دراسة التأثيرات الفراغية فى الانظمة الحلقية من حساب الازاحة الكيمياوية للكاربون –١٣ بطريقة قاعدة الاضافة الخطية

عماد عبدالاله صالح[١] و فائز محسن حامد[٢] و أروى محمد عثمان[٣]

[١] قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق

[٢] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، جمهورية العراق

[٣] قسم الصناعات الكيمياوية، المعهد التقني، الموصل، جمهورية العراق

الملخص:

تضمن البحث حساب الإزاحة الكيمياوية لنواة ذرة الكاربون – ١٣ لعدد من المركبات العضوية الحلقية المشبعة والاروماتية بطريقة قاعدة الإضافة الخطية. واستخدم مقدار الانحراف بالازاحة الكيمياوية المحسوبة بهذه الطريقة عن القيم العملية كدالة لدراسة التأثيرات الفراغية. اظهرت النتائج تطابقا بين القيم العملية المحسوبة بأستثناء المواقع التى تعاني من اعاقة فراغية ناتجة عن وقوع مجاميع المثيل على ذرتي كاربون متجاورتين. اثبتت الدراسة ان مقدار الازاحة الناتجة عن الاعاقة الفراغية ذات صفة جمعية ولا تتأثر بطبيعة النظام سواء كان اروماتيا ام مشبعا.

اشتمل البحث ايضا على استخدام طرق مكانيك الكم لحساب بعض الابعاد الهندسية للجزيئات الاروماتية فضلا عن قيم حرارات التكوين لدراسة علاقتها بالتداخلات الفراغية. يتفق مقدار الاعاقة الناتجة من التداخلات الفراغية مع قيم الازاحة الكيمياوية وحرارات التكوين والتشوهات في الابعاد الهندسية للحلقة(اطوال الاواصر). اظهرت الدراسة عدم وجود علاقةخطية بين قيم الازاحة الكيمياوية والكثافة الالكترونية.

المقدمة:

يعد طيف الرنين النووي المغناطيسي لنواة ذرة الكاربون –١٣ من التقنيات الحديثة نسبيا مقارنة مع تقنيات الطيف الاخرى،ويلعب دورا كبيرا في عملية التشخيص العضوي للمركبات المختلفة لسهولة وبساطة طيفيه الذي يخلو من التعقيدات الناتجة عن الاقتران [١،٢].وبسبب الخاصية الجمعية للازاحة الكيمياوية للمجاميع المعوضة فقد كان لهذا النوع من التقنيات حظا وافرا في الدراسات النظرية.لقد تم استخدام العديد من الطرائق النظرية لحساب الازاحة الكيمياوية لنوة ذرة الكاربون –١٣ ودراسة التأثيرات التي تحدثها على التراكيب الفراغية للمركبات العضوية المختلفة،اذ اعطت طرائق ميكانيك الكم فهما جيدا لنوع ونمط التاثيرات المتعددة للازاحة الكيمياوية لنواة ذرة الكاربون–١٣ الا ان القيم النظرية التي حسبت بهذه الطرائق كانت بعيدة نوعا ما عن القيم التجريبية[٣].ونجحت طرائق اخرى في حساب الازاحة الكيمياوية لنواة ذرة الكاربون –١٣ نظرياً من خلال تطويرمتغيرات ذات صفة جمعية اعتمد البعض منها على اسس عملية[٣] فيما اعتمدت اخرى على بعض الدراسات النظرية باستخدام بعض التحليلات الاحصائية كطريقة التحليل الانحداري(٤،٥) اوالطرائق الرياضية كطريقة حل المعادلات الانية[٤،٦]وكان لهذه الدراسة معالجات في مجالات متنوعة اسهمت في تطوير هذا النوع من المعلومات. وقد استندت المتغيرات المقترحة في جميع الدراسات المذكورة على عاملين : الاول هو التاثير الحثي الذي تحدثه المجموعة المعوضة على ذرة الكاربون قيد الدراسة والثاني على التداخلات الفراغية بين بروتونات ذرة الكاربون المدروسة مع البروتونات على ذرات الكاربون المجاورة. وقد تم صياغة هذين العاملين باشكال مختلفة ، حيث عبر كرانت [٧] والحيالي [٤] عن العامل الاول بعدد ذرات الكاربون في المواقع (الفا، بيتا، كاما.....الخ) بالنسبة لذرة الكاربون المراد حساب الازاحة الكيمياوية لها، كما وصفه شهاب[٨]بعدد ذرات الكاربون في الموقع الفا من نوع اولي و ثانوي و ثالثي ، واعتمد اخرون[٦] على تاثير المجاميع المعوضة بالمواقع (الفا ،بيتا،كاما....الخ) على اختلاف انواعها من حيث قابليتها على دفع وسحب الالكترونات.ويعمل هذا التاثير من خلال مشاركة الكترونات المجاميع المعوضة مع الالكترونات في الاوربيتال p لذرة الكاربون قيد البحث،اذ ان أي مشاركة اضافية لالكترونات من قبل المجاميع المعوضة تؤدي الى ابتعاد الترتيب الالكتروني للذرة المدروسة عن التناظر الدائري وتقود الازاحة الكيمياوية الى مجال اوطئ (لاحجب).

ولقد تم صياغة العامل الثاني باشكال مختلفة ،حيث استخدم كرانت [٩،١٠] عدد البروتونات في المواقع (الفا، بيتا، كاما.....الخ) بالنسبة لذرة الكاربون قيد الدراسة للدلالة على التداخلات البروتونية، في حين استعمل لندمان وادمز[١١] بعض عوامل التصحيح للتعبير عن الانحرافات في المواقع المزدحمة فراغيا في الجزيئة. وقد رأى الحيالي [٤،٥] ان البروتونات التي تقع في نفس المستوي ضمن الجزيئة الواحدة فقط يمكن ان تتداخل مع بعضها، في حين ان البروتونات في المستويات المتعاكسة لايؤثر احدهما على الاخر.ان التاثير من هذا النوع على الازاحة الكيمياوية يكون من خلال التداخل في الكثافة الالكترونية للذرات المعنية بطريقة لم يتم فهمها لحد الان ،ولكن مما تجدر الاشارة اليه ان الملاحضات التي تم تسجيلها عمليا تشير الى ان التداخلات البروتونية تؤدي في معظم الحالات الى ازاحة الى مجال اعلى (حجب) وهنالك مشاهدات قليلة فقط تم توثيقها تؤدي الى ازاحة الى مجال اوطأ[١٢].

اما بالنسبة للمركبات الاروماتية فقد تم دراسة هذا النوع من التاثيرات من خلال حجم المعوض والتاصر الهيدروجيني اللذان يمثلان عامل الاعاقة الفراغية والذي يعرف بانه التداخل الحاصل بين قطر المجموعة المتفاعلة وقطر المجموعة الثابتة . وعرف تافت[١٣] عامل الاعاقة الفراغية للمعوضات التي تهجينها sp^3 بانه دالة لانصاف اقطار فاندرفالز وهو مقياس للحجم المؤثر للمعوض. وقد بين Farthing[١٤] امكانية ربط التاثيرات هذه بالمعادلة التالية:

$$\sigma_o = \sigma e + \sigma_s$$

حيث ان σe هي ثابت المعوض في الموقع اورثو، σ_s تمثل التاثير الالكتروني للمعوض، σ_o هو تاثير الاعاقة الفراغية.

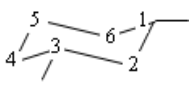
وتعد طريقة قاعدة الاضافة الخطية من الطرائق الشائعة التي تستخدم لحساب الازاحة الكيمياوية لنواة ذرة الكاربون –١٣ للجزيئات العضوية وبشكل تقريبي [١٥،١٦] . وتعتمد هذه الطريقة على استخراج تاثيرات المجاميع المعوضة والتي تم ذكرها سابقا من طرح قيمة الازاحة الكيمياوية لمركب مرجعي (غير معوض) من الازاحة الكيمياوية لمركب احادي التعويض ثم اضافة هذه القيمة المستخرجة على الازاحة الكيمياوية العملية للمركب المرجعي واستخدامها في حساب الازاحة الكيمياوية لمركبا اخرى (كما موضح في الجزء العملي).ويشير مقدار انحراف القيم المحسوبة عن القيم التجريبية الى وجود عوامل اخرى تؤثر على الازاحة الكيمياوية كالاعاقة الفراغية وغيرها من التداخلات الفراغية. وتفتقر الادبيات الى وجود دراسات من هذا النوع باستثناء بعض الدراسات التي استخدمت قاعدة الاضافة الخطية لدراسة المتغيرات الفراغية للمركبات الاروماتية احادية الحلقة [١٧،١٨] وبض النفثالينات [١٩] للاستفادة من الفرق بين قيم الازاحة الكيمياوية المحسوبة بهذه الطريقة والقيم التجريبية.

وبقدر توفر المعلومات لدينا فانه لم تطبق هذه الطريقة من قبل أي باحث في الادبيات لحساب الازاحة الكيمياوية للكاربون –١٣ على المركبات المشبعة . وقد تضمن هذا البحث حساب قيمة الاعاقة الفراغية الناتجة عن وجود مجموعتي مثل متجاورتين من خلال حساب الازاحة الكيمياوية لمركبات المثيل سايكلوهكسان والمثيل دكالين باستخدام السيكلوهكسان والدكالين غير المعوضة كمركبات مرجعية فضلا عن ذالك فقد تم حساب الازاحة الكيمياوية لبعض مركبات التولوينات لغرض اجراء المقارنة بين قيمة الازاحة الكيمياوية الناتجة عن الاعاقة الفراغية التي تحدثها مجاميع المثيل المتجاورة في المركبات الاروماتية والمشبعة. واشتملت هذه الدرلسة ايضا على استخدام بعض طرائق مكانيك الكم لحساب بعض الابعاد الهندسية والكثافات الالكترونية لحساب التغيرات التي تحدثها التداخلات الفراغية في التراكيب الجزيئية في المركبات الاروماتية المدروسة ومقارنة هذه التغيرات مع قيم الازاحة الكيمياوية .

الجزء العملي:

١- حساب الازاحة الكيمياوية لمركبات السايكلو هكسان والدكالين :

اقد تم حساب مقدار الازاحة الكيمياوية التي يحدثها تعويض مجموعة مثيل على ذرات كاربون حلقة السايكلوهكسان من خلال طرح القيم العملية للازاحة الكيمياوية (δC -13) المستحصلة من دراسات سابقة [٩] (نسبة لمركب TMS)لمركب المثيل سايكلوهكسان من مركب السايكلوهكسان نفسه وكما يلي:



القيم العملية لمركب المثيل سايكلوهكسان هي كالاتي:

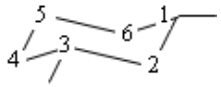
C. number	δ c-13ppm
1 (ε)	33.06
2,6(α)	35.77
3,5(β)	26.55
4(γ)	26.40

وكانت قيم الازاحة الكيمياوية العملية لذراة كاربون مركب السايكلوهكسان هي (٢٧،٠٦) جزء بالمليون وبذلك فان مقدار التاثيرات يمكن حسابها كالاتي:

ε	C1	33.06-27.06=6
α	C2,6	35.77-27.06=8.71
β	C3,5	26.55-27.06=-0.51
γ	C4	26.40-27.06=-0.66

وبذلك يمكن حساب قيمة الإزاحة الكيمياوية لأي مركب أخر من خلال إضافة هذه القيم على قيمة الإزاحة الكيمياوية العملية لمركب السايكلوهكسان غير المعوض.

ولبيان ذلك نعطي المثال التالي لحساب الإزاحة الكيمياوية لذرات كاربون مركب ٣،١ – سس ثنائي مثيل سايكلوهكسان وكما يأتي :



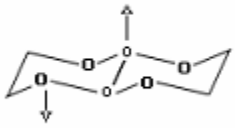
C-1,3	δ_{C-13} =27.06+1ε +1 β =27.06+6-0.51=32.55
C-2	δ_{C-13} =27.06+2 β =27.06+2(8.71)=44.48
C-4,6	δ_{C-13} =27.06+1 α +1 γ
C-5	δ_{C-13} =27.06+2 β

وعند حساب الإزاحة الكيمياوية لمركبات الدكالين بهذه الطريقة استخدمت القيم التي تؤثر بها مجموعة المثيل في مركبات السايكلوهكسان والمذكورة أعلاه فضلا" عن مقدار التاثيرين التاليين :

١- تأثير اندماج حلقتين في مركب الدكالين (17.16ppm) ، والذي تم حسابه من الفرق بين قيمة ا الإزاحة الكيمياوية العملية للذرات الجسرية في الدكالين [٢٧] و الإزاحة الكيمياوية لمركب السايكلوهكسان .

٢- تأثير الاندماج على ذرات الكاربون في الموقع الفا لذرات الكاربون الجسرية والذي وجد إن قيمتها تساوي (7.68ppm) عند طرح قيمة الإزاحة الكيمياوية لهذه الذرات من قيمة حلقة السايكلوهكسان .

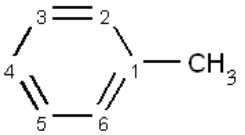
ذرات الجسرية



ذرات الكاربون الفا لاموقع الجسرية

٢-حساب الإزاحة الكيمياوية لمركبات المثيل بنزين :

حسب مقدار التأثير التي يحدثه تعويض مجموعة مثيل على حلقة البنزين من الفرق بين القيم العملية للإزاحة الكيمياوية لذرات كاربون مركب التولوين وحلقة البنزين (128.7ppm) والتي تم الحصول عليها من دراسات سابقة [١]. وكانت قيم التأثيرات المحسوبة كالأتي :



C1	δ_{C-13} =137.8-128.7=9.1
C2,6	δ_{C-13} =129.31-128.7=0.61
C3,5	δ_{C-13} =128.5-128.7=-0.2
C4	δ_{C-13} =125.6-128.7=-3.1

يتم حساب الإزاحة الكيمياوية للمركبات المختلفة بنفس الطريقة التي استخدمت في مركبات السايكلوهكسان والدكالين .

ومن الجدير بالذكر إن قيم التأثيرات المحسوبة نتيجة التعويض على الحلقة تكافئ تأثير الحث المعوض وليس تأثيرات القرب للمجاميع المعوضة المجاورة لأنها حسبت من مركب أحادي التعويض وبذلك يمكن حساب الإزاحة الناتجة عن تأثير القرب (الإعاقة الفراغية) من الفرق بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة بهذه الطريقة.

٣- الحسابات النظرية:

أجريت هذه الحسابات باستخدام طريقة المندوفوريسز MINDO-Forces Method القياسية[٢٠] . وتم الحصول على الإشكال الهندسية المتوازنة للجزئيات بعملية تخفيض الطاقة الكلية نسبة إلى جميع المتغيرات الهندسية بطريقة مورتاك – سارجنت [٢١]. وتم ذلك بإدخال الأعداد الذرية وأطوال وزوايا الأواصر القياسية المثبتة في الأدبيات [٢٢] فضلا" عن الزوايا المحصورة بين مستويين Dihedral Angles للجزئية في برنامج ديوار المكتوب بلغة البيسك للحصول على الإحداثيات الديكارتية وذلك لإدخالها مع الأعداد الذرية في برنامج الـ (مندو–فوريسز)المكتوب بلغة فورتران لحساب حرارة التكوين للجزئية وتعاد هذه العملية داخل البرنامج عدة مرات للحصول على الطاقة الدنيا للجزئية . وتم استخدام هذا البرنامج لحساب الكثافة الالكترونية على كل ذرة فضلا" عن أطوال الأواصر بين الذرات.

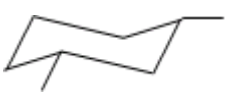
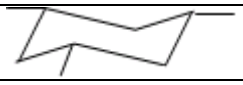
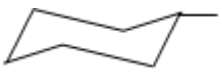
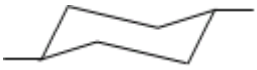
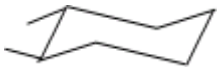
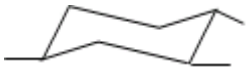
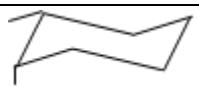
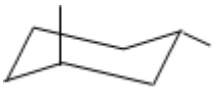
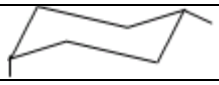
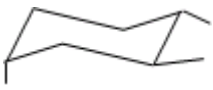
النتائج والمناقشة:

ان استخدام قواعد الاضافة الخطية في حساب الازاحة الكيمياوية لنوى ذرات الكاربون–١٣ هو اكثر شيوعاً في المركبات الاروماتية ونادراً ما يستخدم في حساب الازاحة الكيمياوية للمركبات الاليفاتية. وقواعد الاضافة الخطية هي عبارة عن قيم كمية يتم استنباطها من القيم العملية لمركبات مرجعية احادية التعويض وتمثل هذه القيمة تأثير المجاميع المعوضة والتي تكون ذات صفة جمعية وان الفرق في قيمة الازاحة الكيمياوية المحسوبة من مجموع هذه المؤثرات عن القيمة العملية يمثل معدل مقدار التغير الذي تحدثه هذه المعوضات حثياً من خلال التأثير على الترتيب الالكتروني للذرة قيد الدراسة وفراغياً من خلال التداخلات البروتونية مع البروتونات الموجودة على ذرات الكاربون المجاورة.

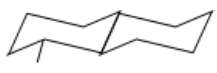
المركبات الحلقية المشبعة: Saturated Compounds

لقد تم حساب التأثير الذي يحدثه تعويض مجموعة المثيل على الازاحة الكيمياوية لذرات كاربون الحلقة في مركبات السايكلوهكسان والدكالين كنموذج للمركبات الحلقية المشبعة، والجدولين (٢، ١) يبينان قيم الازاحة الكيمياوية لنوى ذرات الكاربون–١٣ العملية وتلك المحسوبة من قواعد الاضافة الخطية لمجموعة من مركبات السايكلوهكسان والدكالين على التوالي.

جدول (١) يوضح قيم الازاحات الكيمياوية للكاربون–١٣ العملية والمحسوبة بطريقة الاضافة الخطية لمركبات السايكلوهكسان

Item	Compounds	C_{No}	δ (obs) ppm	δ (cal) from adi. Para	res
1		1.3	32.82	33.06	0.24
		2	44.7	44.48	- 0.22
		4.6	35.37	35.77	0.40
		5	26.45	26.55	0.10
2		1,3,5	32.68	32.04	- 0.64
		2,4,6	44.2	44.48	0.28
3		1	33.06	33.06	0.00
		2,6	35.77	35.77	0.00
		3,5	26.55	26.55	0.00
		4	26.4	27.06	0.66
4		1,4	32.61	33.06	0.45
		2,3,5,6	35.63	35.26	- 0.37
5		1,2	39.55	41.77	2.22
		3,6	36.03	35.77	- 0.26
		4,5	26.85	26.55	- 0.30
6		2	46.22	50.48	4.26
		1,3	39.15	41.26	2.11
		4,6	36.45	35.25	- 1.2
		5	26.43	26.04	- 0.39
7		3	45.08	43.98	- 1.10
		1	39.19	41.77	2.58
		2	38.87	41.77	2.39
		5	35.43	35.26	- 0.67
		6	35.74	36.79	1.05
		4	32.89	32.55	- 0.34
8		2	44.99	44.48	- 0.51
		4,6	40.92	44.48	3.56
		5	28.6	32.04	3.44
		1,3	26.44	32.04	5.6
9		1,2	34.43	41.77	7.34
		3,6	31.51	35.77	4.26
		4,5	23.67	26.55	2.88
10		1,3	27.05	33.06	6.01
		2	41.42	44.48	3.06
		4,6	33.88	37.77	3.89
		5	20.75	26.55	5.8
11		1,4	30.13	33.06	2.93
		2,3,5,6	30.89	35.26	4.37
12		1	38.82	41.77	2.95
		2	33.58	41.26	7.68
		3	40.73	43.98	3.25
		4	27.97	32.55	4.58
		5	31.82	35.26	3.44
		6	29.47	36.79	7.32

جدول (٢) يوضح قيم الازاحات الكيمياوية العملية والمحسوبة بطريقة الاضافة الخطية لمركبات الدكالين

Item	Compounds	CNo	δ (obs) ppm	δ (cal) from adi. Para	res
1		9	50.60	53.04	2.44
		10	44.05	43.82	- 0.23
		1	38.42	40.85	2.43
		2	37.12	35.88	- 1.24

		4,5	35.39	34.85	-0.54
		8	31.02	34.85	3.83
		3	27.45	26.66	-0.79
		6	27.16	27.17	0.01
		7	26.82	27.17	0.35
2		9	43.49	44.33	0.84
		10	43.39	44.33	0.94
		1	43.31	43.56	0.25
		3	35.66	35.88	0.22
		4,5	34.3	34.34	0.04
		8	34.15	34.34	0.19
		2	33.06	33.17	0.11
		6,7	27.02	27.17	0.15
3		9	49.44	53.04	3.6
		2	45.42	44.59	-0.83
		10	43.67	44.33	0.66
		4	42.99	43.56	0.57
		1	37.71	41.36	3.65
		5	34.63	34.85	0.22
		3	32.44	33.17	0.73
		8	30.63	34.85	4.22
		6	27.16	27.17	0.01
		7	26.91	27.17	0.26
4		1,8	43.05	43.56	0.51
		9,10	42.84	44.33	1.49
		3,6	35.6	35.88	0.28
		4,5	34.05	34.34	0.29
		2,7	32.89	33.17	0.28
5		9,10	44.18	44.18	0.00
		1,4	44.18	43.05	-1.13
		2,3	39.78	41.88	2.1
		5,8	34.32	34.85	0.53
		6,7	27.14	27.17	0.03
6		9	49.36	52.42	3.06
		1	44.34	49.56	5.22
		10	43.3	43.82	0.52
		2	39.27	41.88	2.61
		3	35.82	35.37	-0.45
		4	35.8	34.34	-1.46
		5	34.51	34.85	0.34
		8	30.96	34.34	3.38
		6	27.14	27.17	0.03
		7	26.58	27.17	0.59

من التدقيق في مقدار الفروقات بين قيم الازاحة الكيمياوية لنوى ذرات الكاربون-١٣ العملية والقيم المحسوبة من قواعد الاضافة الخطية في الجدول (١) يمكن ملاحظة ما يأتي:

١.ان مجاميع المثيل المعوضة في الموقع المداري والتي تكون معزولة عن بعضها لا تولد أي شد فراغي وبالتالي ولا أي تأثير يذكر على الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون الحلقية المتصلة بها والبعيدة عنها (ذرات الكاربون المعوضة في المركبات ١-٥،وفي٥- C في المركب رقم ٧).

٢.تؤثر مجاميع المثيل في المواقع (١، ٢) على ذرات الكاربون الحلقية المتصلة بها بمقدار يساوي تقريباً (٢,٢٢) جزءً بالمليون وكما في ذرات (١، ٢-C) في المركب رقم ٥ و (٢، ١-C) في المركب ٧ و (٢، ١-C) في المركب رقم ٩ و (١-C) في المركب ١٢ في حين تعاني ذرة الكاربون المتصلة بمجموعة مثيل والتي تكون في موقع α لمجموعتي مثيل اخريين بمقدار يساوي تقريباً ضعف القيمة الناتجة من تأثير وجود مجموعة واحدة في الموقع α لاحظ (٢-C) في المركب رقم ٦ وهذا يدل على ان تأثير اضافة مجموعة المثيل ذو صفة جمعية.

٣.عند وجود تداخلات فراغية كبيرة ناتجة من زيادة التعويض على الحلقة فان الانحراف في قيمة الازاحة الكيمياوية ينتقل الى ذرات الكاربون في الموقع α لجهة التعويض (٦، ٤-C) في المركب رقم ٧ و (٦، ٣-C) في المركب رقم ٨ ويكون هذا الانحراف ذا قيمة متوسطة وتزداد قيمته الى الضعف تقريباً عندما تكون أحد المجاميع المعوضة في الموقع المحوري (٦، ٤-C) في المركب رقم ١٠ و (٥، ٣-C) في المركب رقم ١٢ وقد يكون سبب الانحراف هو الانبساط الذي يحدثه في الحلقة بسبب التداخلات الفراغية العالية مما يؤدي الى الابتعاد عن التماثل رباعي السطوح لذرات الكاربون[٢٣].

٤.تزيح مجاميع المثيل المحورية الامتصاص في ذرات الكاربون في الموقعين ٥، ٣ وكذلك المجاورة لها بمقدار يساوي تقريباً (٥,٠) جزء بالمليون بسبب التداخلات من نوع γ-كوشكما في ذرات (٣، ١-C) في المركب رقم ٩ و (٥، ٤-C) في المركب رقم ١٠ و (٣، ١-C) في المركب رقم ١١ و (٦، ٥، ٤، ٣، ٢-C) في المركب رقم ١٢ وهذا مشابه لما تم ملاحظته في دراسات سابقة[٢٤].

٥.يمكن ملاحظة الصفة الجمعية للتأثيرات المختلفة التي تحدثها مجاميع المثيل في ذرات الكاربون (٢، ١-C) في المركب ٩ حيث يكون مقدار الانحراف عن القيم العملية مساوياً لـ (٧,٣٤) جزءً بالمليون وهو مساوٍ لمجموع تأثير اتصال مجموعة المثيل المحورية (٥,٠) مع تأثير مجموعة مثيل في الموقع ١، ٢ (والذي يساوي لـ ٢,٢). وكذلك فان مقدار الانحراف في ذرة الكاربون (٢-C) في المركب رقم ١٢ مساو لتأثير التداخلγ-كوش مع بروتونات ذرة كاربون مجموعة المثيل المحورية

(≅ ٥,٧) جزء بالمليون ونتيجة وجود مجموعتي مثيل في الموقع ٢، ١ (≅ ٢,٢) جزء بالمليون.

عند حساب الازاحة الكيمياوية لمركبات الدكالين من قواعد الاضافة الخطية المستنبطة من مركبات السايكلوهكسان فضلاً عن تلك المحسوبة من اندماج حلقتي الدكالين والتي تم ذكرها سابقاً اظهرت النتائج الميول التي اذ ان التدقيق في مقدار فروقات قيم الازاحة الكيمياوية العملية والمحسوبة من قواعد الاضافة الخطية في الجدول (٢) يمكن ملاحظة ما يأتي:

١.ان تعويض مجموعة المثيل على حلقة الدكالين في الموقع α للذرات الجسرية يحدث انحرافاً في قيم الازاحة الكيمياوية عن القيمة العملية بطريقة مشابهة لتلك التي يحدثها تعويض مجموعتي مثيل في الموقعين ١، ٢ على حلقة السايكلوهكسان وبنفس المقدار تقريباً كما في (٩، ١-C) في المركب رقم ١ و (٩، ١-C) في المركب رقم ٣ و (٩-C) في المركب رقم ٦. اما مقدار الانحراف في ذرة الكاربون (١-C) في المركب رقم ٦ فهو يمثل مجموع تأثيرين، الاول هو وجود التعويض في الموقع α للذرات الجسرية فضلاً عن وجود مجموعة مثيل على ذرة الكاربون (٢) وهذا يمثل تأثيراً اضافياً مشابهاً لذلك الموجود في المركب ١، ٢-ثنائي مثيل سايكلوهكسان. (ينتقل تأثير تعويض في الموقع الفا للذرات الجسرية الى ذرة الكاربون المناظر للحلقة الاخرى (٨- C) وبنفس المقدار تقريباً.

٢.وجود مجموعتي مثيل على ذرتي كاربون الفا لبعضهما (١، ٢) وبعيدتين عن موقع التحام الحلقتين يعطي تأثيراً مباشراً مشابهاً تماماً لذلك الموجود في ١، ٢-ثنائي مثيل سايكلوهكسان وبنفس المقدار تماماً (٢,٢ جزء بالمليون) بالنسبة للذرات الحلقية المعوضة. اما ذرتا الكاربون الجسرية فيكون الانحراف فيهما قليلاً كما في (١٠، ٩- C) في المركب رقم (٢) واحياناً يختفي هذا الانحراف كما في (١٠، ٩-C) في المركب رقم (٥).

المركبات الاروماتية: Aromatic Compounds

ان تـأثير المجـاميع المعوضـة علـى الحلقـات الاروماتيـة يكـون مـن خـلال التغييرات التـي تحدثها هذه المجاميع فـي الترتيب الالكتروني لنظام π في الحلقة الاروماتية من خلال اعادة ترتيب الكثافة الالكترونية على الذرات الحلقية وتغيير الابعاد الهندسية للجزيئة المتمثلة باطوال الاواصر والزوايا بـين الـذرات المختلفـة والـذي يـؤثر بـدوره علـى فعاليـة هـذه الـذرات تجـاه التفـاعلات الكيمياويـة المختلفـة. وتعتبـر تقنيـة طيـف الـرنين النـووي المغناطيسـي للكـاربون-١٣ مـن اهـم الطـرق التـي يمكنهـا التحسـس لهـذه التغييـرات نتيجـة لتـأثير الازاحـة الكيمياويـة بكـل مـن الكثافـة الالكترونيـة والتراكيب الفراغية. وبما ان التأثير الذي تحدثه المجاميع المعوضة على الازاحة الكيمياوية يكون ذات طابع جمعي، لذلك فان اكثر الطرق شيوعاً فـي حسـاب الازاحـة الكيمياويـة للانظمـة الاروماتيـة هـي باسـتخدام قواعـد الاضافة الخطية[١٨].

تضـمن هـذا البحـث حسـاب الازاحـة الكيمياويـة لمجموعـة مـن مركبـات التولوينـات بطريقـة الاضـافة الخطيـة ومقارنـة هـذه الازاحـات مـع القـيم المستحصل عليها عملياً من الادبيات ثم مطابقة الانحراف بين القيمتين المذكورتين مـع نتـائج طـرق ميكانيك الكم المتمثلة بقيم الكثافة الالكترونية واطـوال الاواصـر المحصـل عليهـا باسـتخدام برنـامج المنـدو-فورسـز (MINDO-FORCES).

التولوينات: Toluenes

الجدول رقم (٣) يبين قيم الازاحات الكيمياوية لبعض مركبات التولوينات والمحسوبة بطريقة قاعدة الاضافة الخطية ومقارنتها مع القيم المستحصلة عليها عملياً.

جدول (٣) يوضح قيم الازاحات الكيمياوية العملية والمحسوبة بطريقة الاضافة الخطية والطريقة المقترحة في البحث لمركبات التولوين

Item	Compounds	C_{No}	δ (obs)	δ (cal) from adi. parameter	Res
1	Benzene	1 – 6	128.7	128.7	0.0
2	Toluene	1	137.8	137.8	0.0
		2,6	129.3	129.3	0.0
		3,5	128.5	128.5	0.0
		4	125.6	125.6	0.0
3	o-xylene	1,2	136.4	138.4	2
		3,6	129.9	129.1	- 0.8
		4,5	126.1	125.4	- 0.7
4	m-xylene	1,3	137.5	137.6	0.1
		2	130.1	129.9	- 0.2
		4,6	126.4	126.2	- 0.2
		5	128.3	128.3	0.0
5	p-xylene	1,4	134.5	134.7	- 0.2
		2,3,6,5	129.1	129.1	0.0
6	Hemellitene	1,3	136.1	138.2	2.1
		2	134.8	139	4.2
		4,6	127.9	126	- 1.9
		5	125.5	125.2	- 0.3
7	Pseudocumene	1	133.4	135.3	1.9
		2	136.3	138.2	1.9
		3	130.5	129.7	- 0.8
		4	135.2	134.5	- 0.7
		5	126.7	126.0	- 0.7
		6	129.8	128.9	- 0.9
8	Mesitylene	1,3,5	137.6	137.4	- 0.2
		2,4,6	127.4	126.8	- 0.6
9	Prehnitene	1,4	133.5	135.1	1.6
		2,3	134.5	138.8	4.4
		5,6	127.3	125.8	- 1.5
10	Isodurene	1,3	136.0	138.0	2
		2	131.6	135.9	4.3
		5	134	134.3	0.3
		4,6	128.9	126.6	- 2.3
11	Durene	1,2,4,5	133.8	135.1	1.3
		3,6	131.2	129.5	- 1.7
12		1,5	133.0	134.9	1.9
		2,4	132.1	135.7	3.6
		3	134.5	132.6	4.1
		6	131.5	126.4	- 5.1
13		1 – 6	132.3	135.5	3.2

ومـن ملاحظـة قـيم الفروقـات بـين الازاحـة الكيمياويـة العمليـة والمحسـوبة بطريقة الاضافة الخطية في الجدول (3) تبين ما يأتي:

١-ان تعويض مجموعتي مثيل على الحلقة الاروماتية في الموقعين (١ و ٢) يزيح الامتصاص الى مجال اوطأ بمقدار (٢) جزء بالمليون تقريباً وهذا مشابه لما تم ايجاده في المركبات المشبعة في الجدولين (٤، ٥) وهذا يدل على ان تأثير وجود مجموعتي مثيل في المواقع (١ و ٢) على الحلقة ثابت تقريباً بغض النظر عن طبيعة المركبات اروماتية كانت أم اليفاتية شرط ان تقع المجموعتـان فـي مستوى واحد وهذا يتفق مـع تعريف Taft تافت[١٣] لعامـل الاعاقـة الفراغيـة للمعوضـات المتآصـرة مـع ذرات الكـاربون التـي تهجينها (sp^3) بأنـه دالـة لاتصـاف اقطـار فاندرفالز او هـو مقيـاس للحجـم المؤثر للمعوض اورثو في المركبات الاروماتية.

٢-عند وقوع مجموعة المثيل اورثو لمجموعتي مثيل اخريتين أي عندما يكون التعويض في المواقع (١، ٢، ٣) فان ذرة الكاربون (C-٢) الحلقية تعـاني مـن ازاحـة مسـاوية تقريبـاً لضـعف مـا تـم ملاحظتـه عنـدما تكـون مجموعة المثيل اورثو لمجموعة مثيل واحدة فقط، (C-٢) في المركب رقم

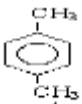
٩ و (C–٢) في المركب رقم ١٠ و (٤، ٣، C–٢) في المركب رقم ١٢ وجميع ذرات كاربون الحلقة في المركب رقم ١٣,

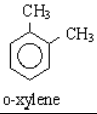
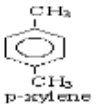
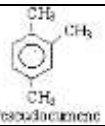
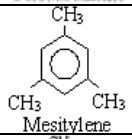
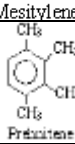
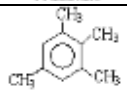
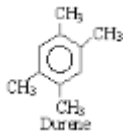
٣–تزاح ذرات الكاربون الحلقية في الموقع اورثو بالنسبة لذرة الكاربون الطرفية المعوضة في المركبات التي يكون فيها التعويض من نوع (١، ٢، ٣)((٦، ٤–C) في المركب رقم ٦ و (٦، ٥–C) في المركب رقم ٩ و (٦، ٤–C) في المركب رقم ١٠ و (٦–C) في المركب رقم ١٢) الى مجال اعلى والسبب في ذلك يعود الى عاملين، الاول ناتج عن وقوع هذه الذرات في الموقع اورثو أو بارا لمجموعة مثيل او اكثر وان الدفع الالكتروني لهذه المجاميع والذي يوجه نحو هذه المواقع يزيد من مقدار الحجب (عامل الدايامغناطيسية) على ذرات الكاربون قيد البحث، العامل الاخر هو ان الاعاقة الفراغية الكبيرة لمجموعة المثيل على ذرات الكاربون رقم ٢سوف يزيد من احتمال خروجها قليلاً عن مستوى الحلقة وبذلك يتولد تداخل فراغي شبيه لنوع γ–كوش[٢٤] بين بروتونات مجموعة المثيل عن مستوى الحلقة من خلال مقدار الانحراف في قيم الازاحة الكيمياوية عن القيمة العملية حيث يلاحظ ان مقدار الانحراف في ذرات الكاربون الحلقية الذي يكون التعويض عليها من نوع (١ أو ٢) يساوي تقريباً (٢) جزء بالمليون (٢، ١–C) في المركب رقم ٣، (٣، ١–C) في المركب رقم ٦، (٢، ١–C) في المركب رقم ٧، (٣، ١–C) في المركب رقم ١٠، (٥، ١–C) في المركب رقم ١١ وأن مقدار الانحراف في ذرات الكاربون المعوضة التي تكون اورثو لمجموعتي مثيل تقريباً (٤) جزء بالمليون، (٢–C) في المركب رقم ٦ والمركب رقم ١٠، (٣، ٢– C) في المركب رقم ٩، (٣–C) في المركب رقم ١٢. ان خروج مجموعتي المثيل عن مستوي الحلقة يمكن ملاحظته في انخفاض قيمة الانحراف عن المعدلات المذكورة، حيث يلاحظ ان قيمته تصبح (١,٦) جزء بالمليون في ذرات الكاربون (٤، ١–C) في المركب رقم ٩ (٣,٦) جزء بالمليون في ذرات الكاربون (٤، ٢–C) في المركب رقم ١٢ و (٣,٢) جزء بالمليون لجميع ذرات الحلقة في المركب رقم ١٣. ان مقدار الانحراف في المركب الاخير (سداسي مثيل بنزين) يمثل معدل التداخلات الفراغية التي تحدثها مجاميع المثيل الستة التي تتخذ نتيجة لذلك مواقع معينة تحافظ على التماثل من نوع (٦–C) والذي اشارة اليه كل من شنيب ومكلير[٢٥] Schnepp and Meclure. ان وجود مجاميع المثيل في الموقع اورثو المعاقة فراغياً يقيد الدوران الحر لهذه المجاميع الامر الذي يجعلها تتخذ اشكالاً معينة تخرج منها مجموعة المثيل في بعض الاحيان عن مستوى الحلقة، هذه التغيرات يمكن التنبؤ عنها من خلال قيم الانحراف في الازاحة الكيمياوية للقيم المحسوبة عن القيم التجريبية وكما تم شرحه مسبقاً. ويمكن الاستدلال ايضاً على قيم الانحراف هذه من خلال التغيير في الابعاد الهندسية للحلقة الاروماتية حيث تبين حسابات اطوال الاواصر (C – C)، التي تم انجازها باستخدام طرق ميكانيك الكم (برنامج MINDO – FORCES)، ان اطوال الاواصر بين ذرات الكاربون الحلقية المعوضة تكون اطول من بقية الاواصر وتقترب فيها من طول الآصرة المنفردة بسبب قلة الكثافة الالكترونية الناتجة عن الدفع الالكتروني لمجاميع المثيل بعيداً عن هذه المواقع (الجدول ٤، ٥). تعد مجاميع المثيل واهبة للالكترونيات، لذلك فانها تغير توزيع الكثافة الالكترونية على الحلقة الاروماتية عند التعويض وبذلك يكون لها تأثير واضح على قيم الازاحة الكيمياوية لذرات كاربون الحلقة.

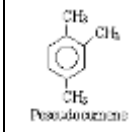
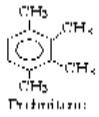
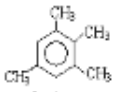
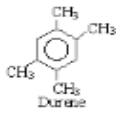
لقد تم دراسة التأثيرات الالكترونية على قيم الازاحة الكيمياوية للكاربون–١٣ لمركبات التولوينات من خلال حساب التغير في الكثافة الالكترونية (جدول رقم ٤) واطوال الاواصر (جدول رقم ٥) الناتج عن تعويض مجاميع المثيل على حلقة البنزين.

يتضح من ملاحظة الجدول (4) ان الكثافة الالكترونية في مركب التولوين تكون أعلى ما يمكن على ذرات الكاربون اورثو بالنسبة لمجموعة المثيل (٤,٠٠٣) ثم يليها موقع بارا (٣,٩٩٦) بسبب تأثير القرب، وان الكثافة الالكترونية تكون اقل ما يمكن على ذرة الكاربون التي تتصل بها مجموعة المثيل (٣,٩٨٤) في حين تكون الكثافة الالكترونية على ذرة الكاربون في الموقع ميتا مشابهة لتلك الموجودة في حلقة البنزين (٣,٩٨٨). ان قيم الازاحة الكيمياوية لذرات كاربون الحلقة الاروماتية تتفق مع قيم الكثافة الالكترونية، ما لم يكن هناك عامل اضافي يؤثر على قيمها، فمن الملاحظ ان ذرة الكاربون المتصلة بمجموعة المثيل تكون اقل حجباً (١٣٧,٨) جزء بالمليون بسبب الدفع الالكتروني البعيد عنها وكذلك زيادة صفة الاوربيتال p نتيجة اتصالها بمجموعة مثيل ذات التهجين (sp^3) في الموقع اورثو وتكون ذرة الكاربون في الموقع بارا اكثر حجباً من ذرات الكاربون (١٢٥,٦) بسبب التنافر الموجود بين البروتون في الموقع الاخير مع بروتونات مجموعة المثيل الذي يؤدي الى ازاحة امتصاص ذرات الكاربون في الموقع اورثو الى مجال اوطأ مقارنةً مع ذرة الكاربون في الموقع بارا وهذا يفسر التأثير الذي يحدثه تعويض مجموعة مثيل على حلقة البنزين غير المعوض في الموقعين اورثو (٠,٦) وبارا (٣,٢ –) والذي تم حسابه من طريقة قواعد الاضافة الخطية التي تم تناولها مسبقاً. بينما تكون الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون (٥، ٣–C) في الموقع ميتا مقاربة للازاحة الكيمياوية للبنزين غير المعوض بسبب غياب التأثيرين الالكتروني والفراغي على هذه الذرات.

جدول (٤) يوضح قيم الازاحة الكيمياوية العملية، والكثافات الالكترونية وحرارات التكوين المحسوبة من برنامج المندو–فورسيز لمركبات التولوين

Item	Compounds	C_{No}	δ (obs)	Electron density	Heat of formation (ΔHf)
1	Benzene	1	128.7	3.989	28.6665
		2	128.7	3.994	
		3	128.7	3.991	
		4	128.7	3.994	
		5	128.7	3.991	
		6	128.7	3.994	
2	Toluene	1	137.8	3.984	23.947
		2	129.3	4.003	
		3	128.5	3.988	
		4	125.6	3.995	
		5	128.5	3.988	
		6	129.3	4.004	
3	o-xylene	1	136.4	3.995	22.333
		2	136.4	3.996	
		3	129.9	3.998	
		4	126.1	3.992	
		5	126.1	3.989	
		6	129.9	4.001	
4	m-xylene	1	137.5	3.981	18.336
		2	130.1	4.013	
		3	137.5	3.981	
		4	126.4	4.004	
		5	128.3	3.986	
		6	126.4	4.005	
5	 p-xylene	1	134.5	3.984	18.778
		2	129.1	4.001	
		3	129.1	3.997	
		4	134.5	3.989	
		5	129.1	3.997	
		6	129.1	4.001	
6	Hemellitene	1	136.1	3.993	24.645
		2	134.8	4.007	

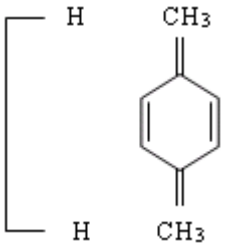
Item	Compounds	Bond No.	Bond Length(A°)	Bond No.	Bond Length(A°)
1	Benzene	$C_1 - C_2$	1.4021	$C_4 - C_5$	1.4044
		$C_2 - C_3$	1.4033	$C_5 - C_6$	1.4033
		$C_3 - C_4$	1.4044	$C_6 - C_1$	1.4021
2	Toluene	$C_1 - C_2$	1.4120	$C_4 - C_5$	1.4029
		$C_2 - C_3$	1.3964	$C_5 - C_6$	1.3958
		$C_3 - C_4$	1.4021	$C_6 - C_1$	1.4127
3	 o-xylene	$C_1 - C_2$	1.4356	$C_4 - C_5$	1.4052
		$C_2 - C_3$	1.4171	$C_5 - C_6$	1.3993
		$C_3 - C_4$	1.4014	$C_6 - C_1$	1.4175
4	m-xylene	$C_1 - C_2$	1.4065	$C_4 - C_5$	1.4009
		$C_2 - C_3$	1.4137	$C_5 - C_6$	1.3955
		$C_3 - C_4$	1.4182	$C_6 - C_1$	1.4162
5	 p-xylene	$C_1 - C_2$	1.4181	$C_4 - C_5$	1.4102
		$C_2 - C_3$	1.3918	$C_5 - C_6$	1.3913
		$C_3 - C_4$	1.4102	$C_6 - C_1$	1.4181
6	Hemellitene	$C_1 - C_2$	1.4312	$C_4 - C_5$	1.3951
		$C_2 - C_3$	1.4229	$C_5 - C_6$	1.3987
		$C_3 - C_4$	1.4127	$C_6 - C_1$	1.4144
7	 Pseudocumene	$C_1 - C_2$	1.4316	$C_4 - C_5$	1.4184
		$C_2 - C_3$	1.4062	$C_5 - C_6$	1.3955
		$C_3 - C_4$	1.4124	$C_6 - C_1$	1.4127
8	 Mesitylene	$C_1 - C_2$	1.4071	$C_4 - C_5$	1.4163
		$C_2 - C_3$	1.4129	$C_5 - C_6$	1.4104
		$C_3 - C_4$	1.4139	$C_6 - C_1$	1.4088
9	 Prehnitene	$C_1 - C_2$	1.4330	$C_4 - C_5$	1.4129
		$C_2 - C_3$	1.4279	$C_5 - C_6$	1.3910
		$C_3 - C_4$	1.4221	$C_6 - C_1$	1.4161
10	 Isodurene	$C_1 - C_2$	1.4304	$C_4 - C_5$	1.4116
		$C_2 - C_3$	1.4250	$C_5 - C_6$	1.4140
		$C_3 - C_4$	1.4064	$C_6 - C_1$	1.4113
11	 Durene	$C_1 - C_2$	1.4372	$C_4 - C_5$	1.4291
		$C_2 - C_3$	1.4074	$C_5 - C_6$	1.4080
		$C_3 - C_4$	1.4045	$C_6 - C_1$	1.4107

		3	136.1	3.993	
		4	127.9	4.003	
		5	125.5	3.986	
		6	127.9	4.003	
7	 Pseudocumene	1	133.4	3.997	17.982
		2	136.3	3.993	
		3	130.5	4.010	
		4	135.2	3.983	
		5	127.6	4.002	
		6	129.8	3.996	
8	Mesitylene	1	137.6	3.978	13.278
		2	127.4	4.018	
		3	137.6	3.978	
		4	127.4	4.015	
		5	137.6	3.978	
		6	127.4	4.015	
9	 Prehnitene	1	133.5	3.994	23.119
		2	134.4	4.004	
		3	134.4	4.004	
		4	133.5	3.996	
		5	127.3	3.996	
		6	127.3	4.000	
10	 Isodurene	1	136.0	3.990	18.430
		2	131.6	4.009	
		3	136.0	3.990	
		4	128.9	4.012	
		5	134.3	3.979	
		6	128.9	4.012	
11	 Durene	1	133.8	3.998	19.851
		2	133.8	3.995	
		3,6	131.2	4.008	
		4	133.8	3.994	
		5	133.8	3.995	

جدول (5) يوضح قيم اطوال الاواصر المحسوبة من برنامج المندو– فوريسز لمركبات التولوين

وتتفق قيم اطوال الاواصر لهذا المركب والمحسوبة باستخدام برنامج (MINDO-FORCES) والموضحة في الجدول رقم (5) مع النتائج المبينة سابقاً حيث تكون الاواصر (C1-C2) و (C١ – C٦) اطوال من بقية اواصر (C-C) في الحلقة الاروماتية وتقترب من الاصرة المنفردة بسبب قلة الكثافة الالكترونية الناتجة من الدفع الالكتروني لمجموعة المثيل بعيداً عن هذه المواقع. ويتفق هذا مع ما تم ملاحظته في دراسات سابقة[26]، وتتجلى هذه التأثيرات واضحة في بقية مركبات التولوين التي تم تناولها في هذا البحث. ففي مركب الاورثوزايلين يلاحظ ان قيمة الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون في موقع الاتصال (٢، ١–C) بمجاميع المثيل المعوضة تكون اقل حجباً من بقية الذرات الحلقية (١٣٦,٤) جزء بالمليون وهذا يتفق مع قيم الكثافة الالكترونية على هذه الذرات (٣,٩٩٥) وكذلك مع طول الاصرة (C1-C2) (١,٤٣٥٦) والتي تكون اطوال الاواصر (C-C) الحلقية، في الوقت الذي تكون فيه الكثافة الالكترونية على ذرات الكاربون (٥، ٤– C) تقريباً (٣,٩٩) فان امتصاص الاولى يزاح الى مجال اوطأ

بسبب التداخلات البروتونية التي تعانيها بروتونات ذرة الكاربون (٦، C-٣) مع بروتونات مجموعة المثيل في الموقع اورثو لهما، في حين تزاح ذرات الكاربون (٥، C-٤) الى مجال اعلى مقارنةً مع جزيئة البنزين بسبب وقوعها بارا لمجموعة مثيل في مركب الميتازابلين وتكون قيمة الكثافة الالكترونية اقل ما يمكن في ذرتي الكاربون (٣، C-١) (٣,٩٨١) واكثر ما يمكن على ذرة الكاربون (C-٢) (٤,٠١٣) التي تكون في الموقع اورثو لمجموعتي مثيل وذرتي كاربون (٦، C-٤) اللتين تكونان اورثو لمجموعتي مثيل وبارا لمجموعة مثيل اخرى. وعند ملاحظة قيم الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون الحلقية في هذا المركب نجد ان ذرتي الكاربون المتصلة بمجموعة مثيل (٣، C - ١) تكون اقل حجباً. وعلى الرغم من ان الكثافة الالكترونية على ذرة الكاربون (C - ٢) عالية الى انها تزاح الى مجال اوطأ (١٣٠,١) مقارنة مع جزيئة البنزين (١٢٨,٧)، بسبب الاعاقة الفراغية نتيجة لوقوعها في الموقع اورثو لمجموعة مثيل اما ذرتا الكاربون (٦، C - ٤) فتزاحان الى مجال اعلى (١٢٦,٤) نتيجة لوقوعها اورثو لمجموعة مثيل وبارا لمجموعة اخرى. اما ذرة الكاربون (C-٥) فان قيمة الازاحة الكيمياوية لها (١٢٨,٣) وهي مقاربة لقيم الازاحة الكيمياوية لجزيئة البنزين بسبب ابتعادها عن التأثيرات الالكترونية والفراغية وفي مركب البارازابلين تكون الكثافة الالكترونية عالية على ذرات الكاربون (٦، ٥، ٣، C - ٢) لوقوعها اورثو لمجموعتي المثيل بينما تكون الكثافة الالكترونية على ذرتي الكاربون (٢، C - ١) قليلة بسبب اتجاه الدفع الالكتروني لمجموعة المثيل نحو الاورثو والبارا يتفق هذا مع الابعاد الهندسية للحلقة حيث تكون الاواصر (C1-C2، C1-C6، C4-C3، C4-C5) اطول من الاواصر (C2-C3، C5-C6) بسبب ازدياد الكثافة الالكترونية في المواقع الاخيرة الناتجة من تأثير الرنين فوق التوافقي (Hyper Conjugated Resonance Effect) الذي تسببه مجاميع المثيل في الموقع بارا وكما موضح في ادناه:



وتتفق قيم الازاحة الكيمياوية لهذا المركب مع ما تم ذكره سابقاً حيث تعطي ذرات الحلقة في هذا المركب امتصاصين احدهما لذرتي الكاربون في موقع الاتصال مع مجاميع المثيل (١٣٤,٥) والاخر لذرات الكاربون (٦، ٥، ٣، C - ٢) وعند مجال اعلى (١٢٩,١) ويكون الامر اكثر تعقيداً عند زيادة عدد المجاميع المعوضة على الحلقة فمن ملاحظة قيم الكثافة الالكترونية على ذرات كاربون الحلقة الاروماتية في المركب الهيميليتين (Hemimellitene) نجد ان الكثافة الالكترونية على ذرة الكاربون (C - ٢) تكون عالية (٤,٠٠٧) يسبب وقوعها بموقع اورثو لمجموعتي مثيل اخريين، ومع ذلك فان قيمة الازاحة الكيمياوية لها (١٣٤,٨) تكون عند مجال واطئ بسبب التداخلات الفراغية لبروتونات مجموعة المثيل المتصلة بها مع بروتونات مجاميع المثيل على ذرات الكاربون المجاورة، ولنفس السبب تكون ذرات الكاربون (٣، C-١) عند مجال واطئ ويظهر التأثير الذي تحدثه هذه التداخلات على الابعاد الهندسية للحلقة واضحاً من خلال ملاحظة قيم اطوال الاواصر (C1-C2)، (C2-C3)، الجدول رقم (٥) حيث تكون هذه الاواصر طويلة (١,٤٣١٢) مقارنةً مع بقية الاواصر في الحلقة وذلك بسبب الدفع الالكتروني لمجاميع المثيل فضلاً عن تأثير التداخلات البروتونية الموجودة على ذرات كاربون مجاميع المثيل المعوضة، وعند مقارنة الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون (٦، C-٤) في هذا المركب (١٢٧,٩) مع قيمتها للذرات (٦، C-٣) (١٢٩,٩) في مركب الاورثوزابلين (حيث تكون كل الذرات في موقع اورثو لمجموعة مثيل) تبين ان امتصاص ذرات الكاربون (٦، ٣- C) في المركب الاخير مزاحة الى مجال اوطأ عند مقارنتها مع الازاحة الكيمياوية لجزيئة البنزين (١٢٨,٧) في حين يكون امتصاص ذرات الكاربون (٦، C-٤) مزاحاً الى مجال اعلى وهذا يمكن تفسيره في ان ذرات الكاربون (٦، C-٣) تعاني من تداخلات فراغية (تنافر بروتوني) مع مجموعة المثيل في الموقع اورثو لها من نوع فاندرفالز والتي تزيح نحو مجال اوطأ. في حين ان ذرات الكاربون (٦، C-٤) في مركب الهيميليتين قد تعاني من تداخلات من نوع γ- كوش ناتجة عن خروج مجموعة المثيل على ذرة الكاربون (C - ٢) عن مستوى الحلقة الاروماتية. ان قيمة الازاحة الكيمياوية لذرات الكاربون (C-٥) في المركب الاخير تكون عند مجال عالي (١٢٥,٥) مقارنةً مع جزيئة البنزين على الرغم من قلة الكثافة الالكترونية عليها (٣,٩٨٦) وهذا يتفق مع التأثير الالكتروني الناتج عن وقوعها بارا لاحدى مجاميع المثيل. وعند مقارنة قيم الازاحة الكيمياوية لمركب الكيومين الكاذب (Pseudocumen) مع قيم الكثافة الالكترونية على ذرات الحلقة فان ما تم ذكره من اسباب في مناقشة المركبات السابقة ينطبق ايضاً على هذا المركب حيث يلاحظ ان ذرات الكاربون (٤، ٢، C-١) تظهر عند مجال واطئ بسبب اتصالها بمجموعة مثيل معوضة فضلاً عن التداخلات الفراغية التي تحدثها بروتونات مجموعة المثيل مع البروتونات على الذرات المجاورة. ومن الملاحظ ان ذرة الكاربون (٣- C) على الرغم من الكثافة الالكترونية العالية عليها (٤,٠١٠) الا انها تظهر عند مجال واطئ (١٣٠,٥) جزء المليون وذلك بسبب التداخلات الفراغية الناتجة عن وقوعها بموقع اورثو لمجموعتي مثيل. و لبيان دور الاعاقة الفراغية يمكن ملاحظة ان ذرة الكاربون (٥- C) تظهر امتصاصاً عند (١٢٦,٧) وهي تقع اورثو لمجموعة مثيل وبارا لمجموعة مثيل اخرى. ويمكن ابراز دور الاعاقة الفراغية بصورة اكبر عند مقارنة موقع امتصاص ذرة الكاربون (٥- C) في مركبات الهيمليتين والكيومين الكاذب والميزيتلين حيث تظهر (٥- C) في المركب الاول عند (١٢٥,٥) جزء بالمليون وهي تقع بارا لمجموعة مثيل خالية من الاعاقة الفراغية في حين يزاح موقع الامتصاص في المركب الثاني الى مجال اوطأ نوعاً ما (١٢٦,٧) وذلك نتيجة لوقوعها اورثو لمجموعة مثيل وبارا لمجموعة مثيل اخرى على الرغم من كون الكثافة الالكترونية على ذرة (C-٥) في المركب الثاني (٤,٠٠٢) اعلى من الاول (٣,٩٨٦) بينما تظهر ذرات الكاربون (٦، ٤، C-٢) في مركب الميزيتلين عند (١٢٧,٤) جزء بالمليون وهي بارا لمجموعة مثيل واورثو لمجموعتي مثيل رغم ان الكثافة الالكترونية عليها (٤,٠١٥) اعلى من التي على ذرة الكاربون (C-٥) في المركبين الاولين. وهذا دليل واضح على الدور الذي يحدثه التنافر من نوع فاندرفالز بين بروتون ذرة الكاربون (C-٥) مع بروتونات مجموعة المثيل الذي يزيح الى مجال اوطأ (١,٥٦) ومن ملاحظة قيم اطوال الاواصر في الجدول (٥) لمركب الكيومين الكاذب نلاحظ ان اكبر تغيير حدث هو في الاصرة، (C1-C2) (١,٤٣١٦) والذي اقترب من طول الاصرة المنفردة بسبب الدفع الالكتروني لمجاميع المثيل

والذي يقلل الكثافة الالكترونية في هذه المواقع وتظهر ذرات كاربون حلقة المزيتيلين امتصاصين احدهما عند مجال واطئ (١٣٧,٦) جزء بالمليون وكثافة الكترونية قليلة (٣,٩٧٨) تابع لذرات الكاربون عند موقع التعويض (٥، ٣، ١- C) والاخر عند (١٢٧,٤) لذرات الكاربون (٦، ٤، ٢-C). يتفق مركب البرنيتين (Prennitene) مع بقية المركبات التي تكون معوضة باكثر من مجموعتين مثيل في ان ذرات الكاربون المتصلة بمجموعة مثيل والتي تكون في موقع اورثو لمجموعتي مثيل اخريين (٣، ٢-C) تمتلك اكبر كثافة الكترونية (٤,٠٠٤) الا ان الازاحة الكيمياوية لهذه الذرات اقل حجباً من ذرات الكاربون الطرفية المعوضة (٤، ١-C) وهذا ما يختلف عما تم ملاحظته في مركب الهميتيلين ومركب الايزوديورين (Isodurene) (٢-C اكبر حجباً من ٣، ١-C) وهذا يعطي اشارة الى الاختلاف في الهيئات التي تتخذها مجاميع المثيل والتي قد تنتج عن خروج المثيل الوسطية عن مستوي الحلقة الاروماتية قليلاً. وتكون الازاحة الكيمياوية لذرتي الكاربون (٥، ٦- C) (١٢٧,٣) جزء بالمليون اللتين تكونان اورثو لمجموعة مثيل وبارا لمجموعة مثيل اخرى مشابهة كما تم ملاحظته في ذرات الكاربون (٦، ٤، ٢-C) في مركب المزيتيلين و (٦، ٤-C) في مركب الهيميتيلين. وتظهر قياسات اطوال الاواصر في الجدول رقم (٥) ان التغير في قيم اطوال الاواصر وابتعاده عن قيمة الاصرة في جزيئة البنزين يكون اكبر ما يمكن في الاواصر (C1-C2) (١,٤٣٣٠) و (C2-C3) (١,٤٢٩٧) و (C3-C4) (١,٤٢٢١). ان قيم الازاحة الكيمياوية التجريبية تمثل معدل الهيئات التي تتخذها الجزيئات المختلفة، لذلك فان كل من ذرات الكاربون (٤، ١- C و ٣، ٢-C) تمتلك قيم ازاحة كيمياوية متشابهة بسبب التناظر. ان ما ينطبق على المركبات التي تم مناقشتها فيما سبق يكون سارياً على مركب الايزوديورين في حين نلاحظ في مركب الديورين ان الازاحة الكيمياوية لذرتي الكاربون (٦، ٣-C) تكون عند مجال واطئ مقارنة مع مثيلاتها في مركبات اخرى (٤، ٦-C في الايزوديورين ٦، ٣-C في مركب الكيومين الكاذب ...الخ) والسبب في ذلك هو ان التداخلات الفراغية مع مجموعتي المثيل في الموقع اورثو لها فضلاً عن ان وجود مركب الديورين بالهيئتين المبينتين لاحقاً بسبب تأثير الرنين فوق التوافقي يجعل حركة بروتونات مجاميع المثيل التي تعاني من هذا التأثير مقيدة وتزاح ذرات الكاربون الحلقية المعوضة الى مجال اوطأ (١٣٣,٨) مقارنة مع تلك التي تم ملاحظتها في مركب الاورثو زايلين (١٢٩,٩) جزء بالمليون.

ويتضح من قياسات اطوال الاواصر ان هناك تغيراً ملحوظاً في اطوال الاواصر (C1-C2، C4-C5) والتي تكون اطول من بقية الاواصر بين ذرات كاربون الحلقة. وهذا يتفق مع قيم الكثافة الالكترونية ومع اتجاه دفع مجاميع المثيل. لقد تعذر اجراء قياسات الكثافة الالكترونية واطوال الاواصر لمركبات خماسي مثيل بنزين وسداسي مثيل بنزين بسبب تحدد البرنامج المستخدم بعدد معين من الذرات، الا انه من المتوقع ان تكون قيمها متطابقة مع ما تم ملاحظته في المركبات السابقة. ويمكن الاستدلال ايضاً على تأثير الاعاقة الفراغية التي يسببها تعويض مجاميع المثيل على حلقة البنزين من خلال قيم حرارة التكوين (Heat of Formation) الموضحة في الجدول (٤) والتي تم حسابها باستخدام برنامج المندو- فورسز. فلو اخذنا حرارة التكوين لحلقة البنزين (٢٨,٦٦٥ كيلوسعرة/مول) كمرجع ثم تابعنا تأثير اضافة مجاميع المثيل على الحلقة للاحظنا ما يلي:

عند اضافة مجموعة مثيل على الحلقة (التولوين) تنخفض قيمة طاقة حرارة التكوين بمقدار (٥ كيلوسعرة/مول) تقريباً (حرارة التكوين للتولوين هي ٢٣,٩٤٧ كيلوسعرة/مول). وان اضافة مجموعة مثيل ثانية على الحلقة تنخفض قيمة حرارة التكوين بما يقارب (١٠ كيلوسعرة/مول) كما هو موضح في مركب الميتا والبارا زايلين التي حرارة تكوينها (١٨,٣٣٦، ١٨,٧٧٨ كيلوسعرة/مول) على التوالي وتكون قيمة حرارة التكوين لكلا المركبين متقاربة بسبب غياب عامل الاعاقة الفراغية في كليهما. اما مركب الاورثو زايلين فهو اقل استقرارية بمقدار (٤ كيلوسعرة/مول) من كليهما وذلك بسبب الاعاقة الفراغية الناتجة من وجود مجموعتي مثيل في الموقع اورثو.

وعند اضافة مجموعة مثيل ثالثة الى البنزين سوف تنخفض قيمة حرارة التكوين بما يقارب (١٥ كيلوسعرة/مول) عند غياب تأثير عامل الاعاقة الفراغية وهذا ما تم ملاحظته فعلاً في مركب المزيتيلين (١٣,٢٧٨ كيلوسعرة/مول) وعندما تكون اثنتين من هذه المجاميع الثلاثة في موقع اورثو فسوف تقل من استقرارية المركب بمقدار (٤ كيلوسعرة/مول) وهذا ما حصل في مركب الكيومين الكاذب الذي وجد ان قيمة حرارة التكوين له (١٧,٩٨٢ كيلوسعرة/مول) اما في حالة وجود مجاميع المثيل الثلاثة في المواقع (١، ٢، ٣) على الحلقة كما في مركب الهيميليتين فان استقرارية المركب سوف تقل بمقدار اكثر من الضعف (٢٤,٦٤٥ كيلوسعرة/مول) التي تسببه وجود مجموعتي مثيل في الموقع اورثو.وعند زيادة عدد المعوضات على الحلقة الاروماتية تصبح الامور اكثر تعقيداً وقد يكون هنالك عوامل اخرى اضافية فضلاً عن عامل الاعاقة الفراغية والتي قد يكون سببها خروج مجموعة مثيل عن مستوي الحلقة الاروماتية والذي يؤدي الى تشوه في الابعاد الهندسية للحلقة الا ان تأثير الاعاقة الفراغية يبقى واضحاً وهذا ما يمكن ملاحظته عند مقارنة مركبات البرنيتين، الايزوديورين والديورين. حيث ان المركب الاول اقل استقرارية من البقية ويملك اعلى قيمة لحرارة التكوين (٢٣,١١٩ كيلوسعرة/مول) بسبب وقوع مجاميع المثيل الاربعة فيه بالمواقع المتجاورة (١، ٢، ٣، ٤). اما في المركبين الاخرين فان مركب الديورين يمتلك حرارة تكوين اعلى بقليل (١٩,٨٥١ كيلوسعرة/مول) مقارنة مع مركب الايزوديورين (١٨,٤٣٠ كيلوسعرة/مول) وقد يكون سبب ذلك ان الاعاقة التي تسببها اربع من مجاميع المثيل التي تكون فيها كل مجموعتين منفصلتين في الموقع اورثو لبعضهما في مركب الديورين اكبر من تلك التي تسببها وجود ثلاث مجاميع مثيل في المواقع (١، ٢، ٣) في مركب الايزوديورين (حيث تكون المجموعة الرابعة منفصلة عن المجاميع الثلاثة الاخرى) وفي هذا المركب قد تخرج احدى مجاميع المثيل (عند ذرة الكاربون ٢- C) عن مستوى الحلقة لكي تقلل من مقدار التداخل مع المجاميع الاخرى في الموقع اورثو لها.

من خلال ما تقدم يمكن الخروج بحصيلة مفادها ان لعامل الاعاقة الفراغية تأثيراً كبيراً على استقرارية هذه المركبات فضلاً عن التشوهات التي يحدثها في الابعاد الهندسية للحلقة الاروماتية (والتي تم اثباتها من خلال قيم اطوال الاواصر، الجدول رقم (٥)) والتي تؤثر بدورها على قيم الازاحة الكيمياوية لنوى ذرات الكاربون-١٣، وان تأثير اضافة مجموعة مثيل على قيم حرارة التكوين يكون ذا صفة جمعية في حالة غياب عامل الاعاقة الفراغية.

المصادر:

1- G. C. Levy and G. L. Nelson, (1972), Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Organic Chemists, Wiley, New York.
2- R. S. Macomber, (1988), Essential Theory and Practice, Harcourt Brace, Jovanovich, San Diego.
3- D.M. Gant and E. G. Paul, (1964), J. Am. Chem. Soc., 86, p.٢٩٧٧.
4- E. A. S. Al-Hyali, (1994), Ph.D Thesis, Mosul University, Mosul, Iraq.
5- E. A. S. Al-Hyali, (1999), J. Edu. Sci., 39, p.15.
6- R. A. Khalil, (1994), Ph.D Thesis, Mosul University, Mosul, Iraq.
7-D.M. Grant and B. G. Paul, (1964), J. Am. Chem. Soc., 86, p.2984.
8-Y. A. Shahab and H. A. Al-Wahab, (1988), J. Chern. SOC., Perkin Trans, 2, p.255.
9-D. K. Dalling and D. M .Grant, (1967), J. Am. Chem. Soc., 89, p.6612.
10-D. M. Grant and B. V. Cheney, (1967), J. Am. Chem. Soc., 89, p.5315.
11-L. P. Lindeman and J.Q. Adams, (1971), Anal. Chem., 43, p. 245.
12-W. A. Ayer, L. M. Browne, S. Fung and J. B. Stother~, (1978), Org. Mag. Reson., 11, p.73.
13-R. W. Taft, (1976), Progress in Physical Organic Chemistry, ,$_2$th Ed., John Wiley & Sons, New York.
14-A. C. Farthing and B. Nam, *(1958)*, Steric Effect in Conjugated Systems, Academic Press, New York.
15-Th. M. Al-Thib, *(1985)*, M.Sc. Thesis, Baghdad University, Baghdad, Iraq.
16-A. G. Abdul-Hussain, (1986), M.Sc. Thesis, Baghdad University, Baghdad, Iraq.
17-P. C. Lauterbur, (1961), J. Am. Chern. Soc., 83, p.1838.
18-A.G. P. Shammami, (1989), M.Sc. Thesis, Baghdad University, Baghdad, Iraq.
19-N. K. Wilson and J. B. Stothers, J. Mag. Reson., 13, p.31
20-H. M. Jarjis and S. M. Khalil, (1987), Z. Naturforsh, 24a, pp.174-180.
21-5. M. Khalil and M. Shanshal, (1977), Theoret. Chem. Acta, 46,p.23.
22-R. C. Bingham, M. J. S. Dewer and H. L. Donal, *(1975)*, J. Am. Chem. Soc., 97, pp. 285 and 1307.
23-N. L. Ailinger, M. A. Miller, F. A. Vancatiledge and J. A. Hirsch, (1967), J. Am. Chem. Soc., 89, p.4345.
24-G. D. Yader, (2000), Gauche and Diaxial Strain in Cyclohexane Rings, Chemical Business, 13, p.18.
25-0. Shnepp and D. S. McClure, (1957), J. Chem. Phys. 26, p.83.
26-A. M. Al-Mathedy, (1986), M.Sc. Thesis, Mosul University, Mosul, Iraq.
27-D.K. Dalling, D.M.Grant and E.G. Paul, (1973), J. Am.Chem.Soc.,95,3718.

Study of steric effect in cyclic systemes by the calculation of C-13 chemical shifts employing additivity rule method

Emad A. S. Al-Hyali[1] , Faiz Mohsen Hamid[2] and Arwa Mohammed Othman[3]

[1] Department of Chemistry, College of Education , University of Mosul, Mosul, Iraq
[2] Department of Chemistry , College of Science, University of Tikritl, Tikrit, Iraq
[3] Deparment of Chemical industries, Technical Institute, Mosul, Iraq

Abstract:

This research work is devoted for the calculation of C-13 chemical shift of saturated and aromatic cycloorganic compounds by employing additively rules method. Deviation between the calculated empirical Chemical shifts is used as an indication for the special effect. The results showed that the calculated chemical shift is consistent with the empirical values. Deviations are noticed in the position that experience Large steric interactions .The study proved that the value of the deviation resulted from the steric effect is additive Quantum mechanical methods have been used to calculate the electronic Density , bond length and heat of formations of the studied aromatic compounds . No correlation is found between the chemical shifts of toluenes and electronic densities. Deviation in the bond length and values of heat of formations are in the accordance with the chemical shifts value.