# دراسة تأثير المعوض على كثافة الشحنة الالكترونية لسلسلة من الاوكسازولونات الفنيل مثيلين المعوضة

باسل عبد المهدي صالح* وحنان عبد الجليل راضي* وعلي كريم عبد الحسن اللامي**

*قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البصرة * كلية التربية الأساسية – قسم العلوم – جامعة البصرة

## الملخص

تم في هذا البحث قياس الشحن لذرات مركب الاوكسازولون ومشتقاته كافة 4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone) حيث X = H, Me, OMe, F, Cl, Br, $NO_2$, $NMe_2$, CN بطريقة PM3 الاوربتالية الجزيئية وبوضعيتين سز وترانس نسبة لحلقة الفنيل المعوضة مع مجموعة الكاربونيل، ولانجاز التحليل الترابطي استخدمت شحن ($q_C$) الذرات (O-, N, CO, CN, $C_{1''}$, $C_{4''}$, O=, $C_P$..$C$..$C$) وباستخدام الإنموذجات الاحادية (MSP) والإنموذجات الثنائية (DSP)، وجد على العموم ان إنموذج تافت كإنموذج ثنائي هوالأفضل نسبة لبقية الإنموذجات في حين كان إنموذج هو الافضل كإنموذج احادي نسبة لباقي الإنموذجات الاحادية للايزومر ترانس والانموذج هامت $^{BA}$ للايزومر سز. كما وجد ان الذرات ($C_{4''}$, $C$..CN, $C_p$) قد اعطت ترابطاً مع الإنموذجات المذكورة في أيزومر ترانس ولم تعطي مع أيزومر سز ، في حين اعطت الذرات ($\tilde{C}$..$\tilde{C}$O) ترابطاً مع الإنموذجات المذكورة في أيزومر سز ولم تعط مع إنموذج ترانس اما باقي الذرات فقد اعطت ترابطاً لكلا الايزومرين.

## المقدمة

ان طريقة التحليل الترابطي Correlation Analysis تعد مهمة ليس في التوضيحات النوعية للفعالية فحسب وانما تستخدم كثيراً في الأهداف الكمية للكيمياء العضوية وإنها تعتبر من اكثر الطرائق المطبقة بسبب سرعتها وسهولة استخدامها [١]. فكما هو معروف هناك عدة طرق لانتقال التأثيرات الالكترونية للمعوض منها الحث وتأثير المجال وتأثير الرنين[٢] فضلاً عن عوامل اخرى كالاعاقة الفراغية وتكوين الأواصر الهيدروجينية. تحليل تأثير المعوض تضمنته عدة إنموذجات منها الإنموذج الاحادي كهامت [٣] و[٤] و [٥] وغيرها والتي تمثل التأثير الرنيني والحث/المجال في حد واحد ويمكن تمثيلها بالمعادلة (١) وإنموذجات ثنائية الحد والتي تفصل التأثير الرنيني عن التأثير الحثي/المجالي كل في حد منفصل كإنموذج تافت [٦] وإنموذج رينولدز [٧] وإنموذج سواين [٨] وغيرها التي يمكن تمثيلها بالمعادلة(٢).

ISSN-1994-697X

Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

$$P^i = \rho\ \sigma \qquad \ldots (1)$$
$$P^i = \rho_R\ \sigma_R + \rho_I\ \sigma_I \qquad \ldots (2)$$

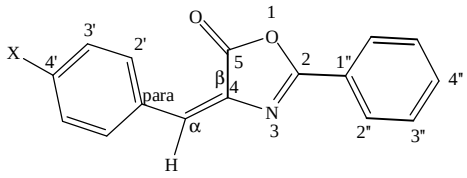
اذ ان : $P^i$ تمثل خاصية تأثير المعوض نسبة الى معوض الهيدروجين. اما الجهة اليمنى من المعادلة(٢) فيمثل الاتحاد الخطي لتأثيرات المجال/الحث($I^i = \rho^i_I\ \sigma_I$)، وتأثيرات الرنين ($R^i = \rho^i_R\ \sigma_R$) وان قيم ($\rho_I$ و $\rho_R$) تعبر عن مدى حساسية الذرة قيد الدراسة لتأثيرات المعوض المجالية/الحثية والرنينية على التوالي.

تناولت دراسات عديدة طريقة التحليل الترابطي لهذه الإنموذجات مع القياسات الفيزيائية للموقع المدروس كدراسة تأثير المعوض على $^{13}C$, $^{1}H$, $^{15}N$, IR والشحن والطاقات وغيرها [٩-١٢ و ٢١]. ففي مركبات الاوكسازولونات المعوضة (4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone) التي تم تحضيرها ودراسة تأثير المعوض على $^{13}C$ SCS [٩]، في حين لم يتم دراسة تأثير المعوض على الشحن، ولان الشحنة عامل مهم يوثر على الذرة فهو يتاثر تأثيرا كبيرا ايضا بالتأثيرات الالكترونية للمعوض وعلى ضوء ذلك كان الهدف من الدراسة الحالية لبيان مدى هذا التأثير.

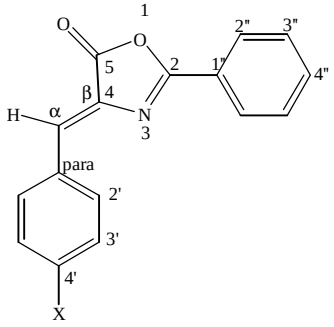
ان كثافة الشحنة ($q_C$) المدروسة في هذا البحث تمثل المجموع الجبري المأخوذ الالكترونات كلها التي تشغل الاوربتالات الجزيئية الممتلئة.

ان دراسة تأثير المعوض على الشحنة تتيح للباحث امكانية اكبر في تفسير انتقال تأثير المعوض عبر كل هيكل الجزيئة وذلك من خلال حساب شحن كل الذرات مقارنة بدراسة $^{13}C$ SCS التي تدرس تأثير المعوض فقط على ذرات الكاربون.

يوجد الاوكسازولون في الطبيعة في وضعيتين سز وترانس بالنسبة لموقع الكاربونيل وكما هو موضح بالشكل (١) فنظراً للدور الذي يلعبه المعوض في توزيع الشحنة على المركب العضوي ارتأينا في هذا البحث دراسة تأثير المعوض على شحن الذرات لهذين الايزومرين ومقارنتهما مع بعضها البعض وكذلك مقارنة هذه الدراسة مع دراسة تأثير المعوض على $^{13}C$ SCS .




أيزومر سز




أيزومر ترانس

شكل (١)

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

## حسابات النظرية

استخدم في هذه الدراسة برنامجين الاول Hyperchem. 6.01 لحساب الشحن بطريقة PM3 [10] وللايزومرين سز وترانس للذرات ($C_{4''}$, $C_{1''}$, CN, CO, N, -O-, =O, $C_{..}C_{..}C_P$) ثم استخدم البرنامج Minitab 11.11 لحسابات التحليل الترابطي. لقد اجريت العمليات الاحصائية بنوعيها الانحدار الخطي البسيط للإنموذجات الاحادية والانحدار الخطي المتعدد للإنموذجات الثنائية، تم الاعتماد على المعامل الاحصائي الخط r في تحديد كفاءة الإنموذج الاحادي والمعامل الاحصائي المتعدد R في تحديد كفاءة الإنموذج الثنائي. كما استخدم الانحراف القياسي كمعامل احصائي اخر لتحديد الكفاءة لكلا الإنموذجين الاحادي والثنائي.

النتائج والمناقشة

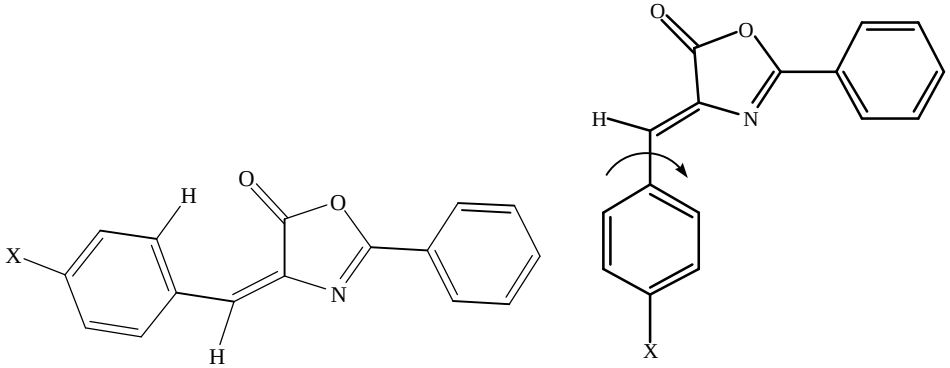
تم حساب قيم الشحن لهذا المركب بطريقة PM3 وللايزومرين سز وترانس الشكل (١) وكما هي موضحة في الجدولين (١ و ٢).

ان كفاءة العلاقة الخطية تحدد بالاعتماد على اقتراب قيمة r او R من الواحد فكلما اقترب المعامل الاحصائي من الواحد كانت العلاقة الترابطية اكثر كفاءة.

ان نتائج التحليل الترابطي للشحن للذرات المدروسة موضحة في الجداول(٣، ٤، ٥، ٦) والتي ستناقش كل ذرة على حدة وعلى النحو الاتي:

ذرة الكاربون بارا (Cp)

لقد اعطت هذه الذرة استجابة افضل لتأثير المعوض للمركب ترانس مقارنة مع المركب سز للإنموذجات الستخدمة كلها ، وقد يعود السبب الى إن حرية الدوران التي تتمتع بها الحلقة المعوضة في أيزومر ترانس هي اكبر من حريتها في أيزومر سز وهذا بدوره يجعل اوربتالات p لذرة كاربون بارا غير متوازية مع السلسلة الجانبية مما يجعل من حركة الالكترونات داخل الحلقة اكبر وبذلك يكون تحسس هذه الذرة لتأثير المعوض الالكتروني اكبر شكل (٣) وان اعاقة الوضع سز للدوران قد يكون بسبب المضايقة الفراغية المتولدة بين مجموعة الكاربونيل وذرة الهيدروجين في الموقع اورثو للحلقة المعوضة شكل (٢).



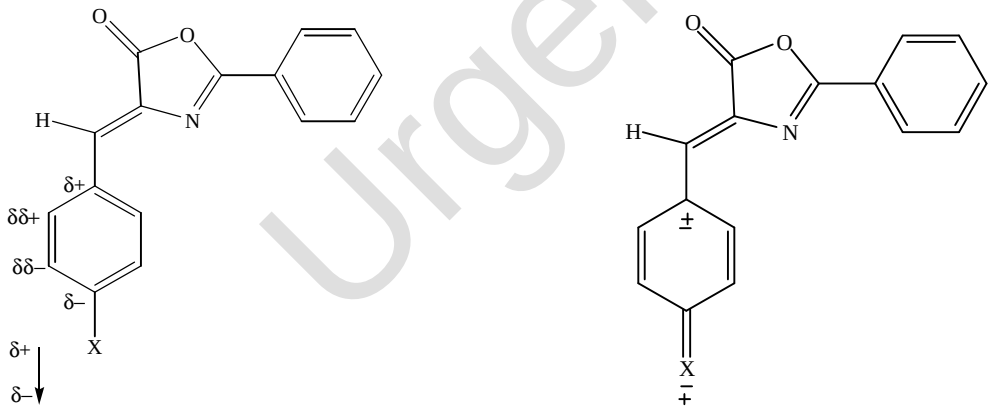

ISSN-1994-697X

Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

شكل (٢)

لقد اعطى إنموذج تافت كفاءة أفضل من الإنموذجات الثنائية الأخرى مع شحنة هذه الذرة للايزومر ترانس حيث أعطى ترابط (٠,٩٣٨ مع $\sigma^{o}_{R}$ و ٠,٩٢٤١ مع $\sigma^{BA}_{R}$ ) وهذه نتيجة مطابقة مع دراسات تأثير المعوض لـ $^{13}C$ SCS لهذه الذرة في البنزينات الثنائية المعوضة في موقع بارا [٩، ١١-٢٠] بينما كان إنموذج $\sigma$ اكثر كفاءة من كل من إنموذج $\sigma^{13}$ وإنموذج هامت وهذه نتيجة متوقعة لان قيم ثابت المعوض محسوبة اصلا من الشحن. يلاحظ من قيم ($\lambda$) والتي تمثل $\rho_R/\rho_F$ والتي تساوي ٢,٨ وهي مقاربة للنتيجة ٣,٤ في دراسة تأثير المعوض على $^{13}C$ SCS يلاحظ أن قيمة $\rho_R$ (تأثير الرنين) تفوق $\rho_F$ (تأثير المجال) ويعود سبب ذلك الى تأثر هذا الموقع بالتأثيرات الرنينية المباشرة المنتقلة عبر أواصر والتي تترك شحنة كاملة على الموقع المدروس في حين يترك تأثير المجال شحنة جزئية على هذا الموقع كما هو موضح في شكل (٣).




التأثير المجالي تأثير الرنين

شكل (٣)

**ذرة الكاربون الفا (Cα)**

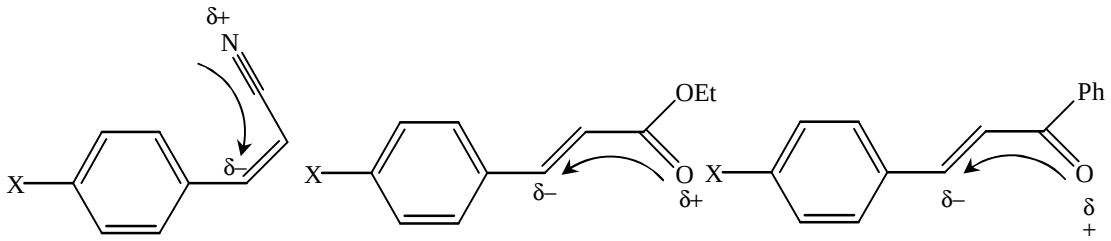
فشلت هذه الذرة للأستجابة لتحسس تأثير المعوض للأيزومر ترانس واستجاب للوضع سز وهذا مطابق لدراسة تأثير المعوض على $^{13}C$ SCS لهذه الذرة [١٢] إذ لوحظ من خلال تلك الدراسة بأنها تتحسس للتأثير المجالي على النحو الآتي :

- تزداد حساسيتها للتأثير المجالي عند اتصالها بنظام متعاقب مع الحلقة.

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- تزداد حساسيتها للتأثير المجالي عندما يكون النظام المتعاقب في وضع سز والتي تعزز التأثير المجالي وكما موضح في الشكل (٤).

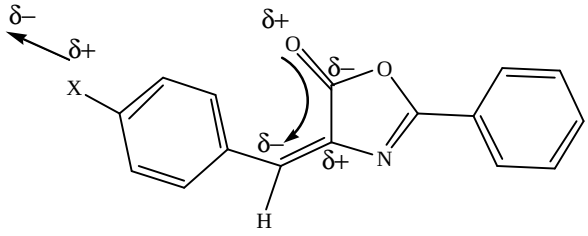



شكل (٤)

اعطى إنموذج تافت كفاءة افضل من إنموذجي سواين ورينولدز، إذْ تناغم إنموذج تافت وخاصة مع $\sigma_R^-$ و $\sigma_R^o$ (٠,٩٥ و ٠,٩٦) على التوالي، مما يدل بذلك على زيادة الكثافة الالكترونية التي تعاني منها هذه الذرة. ومن قيمة $\rho_R$ و $\rho_F$ السالبة فإن هذه الذرة تعاني من تأثير رنيني ومجالي عكسي، وإن قيمة التأثير المجالي هي أكبر من قيمة التأثير الرنيني كما في نتائج قيم التأثير الحثي/المجالي والرنيني والموضحة ادناه.

| | R | التأثير المجالي | التأثير الرنيني |
|---|---|---|---|
| إنموذج تافت ($\sigma_R^-$) | 0.9544 | $\rho_I$ = -0.0373 | $\rho_R$ = -0.0322 |
| رينولدز | 0.9165 | $\rho_F$ = -0.0٤١٤ | $\rho_R^o$ = -0.0٢٧٥ |
| سواين | 0.9830 | $f$ = -0.0229 | $r$ = -0.0٠٩٥ |

إن سبب ذلك يعود الى وجود مجموعة مستقطبة مرتبطة مع ذرة الكاربون C وهي مجموعة الكاربونيل C=O والتي تسبب تجاذب بين الشحنات الجزئية السالبة لذرة الكاربون الفا C مع الشحنة الجزئية الموجبة لتلك المجاميع كما موضح في الشكل (٥) إن هذه الظاهرة تعزز من تأثير الأستقطاب الممتد ومِن ثَم زيادة قيمة التأثير المجالي على نظيره الرنيني.

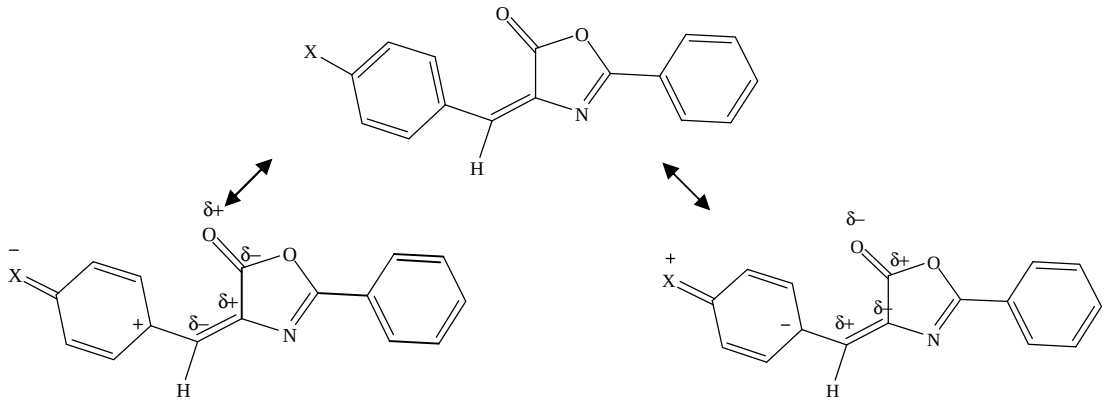



شكل (٥)

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

اما التأثير الرنيني العكسي فسببه التأثير الرنيني الثانوي والذي يعكس تأثير المعوض كما هو موضح في الأشكال أدناه :



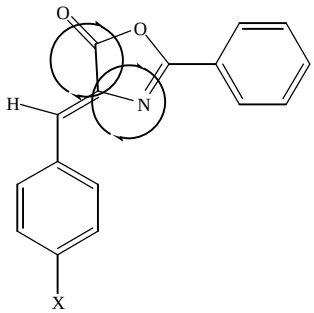
X : مجموعة ساحبة X : مجموعة دافعة

شكل (٦)

إن الإنموذج الاحادي كان أكثر كفاءة من كل من إنموذج هامت ($\tilde{\sigma}$) و إنموذج $\sigma^{13}$ حيث اعطت معاملات ارتباط (٠,٩٩٦٩ ، ٠,٩٦٦٩ ، ٠,٨٩٧٢) على التوالي ويعود السبب هو ان محسوبة من شحن حامض البنزويك بطريقة AM1 وهذا ما يفسر انطباقها مع شحن هذه الذرة. أعطى إنموذج هامت ترابط مع معززاً نتائج إنموذج تافت ويدلذلك على زيادة الكثافة الالكترونية التي تعاني منها هذه الذرة.

**ذرة الكاربون بيتا ($C_b$)**

تحسست هذه الذرة في أيزومر ترانس حيث اعطت ترابطاً بمعامل ارتباط (٠,٩٣٤٨) مع إنموذج رينولدز فقط كإنموذج ثنائي، واعطت ترابطا بمعامل ارتباط (٠,٩٤٧١) مع $\sigma$ كإنموذج احادي وهذا مطابق للدراسة على $^{13}C$ SCS. ويعود سبب عدم استجابة هذه الذرة الى الحجب الالكتروني المختلف الشدة بسبب التأثيرات اللايزوتروبية من وحدتي المجاورة (-CN- , CO) لهذه الذرة الشكل (7) مما يؤدي الى تشويش حساسية هذه الذرة تجاه تأثير المعوض الالكتروني.



شكل (٧)

ISSN-1994-697X

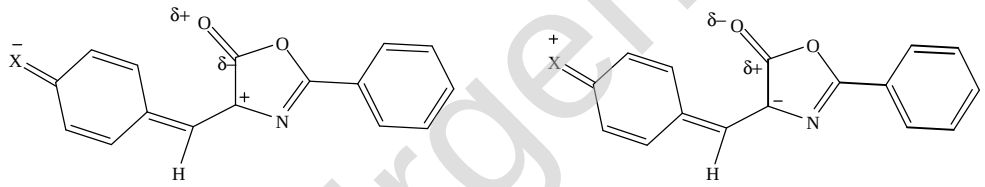
Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

**ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل (CO)**

لقد اظهرت شحنة هذه الذرة ترابطاً للأيزومر سز ولم تعطِ مع للأيزومر ترانس اعطت ترابطاً مع المقياس $\sigma^{-}_{P}$ لإنموذج هامت وهذا يدل على وجود وفرة الكترونية بهذا الموقع كما اعطت ترابطاً افضل مع بمعامل ارتباط (٠,٩٨٧٨) السبب نفسه المذكور اعلاه. اما الإنموذج الثنائي فقد تجاوبت هذه الذرة مع مقياس $\sigma^{-}_{R}$ لإنموذج تافت بمعامل ارتباط (٠,٩٣٧٥) مما يدل مرة اخرى على الوفرة الالكترونية التي تعاني منها هذه الذرة. ان التأثير المجالي العكسي الذي تعاني منه هذه الذرة يعود الى ظهور شحنة جزئية سالبة والمتولدة بسبب تأثير الاستقطاب المتولد بسبب تأثير الرنين الثانوي كما هو موضح بالشكل (٥).

اما التأثير الرنين العكسي فيعود الى الاستقطاب الذي يسبب التأثير الرنيني الثانوي الذي يمكن تمثيله بالشكل (٨).




مجموعة ساحبة مجموعة دافعة

شكل (٨)

**ذرة اوكسجين مجموعة الكاربونيل (O=)**

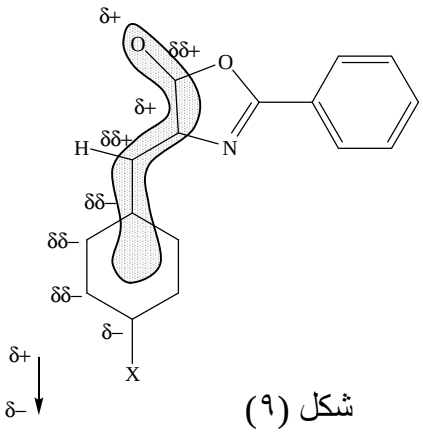
أظهرت هذه الذرة في أيزومر ترانس ترابطا مع كل الإنموذجات الثنائية وكان افضلها مع إنموذج تافت فقد أعطى ترابطاً مرضياً مع $\sigma^{o}_{R}$ و $\sigma^{BA}_{R}$ (٠,٩٦02 و ٠,٩٥٢٣) على التوالي، كما انها اعطت ترابطا ممتازا مع إنموذج (٠,٩٩٢ ) بينما اعطت ترابطا مرضياً مع إنموذج هامت وخاصة مع $\sigma^{-}$ و$\sigma^{o}$ (٠,٩٧٣ و ٠,٩٦٩) على التوالي. اما في أيزومر سز فقد اعطت ترابطاً ممتازاً (٠,٩٩٤) مع مقياس $\sigma^{-}_{R}$ لإنموذج تافت. اما الإنموذجات الاحادية فقد اعطت هذه الذرة ترابطا مرضياً مع إنموذج (٠,٩٨٣) واعطت ترابطا مع $\sigma^{-}$ و$\sigma^{o}$ (٠,٩٥٣ و ٠,٩٣٤) لإنموذج هامت. كما انها اعطت قيم موجبة لقيم الرو $\rho$ المجالي والرنيني وذلك لانها تقع في موقع $\beta$ في النظام المتعاقب أي إنها ذرة طرفية تتاثر تاثراً مباشراً بالتأثير الرنيني وتأثير المجال. ان تأثير المجال في أيزومر ترانس هو اكبر من تأثير الرنين كما هو موضح في قيم ($\rho_F$ او $\rho_I$ و $\rho_R$) لكل الإنموذجات الثنائية وهذا يعود الى تأثير الاستقطاب المباشر الذي يضيف تأثيراً اضافياً على ذرات الكاربون

ISSN-1994-697X

Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الطرفية وهذا مطابق لدراسة تأثير المعوض على شحنة اوكسجين مجموعة الكاربونيل الكاربونيل في الاستاينات (٩).




شكل (٩)

وعند مقارنة قيم $\rho_F$ او $\rho_I$ مع $\rho_R$ لأيزومر سز نلاحظ ان قيم المجال هي أقل من قيم الرنين وعند مقارنة قيم $\rho_F$ او $\rho_I$ و $\rho_R$ لأيزومر سز مع قيم $\rho_F$ او $\rho_I$ مع $\rho_R$ لأيزومر ترانس نلاحظ ان قيم الرنين لكلا الايزومرين متقاربة، اما تأثير المجال فنلاحظ ان قيم المجال لأيزومر ترانس هي اكبر من أيزومر السز وهذا يعود الى المضايقة الفراغية المتولدة في أيزومر سز والتي تقلل من تحسس هذه الذرة لتأثير المجال شكل (٢).

**ذرة النايتروجين لمجموعة الازوميثين (N)**

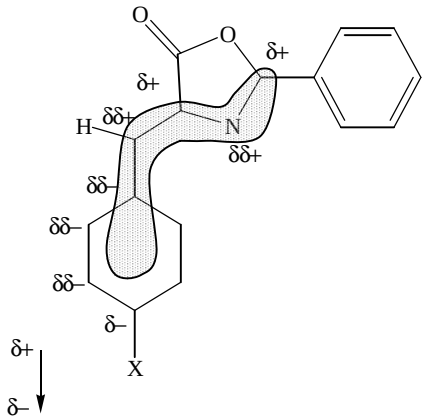
اعطت هذه الذرة ولكلا الايزومرنين ترابطاً مرضياً ومناسباً مع كل الإنموذجات الثنائية ولكن كان افضلها هو إنموذج تافت حيث اعطت هذه الذرة ترابطاً مرضياً مع $\sigma^-_R$ لإنموذج تافت كما اعطت ترابطاً مرضياً مع $\tilde{\sigma}$ لإنموذج هامت واعطت أشارة سالبة لقيم الرو $\rho$ المجالي و الرنيني أي ان تأثير المعوض هنا هو تأثير رنيني ومجالي عكسي وهذا بسبب ان هذه الذرة تقع في موقع $\alpha$ في النظام المتعاقب أي انها ذرة غير طرفية.

**ذرة كاربون مجموعة ازوميثين (CN)**

أعطت شحنة هذه الذرة للايزومر ترانس علاقات ترابطية مرضية ومناسبة مع كل الإنموذجات الثنائية والاحادية عدا إنموذج $\sigma^{13}$ . حيث يتبين من قيم $\rho$ المجالية الرنينية الموجبة ان هذه الذرة تتحسس لتأثير معوض إعتيادي ولكن يتميز بكبر في قيمة $\rho_F$ مقارنة $\rho_R$ الإنموذجات الثنائية جميعها يعزى سبب ذلك الى التأثير الاضافي للمجال والمتولد بسبب استقطاب $\pi$ الممتد الذي ينتقل عبر اواصر $\pi$ المتعاقبة فضلاً عن الاستقطاب الاعتيادي والمباشر على هذه الذرة واللذان يولدان شحنة جزئية مستقطبة موجبة ويمكن توضيحها بالشكل (١٠).

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com




شكل (١٠)

## ذرة الأوكسجين (-O-)

لم تعط ذرة الأوكسجين علاقات ترابطية في أيزومر ترانس بينما أعطت في أيزومر السز، فلقد اعطت هذه الذرة ترابطاً جيداً في الإنموذجات الثنائية وكان أفضلها هذه المرة إنموذج رينولدز (0.9539) ولكنه لم يعط علاقة ترابطية مع الإنموذجات الاحادية عدا إنموذج هامت فقد اعطى ترابطا مناسبا مع ($\sigma^o$) (٠,٩١٤). لقد عكست هذه الذرة تحسس تأثير المعوض المجالي والرنيني الاعتيادي، لكن من الملفت للنظر هنا للإنموذجات الثنائية كان تأثير المجال أكبر من تأثير الرنين بخمس مرات مقارنة بالذرتين (=O, N) وهذا يعود الى ان هذه الذرة لا تحوي آصرة مزدوجة متعاقبة مع النظام المتعاقب الذي يصل الى المعوض عبر الحلقة مقارنة بهاتين الذرتين ومِن ثمَّ فانها سوف تتحسس لتأثير المجال أكبر من تحسسها التأثير الرنيني.

## ذرة الكاربون ($C_1$)

لقد اعطت هذه الذرة ترابطا لكلا الايزومرين سز وترانس مع جميع الإنموذجات الثنائية والاحادية عدا الإنموذج [13] للايزومر، ففي أيزومر ترانس كان إنموذج تافت هو الافضل من حيث الكفاءة فقد اعطى افضل نتيجة للترابط كإنموذج ثنائي مع $\sigma^o_R$ و $\sigma^-_R$ (٠,٩٥٩ و ٠,٩٤٩) على التوالي. اما إنموذج $\sigma$ فقد كان الافضل كإنموذج احادي فقد ترابط مع $\sigma$ (٠,٩٨٣) ويليه إنموذج هامت الذي ترابط مع $\sigma^-$ (٠,٩٦٢).

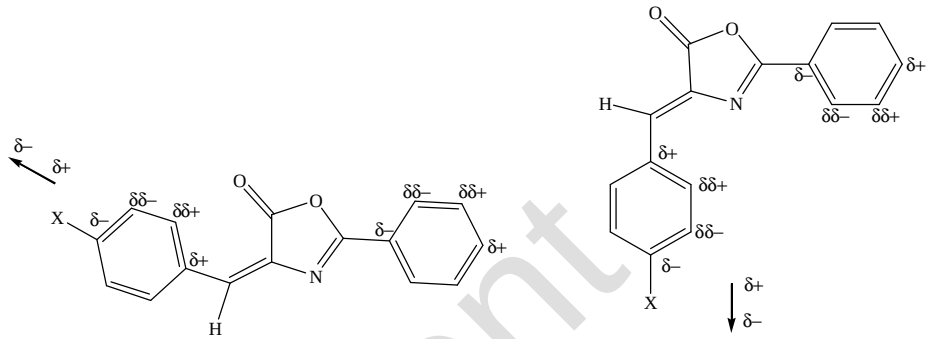
اما في أيزومر سز فقد اعطى ترابطاً مع جميع الإنموذجات الأحادية وكان إنموذج هامت [BA] هو الأفضل (٠,٩٩٤٩) في الترابط مع هذه الذرة وكان إنموذج تافت الافضل للإنموذجات الثنائية حيث اعطى ترابطاً مع $\sigma^o_R$ و $\sigma^{BA}_R$ (٠,٩٧٦ و ٠,٩٦٥) على التوالي. ان ترابط هذه الذرة مع $\sigma^o_R$ و $\sigma^{BA}_R$ لإنموذج

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

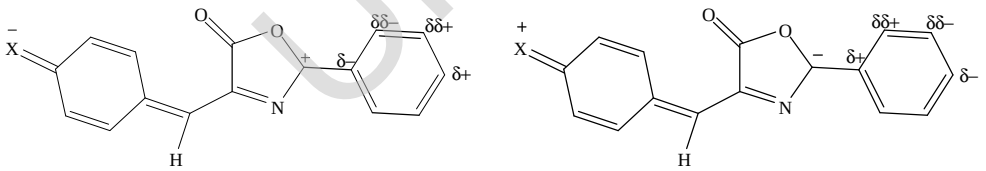
تافت و $\sigma^o$ لإنموذج هامت (٠,٩٧٣٦) يدل على ان هذه الذرة لا تعاني من زيادة او نقصان في الكثافة الالكترونية.

من جهة اخرى فان هذه الذرة تعاني من تأثير مجالي عكسي وهذا ايضا يعكس سبب ظهور قيم الرو ρ للمجال بالاشارة السالبة، ان سبب هذا التأثير يعود الى تأثير الأستقطاب المباشر على حلقة البنزين غير معوضة الذي يترك شحنة جزئية مستقطبة سالبة على الذرة قيد الدراسة وكما هو موضح بالشكل (١١).



شكل (١١)

اما قيم الرو ρ السالبة للرنين فتدل على التأثير الرنيني العكسي المتولد من التأثير الرنيني الثانوي الموضح بالشكل (١٢).



مجموعة دافعة مجموعة ساحبة

شكل (١٢)

الشئ نفسه ينطبق على الأيزومر ترانس.

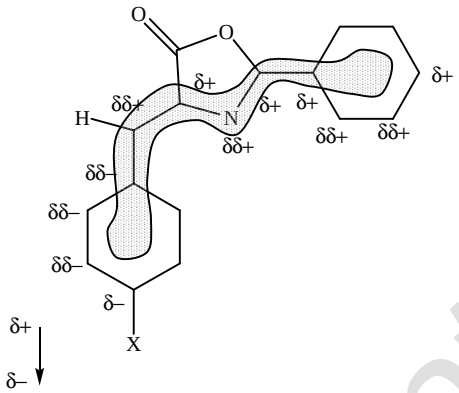
**ذرة الكاربون ($C_4$)**

لقد اعطت هذه الذرة ترابطاً مرضياً ومناسباً في أيزومر ترانس ولم تعط في أيزومر سز. فقد اعطت هذه الذرة ترابط مع جميع الإنموذجات الثنائية وكان إنموذج تافت الأكفأ حيث اعطى ترابطاً مع $\sigma^o_R$ و $\sigma_{-R}$ (٠,٩٥٨ و ٠,٩٥٧) على التوالي. وكالمعتاد فان σ كإنموذج احادي فقد تفوق على إنموذجي $\sigma^{13}$ وهامت فقد اعطى ترابطاً مرضياً (٠,٩٧٩) اما هامت فقد اعطى ترابطاً مع $\sigma^o$ (٠,٩٦٤).

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ان قيم الرو ρ للرنين والمجال كانت موجبة مما يدل على ان هذه الذرة تعاني من تأثير مجالي ورنيني اعتيادي وهذه نتيجة متوقعة لان هذه الذرة طرفية وكل ذرة طرفية بالنظام المتعاقب تعاني من تأثير معوض اعتيادي. إن تأثير المجال كان ثلاثة اضعاف التأثير الرنيني وهذا يعود الى التأثير الاضافي الذي تعاني منه هذه الذرة بسبب الاستقطاب π الممتد شكل (١٣).




شكل (١٣)

عند مقارنة قيم الرنين ($\rho_R$) بين للايزومرين سز وترانس للذرات (N و $C_{1''}$) نلاحظ انها متقاربة ولكن عند مقارنة قيم المجال ($\rho_F$ او $\rho_I$) فاننا نلاحظ بانها تكون اكبر في أيزومر ترانس. ويعود السبب الى ان أيزومر ترانس تكون فيها ذرات السلسلة الجانية اقرب الى المعوض ومِن ثمَّ فان تأثير المجال عليها يكون أكبر مما عليه في أيزومر سز والتي تكون فيها ذرة $C_{4''}$ السلسلة الجانبية ابعد الى المعوض.

Urgent

## المصـــــادر:

1- M. Charton, "A General Treatment of Electrical Effect", V. 16 (1987).
2- D. J. Craik and R.T.C. Brownlee, Progress in Physical Organic Chemistry, 14 (1982).
3- L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc., 59, 96 (1937).

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

4- C. D. Slater, C. N. Robinson, R. Bies, D. W. Bryan, K. Change, A. W. Hill, W. H. Moore Jr, T. G. Otey, M. L. poppelreiter, J. R. Reiesser, G. E. Stablein, V. P. Waddy, III, W. O. Wilknson and Wray, J. Org. Chem., 50, 4125 (1985).

5- T. Sotomatsu, Y. Murata and T. Fujita, J. of Computational Chemistry, Vol. 10, No. 1, 94-98 (1989).

6- J. Shorter "Correlation Analysis in Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford (1973).

7- W. F. Reynolds, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 985 (1980).

8- C. G. Swain, S. H. Uger, N. R. Rosenquist and M. S. Swain, J. Amer. Chem. Soc., 105, 492 (1968).

9- Basil. A. Saleh, M.Sc. Thesis , University of Basrah, Iraq (1999).

10- Hypercube, Inc. 419 Philips street water 100, Otario, Canada N2L3X2.

11- S. A. O. Al-Shawi, Ph.D. Thesis, University of Basrah, Iraq (1998).

12- H. A. K. Al-Amood, M.Sc. Thesis, University of Basrah, Iraq (1999).

13- H. Radhy, G. Fadhil, A. Perjessy, E. Kolehminen, W. M. Fabian, M. Salikova and Z. Sustekova, Heterocycle Commun., 7, 307 (2001).

14- A. Cornelis, S. Lambert, D. Laszlo and P. Schaus, J. Org. Chem. 46, 2310 (1981).

15- W. F. Reynolds, A. Gomes, A. Moron, D. W. Macintyre, A. Tanin, G. K. Hamer and I. R. Peat, Canad. J. Chem. 61. 2376 (1983).

16- H. A. Radhy, Ph.D. Thesis, University of Basrah, Iraq (2001).

17- E. Grimely, D. H. Collum, E. G. Alley and B. Layton, Org. Mag. Res., 15, 296 (1981).

18- M. J. Shapiro, Tetrahedron, 33, 1091 (1977).

19- C. E. Aun. T. J. Clarkson and D. A. R. Happer, J. Chem. Soc. Trans. 2, 635 (1990).

**ISSN-1994-697X**

Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

20- F. Membery, B. Ancian and J. P. Doucet, J, Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1399 (1980).

21- M. A. N. Al-Magmoy, Ph.D. Thesis, University of Basrah, Iraq (2005).

جدول (١) قيم شحن الذرات ($C_{4''}$, $C_{1''}$, CN, CO, , $C_{..}C_{..}C_P$, N, -O-, =O) المحسوبة باستخدام طريقة PM3 الاوربتالية الجزيئية للايزومر ترانس لمركب الاوكسازولون ومشتقاته -4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone)

| Substituent/Atom | Para | $C_\alpha$ | $C_\beta$ | CO | =O | -O- | N | CN | -1"- | -4"- |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | -0.080 | 0.0650 | -0.180 | 0.386 | -0.294 | -0.215 | -0.146 | 0.146 | -0.063 | -0.072 |
| $CH_3$ | -0.091 | 0.069 | -0.184 | 0.386 | -0.295 | -0.215 | -0.145 | 0.144 | -0.062 | -0.073 |
| $OCH_3$ | -0.125 | 0.076 | -0.191 | 0.387 | -0.298 | -0.215 | -0.143 | 0.141 | -0.061 | -0.073 |
| $NMe_2$ | -0.124 | 0.081 | -0.196 | 0.388 | -0.300 | -0.215 | -0.141 | 0.138 | -0.059 | -0.074 |
| $NO_2$ | -0.020 | 0.034 | -0.154 | 0.388 | -0.277 | -0.214 | -0.170 | 0.175 | -0.077 | -0.064 |
| CN | -0.066 | 0.055 | -0.173 | 0.390 | -0.284 | -0.215 | -0.160 | 0.163 | -0.071 | -0.067 |
| F | -0.103 | 0.070 | -0.187 | 0.392 | -0.290 | -0.215 | -0.154 | 0.155 | -0.067 | -0.070 |
| Cl | -0.081 | 0.059 | -0.175 | 0.385 | -0.291 | -0.215 | -0.151 | 0.150 | -0.065 | -0.071 |
| COMe | -0.057 | 0.050 | -0.165 | 0.384 | -0.290 | -0.215 | -0.154 | 0.154 | -0.067 | -0.070 |
| $CF_3$ | -0.039 | 0.038 | -0.154 | 0.383 | -0.284 | -0.214 | -0.160 | 0.163 | -0.071 | -0.068 |

جدول (٢) قيم شحن الذرات (C4", C1", CN, CO, , C ..C ..CP, N, -O-, =O) المحسوبة باستخدام طريقة PM3 الاوربتالية الجزيئية للايزومر سز لمركب الاوكسازولون ومشتقاته -4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone)

| Substituent\Atom | Para | $C_\alpha$ | $C_\beta$ | CO | =O | -O- | N | CN | -1"- | -4"- |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | -0.098 | 0.084 | -0.194 | 0.407 | -0.307 | -0.212 | -0.148 | 0.140 | -0.061 | -0.073 |
| $CH_3$ | -0.107 | 0.088 | -0.198 | 0.408 | -0.308 | -0.212 | -0.148 | 0.138 | -0.060 | -0.074 |
| $OCH_3$ | -0.142 | 0.097 | -0.280 | 0.409 | -0.313 | -0.211 | -0.145 | 0.134 | -0.058 | -0.074 |
| $NMe_2$ | -0.141 | 0.100 | -0.211 | 0.409 | -0.313 | -0.212 | -0.144 | 0.132 | -0.057 | -0.075 |
| $NO_2$ | -0.025 | 0.043 | -0.156 | 0.401 | -0.296 | -0.208 | -0.161 | 0.161 | -0.071 | -0.067 |
| CN | -0.071 | 0.064 | -0.176 | 0.405 | -0.302 | -0.209 | -0.155 | 0.150 | -0.067 | -0.070 |
| F | -0.108 | 0.079 | -0.190 | 0.406 | -0.306 | -0.210 | -0.151 | 0.143 | -0.063 | -0.072 |
| Cl | -0.098 | 0.079 | -0.190 | 0.406 | -0.306 | -0.211 | -0.150 | 0.143 | -0.063 | -0.072 |

**ISSN-1994-697X**

Urgent

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| COMe | -0.067 | 0.067 | -0.179 | 0.404 | -0.300 | -0.211 | -0.154 | 0.148 | -0.065 | -0.071 |
| $CF_3$ | -0.056 | 0.069 | -0.170 | 0.404 | -0.300 | -0.209 | -0.156 | 0.153 | -0.068 | -0.069 |

Urgent

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدول (٣) التحليل الترابطي لشحن الذرات ( Cp .. C, CN, =O, N, C1", C4") باستخدام الانموذجات الاحادية للايزومر ترانس للمركب الاوكسازولون ومشتقاته -5-phenyl-2-(4'-X-phenylmethylene)-4-oxazolone)

| Atom \ Model | Hammett | | | | $\sigma^{13}$ | | | σ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ρ | r | s | Type | ρ | r | s | ρ | r | S |
| Para | .0776<br>.0578 | .8774 | .0176 | $\sigma^{BA}$ | .0338 | .8717 | .0179 | .0776 | .9359 | .0126 |
| | .0689 | .8700 | .0181 | $\sigma^{o}$ | | | | | | |
| | .0473 | .9148 | .0148 | $\sigma^{-}$ | | | | | | |
| | .0358 | .8491 | .0193 | $\sigma^{+}$ | | | | | | |
| β | .0228 | .9027 | .0060 | σBA | .0131 | .8814 | .0066 | .0293 | .9471 | .0043 |
| | .0274 | .9000 | .0061 | σo | | | | | | |
| | .0186 | .9354 | .0049 | σ- | | | | | | |
| | .0139 | .8596 | .0071 | σ+ | | | | | | |
| =O | .0138 | .9396 | .0027 | σBA | .0078 | .9066 | .0034 | .0180 | .9924 | .0009 |
| | .0171 | .9695 | .0020 | σo | | | | | | |
| | .0112 | .9731 | .0018 | σ- | | | | | | |
| | .0082 | ..8774 | .0039 | σ+ | | | | | | |
| N | -.0173 | .9104 | .0043 | σBA | -.0097 | .8654 | .0053 | -.0238 | .9813 | .0020 |
| | -.0219 | .9576 | .0030 | σo | | | | | | |
| | -.0142 | .9518 | .0032 | σ- | | | | | | |
| | -.0101 | .8324 | .0058 | σ+ | | | | | | |
| CN | .0220 | .9165 | .0053 | σBA | .0124 | .8774 | .0064 | .0298 | .9808 | .0025 |
| | .0277 | .9586 | .0038 | σo | | | | | | |
| | .0181 | .9570 | .0038 | σ- | | | | | | |
| | .0130 | .8455 | .0072 | σ+ | | | | | | |
| -1"- | - .0106 | .9208 | .0024 | σBA | -.0059 | .8809 | .0030 | -.0142 | .9828 | .0011 |
| | -.0133 | .9617 | .0017 | σo | | | | | | |
| | -.0086 | .9622 | .0017 | σ- | | | | | | |
| | -.0062 | .8491 | .0033 | σ+ | | | | | | |
| -4"- | .0060 | .9137 | .0015 | σBA | .0033 | .8660 | .0018 | .00833 | .9792 | .0007 |
| | .0076 | .9638 | .0009 | σo | | | | | | |
| | .0050 | .9602 | .0010 | σ- | | | | | | |
| | .0035 | .8306 | .0020 | σ+ | | | | | | |

Urgent

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدول (٤) التحليل الترابطي لشحن الذرات ( Cp .. C, CN, =O, N, C4", C1", C4") باستخدام الانموذجات الثنائية للايزومر ترانس لمركب الاوكسازولون ومشتقاته -4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone)

| Atom\Model | Reynolds | | | | Swain | | | | Taft | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | F' | R' | R | s | *f* | *r* | R | s | $\rho_I$ | $\rho_R$ | R | s | Type |
| Para | .0432 | .0686 | .8899 | .01773 | .0225 | .0193 | .8786 | .0185 | .0384 | .108 | .938 | .01347 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0392 | .0776 | .9241 | .01489 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0380 | .0753 | .9154 | .01567 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0365 | .0406 | .8717 | .01906 | $\sigma_R^+$ |
| β | .0186 | .0301 | .9348 | .00589 | .0113 | .00804 | .8723 | .0089 | .0200 | .0420 | .9082 | .00694 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0203 | .0303 | .8977 | .00730 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0199 | .0293 | .8882 | .00761 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0192 | .0158 | .8532 | .00865 | $\sigma_R^+$ |
| =O | .0198 | .00907 | .9343 | .00284 | .0105 | .00360 | .9412 | .0029 | .0178 | .0153 | .9602 | .00222 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0179 | .0109 | .9523 | .00243 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0186 | .0103 | .9407 | .00270 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0175 | .00577 | .9322 | .00289 | $\sigma_R^+$ |
| N | -.0274 | -.0104 | .9354 | .00365 | -.0154 | -.0043 | .9481 | .0038 | -.0250 | -.0177 | .9612 | .00285 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0253 | -.0123 | .9492 | .00324 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0249 | -.0125 | .9560 | .00303 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0250 | -.0063 | .9295 | .00380 | $\sigma_R^+$ |
| CN | .0336 | .0139 | .9316 | .00474 | .0185 | .00565 | .9386 | .0041 | .0306 | .0233 | .9565 | .00382 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0309 | .0163 | .9439 | .00430 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0306 | .0161 | .9449 | .00427 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0304 | .0085 | .9252 | .00496 | $\sigma_R^+$ |
| -1"- | -.0160 | -.00662 | .9316 | .00226 | -.0087 | -.0027 | .9428 | .0028 | -.0146 | -.0112 | .9596 | .00175 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0147 | -.0078 | .9476 | .00199 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0145 | -.0077 | .9497 | .00195 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0145 | -.0041 | .9284 | .00231 | $\sigma_R^+$ |
| -4"- | .00960 | .00326 | .9235 | .001355 | .00537 | .00146 | .9407 | .0010 | .0085 | .0060 | .9581 | .00101 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0086 | .0041 | .9428 | .00117 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0084 | .0043 | .9576 | .00102 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0085 | .0021 | .9214 | .00137 | $\sigma_R^+$ |

Urgent

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدول (٥) التحليل الترابطي لشحن الذرات ( C1", N, -O-, =O, CO, C) باستخدام الانموذجات الاحادية للايزومر سز لمركب الاوكسازولون ومشتقاته (4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone

| Atom \ Model | Hammett | | | | $\sigma^{13}$ | | | σ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ρ | r | s | Type | ρ | r | s | ρ | r | s |
| α | -.0448 | .9969 | .0014 | $\sigma^{BA}$ | -.0189 | .8972 | .0088 | -.0332 | .9273 | .0074 |
| | -.0411 | .9534 | .0060 | $\sigma^{o}$ | | | | | | |
| | -.0272 | .9669 | .0051 | $\sigma^{-}$ | | | | | | |
| | -.0199 | .8677 | .0099 | $\sigma^{+}$ | | | | | | |
| CO | -.0064 | .9878 | .0004 | σBA | -.0025 | .8514 | .0014 | -.0044 | .8860 | .0013 |
| | -.0056 | .9208 | .0010 | σo | | | | | | |
| | -.0036 | .9284 | .0010 | σ- | | | | | | |
| | -.0026 | .8234 | .0016 | σ+ | | | | | | |
| =O | .0131 | .9828 | .0010 | σBA | .0058 | .9121 | .0024 | .0100 | .9252 | .0022 |
| | .0121 | .9338 | .0021 | σo | | | | | | |
| | .0080 | .9528 | .0018 | σ- | | | | | | |
| | .00615 | .8893 | .0027 | σ+ | | | | | | |
| -O- | .0033 | .8757 | .0008 | σBA | .0013 | .7654 | .0010 | .0024 | .8360 | .0008 |
| | .0032 | .9143 | .0006 | σo | | | | | | |
| | .0020 | .8865 | .0007 | σ- | | | | | | |
| | .0013 | .7231 | .0011 | σ+ | | | | | | |
| N | -.0133 | .9889 | .0008 | σBA | -.0056 | .8910 | .0027 | -.0099 | .9224 | .0023 |
| | -.0123 | .9523 | .0018 | σo | | | | | | |
| | -.0081 | .9622 | .0016 | σ- | | | | | | |
| | -.0059 | .8608 | .0030 | σ+ | | | | | | |
| -1'- | .0111 | .9949 | .0004 | σBA | -.0048 | .9154 | .0020 | -.0085 | .9476 | .0016 |
| | -.0106 | .9736 | .0011 | σo | | | | | | |
| | -.0069 | .9762 | .0010 | σ- | | | | | | |
| | -.0051 | .8876 | .0023 | σ+ | | | | | | |

Urgent

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

جدول (٦) التحليل الترابطي لشحن الذرات ( $C_{1"}$, N, -O-, =O, CO, C ) باستخدام الانموذجات والثنائية للايزومر سز لمركب الاوكسازولون ومشتقاته 4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone

| Atom \ Model | Reynolds | | | | Swain | | | | Taft | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | F' | R' | R | s | *f* | *r* | R | s | $\rho_I$ | $\rho_R$ | R | s | Type |
| α | -.0414 | -.0275 | .9165 | .0080 | -.0229 | -.0095 | .9380 | .0069 | -.0376 | -.0456 | .9643 | .0053 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0382 | -.0322 | .9486 | .0066 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0373 | -.0322 | .9544 | .0059 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0371 | -.0168 | .9165 | .0087 | $\sigma_R^+$ |
| CO | -.00585 | -.00348 | .8660 | .0014 | -.0033 | -.0012 | .9165 | .0011 | -.0054 | -.0060 | .9327 | .0010 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0055 | -.0042 | .9165 | .0011 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0052 | -.0044 | .9375 | .0009 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0053 | -.0021 | .8865 | .0013 | $\sigma_R^+$ |
| =O | .0102 | .00968 | .8831 | .0029 | .0053 | .0032 | .9305 | .0023 | .0091 | .0163 | .9612 | .0017 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0093 | .0117 | .9460 | .0020 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0091 | .0114 | .9433 | .0021 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0088 | .0062 | .9110 | .0026 | $\sigma_R^+$ |
| -O- | .00501 | .00113 | .9539 | .0004 | .0030 | .0005 | .9203 | .0006 | .0048 | .0013 | .9338 | .0005 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | .0048 | .0008 | .9262 | .0006 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | .0047 | .0010 | .9338 | .0005 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | .0049 | .0004 | .9192 | .0006 | $\sigma_R^+$ |
| N | -.0130 | -.00775 | .9143 | .0024 | -.0071 | -.0028 | .9418 | .0020 | -.0118 | -.0131 | .9628 | .0016 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0120 | -.0092 | .9481 | .0019 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0117 | -.0092 | .9549 | .0017 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0117 | -.0048 | .9186 | .0023 | $\sigma_R^+$ |
| -1'- | -.0114 | -.00686 | .9471 | .0016 | -.0062 | -.0024 | .9560 | .0014 | -.0105 | -.0109 | .9757 | .00112 | $\sigma_R^o$ |
| | | | | | | | | | -.0106 | -.0077 | .9648 | .00133 | $\sigma_R^{BA}$ |
| | | | | | | | | | -.0105 | -.00745 | .9560 | .00149 | $\sigma_R^-$ |
| | | | | | | | | | -.0103 | -.0041 | .9391 | .00175 | $\sigma_R^+$ |

Urgent

ISSN-1994-697X

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

# Study of Substituent Effect on Atomic Charge ($q_M$) for 4-(4'-X-Phenylmethylene)-2-Phenyl-5-Oxazolone) Series

**Abstract**

Mulliken charges for 4-(4'-X-phenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone) (X = H, Me, OMe, F, Cl, Br, $NO_2$, $NMe_2$ and CN) have been calculated using PM3 semi-empirical method for both cis and trans isomers with respect substituted phenyl with carbonyl group. The regression between Mulliken charges and mono substituent parameter (MSP) and dual substituent parameter (DSP) were carried out for atoms ($C_{4''}$, $C_{1''}$, CN, CO, N, -O-, =O, $C_{..}C_{.}$ and$C_P$). Generally we found that the Taft (DSP) model is the preferable than other DSP models, whereas the model is the preferable for trans isomer, while the Hammett ( $^{BA}$) (MSP) model is the preferable for cis isomer. The atoms $C_p$, $C_{..}$CN and $C_{4''}$) gave correlation with mentioned models for trans isomer and did not give correlation for cis isomer. The atoms ($C_{..}$ and**C**O) gave correlation with mentioned models for cis isomer and did not give correlation for trand series. The atoms (N, =O and 1'') gave correlation with all models for both isomers.

**Keywords** : correlation analysis, substituent effect, oxazolone, Mulliken charge.

Urgent

**ISSN-1994-697X**

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com