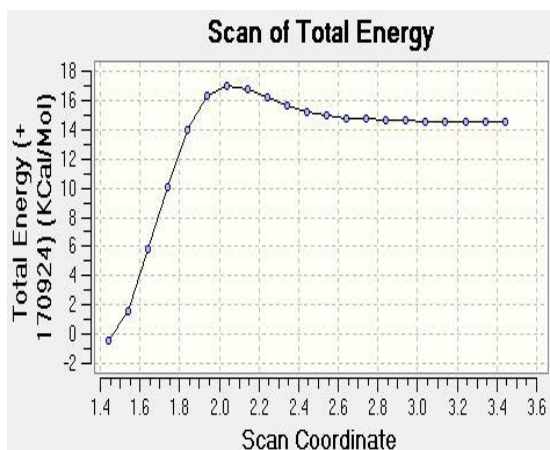
19. $\text{CH}_3(\bullet)\text{CHCHCH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3(\text{trans}) + \text{CH}_3(\bullet)$ 20. $\text{CH}_3(\bullet)\text{CHCHCH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3(\text{cis}) + \text{CH}_3(\bullet)$

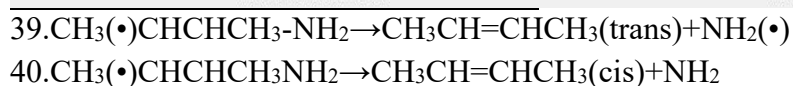
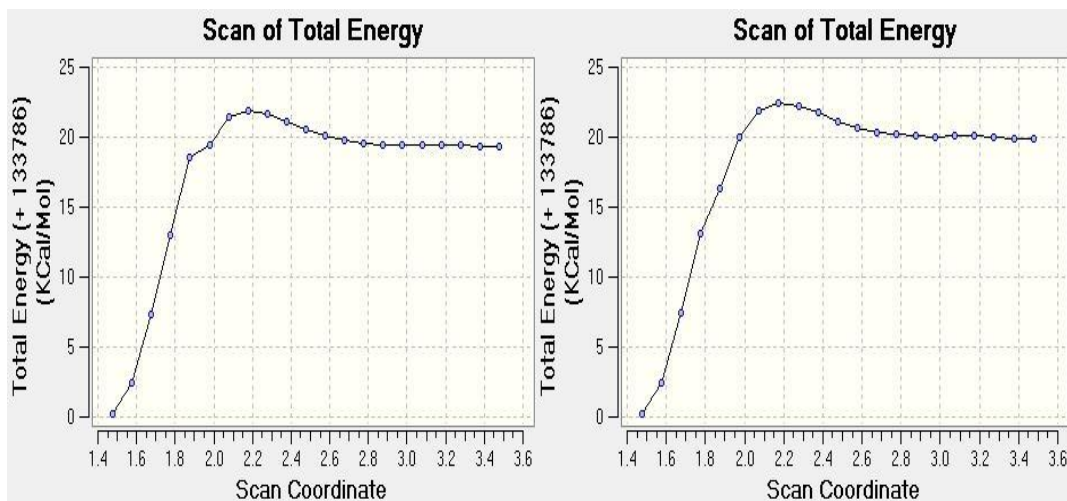
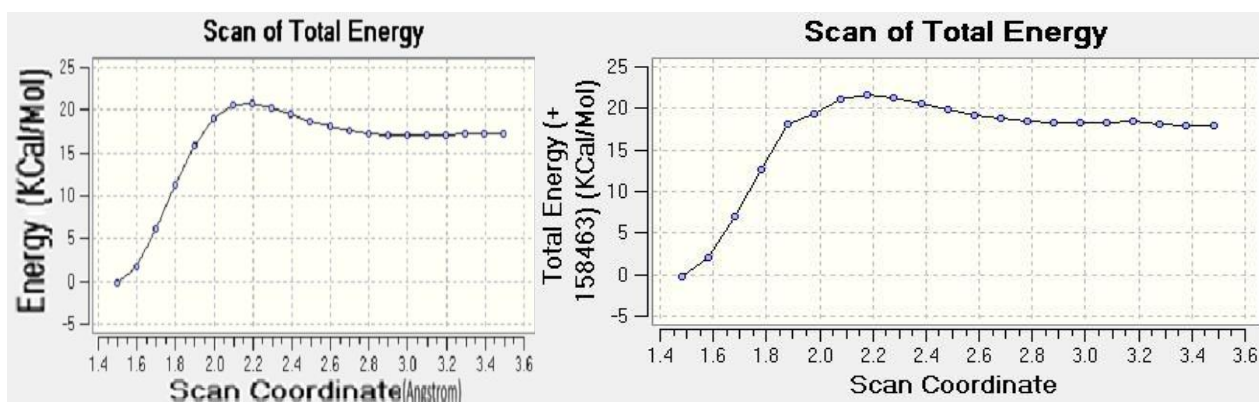
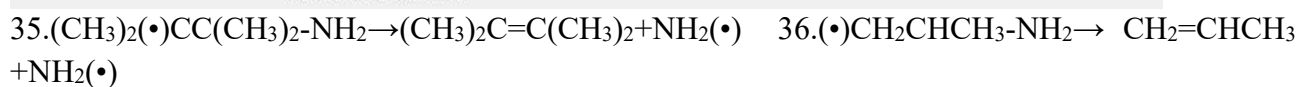
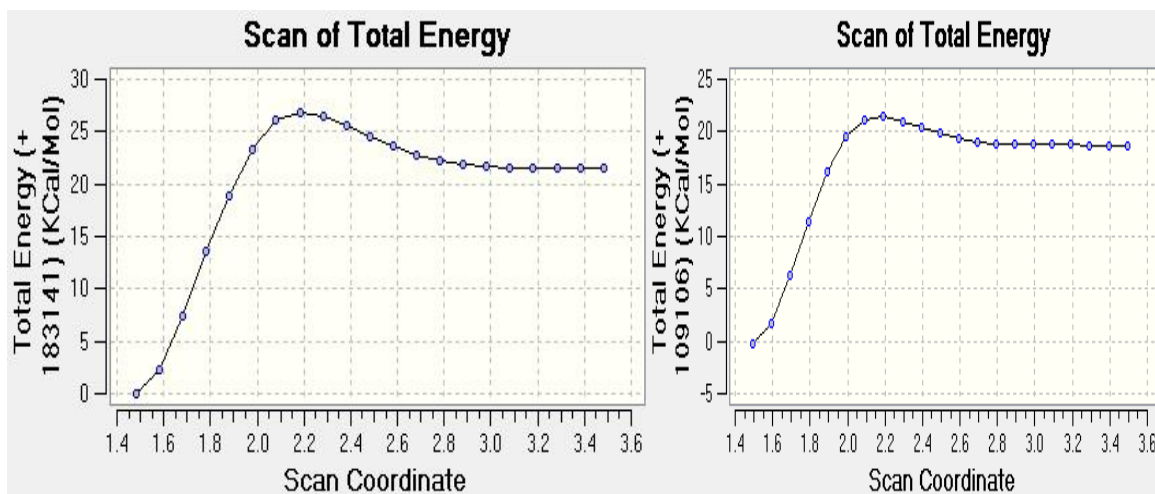


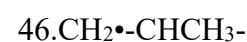
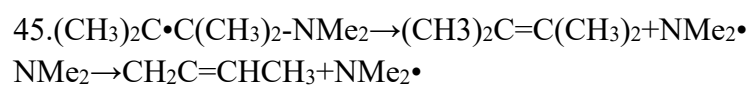
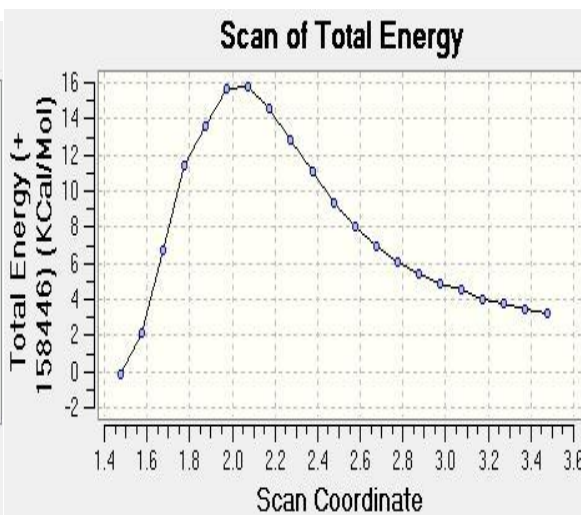
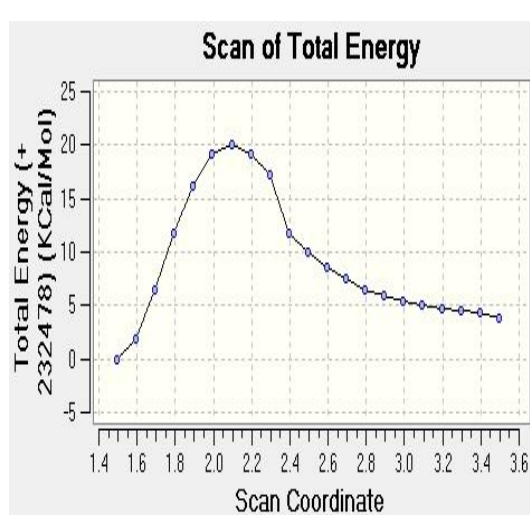
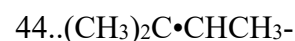
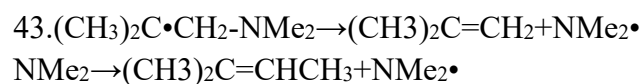
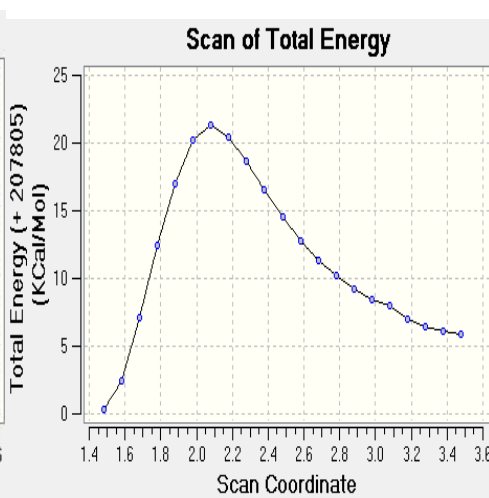
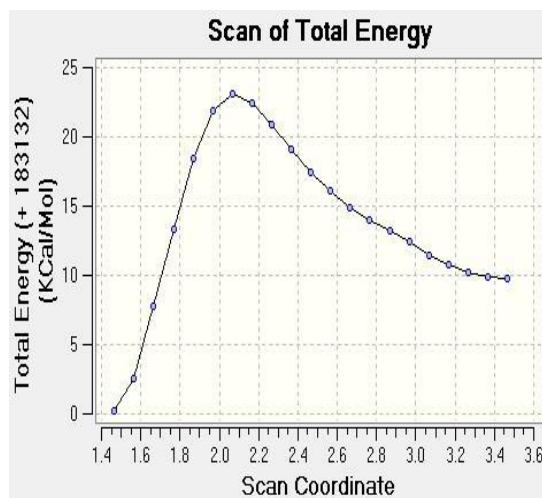
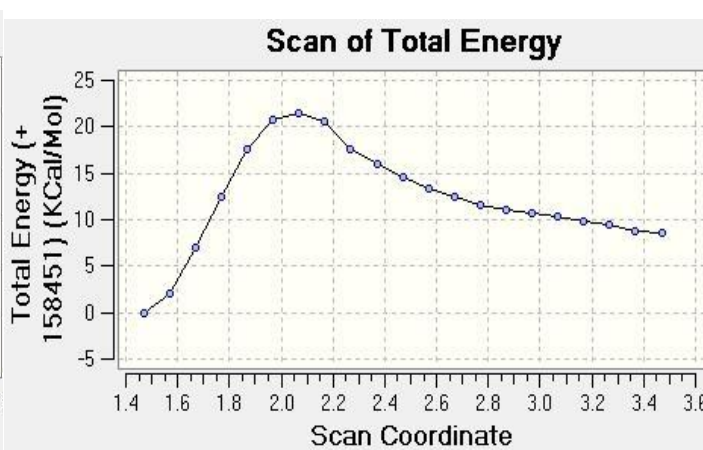
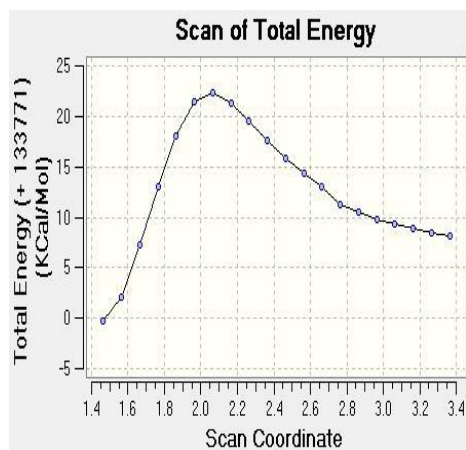
21. $(\bullet)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{OCH}_3(\bullet)$
 $+ \text{OCH}_3(\bullet)$

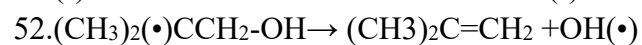
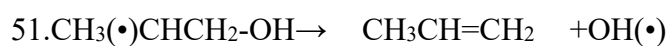
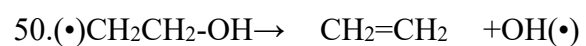
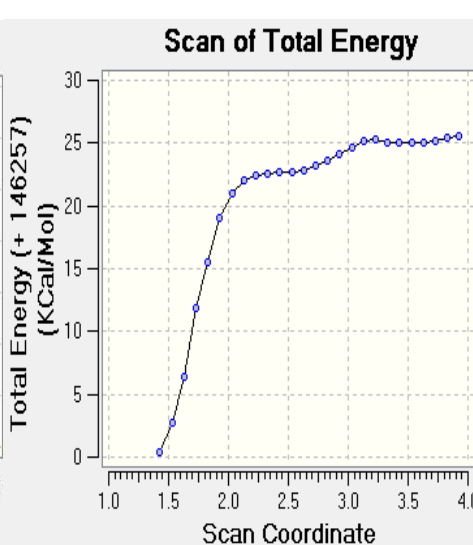
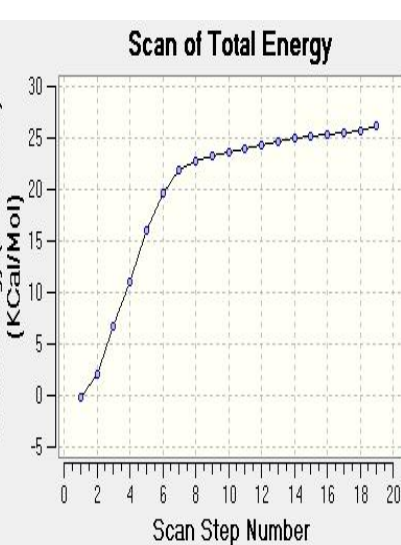
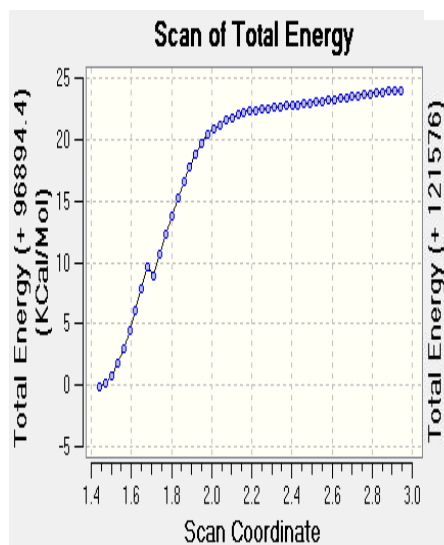
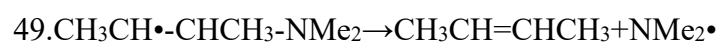
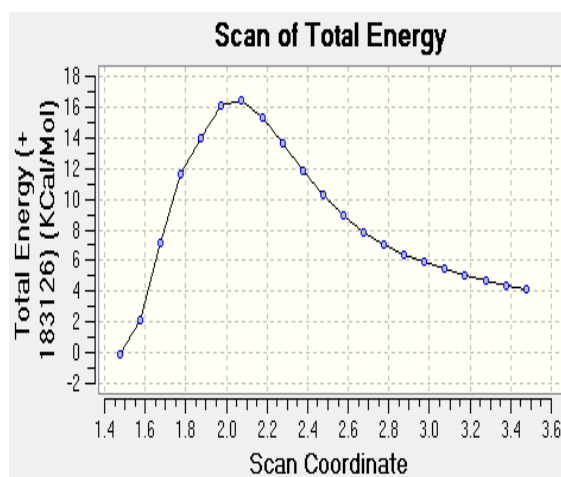
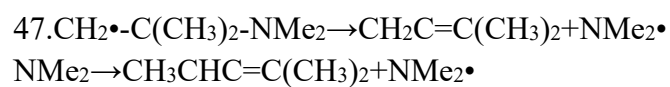
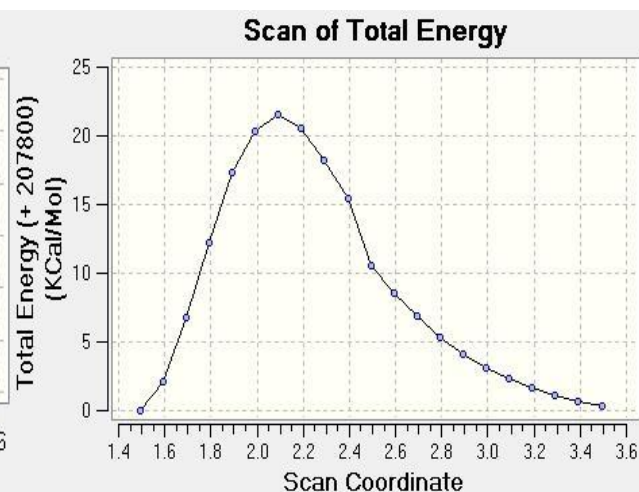
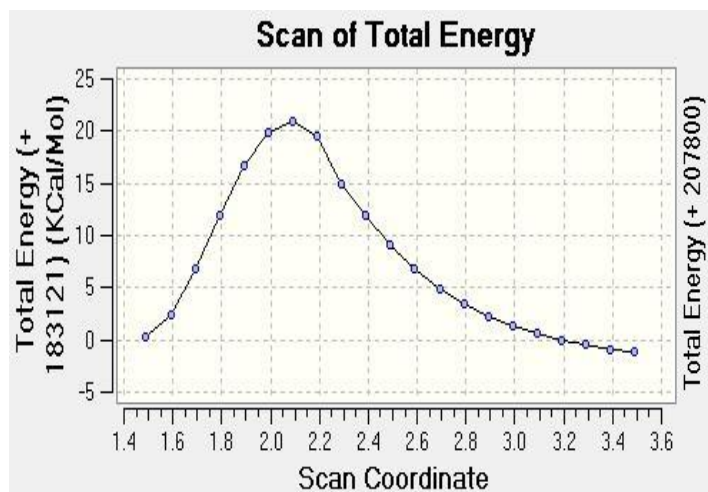
22. $\text{MeC}(\bullet)\text{CH}_2\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{MeCH}=\text{CH}_2$

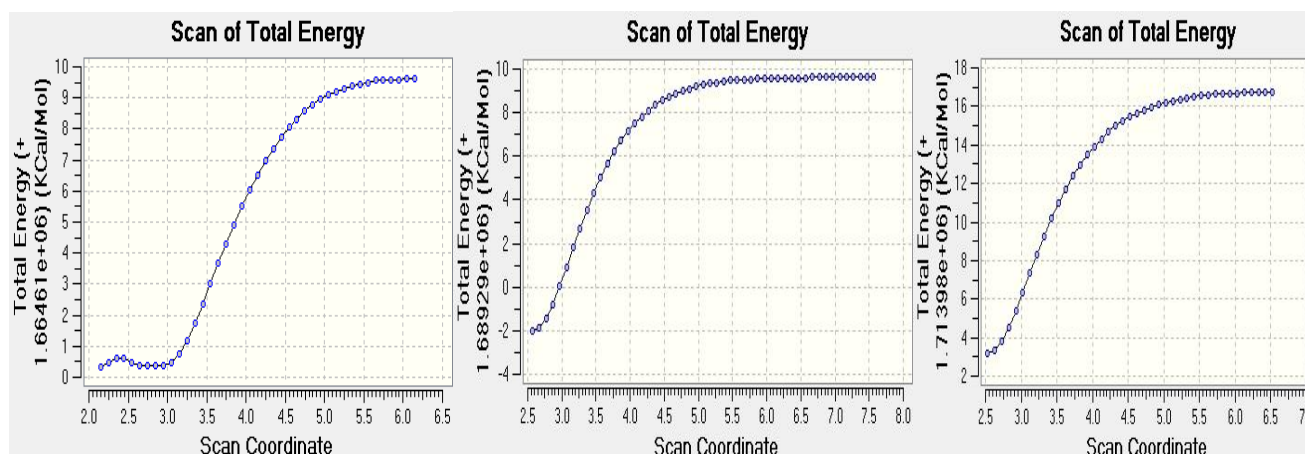
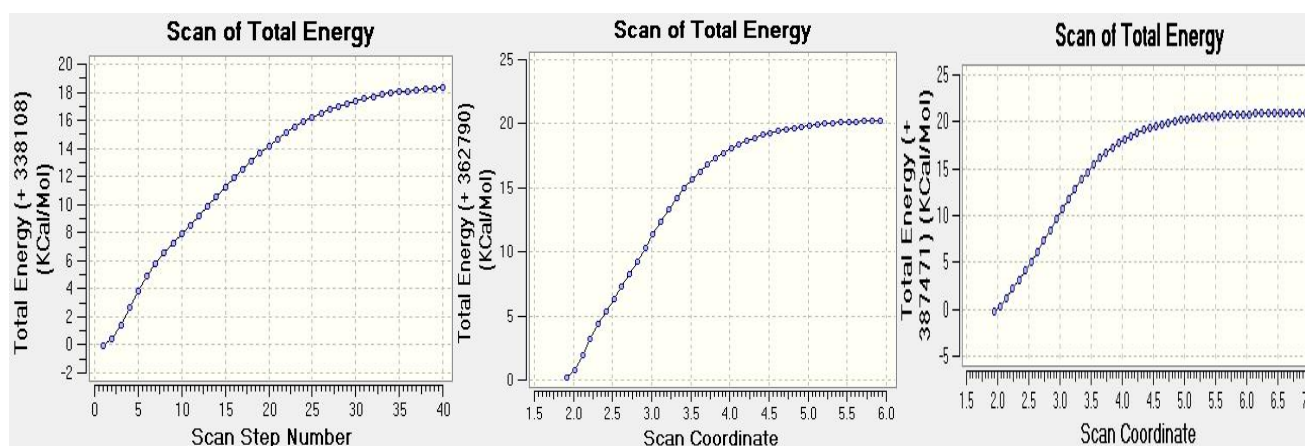
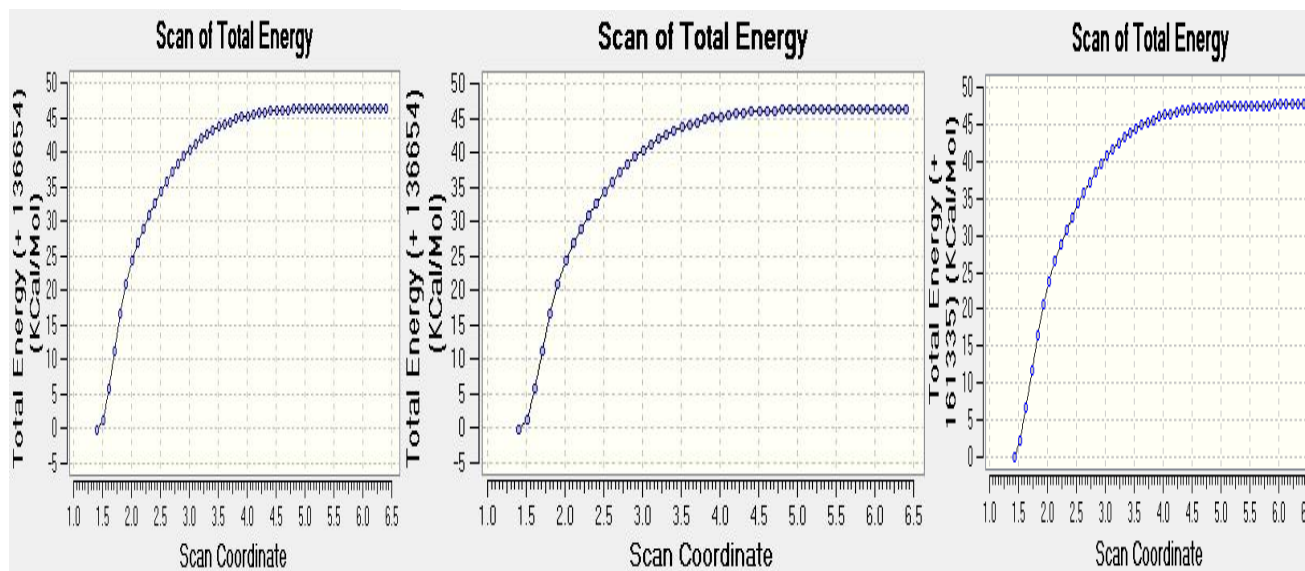






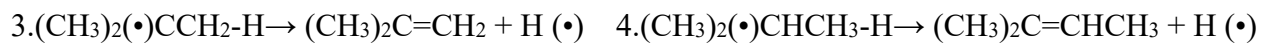
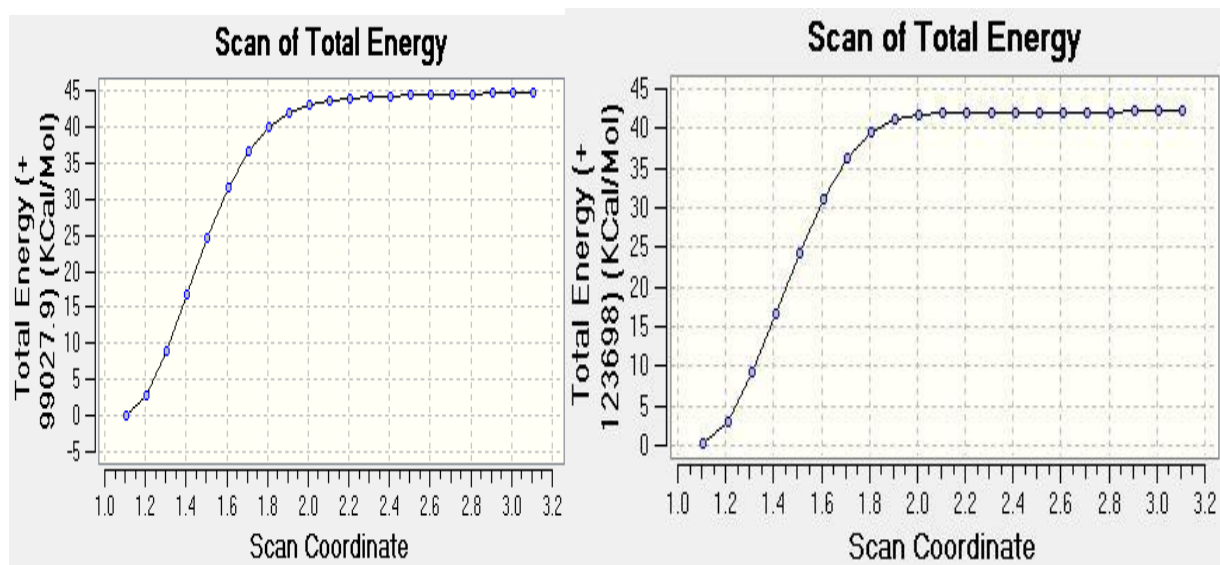
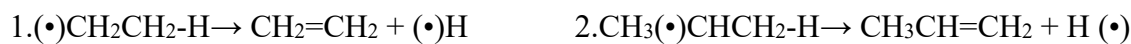
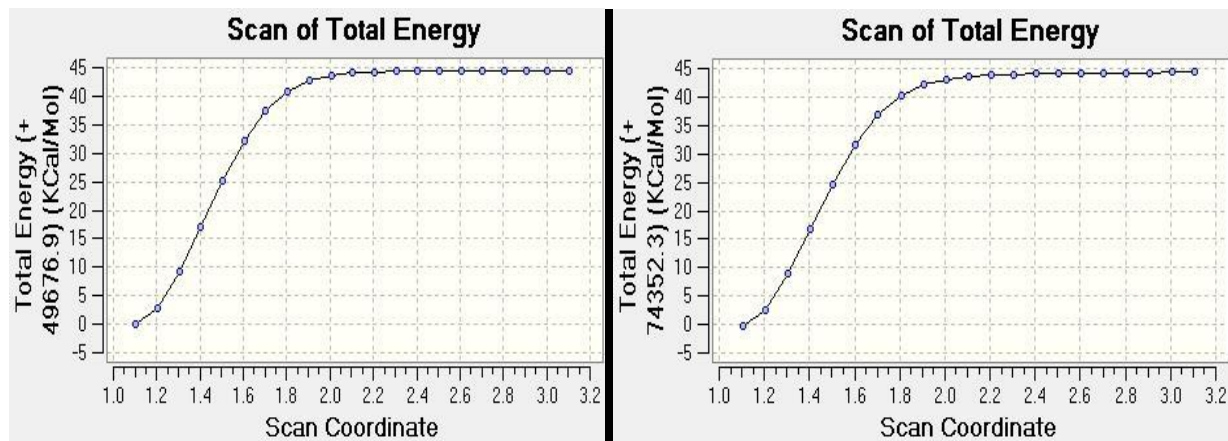


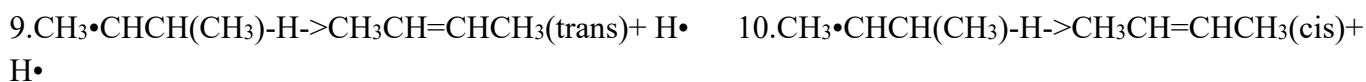
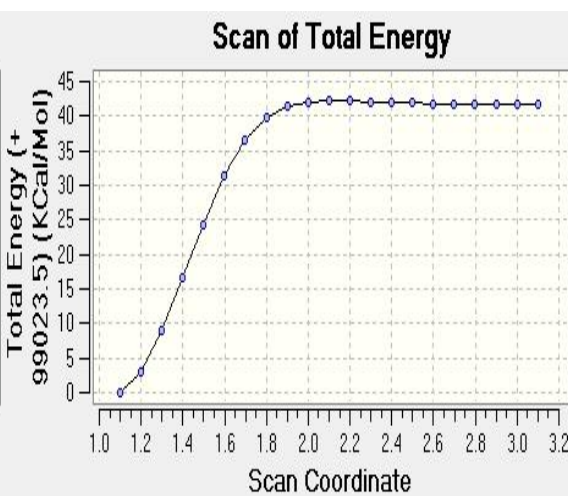
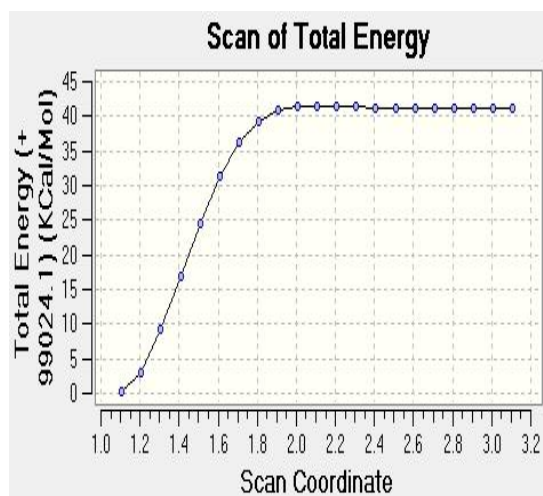
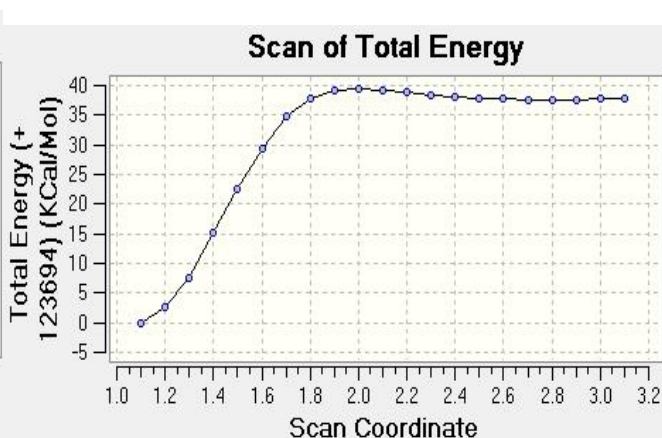
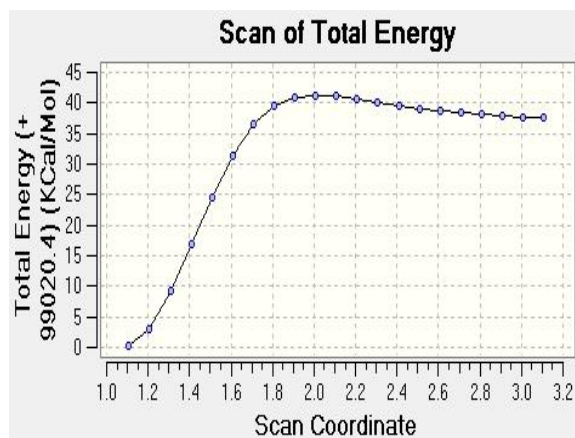
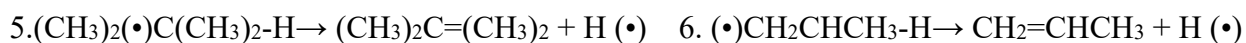
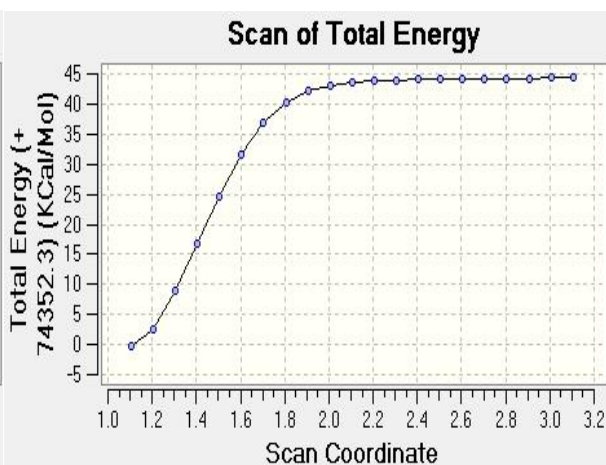
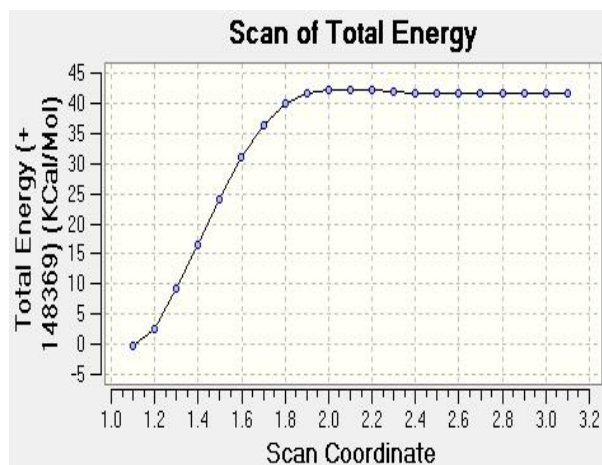


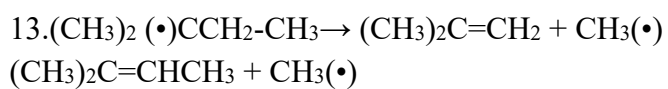
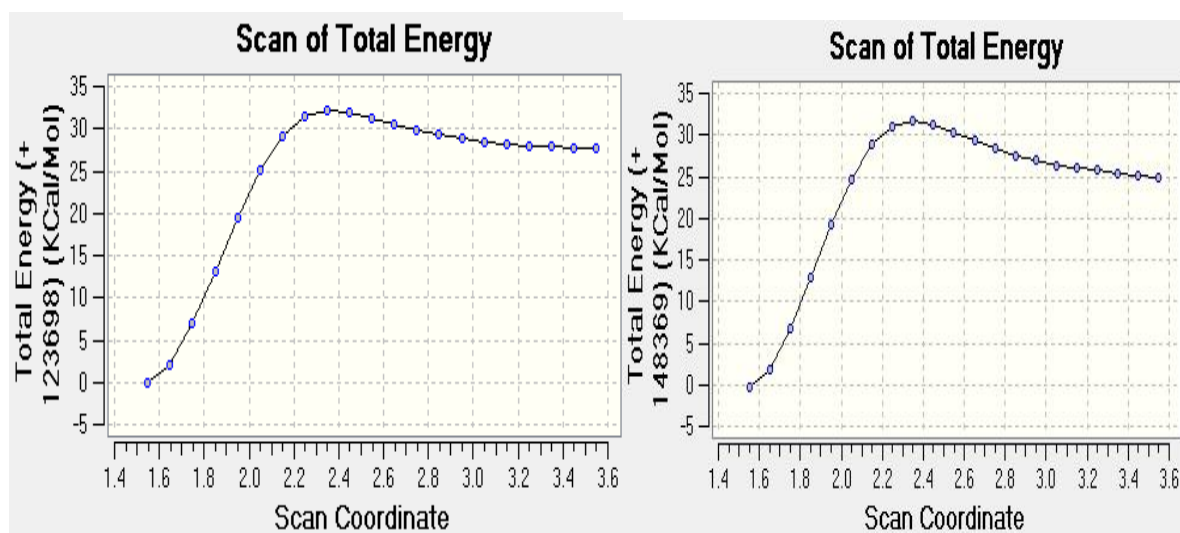
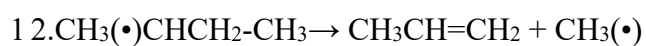
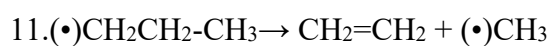
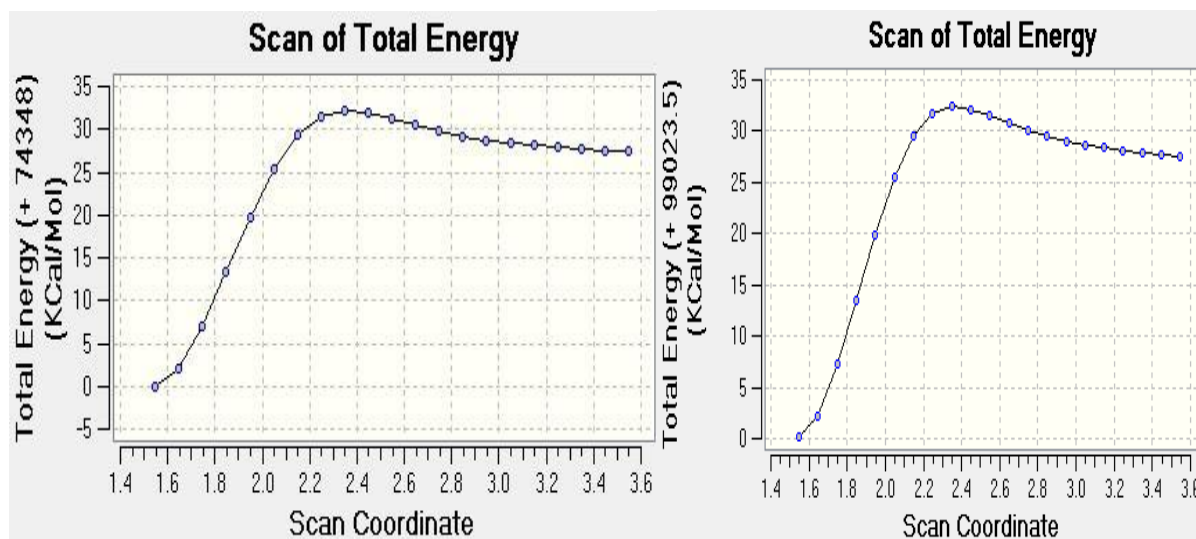


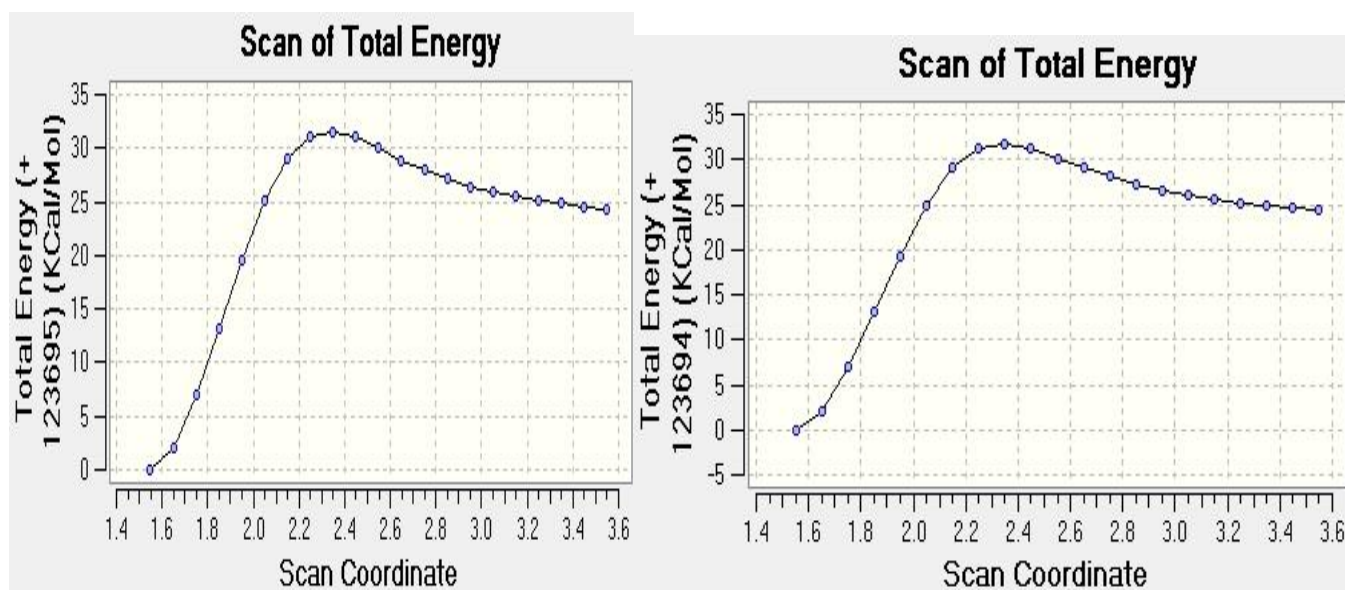
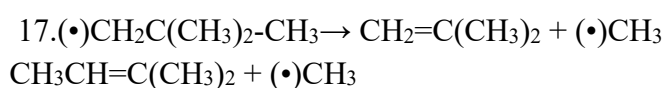
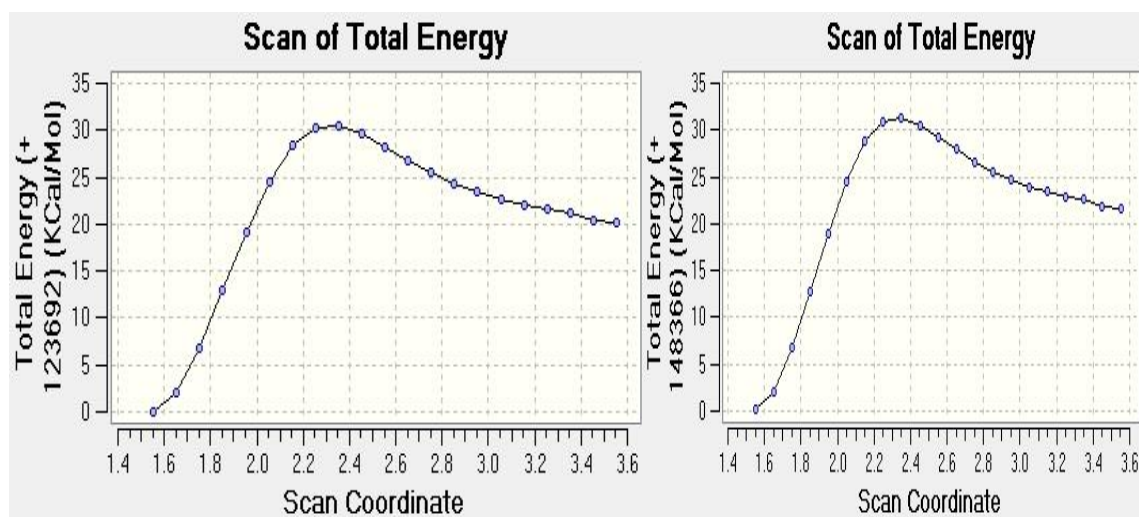
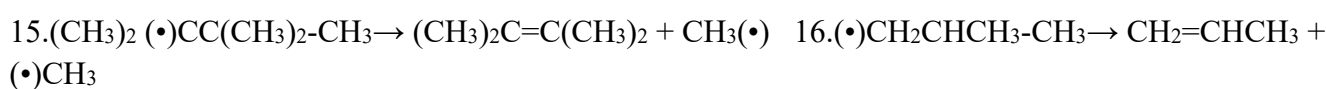
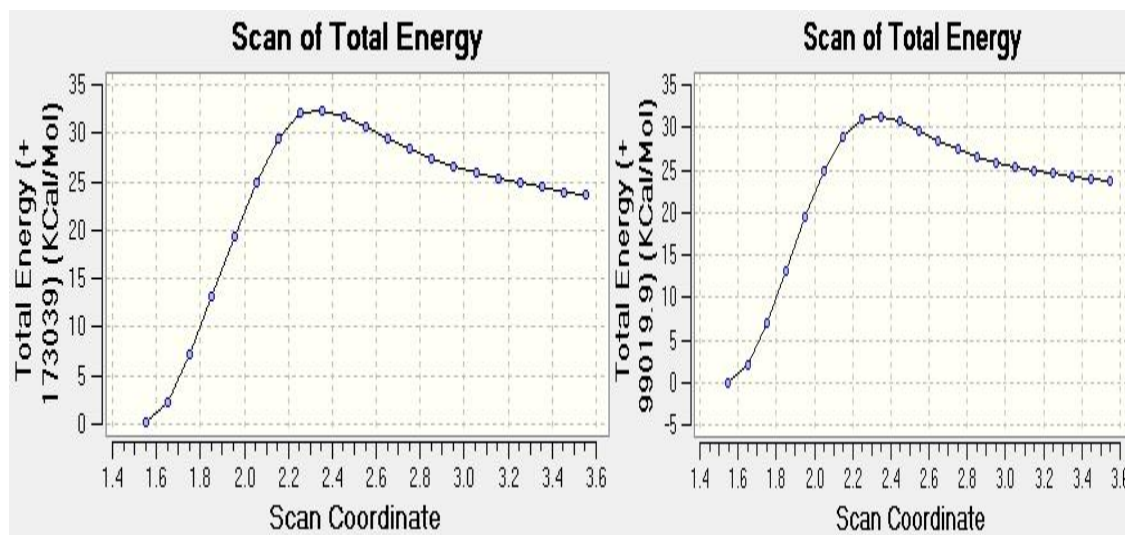


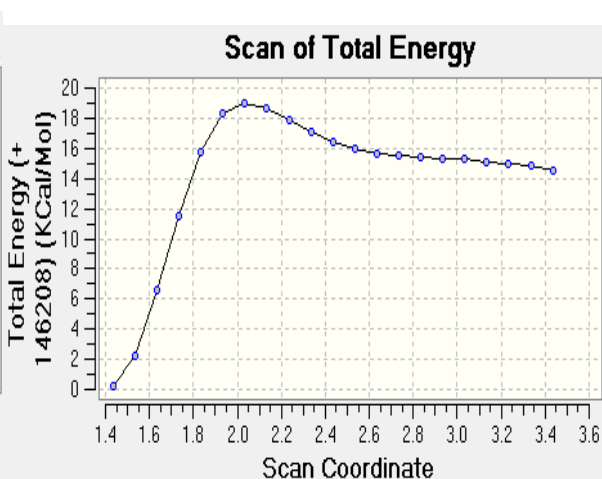
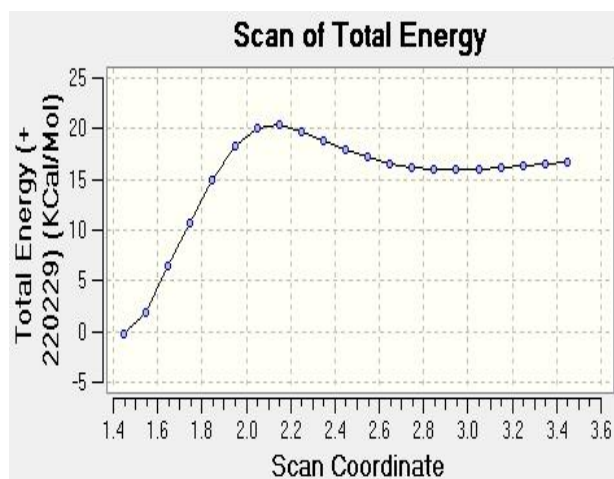
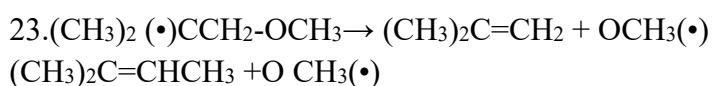
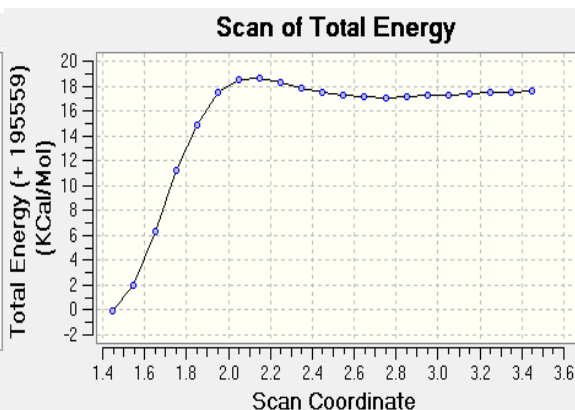
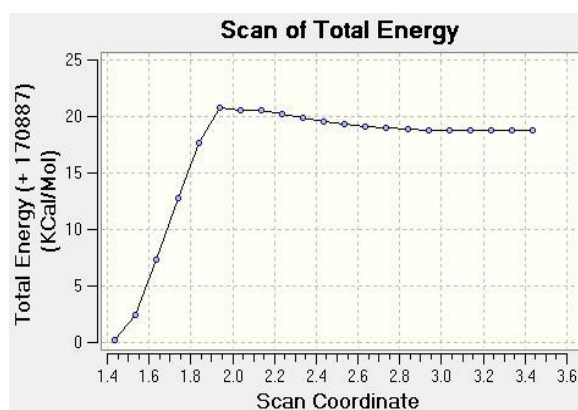
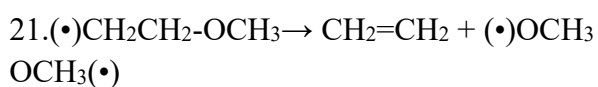
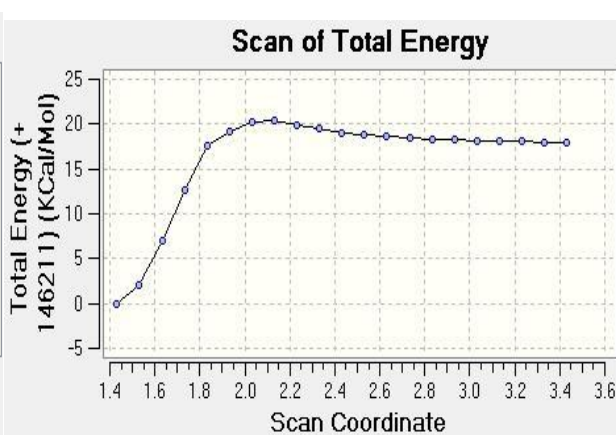
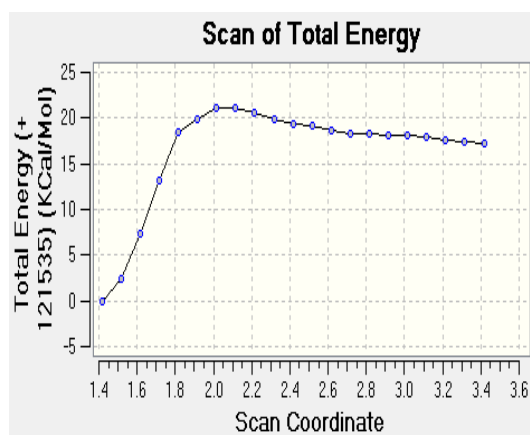
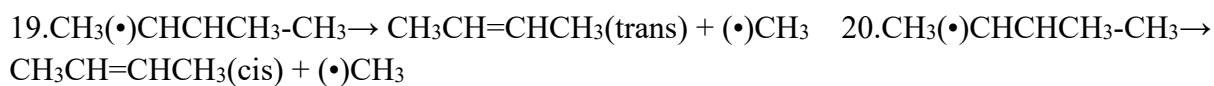
Ενεργειακά προφίλ δυναμικής ενέργειας για την B3LYP/6/31g(d,p)

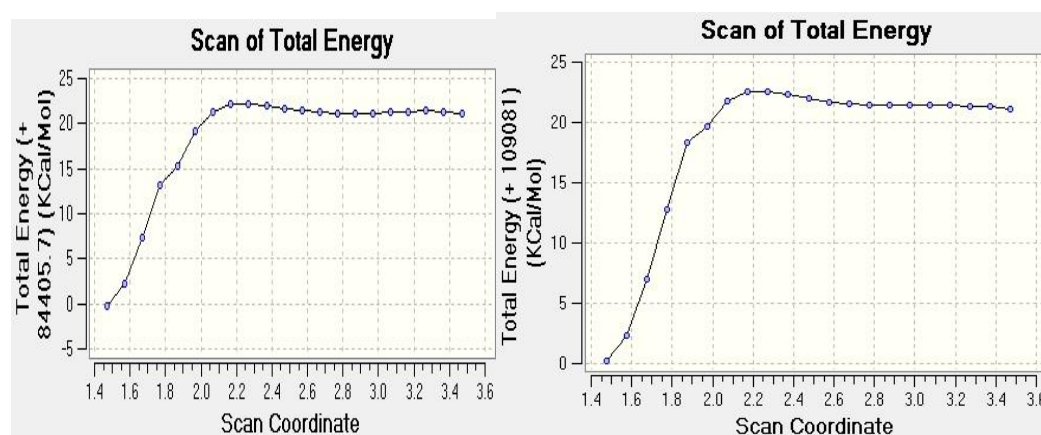
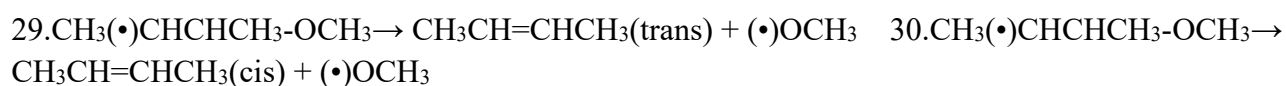
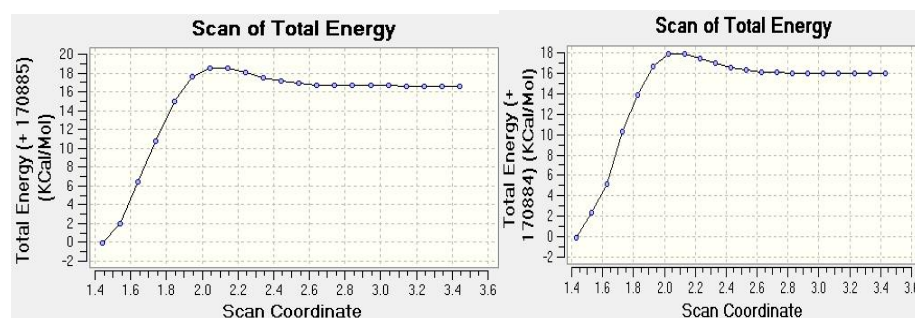
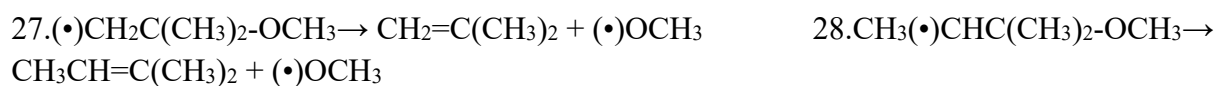
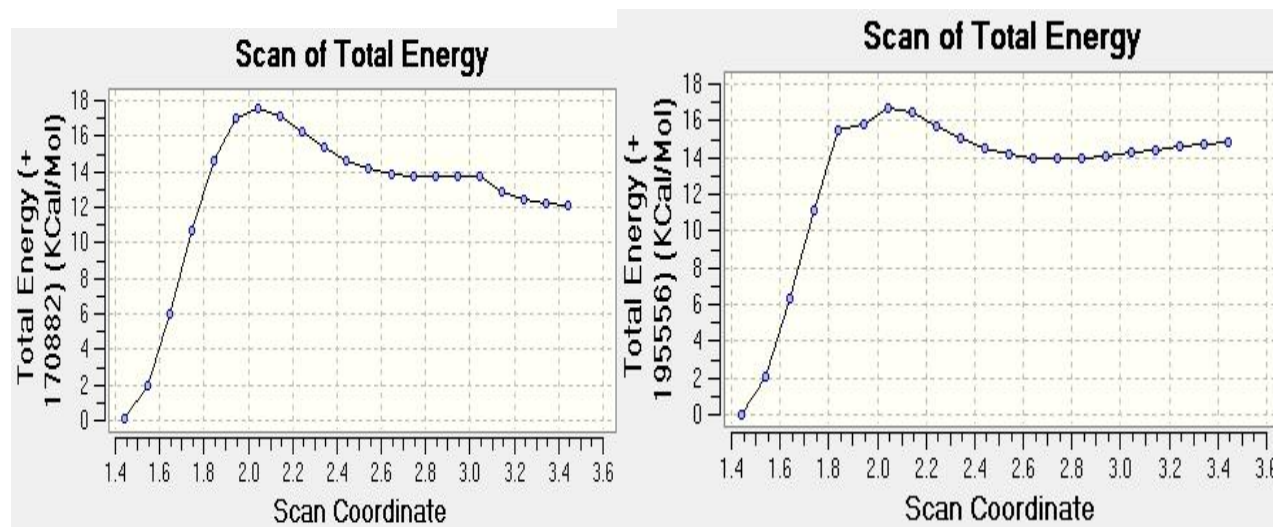
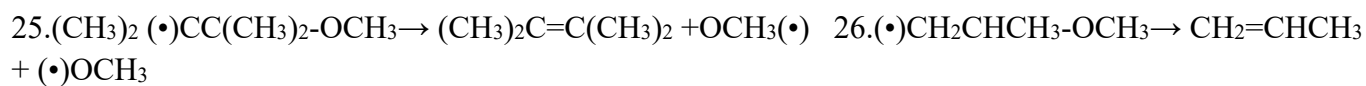


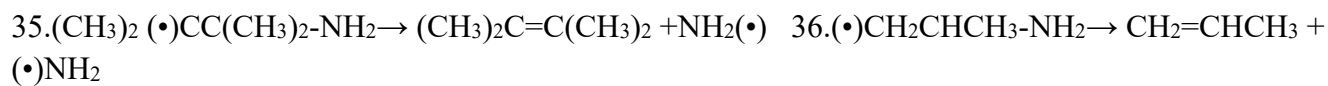
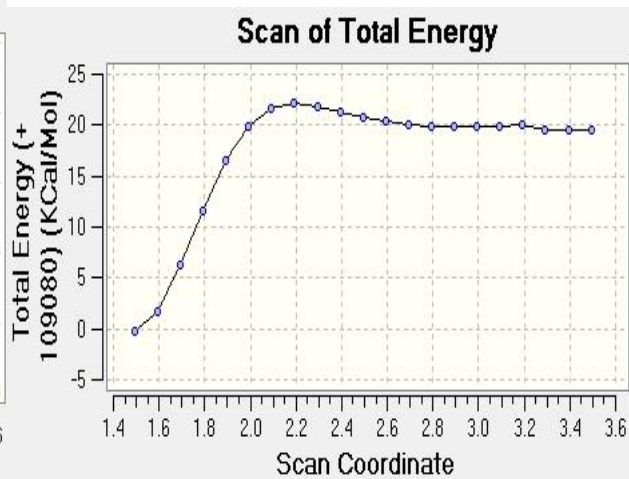
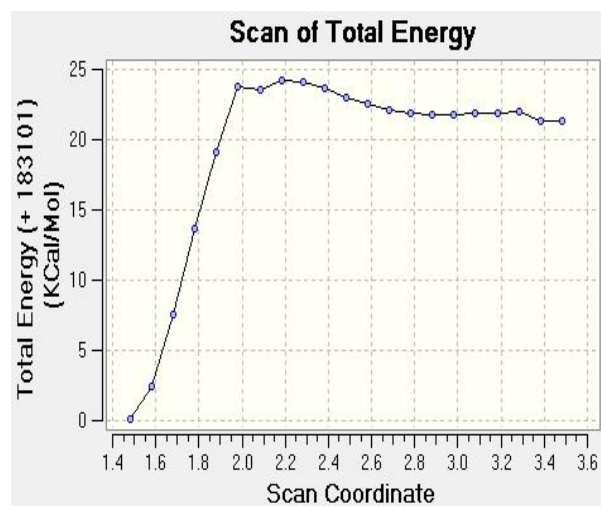
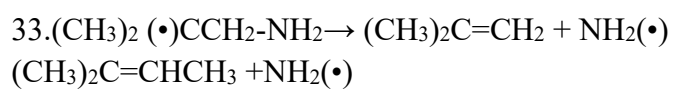
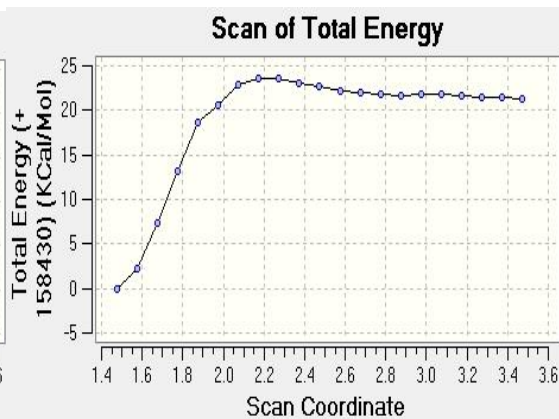
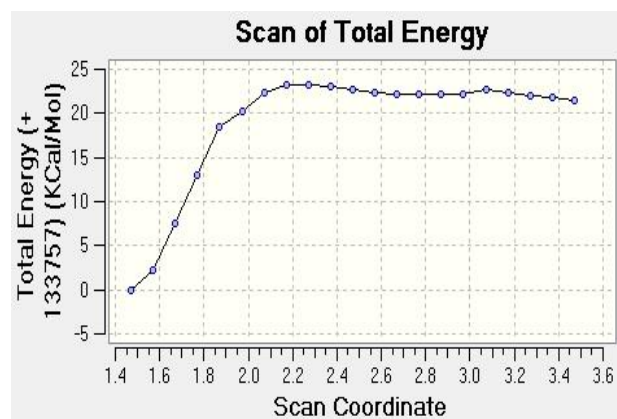
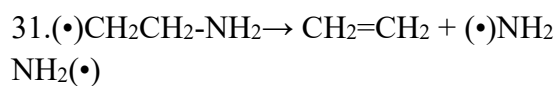


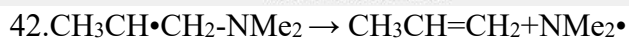
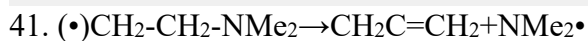
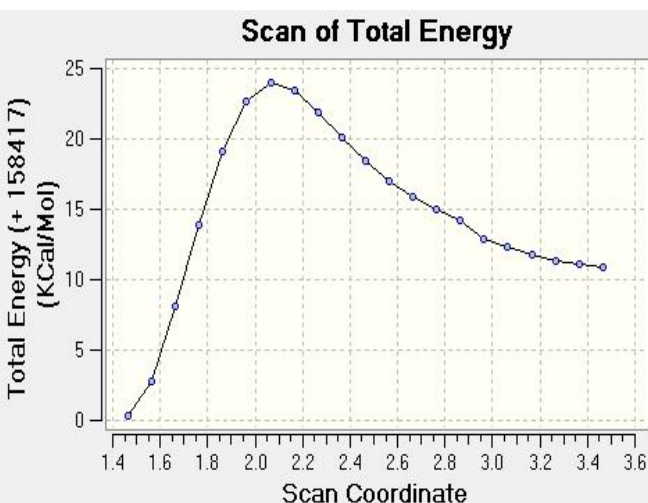
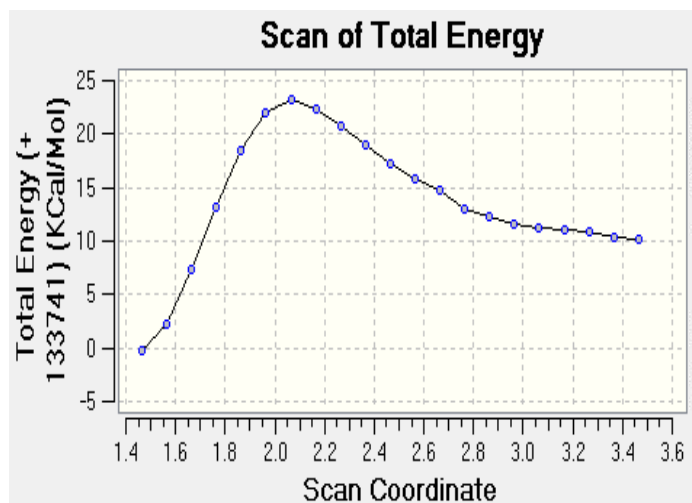
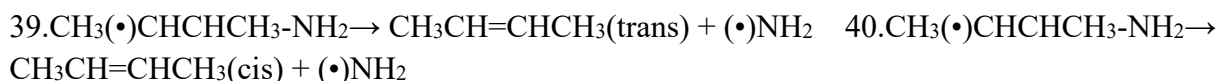
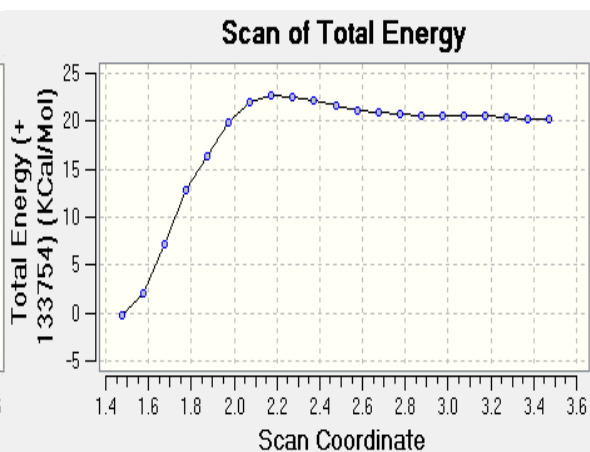
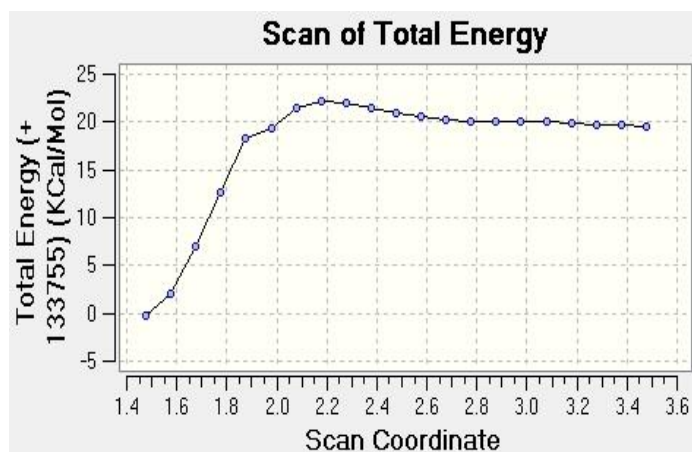
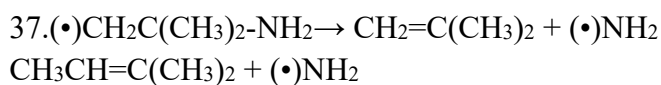
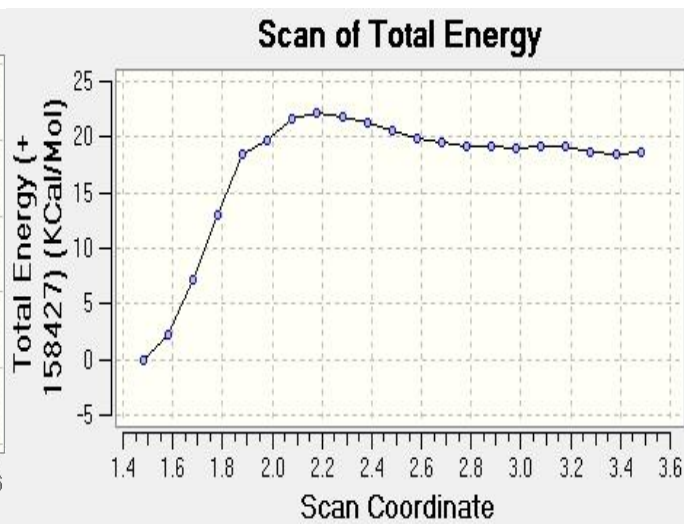
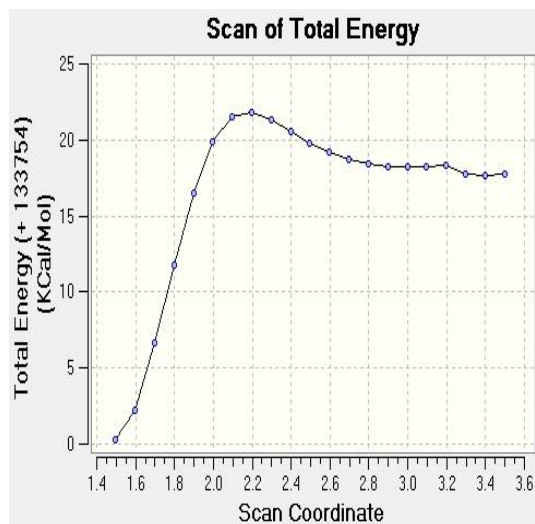


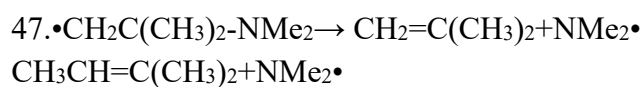
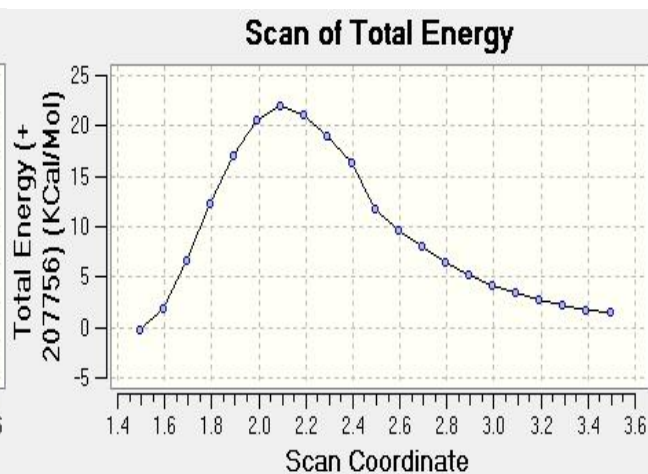
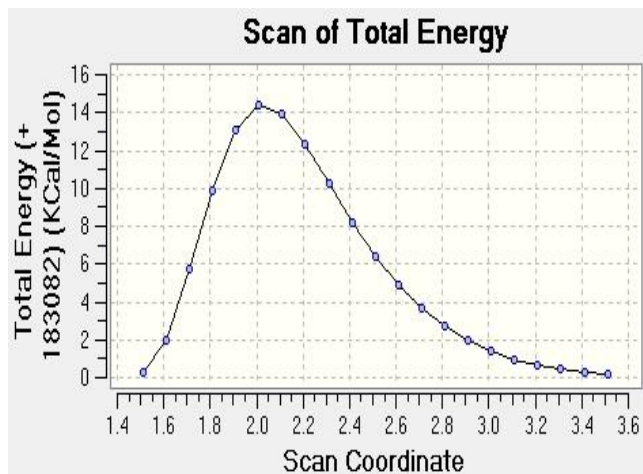
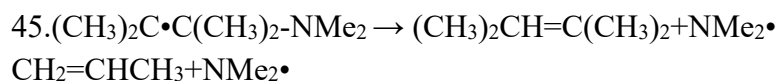
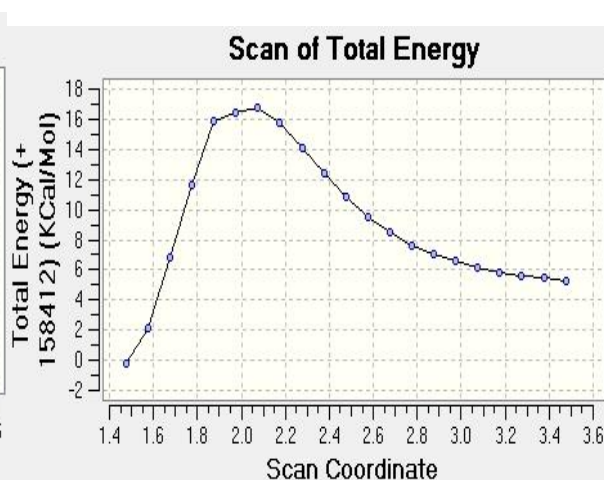
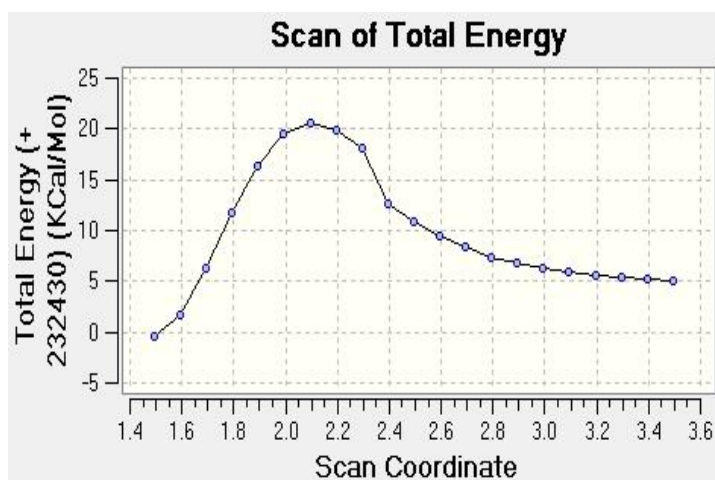
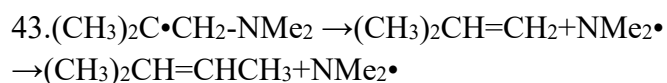
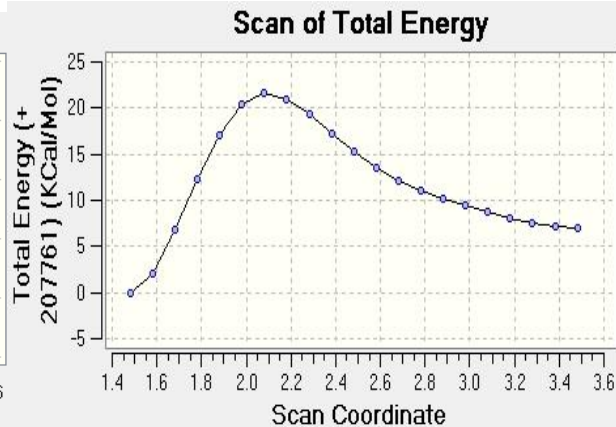
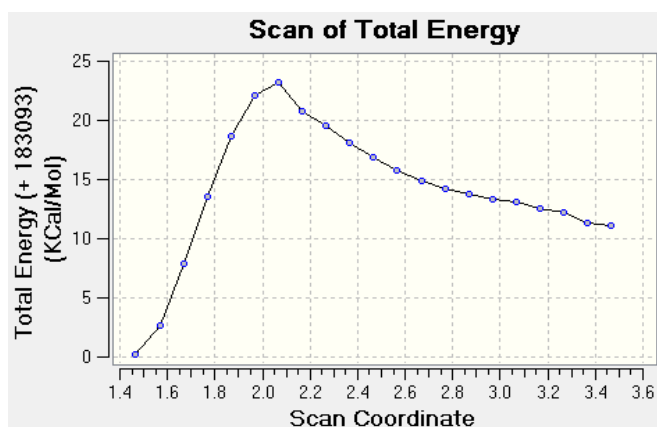


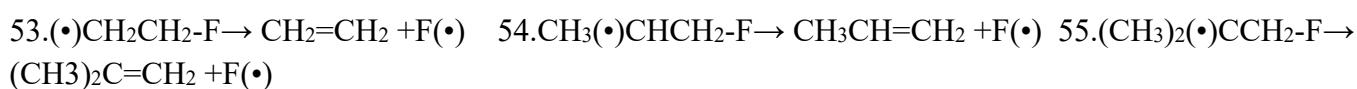
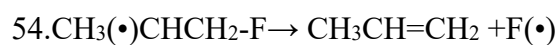
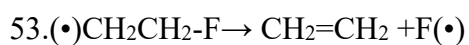
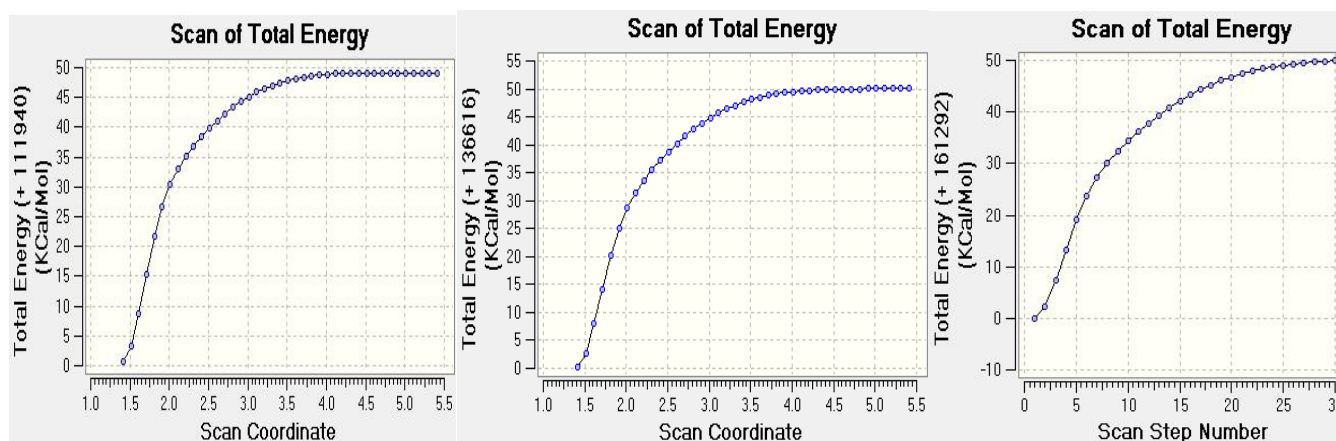
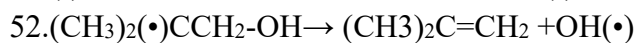
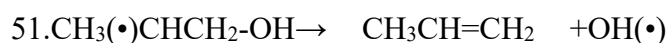
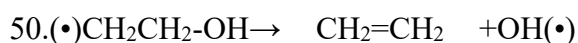
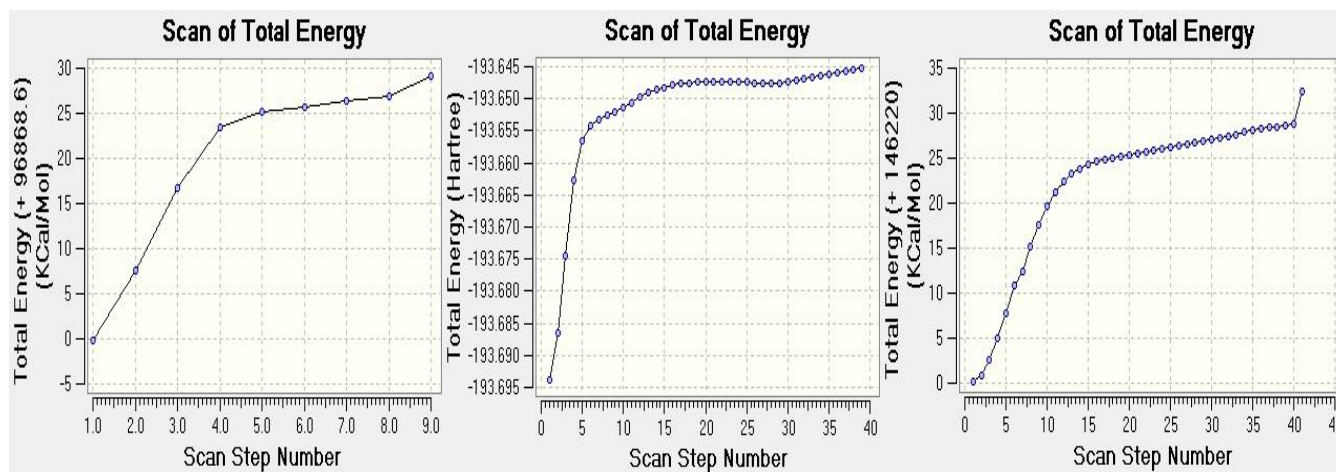
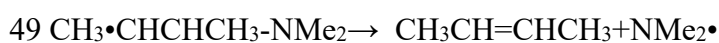
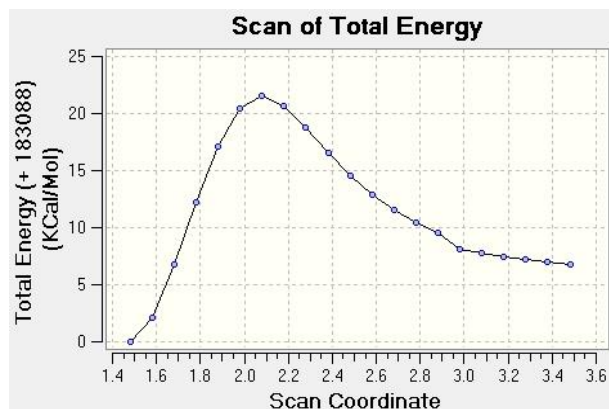


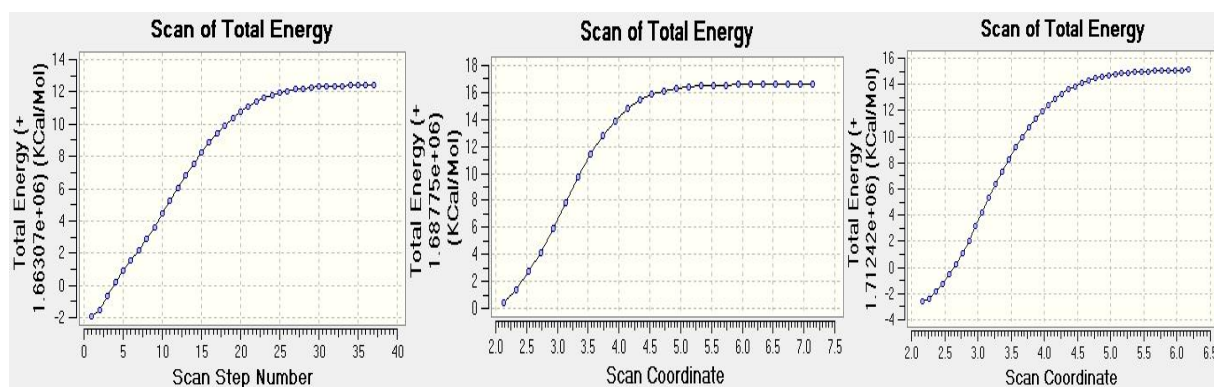
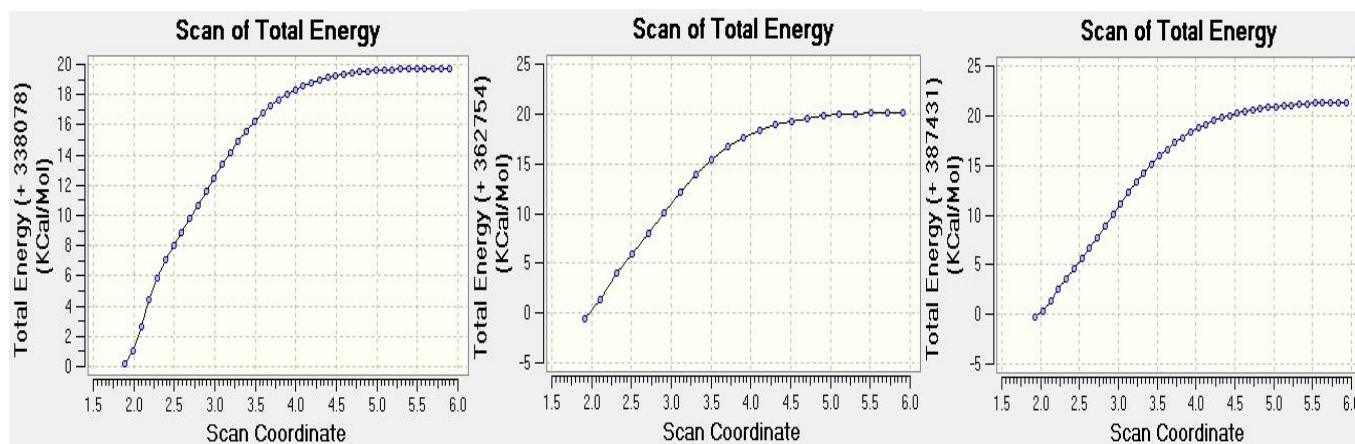












ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Θερμοδυναμικά δεδομένα που βρέθηκαν σε βιβλιογραφία, NIST και πειραματικά.

R1	R2	R3	R4	A	Εα(υπολογιστική)	Υπολογιστική μέθοδος	Εα (NIST)	Εα(πειραματικά)
H	H	H	H	H	36.8	G2	37	40
					37.4	CBS-QB3		
					37	CBS-QB3		
					39.1	B3LYP/631G(D)		
					41.36	B3LYP/6-31G(d,p)		

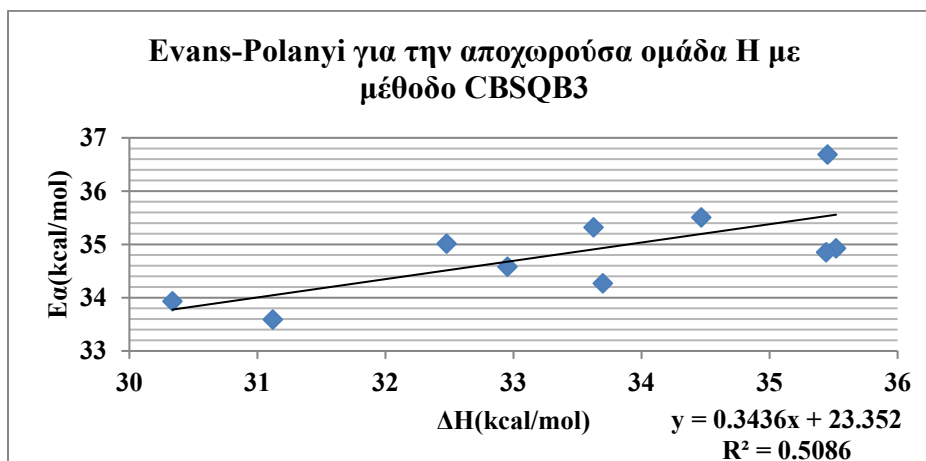
					39,1	B3LYP/631G(D)		
					38	B3LYP/6311G(d, P)		
H	H	H	H	CH3				
					33,15	B3LYP/6- 31G(d,p)	30,35	30,3
					31,5	AM1-SRP2		32,6
					31,8	BMK/6-311 ++G(3df,2pd)		
					30,8	G3(MP2)		
					30,1	CBS-QB3		
					29,3	CBS-QB3		
					30,2	B3LYP/631G(D)		
					28,1	B3LYP/6311G(d, P)		
H	H	H	H	NH2	21,32	CBS-QB3	22,26	
H	H	H	H	OH	28	G2	27,01	23,65
					30	CBS-Q		
					26	DFT		
					37,4	MP2/ 6-311G(d,p)		
					27,4	MP2/6311- G(3df,2p)		
					37,3	QCISD/ 6- 311G(d,p)		
					27,3	G2MP2		
					26,1	QCISD/311]G(3df ,2p)		
					25,6	BAC-G2 (MP2)		
					25,9	BAC-G2		
					30,4	PMP2/aug-cc- PVQZ//MP2/cc- PVTZ		
					23,3	QCISD(T)/6- 311G(2df,p)//B3L YP/6-311G(d,p)		
					28,9	PMP2/aug-cc- pVTZ//MP2- 311++G(3df,2p)		
					21,1	B3LYP		
					26,9	HL//B3LYP		
					24,1	G2		
					24	BAC-G2		
					24	CBS-Q		
H	H	H	H	Cl	11	MP2	17,41	
					11,1	QCISD		
					10,6	QCISD(T)		
					13,6	MP4STDQ		
					5,4	B3LYP		
					10,3	QCISD		
					9,9	QCISD(T)/aug- cc-pVDZ		

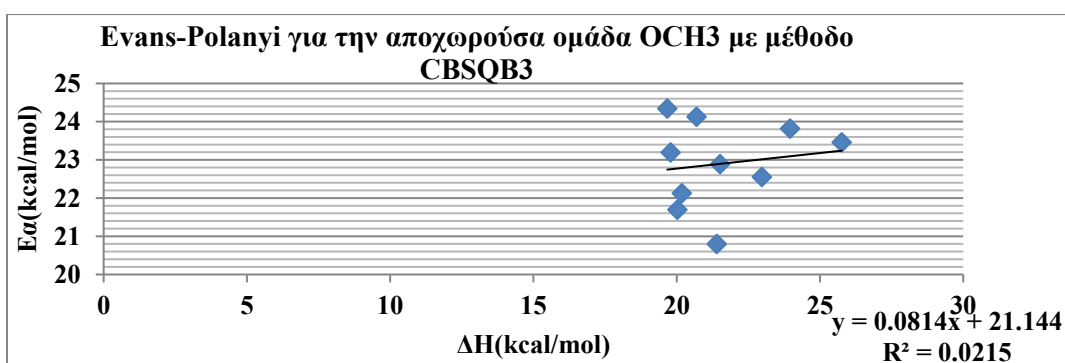
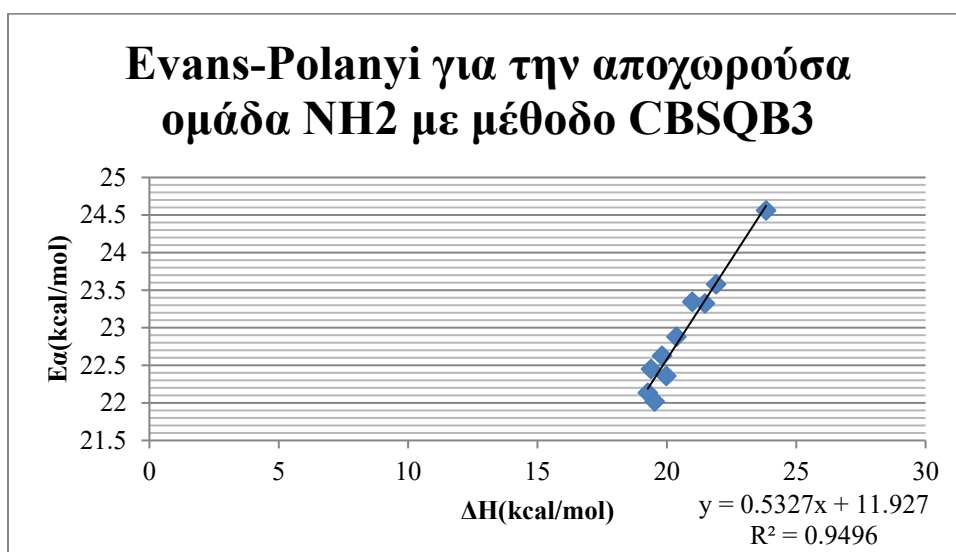
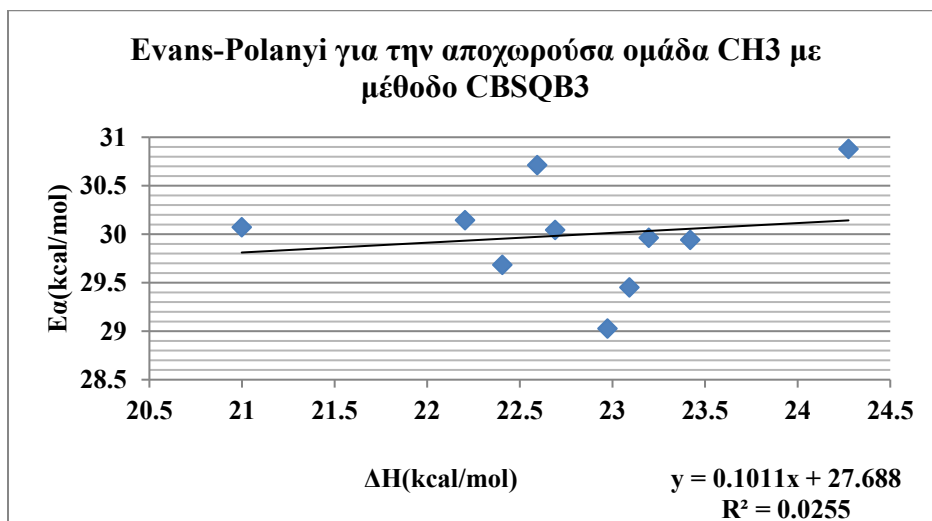
					11,4	MP2/6-311++G(3df,3pd)		
					11,3	QCISD/6-311++G(3df,3pd)		
					13,5	MP4SDQ/6-311++G(3df,3pd)		
					6,3	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		
					9,4	MP2/Aug-cc-pVDZ		
					9,8	QCISD/Aug-cc-pVDZ		
					11,5	MP4SDQ/Aug-cc-pVDZ		
					5,6	B3LYP/Aug-cc-pVDZ		
CH3	H	H	H	H	36.9	CBS-QB3	36.8	38.7
					35.2	CBS-QB3		37.2
					36	B3LYP/631G(D)		
					35.5	B3LYP/6311G(d, P)		
CH3	H	H	H	CH3	32.07	B3LYP/6-31G(d,p)	30.35	29.3
					30.7	G3MP2		31.9
					30	CBS-QB3		
					29.4	CBS-QB3		
					27.6	B3LYP/6311G(d, P)		
					29.5	B3LYP/631G(D)		
					27.6	B3LYP/6311G(d, P)		
CH3	H	H	H	OH	29,5	PMP2/ aug-cc-PVQZ//MP2/cc-PVTZ ΣE RKKM	25.33	
					8,6	QCISD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-Pvdz uncorrected		
					13,6	QCISD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ corrected		
CH3	H	H	H	OCH 3	22.8	CBS-QB3		
CH3	CH3	H	H	H	36.2	CBS-QB3	36.57	38.48
					35.7	CBS-QB3		
					38.9	B3LYP/631G(D)		
					37.7	B3LYP/6311G(d, P)		

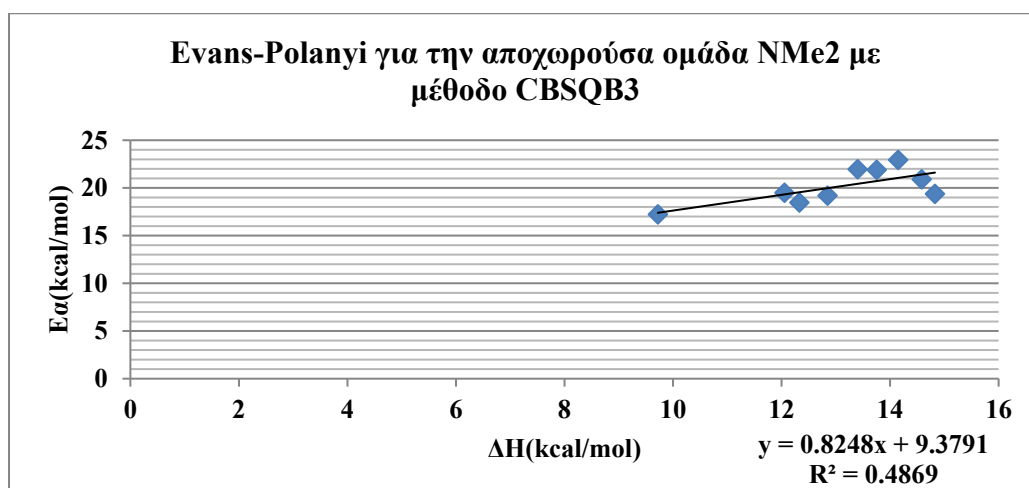
CH3	CH3	H	H	CH3	31.3	G3MP2 ¹⁶	30.4	
					29.2	CBS-QB3 ¹⁵		
						CCSD(T)/CBS//B HandHLYP/6- 311G(d,p) RKKM ⁷⁵		
CH3	CH3	H	H	OH	23.6		24.61	
H	H	CH3	H	H	35.4	CBS-QB3 ¹⁴	35.61	38.4
					39.58	UB3LYP/6- 31G(D,P) ¹⁷	33.69	
H	H	CH3	CH3	H	34.13 ¹⁴	CBS-QB3		34.66 ⁵⁸
CH3	H	CH3	H	H	35.01 ¹⁴	CBS-QB3	35.61	39.8 ⁵⁷
CH3	CH3	CH3	CH3	H	35.95 ¹⁴	CBS-QB3	35.61	
H	H	CH3	H	CH3	30.09 ¹⁴	CBS-QB3	30.6	33 ⁵⁷
H	H	CH3	CH3	CH3	30.02 ¹⁴	CBS-QB3	32.95	
CH3	H	CH3	H	CH3	30.71 ¹⁴	CBS-QB3	32.02	
CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	29.68 ¹⁴	CBS-QB3	31	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 :Evans-Polanyi-Semenov γραφήματα

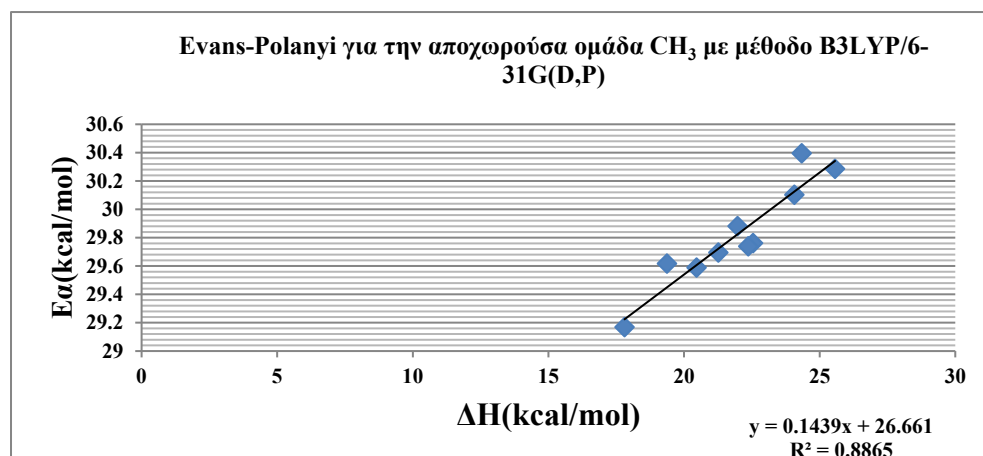
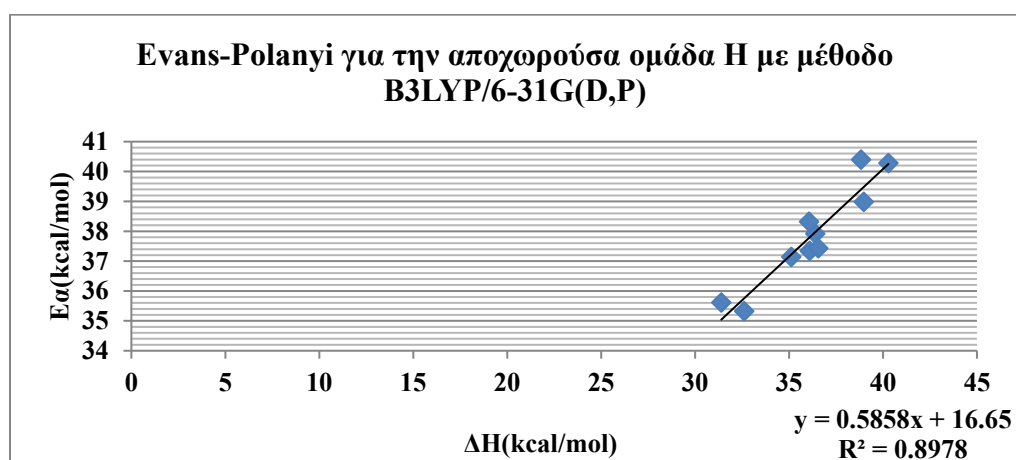
Διαγράμματα Evans-Polanyi ανα αποχωρούσα ομάδα για την CBS-QB3:

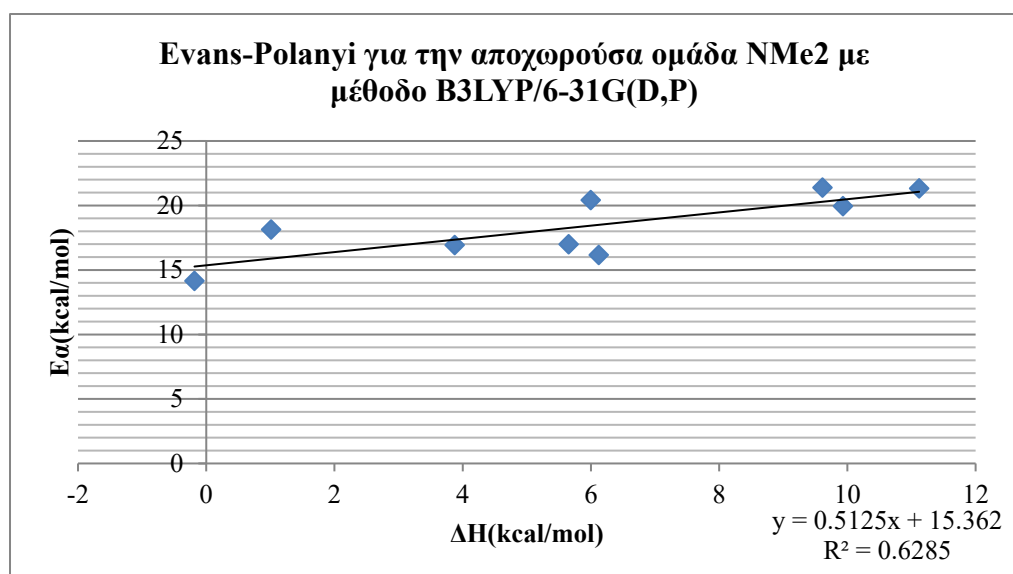
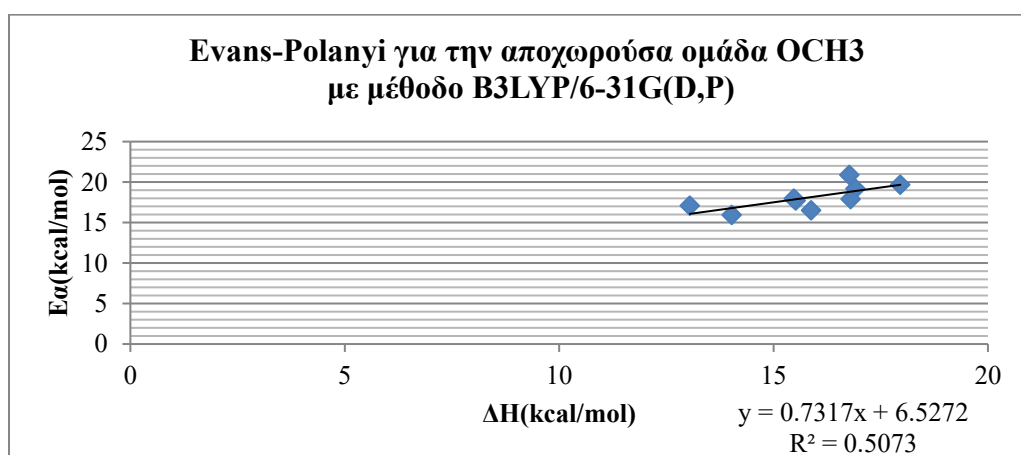
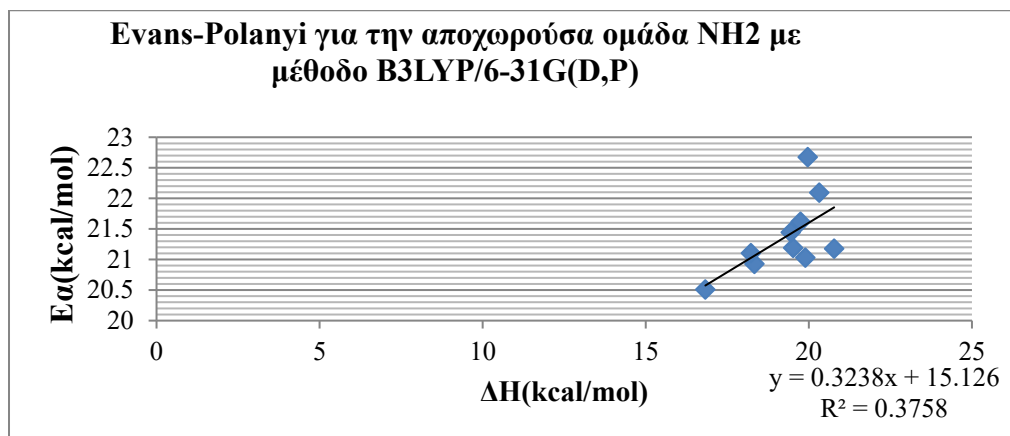




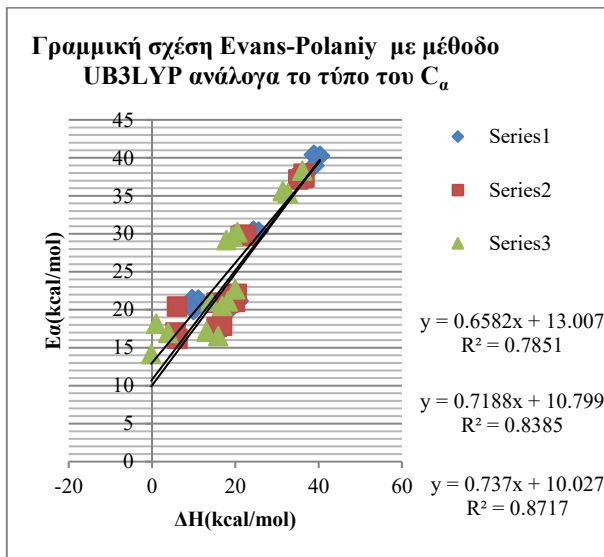
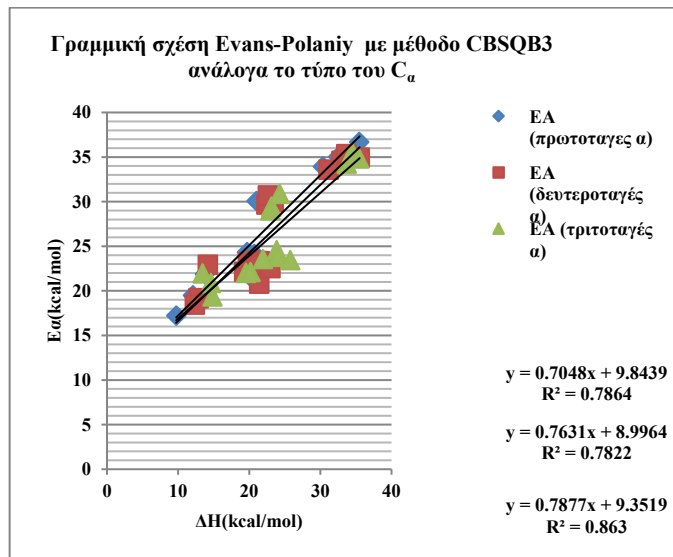


Διαγράμματα Evans-Polanyi ανα αποχωρούσα ομάδα για την UB3LYP

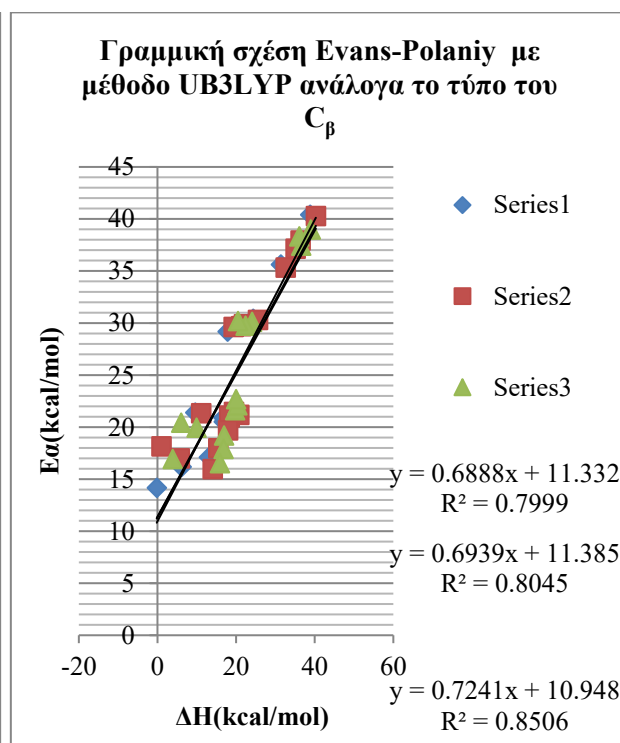
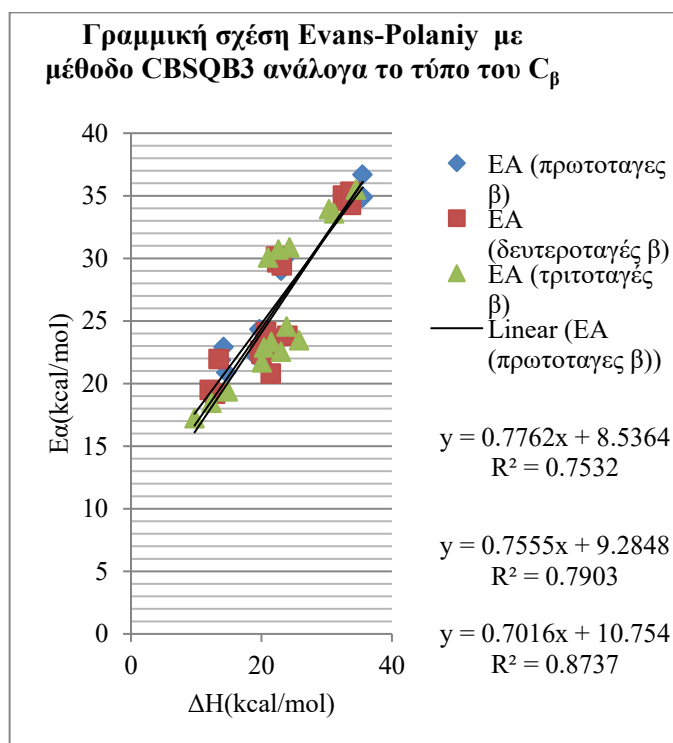




Γραφικές παραστάσεις Evans-Polanyi ανά είδος C_α για CBS-QB3 και UB3LYP:α)πρωτοταγές,β)δευτεροταγές,,γ)τριτοταγές

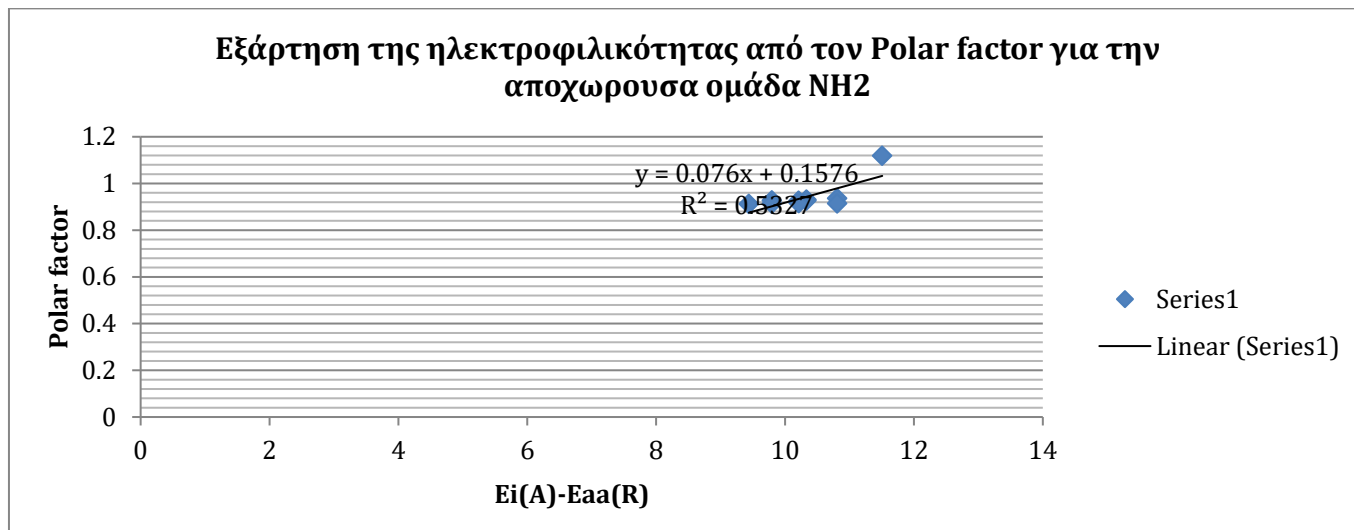


Γραφικές παραστάσεις Evans-Polanyi ανά είδος C_β για CBS-QB3 και UB3LYP:α)πρωτοταγές,β)δευτεροταγές,,γ)τριτοταγές



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Πολικά Φαινόμενα

Σχέση εξάρτησης μεταξύ ηλεκτροφιλικότητας και πολικού παράγοντα για αποχωρούσα ομάδα NH₂



Μεταβολές φορτίου μεταξύ αρχικής ρίζας και μεταβατικής κατάστασης CBS-QB3 βάσει τροχιακών Mulliken

Πίνακας 14: Μετακίνηση φορτίου από το αντιδρών στην μεταβατική κατάσταση του δεσμού C-A (CBS-QB3, Mulliken).			
παράγωγο	$\Delta q_{C-A}^{\text{αντιδρ}} = q_C^{\text{αντιδρ}} - q_A^{\text{αντιδρ}}$	$\Delta q_{C-A}^{TS\#} = q_C^{TS\#} - q_A^{TS\#}$	$\delta \Delta q = \Delta q_{C-A}^{TS\#} - \Delta q_{C-A}^{\text{αντιδρ}}$
1	0.17	0.13	-0.04
4	0.02	0.11	0.09
5	0.69	0.86	0.17
6	0.12	0.38	0.26
7	0.59	0.79	0.20
8	0.69	0.94	0.25
9	0.04	0.26	0.22
10	0.08	0.31	0.23
11	0.35	0.17	-0.18
12	0.35	0.01	-0.34
13	0.38	0.10	-0.28
14	1.25	0.86	-0.39
15	2.00	1.54	-0.46
16	0.93	0.69	-0.24
17	1.38	1.04	-0.34
18	1.75	1.33	-0.42

19	0.89	0.67	-0.22
20	1.19	0.76	-0.43
21	0.27	0.04	-0.23
22	0.21	0.26	0.05
23	0.08	0.53	0.45
24	0.31	0.15	-0.16
25	0.77	0.77	0.00
26	0.35	0.42	0.07
27	0.65	0.62	-0.03
28	0.80	0.87	0.07
29	0.27	0.22	-0.05
31	0.31	0.07	-0.24
32	0.18	0.16	-0.02
33	0.06	0.35	0.29
34	0.44	0.72	0.28
35	0.87	1.79	0.92
36	0.51	0.58	0.07
37	0.78	0.97	0.19
38	0.80	1.41	0.61
39	0.18	0.16	-0.02
40	0.44	0.62	0.18
41	0.05	0.13	0.08
42	0.23	0.40	0.17
43	0.06	0.40	0.34
44	0.06	0.41	0.35
45	0.48	1.96	1.48
46	0.06	0.42	0.36
47	0.33	0.76	0.43
48	0.58	0.66	0.08

Πίνακας 15: Μετακίνηση φορτίου από το αντιδρών στην μεταβατική κατάσταση στο δεσμό C-A με τροχιακά Mulliken σε UB3LYP/6-31g(d,p).			
παράγωγο	$\Delta q_{C-A}^{\text{αντιδρ}} = q_C^{\text{αντιδρ}} - q_A^{\text{αντιδρ}}$	$\Delta q_{C-A}^{TS\#} = q_C^{TS\#} - q_A^{TS\#}$	$\delta \Delta q = \Delta q_{C-A}^{TS\#} - \Delta q_{C-A}^{\text{αντιδρ}}$
1	0.45	0.17	-0.28
4	0.29	0.03	-0.26
5	0.16	0.16	0
6	0.29	0.03	-0.26
7	0.16	0.2	0.04
8	0.16	0.2	0.04
9	0.29	0.01	-0.28

10	0.29	0.01	-0.28
11	0.12	0.18	0.06
12	0.12	0.16	0.04
13	0.11	0.13	0.02
14	0.23	0.29	0.06
15	0.31	0.44	0.13
16	0.24	0.35	0.11
17	0.33	0.5	0.17
18	0.33	0.48	0.15
19	0.24	0.33	0.09
20	0.23	0.32	0.09
21	0.55	0.26	-0.29
22	0.54	0.25	-0.29
23	0.53	0.22	-0.31
24	0.65	0.4	-0.25
25	0.78	0.57	-0.21
26	0.66	0.44	-0.22
27	0.78	0.62	-0.16
28	0.79	0.61	-0.18
29	0.67	0.42	-0.25
31	0.54	0.38	-0.16
32	0.53	0.36	-0.17
33	0.52	0.33	-0.19
34	0.63	0.5	-0.13
35	0.7	0.67	-0.03
36	0.61	0.56	-0.05
37	0.7	0.73	0.03
38	0.72	0.71	-0.01
39	0.63	0.54	-0.09
40	0.64	0.53	-0.11
41	0.37	0.21	-0.16
42	0.38	0.19	-0.19
43	0.48	0.37	-0.11
44	0.59	0.52	-0.07
45	0.46	0.33	-0.13
46	0.51	0.38	-0.13
47	0.59	0.54	-0.05
48	0.36	0.16	-0.2

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: Κινητικά Δεδομένα

Πίνακας 5Π(α):Κινητικά δεδομένα της αντίδραση β-σγάσης με μέθοδο B3LYP/6-31G(D,P), διαμέσου του προγράμματος KistheIp

	CONVE NTIONA L TST	$k=Ae^{(-Ea/RT)}$				$k=AT^{(n)} e^{(-Ea/RT)}$			
Παραγωγο	k(/s)	A(/s)	Ea(KJ/mol	k(/s)	A(/s)	n	Ea(KJ/mol	k(/s)	
1.00E+00	6.39E-17	2.70E+13	168.9	6.69E-17	3.30E+09	1.35E+00	165.64	6.63E-17	
4	2.41E-15	6.66E+12	156.44	2.53E-15	16438000	1.933	151.77	2.491E-15	
5	1.03E-15	1.26E+13	160.13	1.08E-15	70859000	1.809	155.76	1.0614E-15	
6	4.23E-15	1.04E+13	156.15	4.42E-15	3.57E+09	1.19E+00	153.26	4.38E-15	
7	5.61E-14	7.34E+12	148.91	5.83E-14	1.12E+10	0.9715	146.56	5.7897E-14	
8	1.03E-13	8.18E+12	147.66	1.07E-13	5.28E+08	1.444	144.17	1.0607E-13	
9.00E+00	4.16E-15	7.02E+12	155.23	4.34E-15	1.95E+08	1.571	151.43	4.2962E-15	
1.00E+01	1.64E-15	1.04E+13	158.5	1.72E-15	2.73E+08	1.579	154.68	1.6973E-15	
1.10E+01	1.89E-09	3.62E+13	127.03	1.96E-09	4.71E+08	1.68E+00	122.96	1.94E-09	
1.20E+01	2.24E-09	3.55E+13	126.56	2.33E-09	9.17E+07	1.93E+00	121.9	2.30E-09	
1.30E+01	3.16E-09	3.67E+13	125.78	3.30E-09	2.21E+07	2.14E+00	120.59	3.25E-09	
1.40E+01	3.9E-09	2.44E+13	124.25	4.06E-09	15486000	2.136	119.09	4.0017E-09	
1.50E+01	5.21E-08	6.98E+14	126.13	5.43E-08	5.43E+08	2.11E+00	121.04	5.35E-08	
1.60E+01	3.48E-09	2.30E+13	124.39	3.61E-09	1.40E+09	1.45E+00	120.88	3.58E-09	
1.70E+01	2.08E-08	5.05E+13	121.92	2.15E-08	6.43E+09	1.342	118.67	2.133E-08	
1.80E+01	1.09E-08	5.59E+13	123.77	1.13E-08	1.21E+09	1.61E+00	119.89	1.12E-08	
1.90E+01	7.31E-09	4.27E+13	124.08	7.61E-09	1.75E+08	1.86E+00	119.59	7.51E-09	
2.00E+01	8.32E-09	6.66E+13	124.86	8.65E-09	2.63E+08	1.863	120.36	8.5384E-09	
2.10E+01	1.55E-02	3.23E+13	87.34	1.58E-02	3.24E+11	6.89E-01	85.68	1.58E-02	
2.20E+01	6.42E-02	1.71E+13	82.24	6.58E-02	3.79E+10	9.15E-01	80.03	6.53E-02	
2.30E+01	1.69E-01	1.93E+13	80.15	1.73E-01	6.14E+09	1.21E+00	77.23	1.72E-01	
2.40E+01	1.3218	1.73E+13	74.78	1.3532	9.99E+09	1.117	72.08	1.3425	
2.50E+01	183.38	2.35E+14	69.02	187.48	1.49E+11	1.103	66.36	186.01	
2.60E+01	7.14E+00	6.93E+13	74.04	7.29E+00	7.56E+11	6.76E-01	72.41	7.25E+00	
2.70E+01	12.929	4.43E+13	71.47	13.171	1.85E+12	0.4752	70.32	13.127	
2.80E+01	64.225	3.16E+13	66.66	65.492	1.64E+11	0.7873	64.75	65.126	
2.90E+01	0.85795	1.26E+13	75.06	0.87641	7.4E+10	0.7688	73.2	0.87162	
3.10E+01	1.34E-02	4.55E+13	88.55	1.37E-02	1.38E+10	1.21E+00	85.61	1.36E-02	
3.20E+01	1.00E-02	3.32E+13	88.47	1.03E-02	2.58E+09	1.42E+00	85.05	1.02E-02	
3.30E+01	4.02E-03	2.80E+13	90.31	4.15E-03	7.49E+08	1.58E+00	86.5	4.10E-03	
3.40E+01	0.002737	4.25E+13	92.29	0.002821	1.06E+09	1.586	88.46	0.0027895	
3.50E+01	5.52E-03	2.28E+14	94.72	5.69E-03	6.70E+09	1.56E+00	90.95	5.63E-03	
3.60E+01	1.32E-02	3.43E+13	87.88	1.35E-02	5.55E+10	9.62E-01	85.56	1.34E-02	
3.70E+01	0.03307	3.58E+13	85.71	0.033871	1.5E+11	0.8194	83.73	0.033674	
3.80E+01	1.53E-02	4.48E+13	88.17	1.57E-02	1.93E+10	1.16E+00	85.37	1.56E-02	
3.90E+01	0.013711	2.99E+13	87.44	0.014095	4.64E+09	1.313	84.26	0.013963	
4.00E+01	0.011495	5.96E+13	89.59	0.011826	6.59E+09	1.364	86.29	0.011712	
4.10E+01	0.013582	6.51E+13	89.4	0.013928	1.87E+11	0.8756	87.28	0.013841	
4.20E+01	0.008529	3.58E+13	89.06	0.008757	2.89E+10	1.066	86.49	0.0086903	
4.30E+01	0.037798	1.58E+13	83.36	0.038769	9.76E+09	1.106	80.68	0.038465	
4.40E+01	0.36506	3.36E+14	85.31	0.37501	6.39E+10	1.283	82.21	0.3716	
4.50E+01	46.619	1.19E+14	70.74	47.669	9.71E+10	1.065	68.16	47.309	
4.60E+01	102.57	7.29E+13	67.57	104.68	2.03E+11	0.8805	65.44	104.03	
4.70E+01	1.75E+03	4.23E+13	59.19	1.78E+03	7.61E+11	6.01E-01	57.74	1.77E+03	
4.80E+01	3.6175	7.15E+13	75.8	3.7	1.31E+11	0.943	73.52	3.6753	
4.90E+01	9.8917	2.83E+13	71.01	10.102	9.06E+10	0.8598	68.93	10.04	

Πίνακας 5-π(β):Κινητικά δεδομένα της αντίδραση β-σχάσης με μέθοδο CBS-QB3, διαμέσου του προγράμματος Kisthelp									
	CONVENTIONAL TST		k=Ae ^{-Ea/RT})			k=AT ⁿ (n) e ^{-Ea/RT})			
παραγωγο	k(/s)	A(/s)	Ea(KJ/mol k(/s)			A(/s)	n	Ea(KJ/r k(/s)	
1	2.0497E-14		1.4867E+13	153.14	2.137E-14	3275200000	1.261	150.1	2.12E-14
4	7.063E-13		8.4331E+12	142.96	7.379E-13	19888000	1.94	138.3	7.28E-13
5	2.1206E-13		2.0724E+13	148.17	2.217E-13	92676000	1.844	143.7	2.19E-13
6	2.2295E-13		9.653E+12	146.16	2.32E-13	3472700000	1.187	143.3	2.3E-13
7	1.0325E-12		7.2801E+12	141.67	1.072E-12	9954600000	0.9872	139.3	1.06E-12
8.00E+00	2.1544E-12		8.3463E+12	140.18	2.242E-12	696340000	1.406	136.8	2.22E-12
9.00E+00	2.59E-13		5.31E+12	144.31	2.70E-13	2.13E+08	1.52E+00	140.6	2.67E-13
10	1.11E-13		7.90E+12	147.4	1.15E-13	2.75E+08	1.54E+00	143.7	1.14E-13
11	7.5817E-09		6.325E+13	124.96	7.913E-09	8811200	2.363	119.2	7.78E-09
1.20E+01	3.3961E-09		3.2564E+13	125.31	3.54E-09	19438000	2.145	120.1	3.49E-09
1.30E+01	1.2679E-08		2.2317E+13	121.11	1.32E-08	22505000	2.067	116.1	1.3E-08
1.40E+01	1.1334E-08		4.0486E+13	122.86	1.18E-08	36094000	2.085	117.8	1.16E-08
1.50E+01	7.8866E-09		3.1385E+14	128.83	8.223E-09	236410000	2.111	123.7	8.1E-09
1.60E+01	3.8575E-09		4.5777E+13	125.85	4.003E-09	2324600000	1.48	122.3	3.96E-09
1.70E+01	4.414E-09		4.6456E+13	125.55	4.576E-09	6323500000	1.333	122.3	4.53E-09
1.80E+01	3.1716E-09		9.707E+13	128.19	3.296E-09	1682800000	1.641	124.2	3.26E-09
1.90E+01	6.5013E-09		3.4734E+13	123.86	6.758E-09	208580000	1.8	119.5	6.67E-09
2.00E+01	6.8719E-09		6.7605E+13	125.38	7.145E-09	437250000	1.789	121.1	7.05E-09
2.10E+01	0.00029915		3.4397E+13	102.95	3.095E-05	237720000	1.779	98.65	3.06E-05
2.20E+01	4.05E-04		3.92E+13	96.84	4.16E-04	7.18E+10	9.44E-01	94.56	4.13E-04
2.30E+01	9.44E-04		1.49E+13	92.35	9.71E-04	5.92E+09	1.17E+00	89.51	9.63E-04
2.40E+01	0.00051246		1.4201E+14	99.44	0.0005276	6.2641E+10	1.157	96.64	0.000523
2.50E+01	0.0024666		3.7109E+14	97.93	0.002538	2.0142E+11	1.126	95.21	0.002518
2.60E+01	0.000088611		4.2374E+13	100.8	9.093E-05	7.4562E+11	0.6048	99.34	9.05E-05
2.70E+01	0.0053242		4.1815E+13	90.63	0.0054463	1.798E+12	0.471	89.49	0.005428
2.80E+01	0.00276		9.1668E+13	94.19	0.0028305	6.3954E+11	0.7433	92.4	0.002816
2.90E+01	0.00041403		2.4E+13	95.57	0.0004252	6.243E+10	0.891	93.42	0.000422
3.10E+01	0.00094204		2.998E+13	94.07	0.0009722	411400000	1.676	90.02	0.000961
3.20E+01	1.81E-03		2.86E+13	92.35	1.86E-03	3.76E+09	1.34E+00	89.12	1.84E-03
3.30E+01	0.002367		3.063E+13	91.85	0.0024393	1043600000	1.54	88.12	0.002413
3.44E+03	0.00018081		2.8305E+13	98.02	0.0001866	1076500000	1.523	94.34	0.000185
3.50E+01	0.00023952		2.274E+14	102.48	0.0002474	7657600000	1.542	98.76	0.000245
3.60E+01	0.00086347		3.1813E+13	94.45	0.0008868	5.7702E+10	0.9449	92.16	0.000881
3.70E+01	0.00060197		3.4369E+13	95.53	0.0006179	1.442E+11	0.8194	93.55	0.000614
3.80E+01	0.00018081		2.8305E+13	98.02	0.0001866	1076500000	1.523	94.34	0.000185
3.90E+01	0.0012799		2.9672E+13	93.29	0.001317	5955700000	1.274	90.21	0.001305
4.00E+01	0.00048982		5.9815E+13	97.41	0.0005046	8959300000	1.318	94.22	0.0005
4.10E+01	0.0047553		5.1689E+13	91.43	0.0048776	1.7939E+11	0.8478	89.38	0.004848
4.20E+01	6.76E-04		4.16E+13	95.72	6.94E-04	4.37E+10	1.03E+00	93.24	6.89E-04
4.30E+01	9.46E-03		1.88E+13	87.21	9.71E-03	1.11E+10	1.11E+00	84.52	9.64E-03
4.40E+01	0.01092		1.2999E+14	91.64	0.011229	3.5266E+10	1.229	88.67	0.011131
4.50E+01	0.64585		9.9979E+13	80.89	0.66165	1.1248E+11	1.016	78.44	0.65687
4.60E+01	3.35E-01		6.31E+13	81.39	3.42E-01	2.26E+11	8.44E-01	79.35	3.40E-01
4.70E+01	9.4452		3.9491E+13	71.96	9.6298	8.2432E+11	0.5792	70.56	9.5901
4.90E+01	1.2548		4.2266E+13	77.12	1.282	3.5061E+11	0.7174	75.39	1.2754
4.80E+01	0.25169		2.782E+13	80.06	0.25784	2.6485E+10	1.041	77.54	0.25594
			5.85E+13 ±7.36E+13						

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Κορέλης Λάμπρος

Όνομα Πατρός: Ιωάννης

Όνομα Μητρός: Ελένη

e-mail: koreislambros@gmail.com,

Τόπος Γέννησης: Ιωάννινα

Ημερομηνία Γέννησης: 16/04/94

Ξένες γλώσσες: Αγγλικά, Γερμανικά

Πτυχίο Τμήματος Χημείας: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2019