بعض أوجه كيمياء الهبتاترايين الحلقي المعوض

ديانا عبد الكريم شاكر الرفاعي ، عبدالمجيد صالح حمد
قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة سامراء ، العراق

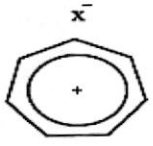
الملخص

يخص هذا البحث كيمياء الهبتاترايين الحلقي المعوض بمجاميع أريل سلفونيل، ثلاثي فنيل آرسينيل ، ميثوكسيد ، أيثوكسيد ، بنزوات ، خلات ، فينوكسيد ، سلفونات البنزين ، نايترو ، والامين .

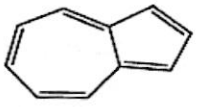
فقد تمتحضير العديد من مركبات الهبتاتر ايين الحلقي المعوض بالمجاميع الشائعه ودراسة تأثير هذه المجاميع المعوضة على الانحراف الكيميائي (chemical shift) للبروتون H_7 ، وكذلك دراسة أمتصاصات الاشعة فوق البنفسجية UV لهذه المركبات حيث لوحظ ان المجاميع الساحبة للإلكترونات والمعوض على حلقة الهبتاترايين اظهرت hyperchromic ملحوظ ويمكن ان نستنتج من خلال اطياف UV لمشتقات الهبتاترايين الحلقي المعوض على الكاربون C_7 ان هذه المجاميع تسببت بانحراف الامتصاص الاعلى للحزم الى قيم اعلى (Red shift) بالإضافة الى تاثير hyperchomic ، واظهرت اطياف ^{1}H-NMR للمركبات من (1D) الى (9D) عدم وجود فروقات كبيرة في الانحراف الكيميائي للبروتون .

المقدمة

يوجد اهتمام متزايد بين الباحثين في الكيمياء العضوية لتحضير ودراسة المركبات العضوية التي تحتوي على حلقة أو حلقات سباعية، جزئياً بسبب وجودها في بعض النواتج الطبيعية[1-4]، وجزئياً بسبب أهميتها النظرية وذلك لعلاقتها مع مركبات حلقية ظهر صفات أروماتية مثل ملح التربليوم (tropylium salt) (1,6 πe) والأوزلين (azulene) (2,10 πe) ولا تحتوي على نواة حلقة البنزين وتسمى Non- benzenoid aromatic compounds .

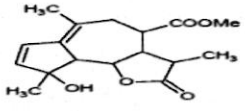


(1,6πe) tropylium salt

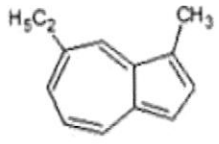


(2,10πe) azulene

تعد المركبات الأليفاتية الحلقية من المركبات المهمةجداً وذلك لان العديد من المركبات الطبيعية مثل التربينات والسترويدات والعديد من أشباه القلويدات لها تراكيب مبنية من انظمة حلقية ألفاتية.[5] ومن النباتات الطبيعية المهمة التي تحتوي على مركبات تحتوي على حلقة سباعية وهي جال اهتمامنا ، على سبيل المثال البابونج من عائلة Asteraceae والذي تم عزل وتشخيص مركبات [6] موجوده فيه مثل (3) و (4) .

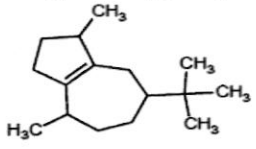


(3) matricin

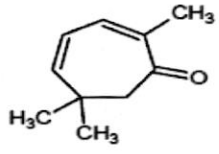


(4) Chamazulene

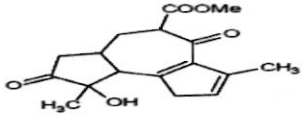
هناك الكثير من المركبات الحاوية على حلقة سباعية تم عزلها من نباتات طبية وهي مركبات مهمة ولها تأثيرات بايلوجية مثل المركبات (5) و (6) و(7) ، حيث أظهرت هذه المركبات فعالية ضد البكتريا .[7]



(5) guaiol

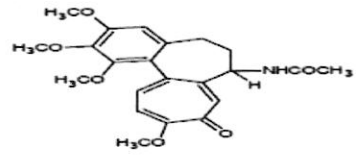


(6) eucarvone

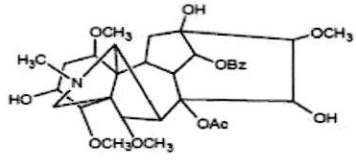


(7) gnididione

أيضاً من المركبات المهمة الحاوية على حلقات سباعية[8,9] هو مركب الكولجسين (8) والمستخلص من بذور نبات اللحلاح الخريفي (colchicum autumnale) ومركب الاكونتين (9) والمستخلص من جذور نبات البيش (aconitum npellus) .



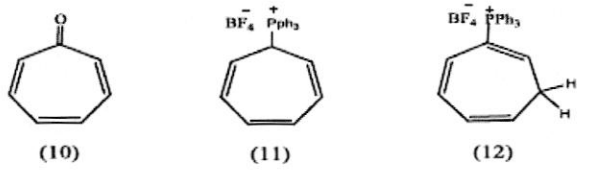
(8) colchicine



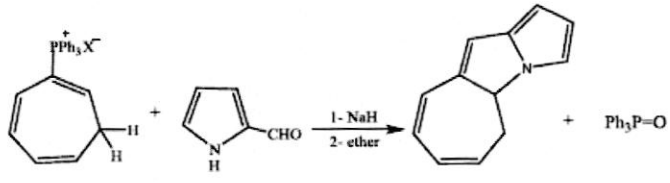
(9) acontine

لقد لوحظ، وبالرغم من وقوع الحلقات السباعية في العديد من النو اتج الطبيعية التي لها أهمية طبية ، ولكن لحد الان نفتقد الى طريقة عامة مفيدة لتحضير حلقات سباعية حاملة لمجاميع فعالة .[10] فالتربون (10) يمكن ان يكون واحد من المركبات المفيدة كمادة اولية لتحضير مركبات عضوية تحتوي على حلقة سباعية. ولكن اسهلها تحضيرا واكثرها توفراً هو ايون التربليوم (1) والذي يمكن الحصول على العديد من المركبات سباعية الحلقة والحاملة لمجموعة معوضة بتفاعل اضافة نيكليوفيلية .

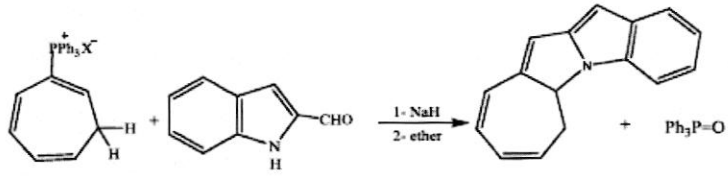
و احد من المركبات التي أثبتت أهمية علمية هو المركب (11) الذي تم تحضيره بإضافة ثلاثي فنيل فوسفين الى ايون التربليوم (1) .[11] من البحوث التي أجريت حديثاً هو احداث التحول الايزوميري للمركب (11) الى المركب (12) وادخال الاخير في العديد من الدراسات واهمها تحضير مركبات حلقية غير متجانسة مثل المركبات (14) (16) بإضافة مايكل يتبعها تفاعل فتك (Wittig) .[1]



(10) (11) (12)



(12) (13) (14)



(12) (15) (16)

كما اظهرت تفاعلات Diels-Alder تفاعل السايكلوهبتاترايين مع مختلف الداينوفايلات مثل انهدريد الماليك أهمية كبيرة كمواد أولية لتحضير الاسترات واستخدام الأخيرة لتحضير مركبات حلقية غير متجانسة نتوقع أن تظهر فعالية بايلوجية ضد الحشرات .[13] ومن أجل تحضير المزيد من المركبات ذات الحلقة السباعية غير المشبعة والمعوضة على الكاربون C_7 ، فقد تضمن هذا البحث بعض أوجه كيمياء هذه الحلقات من خلال اضافة العديد من النيوكليوفيلات الى ايون التربليوم (1) كما في المخطط (1) حيثأجر ي عليها دراسة طيفيه و اسطة UV و IR و ^{1}H-NMR .

الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة

سجلت قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات التي تم تحضيرها في قسم الكيمياء – كلية التربية / جامعة سامراء و باستخدام جهاز من نوع :

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR-8400S) والمجهز من شركة Shimadzu اليابانية ، وحُضرت النماذج للمركبات الصلبة على شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (1% KBr) ، أما بالنسبة للمركبات السائلة فقد استخدمت طريقة الرقائق الفلمية (Thin Film) . وتم قياس اطياف الأشعة فوق البنفسجية في قسم الكيمياء – كلية التربية / جامعة سامراء وتم تحديد الطول الموجي لأعلى امتصاصية (λ_{max}) للمركبات المحضرة باستخدام جهاز (UV–1650PC) والمجهز من شركة Shimadzu

اليابانية وباستعمال الاسيتونايترايل والايثانول المطلق كمذيبات وتم استعمال خلايا مصنوعة من الكوارتز بسمك 1 سم . وتم اجراء قياسات أطياف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) في مختبرات جامعة العلوم والتكنلوجيا (الأردن) وباستخدام جهاز من نوع Bio Spin (AVIII-HD-800) وبقوة 400MHz والمجهز من شركة Bruker الألمانية وباستخدام رباعي مثيل سيلان (TMS) مرجعاً داخلياً ، واستخدام ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO)مذيباً ، بينما أجريت قياسات درجات الانصهار باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار نوع (Buchi) سويسري المنشأ .

تفاعل النيكليوفيلات مع أيون التربليوم (1)

Reaction of tropylium fluroborate (1) with nucleophiles in water

في كل تجربة منفصلة يعلق ملح التربليوم فلوروبوريت (1D ,1gm. , .) $5.6x10^{-3}$mol في الماء المقطر (10ml) ويضاف إليه ما يكافئه من أملاح الصوديوم لكل من الايثوكسيد (EtO-) $5.6x10^{-3}$ (0.38gm., mol.) الميثوكسيد (MeO^-) ، (0.303gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) الفينوكسيد (PhO-) ، (0.65gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) النتريت (NO_2^-) (0.81gm. $5.6x10^{-3}$ mol.)، البنزوات (0.38gm,$5.6x10^{-3}$ mol.) ($PhCOO^-$) (0.46gm.,$5.6x10^{-3}$ mol.) الخلات (CH_3COO^-) ، سلفونات البنزين (1.01gm.,$5.6x10^{-3}$mol.) ($PhSO_3^-$) والامايد (NH_2^-) (0.22gm., $56x10^{-4}$ mol.) دفعة واحدة مع التحريك لمدة ساعة واحدة وبدرجة حرارة الغرفة لوحظ خلالها تكون بقع زيتية ، تم استخلاصها وذلك بإضافة ثنائي كلوروميثان (10ml) ، تفصل الطبقة العضوية في كل مرة، تجفف بواسطة كبريتات المغنيسيوم اللامائية ويبخر المذيب بواسطة المبخر الدوار. يأخذ الناتج من كل تجربة ويعزل فوجدت المركبات الاتية وعلى التوالي :

7-ethoxy-1,3,5-cycloheptatriene (1D) .
7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatriene (2D) .
7-Phenoxy-1,3,5- cycloheptatriene (3D) .
7-Nitrito-1,3,5-cyclohetatriene (4D) .
1,3,5-cycloheptatriene-7- ylbenzoate (5D) .
1,3,5-cycloheptatriene-7-ylacetate (6D) .
1,3,5-cycloheptatriene-7-ylbenzene sulphonate (7D) .

جدول (1) الخصائص الفيزيائية مثل الصيغة الجزيئية، اللون، مذيبات البلورة ، درجات الانصهار، الوزن ونسبة المنتوج للمركبات المحضرة من (7D -1D)

CompNo.	Molecular Formula	Color	Crystalization Solvent	M.P ℃	Wt. (gm)	Yield
1D	$C_9H_{12}O$	Black	Ethyl acetate	162-164	0.64	84%
2D	$C_8H_{10}O$	Black	Ethyl acetate	155–158	0.56	82.3%
3D	$C_{13}H_{12}O$	Black	Diethyl ether	182 –184	0.86	83.4
4D	$C_7H_7O_2N$	Brown	Hexane	186-187	0.53	64.6%
5D	$C_{14}H_{12}O_2$	White	Water	123.4	0.62	52.5%
6D	$C_9H_{10}O_2$	Oil	ـــــ	ـــــ	0.69	82%
7D	$C_{13}H_{12}O_3S$	Brown	Ethanol	358	1.14	82.6%

Reaction of Sodium amide with tropylium fluoroborate (1)

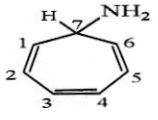
أذيب الصوديوم أمايد ($NaNH_2$) (0.22gm. , $56x10^{-4}$ mol.) في الايثر الجاف ثم أضيف إليه مسحوق التربليوم فلوروبوريت (1gm. .) $5.6x10^{-3}$ دفعة واحدة مع التحريك وبدرجه حرارة الغرفة مع متابعة للتفاعل بواسطة فحص TLC الذي اظهر اختفاء المواد الأولية وتكون ناتج بعد 20 ساعة بعدها وقف التحريك وبخر المذيب وتم اعادة بلورة الراسب باستخدام الهكسان ، الذي اعطى بلورات بنية اللون للمركب .

Amino-1,3,5 cycloheptatriene (8D)

جمعت البلورات ، جففت ، وقيست درجة انصهارها فوجدت 116.7℃ وبنسبة منتوج (0.53gm. , 88.3%) .

λ_{max} (EtOH) : 246.3 ; 288.6 nm .

υ_{max} (KBr) : 3470,3406 (N-H) ; 3016 (CH-olef.) ; 2926, 2954 (CH- aliph.) ; 1600 (C=C) ; 1078 (C-N) cm^{-1}.



(8)

Reaction of N- toluene sulfonamide sodium salt with tropylium fluoroborate

أذيب بارا – تلوين سلفونيل أميد ($CH_3PhSO_2NH_2$) (1.14 gm.,$5.8x10^{-3}$ mol.) في الايثر الجاف وأضيف إليه هدريد الصوديوم (0.14 gm.,$5.8x10^{-3}$ mol.) وتحت النتروجين ومع التحريك الذي استمر حتى توقف تصاعد فقاعات الهدروجين ، وبعدها أضيف مسحوق التربليوم فلوروبوريت(1,1.05gm.,$5.8x10^{-3}$ mol.) دفعة واحدة مع الاستمرار بالتحريك والتصعيد تحت النتروجين الجاف أيضاً مع متابعة للتفاعل بواسطة فحص TLC الذي اظهر اختفاء المواد الأولية وتكون ناتج بعد عشر ساعات بُرِدَ المزيج وأضيف إليه ماء (20ml.) فصلت الطبقة العضوية، جففت بواسطة كبريتات المغنيسيوم اللامائية ، رشحت الكبريتات وبخر المذيب وتم اعادة بلورة الراسب باستخدام بتروليوم ايثر (60-80 ℃) ، الذي اعطى بلورات بيضاء اللون للمركب .

1,3,5-cycloheptatriene-7-ylp-toluene sulphonyl amide (9D)

ISSN:1813 – 1662

جمعت البلورات ، جففت ، وقيست درجة انصهارها فوجدت 90.7℃ وبنسبة منتوج (82% ,1.24gm.) .

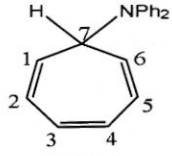
λ_{max} (EtOH) : 261 ; 273 nm .
υ_{max} (KBr) : 3285 (N-H) ; 3077 (CH-aromat.) ; 3015 (CH-olef.) ; 2972, 2860 (CH- aliph.) ; 1650 (C=C) ; 1330 (C-N) ;1160 cm^{-1} (S=O) .

Reaction of diphenyl amine sodium salt with tropylium fluoroborate

اذيب ثنائي فنيل امينو (ph_2N^-) (1.1gm.,$5.8x10^{-3}$ mol.) في الايثر الجاف (20ml.) وأضيف أليه هدريد الصوديوم (0.13 gm. ,$5.8x10^{-3}$ mol.) مع التحريك وتحت جو من النتروجين الجاف، حيث استمر التحريك حتى توقف تصاعد فقاعات الهدروجين ، ومن ثم أضيف إليه مسحوق التربليوم فلوروبوريت ($5.8x10^{-3}$,1.05gm.) mol.) دفعة واحدة مع الاستمرار بالتحريك والتصعيد وتحت النتروجين الجاف أيضاً مع متابعة للتفاعل بواسطة فحص TLC الذي اظهر اختفاء المواد الأولية وتكون ناتج بعد 14 ساعة . برد المزيج الى درجة حرارة الغرفة وأضيف إليه الماء (20ml.) فصلت الطبقة العضوية، جففت بواسطة كبريتات المغنيسيوم اللامائية وبخر المذيب مخلفاً راسب اعيدت بلورته من بترول ايثر (60-80 ℃) ، فأعطت بلورات بيضاء اللون للمركب .

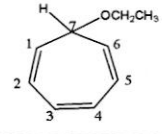
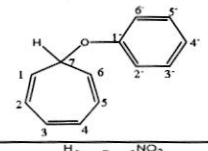
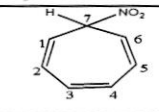
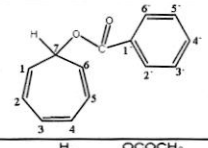
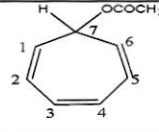
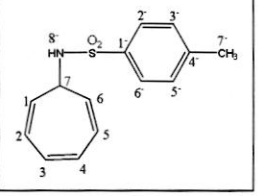
1,3,5-Cycloheptatriene-7-yl diphenyl amine (10D)

جمعت البلورات، جففت وقيست درجة انصهارها فوجدت 112.6℃ وبنسبة منتوج 288 ; 264 ; λ_{max} (EtOH) (1.33gm. ,88 %) nm. υ_{max} (KBr) : 3069 (CH-aromat.) ; 3021 (CH-olef.) ; 2959 (CH- aliph.) ; 1654 (C=C) ; 1329 cm^{-1} (C-N) .



(10D)

جدول (2) : نتائج أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR للمركبات المحضرة في الماء من (9D, 6D, 5D, 4D, 3D, 1D)

CompNo.	δ(ppm)	No. of proton	Type of proton	Type of peek	Structure of comp.
1D	1.07 3.35 4.02 5.23 6.00 6.05	3H 2H 1H 2H 2H 2H	CH_3 CH_2 H_7 $H_{1,6}$ $H_{2,5}$ $H_{3,4}$	t. q t. t. t. t.	
3D	43.3 5.13 6.31 6.90 7.09	1H 2H 2H 2H 5H	H_7 $H_{1,6}$ $H_{2,5}$ $H_{3,4}$ $H_{2'-6'}$	t. s. s. s. d.	
4D	4.30 5.26 6.13 6.40	1H 2H 2H 2H	H_7 $H_{1,6}$ $H_{2,5}$ $H_{3,4}$	d d d d	
D5	3.37 7.49 7.61 7.94	1H 4H 2H 5H	H_7 $H_{1,2,5,6}$ $H_{3,4}$ $H_{2'-6'}$	s. t. t. s.	
6D	1.91 3.43 6.93 7.07 7.21	3H 1H 2H 2H 2H	CH_3 H_7 $H_{1,6}$ $H_{2,5}$ $H_{3,4}$	s. s. d. d. t.	
9D	2.6 3.41 5.2 6.1 6.7 7.4-7.7 8.5	3H 1H 2H 2H 2H 4H 1H	CH_3 H_7 $H_{1,6}$ $H_{2,5}$ $H_{3,4}$ $H_{2',3',5',6'}$ NH	s. s. t. t. s. d-d s.	

Reaction of triphenyl arsine with tropylium fluoroborate (1)

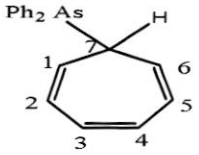
أذيب ثلاثي فنيل ارسين (1.7gm. , $5,5x10^{-3}$ mol.) في 4,1 – داي أوكسين وأضيف اليه البوتاسيوم (0.21gm. , $5.5x10^{-3}$ mol.) مع تحريك المزيج لمدة 5 ساعات وفي جو من النيتروجين الجاف بعدها تم اضافة مسحوق التربليوم فلوروبوريت ($5.5x10^{-3}$,1gm.) mol.) مع الاستمرار بالتحريك لمدة 48 ساعة .

وقف التحريك وترك المزيج جانباً في درجة حرارة الغرفة إلى حين نزول راسب، جمع الراسب بالترشيح وشخص بالطرق الطيفية على انه تريليوم فلوروبوريت غير المتفاعل، أما الراشح فقد فحص بواسطة TLC والذي أظهر وجود مركبين بخر المذيب بواسطة المبخر الدوار وجمع المتبقي الزيتي والذي وجد وزنه (2.3gm.) والذي تم فصلهم

باستخدام كروموتوغرافيا العمود ، عزل المقطع الاول الذي يحتوي على Ph_3As ثم عزل المقطع الثاني وبخر المذيب إلى حد الجفاف فتم الحصول على بلورات للمركب .

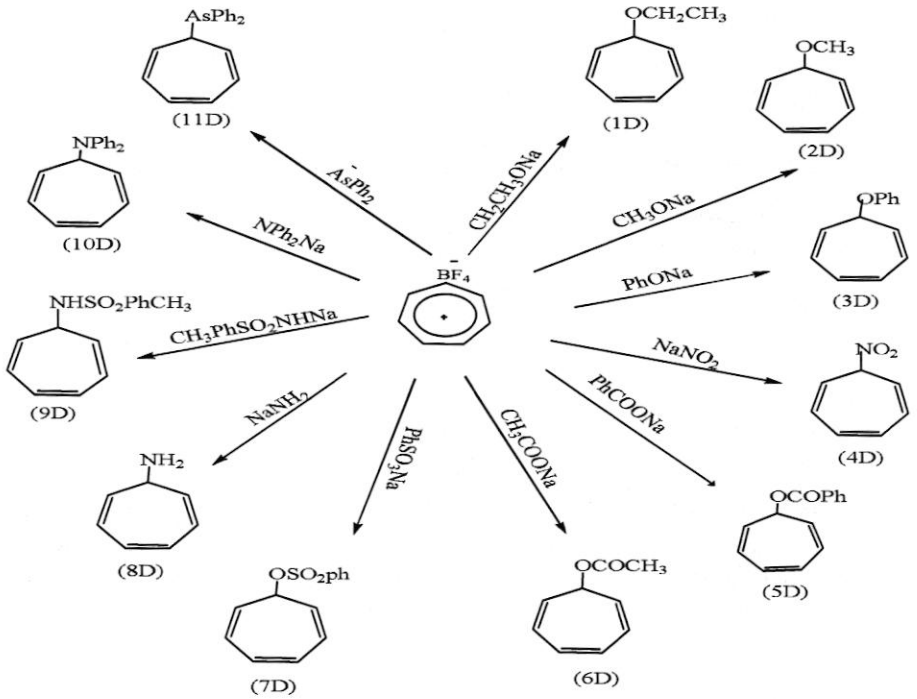
1,3,5-Cycloheptatriene -7-yl diphenyl arsinium (11D)

جمعت البلورات ، جففت وقيست درجة انصهارها فوجدت 224℃ وبنسبة منتوج (1.29gm.,56%) λ_{max} (EtOH);285nm.



(11D)

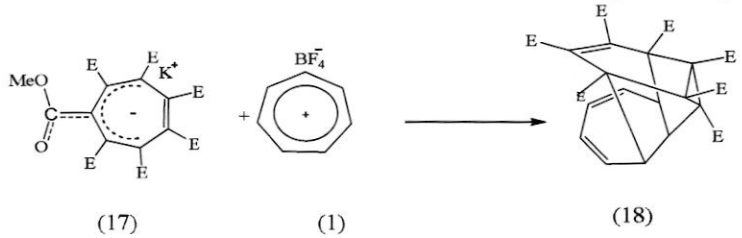
المناقشة



مخطط (1) مشتقات التريليوم فلوروبوريت مع بعض النيكلوفيلات

ان تفاعل تحضير المركبات (1D الى7D) ، بدأ بإذابة تريليوم فلوربوريت (1) في الماء وأضيف إليه مع التحريك وكلٌ على حدى النيكلوفيلات EtO^- ، MeO^- ، PhO^- ، NO_2^- ، $PhCOO^-$ ، CH_3COO^- ، $PhSO_3^-$ ،تدريجياً لوحظ ظهور طبقة زيتية تم استخلاصها في مذيب ثنائي كلوروميثان وفصلت الطبقة وتم التخلص من المذيب للحصول على النواتج. أما بقية المركبات فقد تم تعليق التريليوم فلوردبوريت (1) في مذيب ثنائي أثيل إيثر و أضيف إليه النيكلوفيلات مثل NH_2^- ، $CH_3phSO_2NH^-$ ، Ph_2N^- ، Ph_3As .

ان استعمال مثل هذه الطريقة لمفاعلة التريليوم فلوربوريت مع النيكلوفيلات لتحضير مركبات جديدة قد أنجزت حديثاً فعلى سبيل المثال تمكن الباحث Tomilov[14] وجماعته بتحضير مركبات قفصية من تفاعل تريليوم فلوربوريت (1) مع النيكلوفيل (17) ليحصل على المركب (18) .



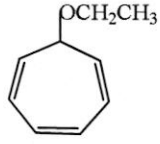
(17) (1)

(18)

وفي محاولة اخرى نجح رودلر وجماعته[15] في اضافة ثلاثي سلايل كيتين (19) إلى ايون التريليوم (1) لتحضير نواة زانثويدز (Xanthanoides) (20) .

(19) (1) (20)

أما تعين وتشخيص المركبات (1D ، 2D ، 3D ، 4D ، 5D ، 6D ، 7D ، 8D ، 9D ، 10D ، 11D) فقد تم على اسس من اطيافها مثل ^{1}H-NMR كما في جدول (2-5) والاشعة فوق البنفسجية (UV) والاشعة تحت الحمراء كما في المخطط (2-3) والذي اظهر فيها طيف UV و IR أمتصاصات لهذه المركبات وكما مؤشر تحت كل مركب .

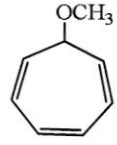


(1D)

$\lambda_{max}(CH_3CN)$: 278 ,237nm

$\nu_{C=C}$: 1640 cm^{-1}

ν_{C-O} :1230–1050

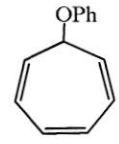


(2D)

$\lambda_{max}(CH_3CN)$: 279 ,245nm

$\nu_{C=C}$: 1645 cm^{-1}

ν_{C-O} :1257–1035

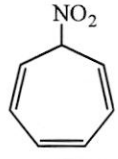


(3D)

$\lambda_{max}(CH_3CN)$:277,2nm

$\nu_{C=C}$: 1640 cm^{-1}

ν_{C-O} :1270–1046

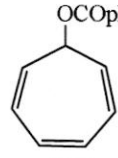


(4D)

$\lambda_{max}(CH_3CN)$: 279 ,248 nm

$\nu_{C=Coliph}$: 1635 cm^{-1}

$\nu_{N=O}$: 1450,1375 cm^{-1}

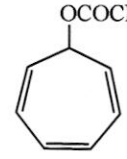


(5D)

λ_{max}(EtOH) : 275, 265 nm

$\nu_{C=Caro}$: 1600cm^{-1}

$\nu_{C=O}$: 1772 cm^{-1}

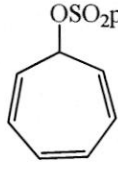


(6D)

λ_{max}(EtOH) :277nm

$\nu_{C=Coliph}$: 1635cm^{-1}

$\nu_{C=O}$: 1781 cm^{-1}

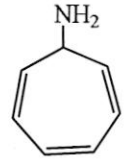


(7D)

λ_{max}(EtOH) :272 ,235 nm

ν_{C-H} : 3021 cm^{-1}

$\nu_{S=O}$: 1168cm^{-1}

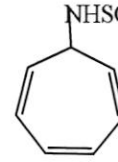


(8D)

λ_{max}(EtOH) : 288.6 ,246.3 nm

ν_{N-H} : 3470,3406 cm^{-1}

$\nu_{C=C}$: 1600 cm^{-1}

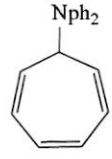


(9D)

λ_{max}(EtOH) :261, 273 nm

ν_{N-H} : 3285 cm^{-1}

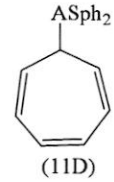
$\nu_{S=O}$: 1160cm^{-1}



(10D)

λ_{max}(EtOH):288,264nm

$\nu_{C=Coliph}$:1654cm^{-1}



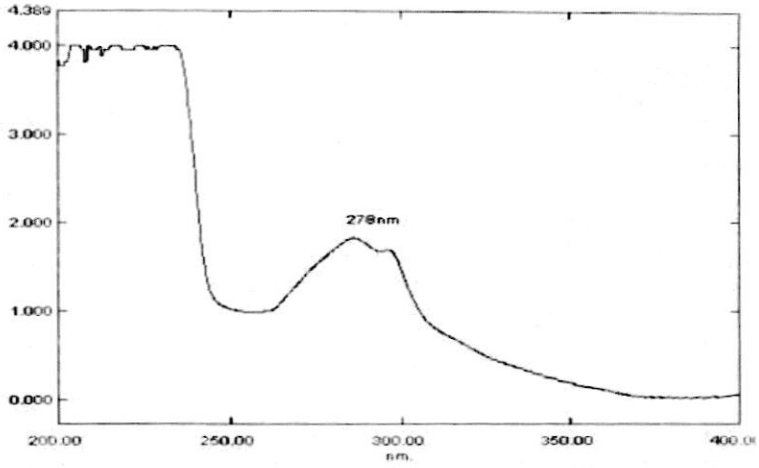
(11D)

λ_{max}(EtOH):285nm

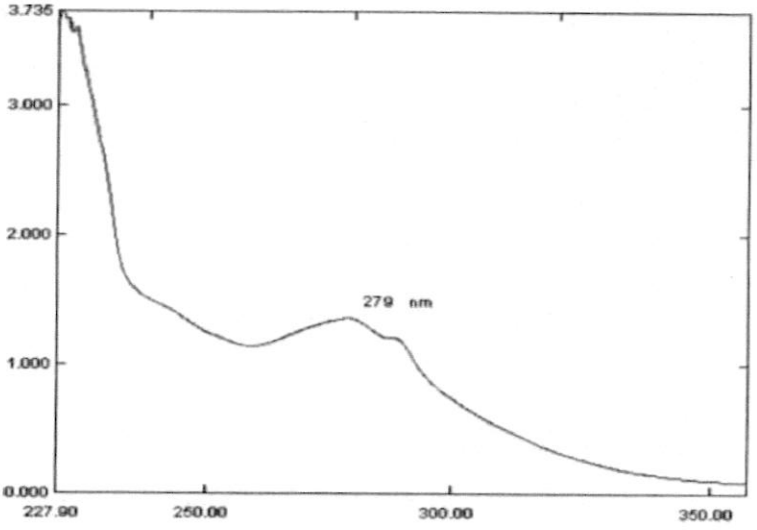
$\nu_{C=Coliph}$:1638cm^{-1}

مخطط (2) امتصاصات المجاميع الفعالة الرئيسية في المركبات 1D الى 11D

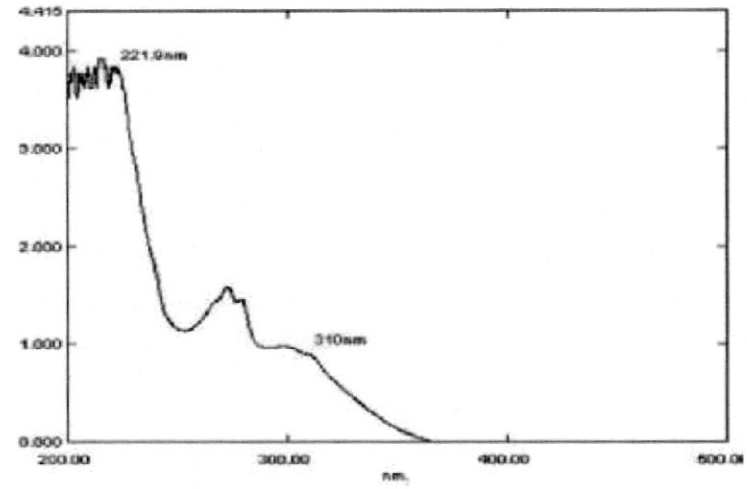
يمكن ملاحظة ان جميع المركبات تشترك بامتصاص اعلى يتراوح بين 272 الى 288nm وهو امتصاص نموذجي لحلقة الهبتاترايين كما في الاشكال التالية في حين ذكر امتصاص الهبتاترايين الحلقي نفسه عند اعلى من 271 nm .[16] كما لوحظ ان تركيب اطياف المركبات 1Dو 2D متشابه إلى حد كبير لاحظ الاشكال (1) و (2) حيث ان المجاميع الساحبة للإلكترونات والمعوضة على الكاربون C_7 للمركبات اعلاه لم تحدث فرقاً كبيراً في الامتصاص الاعلى ولكن بشكل عام يلاحظ انه عندما تكون جهة الارتباط للمجموعة الساحبة للإلكترونات المرتبطة بالحلقة هي ذرة اوكسجين يكون الامتصاص الاعلى اقل وان بقية المجاميع الساحبة للالكترونات والمرتبطة مع حلقة الهبتاترايين من ذرات باستثناء الاوكسجين تتسبب بتأثير من نوع bathochromic وخصوصاً مجاميع الامين كما يلاحظ في مركبات (8D) و (10D) . ان الفرق بين مجموعتي $AsPh_3$- ومجموعة PPh_3- فالأولى دافعة للإلكترونات والثانية مجموعة ساحبة للإلكترونات. كما انه من المفيد ان نذكر ان معظم المجاميع الساحبة للإلكترونات والمعوض على حلقة الهبتاترايين اظهرت hyperchromic ملحوظ ويمكن ان نستنتج من خلال اطياف UV لمشتقات الهبتاترايين الحلقي المعوض على الكاربون C_7 ان هذه المجاميع تسببت بانحراف الامتصاص الاعلى للحزم الى قيم اعلى (ازاحة حمراء)[17] بالإضافة إلى تاثير hyperchomic كما كأنه ليس واضحاً اي خاصية ملحوظة تعكس الصفات الالكترونية لهذه المجاميع. كذلك نعتقد ان الانتقالات الالكترونية ممكن ان تحدث في هذا النوع من المركبات هي أما $\pi^* \longrightarrow \pi$ او $n \longrightarrow \pi^*$.



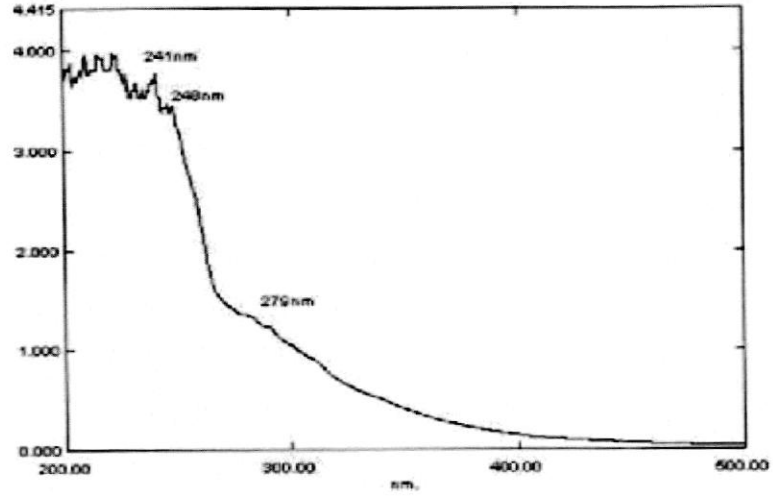
شكل (1) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (1D)



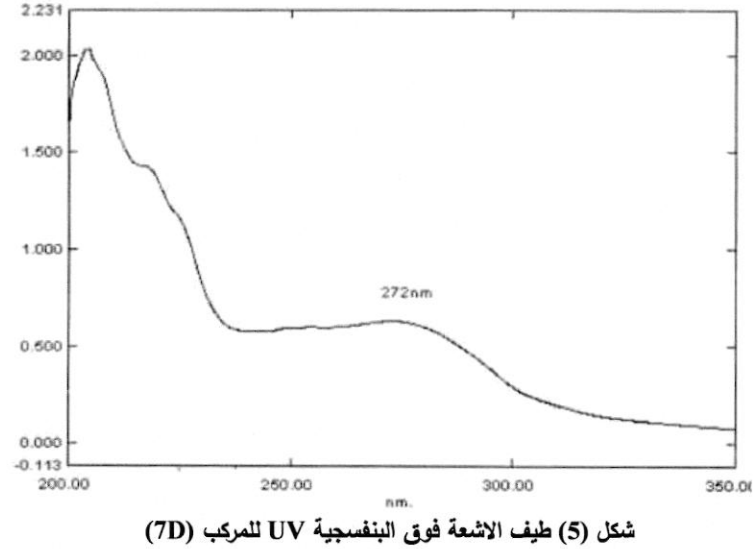
شكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (2D)



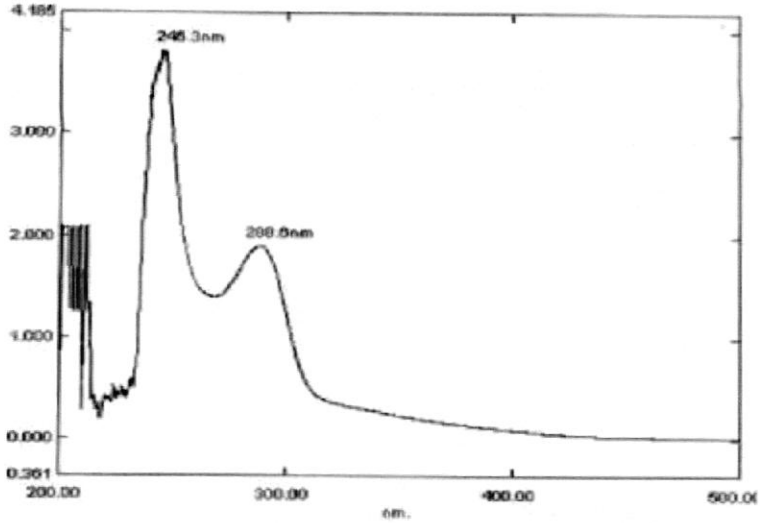
شكل (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (3D)



شكل (4) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (4D)

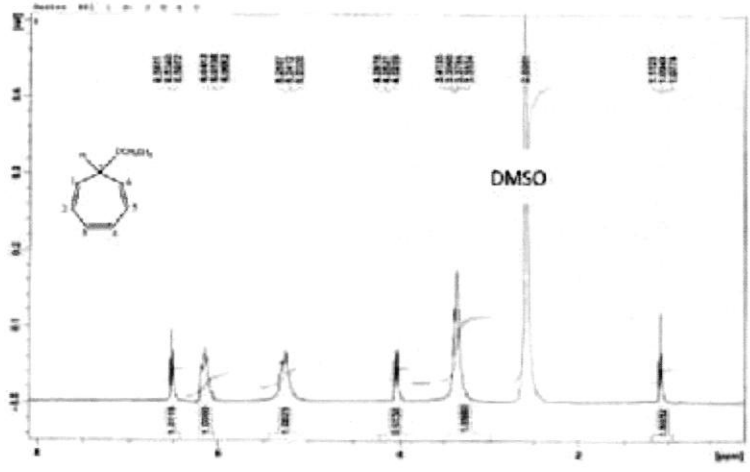


شكل (5) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (7D)

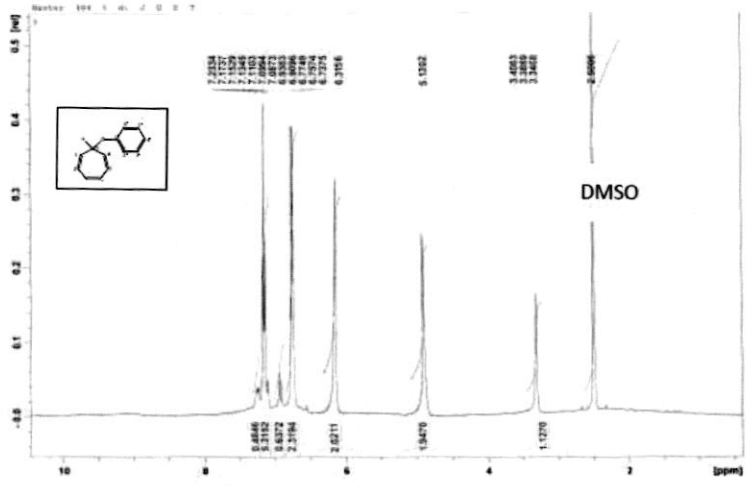


شكل (6) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (8D)

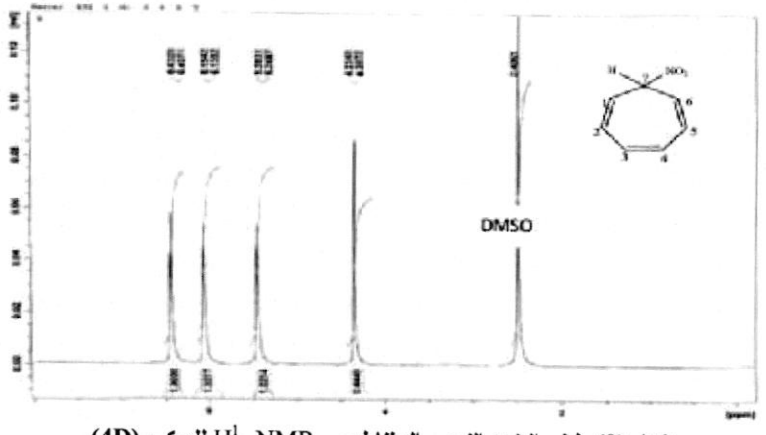
اظهر طيف للمركب (1D) ثلاث اشارات بين δ 6.05 – 5.23 تعود إلى البروتونات الاوليفينية لحلقة الهبتاترايين وظهرت اشارة ثلاثية عند(t) 4.02 -δ4.09 تعود للبروتون H_7 نتيجة اقترانه بالبروتونات H_6 و H_1 ، واشارة رباعية عند (q) 3.35 -δ3.41 تعود إلى بروتونات $-CH_2-$ واشارة ثلاثية عند 1.07 ppm -δ1.11 تعود لبروتونات CH_3 لاحظ الجدول (2) والشكل (7) . أما طيف H- ^{1}NMR للمركب (3D) فقد اظهر ثلاث اشارات بين 5.13– 6.90 δ تعود إلى البروتونات الاوليفينية لحلقة الهبتاترايين وظهرت اشارة ثلاثية عند (t)3.34-3.40δ تعود لبروتون H_7 نتيجة اقترانه بالبروتونات H_6 و H_1. كذلك اظهر الطيف لهذا المركب اشارة لخمسة بروتونات اروماتية عند (s) 7.17 ppm δ تعود إلى مجموعة Ph لاحظ الجدول (2) والشكل (8) . أما الاطياف الاخرى التي تعود للمركبات (4D) ، (5D) ، (6D) ، (9D) فهي تتشابه مع اطياف المركبات (1D) ، (3D) من حيث الاشارات التي تعود إلى البروتونات الاوليفينية H_1 ، H_2 ، H_3 ، H_4 ، H_5 ، H_6 وكذلك الاشارة التي تعود للبروتون H_7 لاحظ الجدول (2) والاشكال (9) ، (10) ، (11) ، (12) . من المهم ان نذكر في هذه المجال تأثير المجاميع الساحبة للالكترونات والمعوض على C_7 وتأثيرها على الانحراف الكيميائي (Chemical Shift) للبروتون H_7 حيث اظهرت اطياف ^{1}H-NMR للمركبات من (1D) إلى (9D) عدم وجود فروقات كبيرة في الانحراف الكيميائي للبروتون .



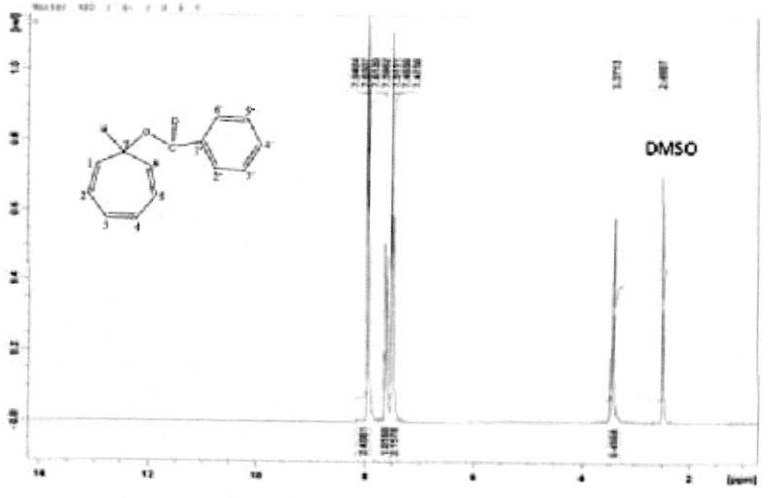
شكل (7) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (1D)



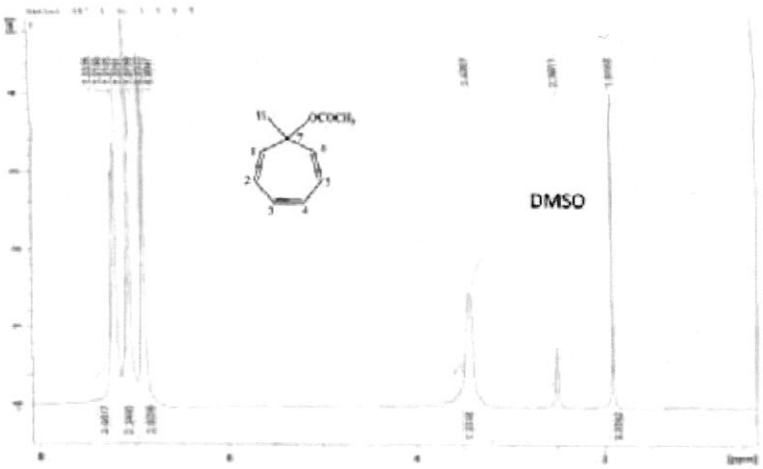
شكل (8) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (3D)



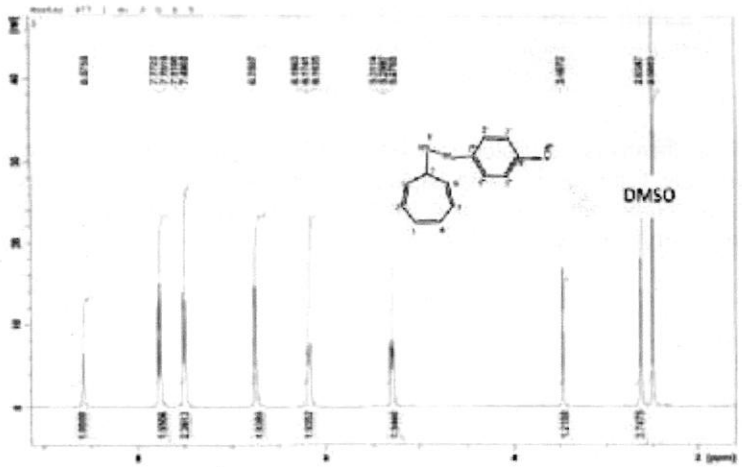
شكل (9) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (4D)



شكل (10) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (5D)



شكل (11) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (6D)



شكل (12) طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1- NMR للمركب (9D)

الاستنتاجات

1- لم تظهر المجاميع المعوضة على الكاربون C_7 في مركبات الهبتاترايين الحلقي المعوض تعويضاً أحادياً أثر يذكر على الانحراف الكيميائي للبروتون H_7 وخصوصاً تلك المجاميع التي ترتبط مع الحلقة من جهة الاوكسجين كالمجاميع .

$CH_2CH_2CO^-$.....etc. ، PhO^- ، CH_3COO^-

2- إن مركبات سباعية الحلقة غير المشبعة والمعوضة علىالكاربون C_7 والمحضرة من التربليوم أيون(1) ممكن أن تكون مواد أولية لتحضير المزيد من المركبات ذات الاهمية العلمية مثل المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تظهر تأثيرات لفعاليات بايلوجية وخاصة مشتقاتها من الاميدات التي تظهر فعالية بايلوجية ضد الحشرات .

المصادر

1- M. Braun and G. Buchi , J. Amer . Chem . Soc., (1979) , 98 , 3049.

2- F . Pietra , J. Amer . Chem . Soc , Perk . I.,(1978) ,11, 609.

3- P. A. Wender and M. P. Filose , J. Org. Chem., (1976) , 41 , 3490.

4- R.E. Moore , Acc. Chem. Res., (1977) , 10 , 40.

5- رعد الحمداني " الكيمياء العضوية " ، الطبعة الثانية ، مطبعة جامعة الموصل، العراق، 1989 ، 391 .

6- H. Wagner , S. Bladt and E.M.Zgainsti , Plant drug Analysis , springer –verlay , Berlin Heidelberg , Newyork , Tokyo , (1984), P.21.

7- J. Mann , R.S. Daridson , J.B. Hobbs , D.V. Banthorpe and J.B. Harborne , Natural Products their Chemistry and Biological Significance , longman scientific and Technical longman Howse , Burnt Mill , Harlow , Essex CM 20 2JE England , (1995) , P. 298 , 353.

8- F. P. Wang and L. Xu , Tetrahedron Lett., (2005) ,17, 214.

9- W. C. Evans , Trease and Vans pharmacognosy , 15th ed. Saunders Ltd.,(2002) , p.49 , 63 , 86 , 106 , 368.

10- J. Marshall and R. Ellison , J. Am. Chem. Soc., (1976) , 98 , 4312 .

11- A. Ito , H. Maratake and K. Shudo , J. Org. Chem., (2009) , 74 , 1275 .

12- A. M. S. Alsamarrai and J. D. Hobson , Iraqi J. Chem., (2000) , 26 , 596.

13- A .Nagaraj, G. Ravi, S. K .Sharath and G .R .Nageswara , Org .Commun., (2012) ,5:4 ,170.

14- Y. V .Tomilov, D. N. Platonov, E. V. Shulishov and G. P. Okonnishnikova, Tetrahedron Lett., (2013) , 32 , 314-316.

15- H . Rudler , C . Alvarez , A . Parlier , E .Perez , B. Denise , Y .Xu and J .Vaissermann , Tetrahedron Lett.,(2013) , 87 , 2409-2411.

16- H .L . Finke , J . Am .Chem .Soc ., (1956) , 78 , 5469 -5476 .

17- الحيدري . عبد المحسن، الجبوري . معين ، كاظم . هادي و البدري. جواد " الاساسيات النظرية في طرق التحليل الكيميائي الالي " الطبعة الرابعة ، دار الكتب- جامعة بغداد ، (1992). 175، 182 .

SOME ASPECTS OF THE CHEMISTRY OF SUBSTITUTED CYCLOHEPTATRIENE

Diana AbdulKareem Shakir AL-Rifaie , Abdul Majeed S. AL-Samarrai

chemistry department , College of Education , University of Samarra , Iraq

Abstract

This study concerns the chemistry of cycloheptatriene bearing arylsulphonyl, triphenyl arsinyl, methoxide, ethoxide, acetate, phenoxide, benzoate, benzene sulphonate, Nitro,and amino substituents .

UV study of the prepared compounds (1D-11D) showed hyperchromic and red effects, While ^{1}H-NMR of these compounds did not show significal chemical shift for proton H_7 .