مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية
المجلد ٥ ـ العدد ٤ من ٧٣ إلى ٨٠

ربيع الأول ١٤٠٣هـ
كانون الأول ١٩٨٢م

دراسة آلية تماكب الشاردة $(C_6H_5 - CO - C_3H_4)^+$ في الطور الغازي بواسطة مطياف الكتلة

الدكتور شهيد مصطفى
كلية العلوم

ملخص :

لقد دُرست تفاعلات المماكبة للمركب فينيل ـ ١ بوتاتون ـ ٢ـ وخمسة مركبات من مماكباته($C_{10}H_{12}O$) ، هذه الدراسة بينت :

١ً ـ إن تفكك هذه المركبات في مطياف الكتلة(SPECTROMETRIE DE MASSE) يتم عبر مماكب وسطي مشترك .

٢ً ـ إن طرد جزيئة الماء من هذه المركبات يتم بعد تماكبها جميعاً الى مركب التيترالول ـ١ـ 3 .

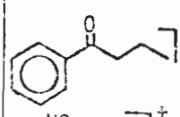
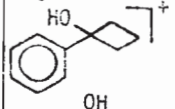
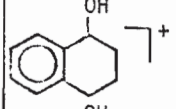
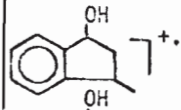
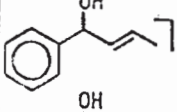
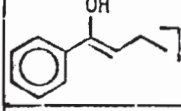
٣ً ـ إن استعمال التيترالول ـ ١ الموسوم بواسطة الدويتريومD ساعد على تحديد ذرات الهيدروجين المشاركة في جزيئة الماء المطروحة .

مقدمة :

ان تفكك الشوارد الجزيئية(Ion Moleculaire) النصف مستقرة(Meta stable) التي يزيد عمرها عن 10^{-6} من الثانية تفسر غالباً وفق آليات معقدة واضعة في الحسبان تفاعلات المماكبة ، أما طيوف هذه الشوارد فيمكن الحصول عليها في مطياف الكتلة العضوي بواسطة تكنيك(MikE (Meta Stable Ion Kenitic Energy .

النتائج التجريبية والمناقشة :

ان طيف(MikE) للمركب فينيل ـ ابوتانون ـ ٢ يضم أربعة قمم(Pic) هامة $(M-H)^+$ M/ Z 147 , $(M-H20)^+$ M/ Z 130 , $(M-C2H4)^+$ M/Z 120 , و $(M-C3H7)^+$ M/ Z 105 (جدول رقم ١) . هذه القمم تنزاح عن مواقعها عند استخدام المشتقات الموسومة بواسطة عنصر الدوتريوم كما هو مبين في الجدول رقم ٢ .

	m/z de l'ion fragment					m/z = 130	m/z = 120
	147	133	130	120	105	$T_{0,5}$ (a)	$T_{0,5}$ (a)
 1	25	1	11	59	4	368	22
 2	29	1	15	51	3,5	372	22
 3	23,5	1	46,5	27	2	326	22
 4	83	4	5	4,5	3,5	(c)	23
 5	73	9	2,5	6,5	9	(c)	24
 6	77	6,5	2	9	5,5	(c)	26

جدول رقم ١ :

يضم الشدة النسبية لقمم طيوف(MikE) للمركبات 1 الى 6 كما يضم الطاقة الحركية المنتشرة عند فصل الأجزاء عن بعضها وهي مقدرة بـ Me . v

إن T (me . v) محسوبة ابتداء من عرض القمة وفي منتصفها : a .

ان شاردة الاينول6 قد حضرت من تفكك فينيل ـ ١ أيتيل ـ ٢ هكسانون : b .

ان شكل القمة مركب اي يمكن تحليلها الى عدة قمم متداخلة(Pic Composie) : c .

		$[B]^+$			$[A]^+$			r_i (a)
		$M-H_2O$	$M-DHO$	$M-D_2O$	$M-C_2H_4$	$M-C_2H_3D$	$M-C_2H_2D_2$	
1		100	-	-	100	-	-	1
1a	2,2 d_2	> 98	< 2	-	> 98	< 2	-	1,12
1b	3,3 d_2	> 98	< 2	-	-	< 2	> 98	1
1c	4,44 d_3	-	< 5	> 95	-	< 2	> 98	0,44
1d	ϕ d_5	> 95	< 5	-	100	-	-	0,54
2a	O d_1	24	76	-	62	38	-	0,90
3a	O d_1	22	78	-	72	28	-	0,90
3b	1 d_1	100	-	-	100	-	-	1,24
3c	1,22 d_3	100	-	-	100	-	-	1,29

جدول رقم ٢ : يضم الشدة النسبية للشواردA وB .

ri : هي نسبة شدة الشاردةB إلى شدة الشاردة(B/A) A مقسومة على قيمة هذه النسبة في المشتقات غير الموسومة .

إن فقدان جزيئة الايتلين من المركب1 المؤدي الى الشاردة الجزئية(Ion Fragment) ـ A (M/ Z 120) يتم وفق الآلية التي افترضها مكلافيرتي(Mclafferty) ، أما طاقة التنشيطEa اللازمة لمثل هذا النمط من التفكك فقد حددت حسابياً بواسطة طريقة CINDO, MINDO / 3 وهي 5K. cal - Mole في حين أن الطاقة اللازمة لظهور هذه الشاردة EA ـ(Energie D'apparition) هي 190 K. cal / Mole .

ان التفكك المؤدي للشاردة الجزئيةB (M/ Z 130) لا يمكن حصوله مباشرة من المركب 1 بل يتطلب مماكبة للشاردة الجزيئية قبل التفكك .

من أجل تحديد آلية هذه المماكبة فقد تمت دراسة تفككات الشوارد المبينة في الجدول رقم ١ ، فمن ملاحظة هذا الجدول والنتائج المعروضة فيه يتضح لنا ما يلي :

أ ـ ان تطابق طيوف1 و2 يسمح لنا بالافتراض بأن المماكبة1 ⟷ 2 تتم بسهولة وقبل التفكك .

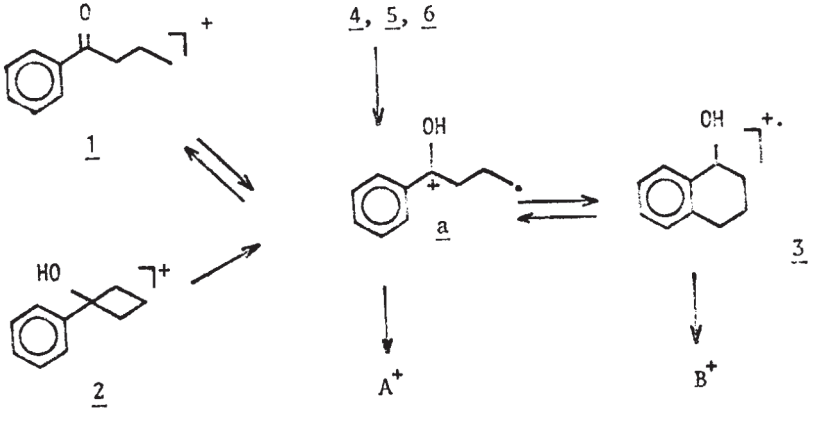
ب ـ ان طيف المركب3 قريب من طيوف المركبين السابقين . لكن طرد جزيئة الماء يشكل التفكك الرئيسي ومع ذلك فإن قيمة الطاقة الحركية(Energie Cinetique) الموافقة هي أخفض بقليل من القيم المحسوبة من أجل المركبين1 و2 .

ج ـ ان الشوارد الجزيئية4 ، 5 و6 تتمتع بسلوك متشابه ومشابه للمركبات1 ، 2 و3 أما فيما يختص بفقدان جزيئة الماء فإن القمة الموافق للشاردة(M-H2O) M/ 130 هي قمة مركبة(Pic Composite) ولها نفس الشكل بالنسبة للمركبين4 و5 .

د ـ إن الطاقة الحركية T المكتسبة عند فصل الاجزاء C_2H_4 و$(M - C_2H_4)^+$ عن بعضها هي نفسها بالنسبة لجميع الشوارد الجزيئية المدروسة .

هـ ـ إن طيوف المركبات1 ، 2 و3 الموسومة بواسطة الدوتريوم سمحت بتحديد وتعين ذرات الهيدروجين المنتقلة (موضعها وعددها) خلال تفاعلات المماكبة والتفكك المؤدية الى الشوارد الجزئية A و B (جدول رقم ٢) ، أما قيمة تأثير النظير المشع ri (Effet isotopique) المعطى في نفس الجدول فيبين بصورة واضحة تناقص في عدد الشوارد B للمركب 1c و1d كما وبين أيضاً اشتراك ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون الرابعة من السلسلة المشبعة وكذلك ذرات الهيدروجين العطرية (الأروماتيه) في المرحلة البطيئة من التفاعل B ⟵ 1 .

ان مجموع هذه الملاحظات سمحت لنا بإفتراض آلية عامة للمماكبة قبل طرد جزيئة الايتلين وجزيئة بالماء H_2O .



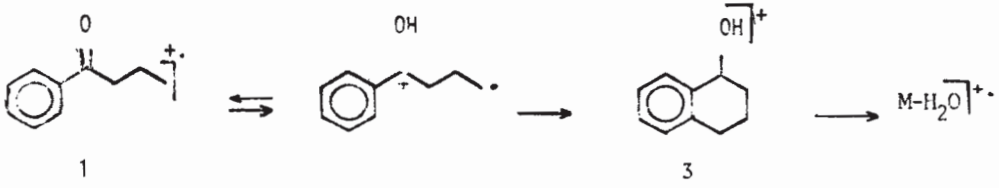
١ ـ آلية طرد جزيئة الايتلينC_2H_4 :

إن طرد جزيئة الايتلين يتم عبر مرحلة وسطية مشتركة لكل المركبات المدروسة ، هذه المرحلة ممثلة بالشاردة a التي يمكن الحصول عليها من المركب 1 بانتقال اختياري محدد (Transfert Selectif) .

آلية طرد جزيئة الماء

ان طرد جزيئة الماء يتم مع انتشار طاقة حركية أكثر بالنسبة للمركبات 1 و2 اذا ما قورنت بالطاقة الموافقة للمركب 3 . وبالمناسبة فقد برهن على أن هذا الطرد يتم بصورة اختيارية محددة وبمشاركة احدى ذرات الهيدروجين الموجودة في الموضع (٤) من خاتم التيترالول ـ ١ بينما استخدام التوسيم (Markage) في المركب 1c برهن على اشتراك ذرتين من ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون الرابعة من السلسلة الكربونية المشبعة . ان وسم ذرة الهيدروجين الهيدروكسيلية في المركب 3 هو شاهد على اشتراك هذا الهيدروجين بنسبة ٥٠٪ في جزيئة الماء المطروحة .

هذه النتائج متفقة إذاً مع الآلية التالية لتشكل الشاردة الجزئية $M/Z\ 130\ (M-H_2O)^+$ (شكل ٣) .

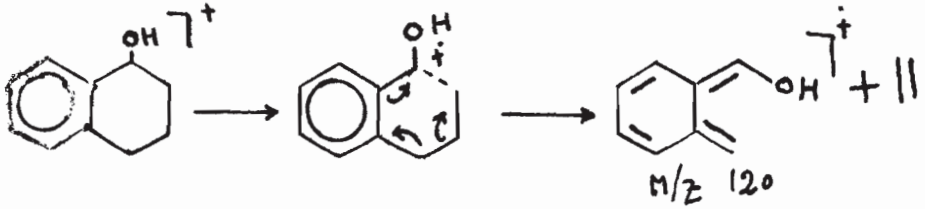


وفي النهاية لا بد من الاشارة الى أن الشوارد الجزئية 1 ، 2 و3 لا تعطي في طيوفها الشاردة الجزئية $M/Z\ 133\ (M-CH_3)^+$ وهذا يدل على ان المماكبة 6 ⟵ a يتطلب طاقة تنشيطة عالية وأكبر من طاقة التنشيط اللازمة للمرحلة البطيئة الموضحة في الشكل ٣ .

ان المماكبة السابقة تتطلب انتقال من النمط (3 — 1) لإحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون الثانية من السلسلة المشبعة الى موقع راديكالي أولي ألا وهو ذرة الكربون الرابعة

من السلسلة المشبعة ، هذا النمط من الانتقال يتطلب طاقة مرتفعة Kcal (30 — 20) Mole — . لإحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة في ذرة الكربون الرابعة من السلسلة المشبعة الى زمرة الكربونيل . بينما التفاعل a ⟶ 2 يتم نتيجة للحرارة الخارجية الموجودة داخل المطياف ، هذا النمط من التفاعلات يسمى (Reaction Exothermique) إن طيف المركب 2a يدل على إن التفاعل a ⟷ 1 هو تفاعل عكوس أي يتم في كلا الاتجاهين ، هذه النتيجة موافقة تماماً للدراسة التي نشرها (Beynon et col.) والتي تفترض وجود آلية متوافقة (Concerte) وأخرى غير متوافقة (Non Concerte) عند حدوث تفاعل ماكلافيرتي . أما طيف MikE للمركب 1a فهو شاعد على إن التفاعل a ⟶ 2 لا يتم بصورة عكسية فلو كان كذلك فإنه يجب أن تلاحظ في الطيف قمتين M / Z 122 , M / Z 120 وهذا لم يلاحظ . إن طرد جزيئة الايتلين C2 H4 من مركب التيترالول ـ ٣١ يتم عبر آليتين مختلفتين :

ـ طرد وفق نمط ديلزالدر (Retro Diels Alder) (شكل ٢) .



ـ طرد وفق تفاعل ماكلافيرتي بعد المماكبة الى فينيل ـ ابوتانون ـ ٢ (شكل ١) .

هذا ما أوضحه الباحثان Gross et de Roos أثناء دراستهم للمركب 3 باستخدام المشتقات الموسومة بالدوتريوم وباستخدام طاقة تشرد مرتفعة وقدرها 70 e . v .

مراجع البحث وملاحظات :

١ ـ إن طيوف(MikE) قد سجلت على مطياف كتلة من النوع V . G . Micro Mass Zab . 2F الموجود في مدرسة البوليتكنيك في فرنسا . (Ecole Poly redanique)

٢ ـ ان عملية ادخال الدوتريوم في المركبات المدروسة قد تم وفق الطرق المعروفة في المراجع العلمية .

٣ ـ J . L . ELDER , J . M . BEYNON et R . G . COOKS , Org . Mass Spectrom , 10 , 273 (1975 .

٤ ـ a) M . L . GROSS , E . CHIN , D , POKORNY et F . L . DE ROOs , Org Mass Spectrom . 12 , 55 (1977)

b) M . L . GROSS et F . De ROOS , J . Am . Chem Soc , 98 , 7128 (1976) .