National Journal of Chemistry, 2005, Volume 20,471-481 المجلة القطرية للكيمياء-2005-المجلد العشرون

دراسة ترددات الاهتزاز و شدد امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي وتعيين طاقة نواتج تكسره الحراري إلى مركب الراديالين السداسي المستوي باستخدام حسابات ميكانيك الكم

رحاب ماجد كبة و حسن هادي

جامعة بغداد – الجادرية- كلية العلوم- قسم الكيمياء

(NJC)

(تاريخ الاستلام 25 /9 /2004) **(تاريخ القبول 28 / 9 /2005)**

الخلاصة

تم حساب الشكل الهندسي المتوازن وترددات الاهتزاز وشدد امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي باستخدام نماذج الحساب PM3 وMINDO\3-FORCES و ab initio لغرض المقارنة والتي أعطت جميعها التماثل D_{3h} لهذا المركب، ثم تم تصنيف الترددات المحسوبة تماثليا و تكافؤيا و بعدد (3N- 6). كما وتم إيجاد منحنى الطاقة لعملية ألتكسير الحراري مع تغير البعد بين ذرات الكربون الطرفية في الحلقات الرباعية العائدة له باستخدام اسلوب الحساب PM3 وقد أعطت عملية التكسير الحراري إمكانية تحول مركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي إلى مركب الراديالين السداسي المستوي (6R) ذو التماثل D_{6h} واثبتت ألنتائج التي تم الحصول عليها، أن مركب 6R اقل استقرارا من مركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي.

أظهرت حسابات طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب علاقات تربط بين ترددات الاهتزاز ونوع النمط الاهتزازي منها أن تردد المط المتماثل (sym. str.) للاصرة CH أكبر من تردد المط غير المتماثل لها(asym. str.) وأن تردد المط غير المتماثل للاصرة CC أكبر من تردد المط المتماثل وأن تردد الانحناء المقصي scissoring اكبر من تردد الانحناء التدحرجي rocking وأن تردد الانحناء التأرجحي waging اكبر من تردد الانحناء الالتوائي twisting وتنطبق هذه العلاقات تماما مع العلاقات المقابلة لها في مركب الراديالين السداسي المستوي بالرغم من اختلاف تماثل المركبين و يمكن ايجاز العلاقات التي تم الحصول عليها بالاتي:

CH str. (الراديالين السداسي المستوي) > CH str. (البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي)

νCH str.(sym.) > νCH str. (asym.)

νCC str.(asym.) > νCC str.(sym.)

δ(CH_2 (sciss.)) > δ(CH2 (rock.))
γ (CH_2 (wag.)) > γ (CH2 (twist.))
δ (CC) > γ (CC)

Abstract

MINDO/3-FORCES, PM3 and ab initio calculations were carried out for the vibration frequencies, IR absorption intensities and normal coordinates of the tricyclobutabenzene (D_{3h}) compound at its calculated equilibrium geometry. Assignment of the modes of vibration (3N-6) was done depending on the picture of their modes drawn applying the DRAW. MOL routine.

The potential energy curve for thermal cracking of tricyclobutabenzene compound was obtained by changing the distance of the terminal C-C bonds of the cyclobutane rings using semiemperical quantum mechanical method (PM3) to find the reaction path. The thermal cracking results of tricyclobutabenzene compound was converted it to the planar 6-Radialine (D_{3h}) compound which had the higher energy and less stable than the tricyclobutabenzene compound.

Interesting relations between the different modes of the IR calculation spectra were also was found on inspecting their frequencies.

CH str. (planar 6-Radialine) > CH str. (tricyclobutabenzene)
νCH str.(symmetric) > νCH str. (asymmetric)
νCC str.(asymmetric) > νCC str.(symmetric)
δ(CH_2 (scissoring)) > δ(CH_2 (rocking))
γ (CH_2 (waging)) > γ (CH_2 (twisting))
δ (CC) > γ (CC)

المقدمة

ترجع أهمية مركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي(1) إلى اعتباره المفتاح لدراسة المركبات العضوية المتضمنة تأثيرات ميلر- نكسون، اضافه إلى كونه ذا شد عالي و لا يظهر تعاقب في أواصره رغم كونه مركب عطري (aromatic) [1,2]. و قد تم الاستدلال على صفاته هذه من خلال حسابات ميكانيك الكم (ab initio) التي فسرت صفاته هذه نظريا وعزتها الى امكانية تحور تهجين ذرات كاربون أواصر الحلقات المربعة الثلاث من sp^3 الى sp^2 تقريبا لتأخذ شكل منحنى(banana) بسبب الشد الحلقي [3]. و قد تم اثبات ذلك تجريبيا فيما بعد من خلال قياسات الاشعة السينية (x-ray) و توزيع الكثافات الالكترونية [1]. أما تحضيره عمليا فقد تم بطريقتين متعددتي الخطوات و بناتج ضئيل [4a]، ثم امكن تحضيره بناتج اكبر مع دراسة صفاته الفيزياوية ودراسة طيف التاين الضوئي الالكتروني(photoelectron spectra) له مع تعيين الترددات الاساس فقط لطيف الاشعة تحت الحمراء [4b]، كما جرت محاولات لتحضير معقدات لمشتقاته الفلزية الأكثر استقرارا من الناحية الطاقية [5] .

أما بالنسبة لحساب ترددات اهتزاز وشدد امتصاص الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب نظريا فقد خلت الادبيات من أي عملية حساب أو تصنيف تكافؤي لها، كما خلت من دراسة مدى استقرارية نواتج التكسير الحراري له.

أما مركب (الراديالين السداسي المستوي 6R) **(2)** فهو مركب غير عطري يمثل ايزومر مفتوح الحلقات لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي ويعود الى سلسلة مركبات الراديالين التى هي نوع من الهيدروكاربونات الحلقية ذات الصيغة الجزيئية ($C_{2n}H_{2n}$) حيث يمثل n نوع

الحلقة وكذلك يمثل عدد الاواصر المزدوجة خارج الحلقة (exocyclic). و تكتسب الجزيئات التي تنطوي تحت اسم الراديالين اهمية كبيرة بسبب تركيبها الالكتروني و فعاليتها العالية و الشد الحلقي الكبير الذي تعاني منه و الذي يمكنها من الدخول في العديد من التفاعلات السريعة.

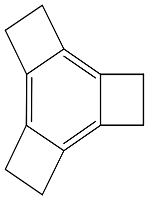
و قد تمت دراسة مركبات الراديالين عملياً وحضرت مختبرياً من قبل العديد من الباحثين [6-8]. كما تمت دراسة اطياف عدة انواع من المركبات العائدة لهذا الصنف دون التمكن من تشخيصها بشكل متكامل[9]. أما نظريا فقد تمت دراسة و حساب ترددات الاهتزاز وشدد الامتصاص بعض هذه المركبات عند الشكل الهندسي التوازني لها (3N-6) وفق اسلوب ميكانيك الكم من قبل كبة [10].

اما طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب(6R) فقد تم قياسه لاول مرة من قبل شيز وهيتزمان [11] اللذان تمكنا من تحضير هذا المركب بوساطة التحلل الحراري عند درجة حرارة عالية للمركب (2,4,6-tris(choromethyl)mesitylene) وتمكنا من تشخيص الناتج من خلال الخواص الفيزيائية والطيفية اذ تم قياس طيف (UV) و(H1-NMR) وطيف الكتلة ايضا.

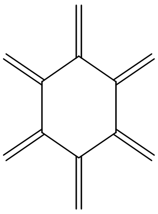
و قد تمت دراسة و حساب ترددات الاهتزاز وشدد الامتصاص لهذا المركب عند الشكل الهندسي التوازني له نظريا، و تم تصنيف تردداتها تماثليا و تكافؤيا بعدد (3N-6) وفق اسلوب ميكانيك الكم من قبل كبة و مجموعتها و أشارو الى أن الشكل الهندسي التوازني (هيئة الكرسي) الذي يمتلك التماثل D_{3d} أكثر استقرارا من الهيئة المستوية التي تمتلك التماثل D_{3h} [12].

كما قام داور و فولهاردت (Dower and Volhardt) [13] بدراسة تحلل المركب (1,5,9-cyclododecatriynes) الحاوي على ذرات نظير الكربون (13) والديتيريوم لمعرفة الآلية التي يسلكها التفاعل والتي تؤدي إلي تكوين مركبات أحدها المركب (6R).

وقد جرت محاولة لتحديد أي المركبين أكثر استقرارا المركب tricyclobutabenzene أو المركب 6R من قبل Amnon Stangel ومجموعته عام 1997 من خلال تحضير مشتقات البروم لهذا المركب tricyclobutabenzene ولم تحسم نتيجة هذه المحاولة من خلال دراسة الشكل الهندسي الفراغي و دراسات الأشعة السينية [14] . و لاجل هذا الغرض تمت الدراسة النظرية لمنحنى طاقة التكسير الحراري أو التحول الحراري لمركب tricyclobutabenzene و دراسة النواتج التي يمكن أن يتفكك إليها و مدى استقراريتها و كذلك لغرض إجراء مقارنة بين استقرارية المركب tricyclobutabenzene و المركب (6R) .



(1)



(2)

طريقة الحساب

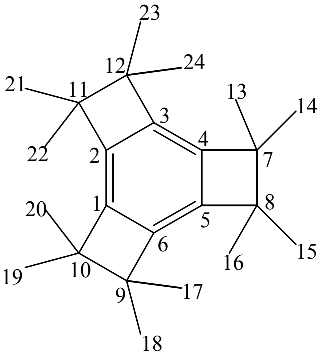
تتضمن طريقة الحساب استخدام الطرق النظرية شبه التجريبية واهمها طريقة MINDO/3-FORCES وطريقة PM3 [15,16] كذلك طريقة الحساب غير التقريبية Ab initio في ايجاد الشكل الهندسي المتوازن لمركب tricyclobutabenzene واللتان أعطتا التماثل D_{3h} لهذا المركب، كما تم حساب حرارة التكوين القياسية وترددات الاهتزاز التي تم تصنيفها تماثليا و فق نظرية المجموعة [17] وتكافؤ يا وبعدد (3N-6) بالاستعانة ببرنامج الرسم

DRAW.MOL [18] العائد لبرنامج الحساب MINDO/3-FORCES دون غيره.

و أعطت عملية حساب طاقة المركب بدلالة البعد بين الذرتين من خلال استطالة اواصر C-C الطرفية المكونة للحلقات الرباعية له (و باستخدام طريقة الحساب PM3، منحنى طاقة الجهد (potential energy curve) لعملية ألتكسير الحراري والتي منها تم ايجاد طاقة تحوله الى مركبات اخرى مستقرة متمثلة بتقعر في المنحنى ومن ثم تمت محاولة التنبؤ بشكل المركبات الجديدة التي يمكن أن تنتج عن التكسر الحراري له.

النتائج والمناقشة:

يمتلك مركب tricyclobutabenzene الشكل الهندسي الفراغي (الشكل 1) والذي يتضمن ترقيم الذرات التي تم اعتمادها في هذا البحث.



شكل (1) مركب tricyclobutabenzene

ويوضح الجدول (1) اطوال وزوايا تاصر الشكل الهندسي الفراغي المتوازن لمركب tricyclobutabenzene و الذي نتج من عملية الحساب لة وفق نماذج الحساب MINDO/3-FORCES و PM3 وab initio فضلاً عن حرارة التكوين. ويتمثل هذا الشكل بكون ذرات الكربون تقع في سطح المركب بينما تقع ذرات الهيدروجين اعلى واسفل مستوي سطح الجزيئة.

جدول (1) اطوال و زوايا التاصر لمركب tricyclobutabenzene كما تم حسابها وفق نماذج الحساب PM3 و MINDO/3-FORCES و ab initio.

Bond distance (Å) and Bond angles (deg.)	PM3	MINDO/3-FORCES	ab initio
C1-C2	1.345	1.379	1.377
C2-C3	1.455	1.492	1.392
C4-C7	1.505	1.512	1.519
C11-C12	1.58	1.536	1.592
C7-H13	1.099	1.115	1.085
C1-C2-C3	120.001	120.003	120.000
C1-C2-C11	147.618	149.174	146.596
C2-C3-C12	92.382	90.827	93.396
C1-C10-H20	115.102	116.052	115.598
C11-C12-H24	114.933	116.003	115.598
H13-C7-H14	108.248	103.940	102.771

و يعطي الجدول (2) ترددات الاهتزاز وشدد امتصاص الاشعة تحت الحمراء المحسوبة لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي عند الشكل الهندسي المتوازن و باستخدام برامج الحساب PM3 و MINDO/3-FORCES وab initio لغرض المقارنة، مع اعتماد برنامج الحساب MINDO/3-FORCES بصورة رئيسة و الذي أثبت و من خلال حساب العديد من الجزيئات [19]بانه الافضل في الجزء المتعلق بحساب ترددات طيف الاشعة تحت الحمراء و بان نتائجه هي الاقرب للتجريب مقارنة بنتائج الحساب المعتمدة البرامجيات الاخرى بما فيها برنامج الحساب ab initio غير التقريبي، اضافة الى أنه يمكن من تصنيف الترددات تكافؤيا و تماثليا وفقا لنظرية المجموعة من خلال برنامج الرسم الفرعي DRAW.MOL الملحق به الذي يعتمد حساب قيم المساهمات الجزئية للذرات في الحركة الاهتزازية (Atomic Partial Participation) و لكل نمط اهتزازي لتحديد مواقع تمركز الحركة الاهتزازية و لجميع الانماط الاهتزازية و بعدد (3N-6).

جدول (2) : ترددات الاهتزاز لمركب tricyclobutabenzene التي تم حسابها وفق نماذج الحساب Abinitio وPM3 وMINDO/3-FORCES

	Symmetry and discription	PM3 Freq. Calc. (cm^{-1})	Intensity km/mol	MINDO /3-F scaled Calc. Freq.(cm^{-1})	ab-initio Calc.	(4b) Expt.
	A_1'					
ν_1	CH_2 str.	3101	0.00	2997	3257	-----
ν_2	CC str. (benzene ring)	1842	0.00	1572	1633	-----
ν_3	CC str. (benzene ring)+ γCH_2 (wag.)	1395	0.00	1362	1499	-----
ν_4	δ(benzene ring)+ δCH_2 (sciss.)	1216	0.00	1248	1380	-----
ν_5	δ rings + γ CH_2 (wag.)	1153	0.00	1079	1196	-----
ν_6	γ CH_2 (twist.) + γ rings	990	0.00	1033	949	-----
ν_7	δ CCC (benzene ring)	683	0.00	695	578	-----
	A_1''					
ν_8	CH_2 str.	3039	0.00	2977		-----
ν_9	γ CH_2 (wag.)	1084	0.00	1053	1333	-----
ν_{10}	γCC (cyclobuta.rings) + δCH_2 (rock.)	1030	0.00	920	1188	-----
ν_{11}	γ CC (benzene ring)	710	0.00	617	843	-----
ν_{12}	δCH_2 (rock.)	215	0.00	211		
	A_2'					
ν_{13}	CH_2 str.	3102	0.00	2987	3258	-----
ν_{14}	CC str. (cyclobuta ring) + δCH_2 (sciss.)	1402	0.00	1362	1657	-----
ν_{15}	δ CH_2 (sciss) + δring	1352	0.00	1304	1422	-----
ν_{16}	γ CH_2 (wag.) + δring	1196	0.00	1108	1326	-----
ν_{17}	δ(CCC) rings (clockwise)	864	0.00	866	966	-----
ν_{18}	δ(CCC) benzene ring	664	0.00	633	659	-----
	A_2''					
ν_{19}	CH_2 str.	3051	337.1	2993	3218	2940
ν_{20}	γCH_2 (twist.)	994	2.16	1056	1221	1100
ν_{21}	δCH_2 (rock.)	823	8.80	784	838	-----
ν_{22}	γ ring (cyclobuta.rings) + δCH_2 (rock.)	139	0.19	143	110	-----
	E'					
ν_{23}	CH_2 str.	3102	268.2	2992	3216	2940
ν_{24}	CH_2 str.	3101	50.75	2989	3208	2870
ν_{25}	CC str. (benzene ring)	1989	0.22	1692	1769	1615
ν_{26}	CC str.(cyclobuta.rings)	1455	15.73	1403	1651	1470
ν_{27}	CC str.(cyclobuta. rings) + δCH_2(sciss)	1411	1.72	1353	1632	1384
ν_{28}	δCH_2 (sciss)+ CC str.(rings)	1390	23.10	1325	1522	-----

ν_{29}	δCH_2 (sciss) + δ(benzene ring)	1296	8.47	1262	1409	1270
ν_{30}	δCC (cyclobuta. rings) + δCH_2 (sciss)	1217	19.75	1225	1360	-----
ν_{31}	γCH_2 (wag) + δ ring	1170	2.32	1161	1172	1100
ν_{32}	γCH_2 (wag) + γ CC	1031	18.79	1036	1025	-----
ν_{33}	δring (benzene ring) + γCH_2 (wag.)	941	0.23	932	934	-----
ν_{34}	δrings (δ CCC)	517	0.05	465	563	-----
ν_{35}	δring (cyclobut.)+ γCH_2 (wag.)	335	0.03	321	299	-----
	E''					
ν_{36}	CH_2 str.	3052	0.00	2990	3051	-----
ν_{37}	CH_2 str.	3038	0.00	2977	3038	-----
ν_{38}	γCH_2 (twist)	1082	0.00	1153	1329	-----
ν_{39}	γCH_2 (twist)	1018	0.00	1075	1246	-----
ν_{40}	γCC + δCH_2 (rock)	994	0.00	927	1150	-----
ν_{41}	δCH_2 (rock)	836	0.00	806	863	-----
ν_{42}	γCC(benzene ring)+δCH_2 (rock)	559	0.00	505	615	-----
ν_{43}	γCC(cyclobut.) + δCH_2 (rock)	375	0.00	314	343	-----
ν_{44}	δCH_2 (rock)	163	0.00	166	135	-----

scaling factors: 0.875 (CH_2 str.), 0.93 (C=C str.)(benzen ring); 1.06 (CH_2 sciss); 1.115 (CH_2 twist.), 1.112 (CH_2 rock).

δ: In-plane bending vibration frequency.

γ: Out of plane bending vibration frequency.

أظهرت حسابات طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب المحسوبة (الجدول-2) علاقات تربط بين ترددات الاهتزاز ونوع النمط الاهتزازي منها أن تردد المط المتماثل للاصرة CH أكبر من تردد المط غير المتماثل لها وأن تردد المط غير المتماثل للاصرة CC أكبر من تردد المط المتماثل وأن تردد الانحناء المقصي scissoring اكبر من تردد الانحناء التدحرجي rocking وأن تردد الانحناء التأرجحي waging اكبر من تردد الانحناء الالتوائي twisting و تنطبق هذه العلاقات تماما مع العلاقات المقابلة لها في مركب الراديالين السداسي المستوي بالرغم من اختلاف تماثل المركبين و يمكن ايجاز العلاقات التي تم الحصول عليها بالاتي:

νCH str.(symmetric) > νCH str.(asymmetric)

νCC str.(asymmetric) > νCC str.(symmetric)

δ(CH_2 (scissing)) > δ(CH_2 (rocking))

γ(CH_2 (waging)) > γ (CH_2 (twisting))

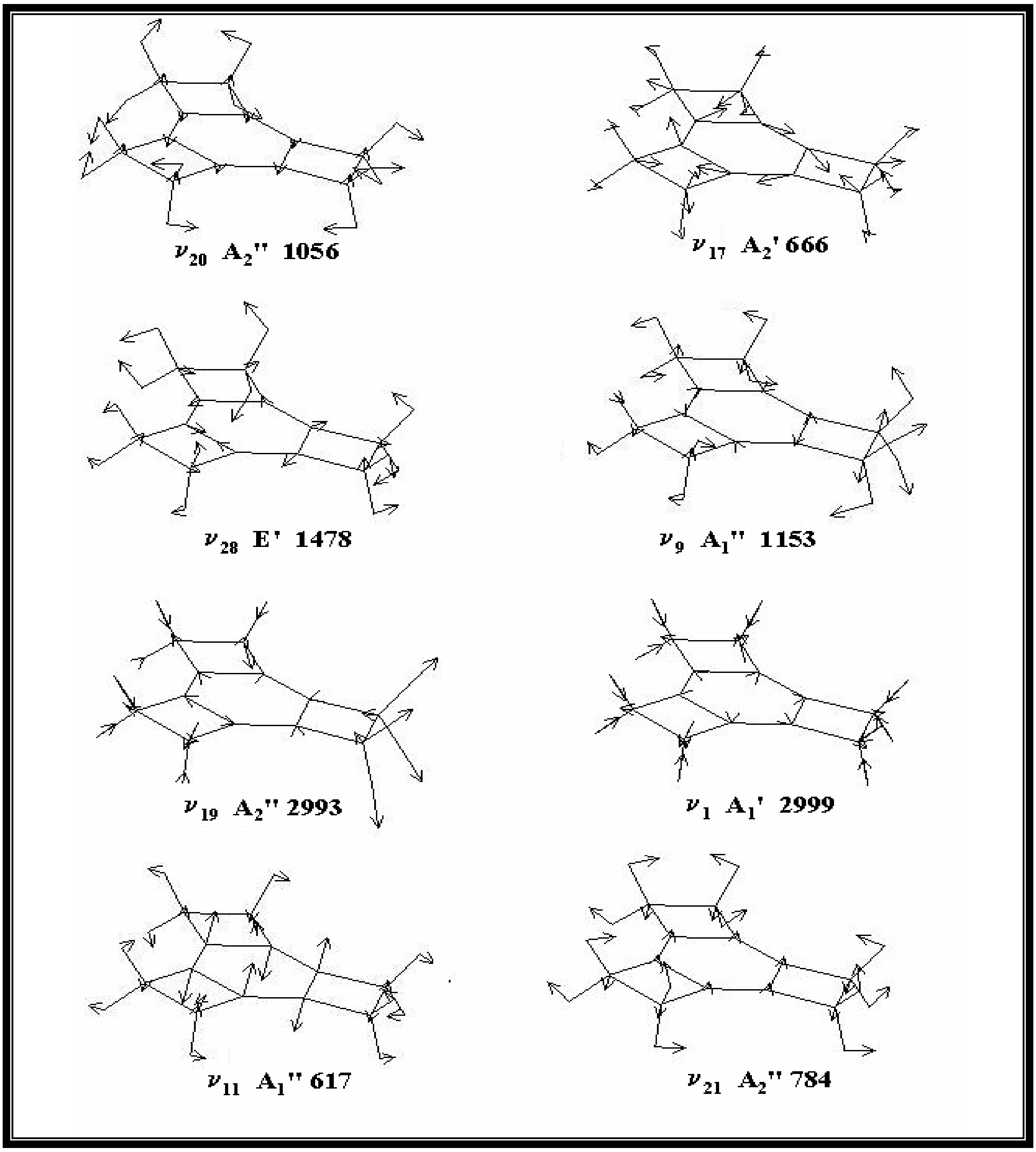
δ(CC) > γ(CC)

و تمت مقارنة ترددات الاهتزاز لهذا المركب مع ترددات مركب الراديالين السداسي المستوي [12] واظهرت المقارنة أن العلاقات التي تربط انواع الانماط الاهتزازية العائدة لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي اعلاه تتفق مع العلاقات العائدة لمركب الراديالين السداسي المستوي.

كذلك أمكن ملاحظة أن ترددات أواصر CH في لمركب الراديالين السداسي المستوي اكبر من ترددات مط الاصرة C-H في مركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي.

CH str. (الراديالين السداسي المسـتوي) <
CH str. (البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي)

و يوضح الشكل (2) بعض الانماط الاهتزازية العائدة لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي كما تم رسمها وفق البرنامج الفرعي DRAW.MOL الملحق ببرنامج MINDO/3-FORCES.

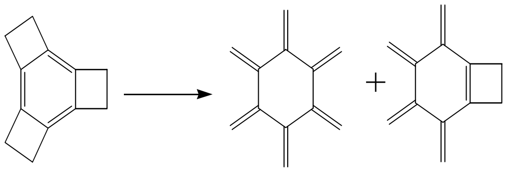


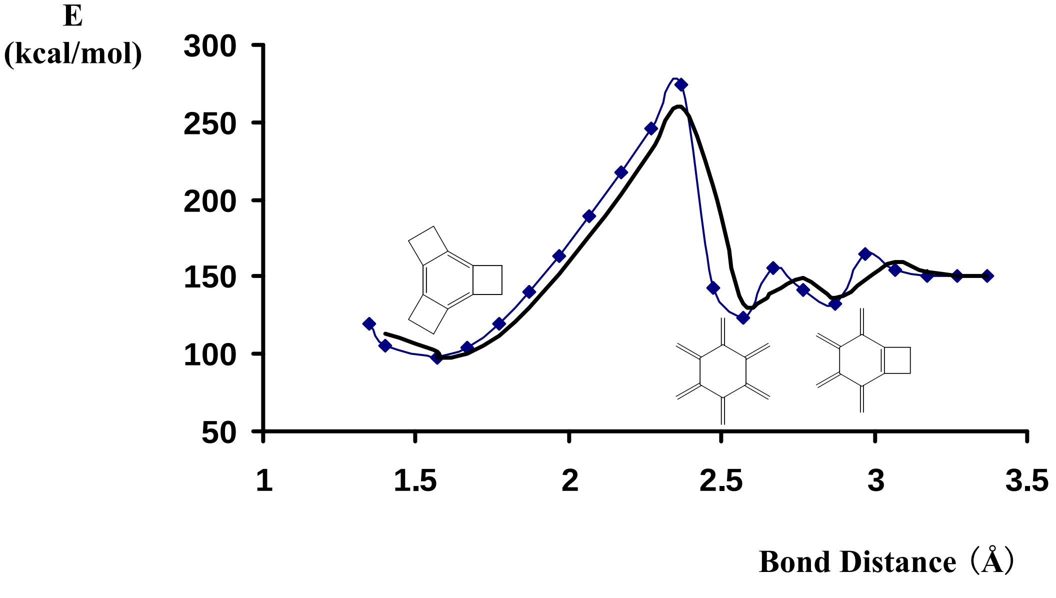
شكل (2) بعض الانماط الاهتزازية العائدة لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي كما رسمت وفق البرنامج الفرعي DRAW.MOL.

أما حساب طاقة التكسير الحراري لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي فقد تمت من خلال استخدام انموذج PM3 و ذلك بتغير بعد ذرات الاواصر الطرفية للحلقات الرباعية (استطالتها) لغرض التعرف على نواتج الجزيئات أو المركبات التي يمكن ان يتحول اليها هذا المركب ودراسة مدى استقراريته، وقد ادرجت هذه القيم في الجدول (3).

وعند رسم قيم البعد مع حرارة التكوين عند كل بعد ينتج منحنى الطاقة (الشكل- 3) والذي يوضح امكانية تحول مركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي الى الراديالين السداسي المستوي كما يوضح ان الراديالين السداسي الحلقي المستوي اقل استقرارا من البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي وهذا يتفق مع ما اشارت اليه الادبيات [13,14].

و يوضح منحنى طاقة الجهد ادناه التحول الحراري لمركب ثلاثي البيوتان الحلقي الى مركب(6R) المفتوح الحلقات المستوي (و ليس شكل الكرسي) والذي امتلك حرارة تكسير حراري (E = 123.693 kcal/mol) والى مركب البنزين احادي البيوتان الحلقي الاقل استقرار طاقيا و حراريا (E = 131.858 kcal/mol) من المركب (6R) و كلاهما أقل استقرارا من المركب ثلاثي البيوتان الحلقي (E = 97 kcal/mol).





الشكل- 3: يوضح التحول الحراري لمركب البنزين ثلاثي البيوتان الحلقي الى الراديالين السداسي المستوي.

References

1- R. Boese, D. Blaser, W.E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, and K. P. C. Volhardt. ***Angew. Chem.*** 106, 321(1994): Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 313 (1994).

2- a)- W.H. Mills and I. G. Nixon, ***J. Chem. Soc***., 2510, (1930); b)- J. S. Siegel, ***Angew. Chem.***, 106, 1808 (1994); Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 33, 1(1994); c)- H. B. Burgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle. N. L. Frank, P. Ganzel, J. S. and Siegel, ***J. Ziller. Ibid***, 107, 1575 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 34, 1454 (1995).

3- a)-A. Stanger, J. Chem. Soc., 113, 8277 (1991).; b)- R. Glieter, I. Hyla-Kryspin and H. Pfeifer, ***J. Org. Chem.***, 1995, **60**, 5878.

4- a)- W. Nutakul, R. P. Thummel and A. D. Taggar, ***J. Am. Chem. Soc***., 1979, **101**, 770; b)- E. Heilbronner, B. Kovag, W. Nutakul, A. D. Taggart and R. P. Thummel, ***J. Org. Chem***., 1981, **46**, 5279; c)- C. W. Doecke, P. ***J. Garrat and H. Shaharizi-Zavareh and R. Zahier. ibid***, 1984, **49**, 1412.

5- a)- A. Stanger, N. Ashkenazi and P. Stellberg Chem. Eur. J. 3, 208 (1997).; b) A.J. Barkorich and K.P. Vollhadt, J. Am. Chem. Soc., 98, 2667 (1976).; c) G. Camaggi, ***J. Chem. Soc.*** 1971, **C**, 2382.

6- M. F. Semmelhack, J. Bisaha and M. Czarny, ***J. Am. Chem. Soc***., 1979, **101(3)**, 770.

7- (a) E. A. Dorko, ***J. Am .Chem .Soc.***, 1965, **87** ,5518. (b)- M. Kaftory and M. Botoshansky, ***J. Org. Chem.***, 1999, **64**, 2287.

8- G.W. Griffin and L.I. Peterson, ***J. Am. Chem. Soc.***, 1962, **84**, 3398.

9- a)- F.A. Miller, F.R. Brown and K.H. Rhee, Spectrochimica Acta, 28A, 1467 (1972).; b)- K. H. Rhee and F. A.Miller, Spectrochim. Acta. vol. 127A, PP.(1-10) (1971).; c)- F.A .Miller , F. R. Brown and K. H. Rhee , ***Spectrochim. Acta***, 1972, **28A.**,1467.

10- (a- R. M. Kubba, Z. Naturforsc. 56a, 505-508(2001).; b)- Researches to be published.

11- P. Schiess, and M. Heitzmann, Helv., ***Chim. Acta***., 1978, **61**, Fasc. 2–Nr.74.

12- MSc thesis of A. Hanoon , College of Science, Jadreia, Baghdad, Iraq.

13- W.V. Dower and K. P. C. Volhardt, Tetrahedron vol. 42, No.6, PP.(1873- 881)(1986).

14- A. Sanders and W.P. Giering, ***J. Org. Chem***., 1973, **38(17)**, 3055.

15- a)- P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1969).; b)- N.C.Barid and M.J.S.Dewar,J.Chem .Phys.,50,1262(1969).; c)- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. LC, ***J. Am.Chem. Soc***., 1975, 97,1285, 1294, 1302, 1307.

16- R. Leach Andrew, “Molecular Modelling Principles and Applications”, Second Edition, Prentice Hall, London (2001).

17- G. Davidson, “Introductory Group Theory For Chemists”, Applied Science Publishers Ltd. London, Elsevier Publishing Comp. Ltd. (1990).

18- a) D. H. Abed and M. Shanshal, Arbeiterichte de Institutes fur Theoret. Chemie., Stuttgart, 27, 389 (1990). b) D.H. Abed, S. Al-Saidi, and M. Shanshal, ***Chim. Acta Turc.,*** 1995, **7**, 23.

19- (a) H. H. Abdullah, R. M. Kubba and M. Shanshal Vibration Frequencies Shifts of Naphthalene and Anthracene as Caused by Different Molecular Charge. Z. Naturforsch. 58a, 645 (2002). (b)- R. M. Kubba, R. L. Al-Ani and M. Shanshal, Carbon σ-Electron Densities and C-H Stretching Vibration Frequencies of Phenanthrene, (has been accepted for publication in Z. Naturforsch in 25-11-2004. (c)- R. M. Kubba, R. R. Al-Ani and M. Shanshal, Frequencies and Normal Modes of Vibration of Benz(a)anthracene Radical Ions, (has been accepted for publication in Z. Naturforsch in 25-11-2004. (d)- R. M. Kubba, Scaled Vibration Frequencies and Normal Coordinates Analysis of 3Radialine. Z. Naturforsch. 56a, 505 (2001). (e)- R. M. Kubba and M. Shanshal, Calculation Vibration Frequencies and Normal Coordinates of Benzo(c)Phenanthrene, Z. Naturforsch. 56a, 499 (2001). (f)- R. M. Kubba and M. Shanshal, Frequencies and Normal Modes of Benz(a)anthracene, Z. Naturforsch. 56a, 493 (2001). (g)- H. H. Abdullah, R. M. Kubba and M. Shanshal Vibration Frequencies Shifts of Naphthalene and Anthracene as Caused by Different Molecular Charge. Z. Naturforsch. 58a, 645 (2002).