تأثير المجاميع المعوضة على ذرة الكاربون C_7 على الانزياح الكيمياوي للبروتون H_7 لمركبات الهبتاترايين المعوضة

ديـــانـــا عـبـد الـكـريـم شـــاكر الـرفــاعــي*   عبدالمجيد صالح حـمـد السامرائي**
* قسم الـكـيـمـيـاء- كـلية التــربـيــة- جـــامــعــة ســـامــرا ء
** قسم الـكـيـمـيـاء- كـلية العلوم التطبيقية - جـــامــعــة ســـامــرا ء

الملخص

يخص هذا البحث تحضير بعض مركبات الهبتاترايين الحلقي المعوض بمجاميع أريل سلفونيل، ثلاثي فنيل آرسينيل، ميثوكسيد، أيثوكسيد، بنزوات، خلات، فينوكسيد، سلفونات البنزين، نايترو، والامين.
ودراسة تأثير هذه المجاميع المعوظة على الانزياح الكيميائي (chemical shift) للبروتون H_7، وكذلك دراسة امتصاصات الاشعة فوق البنفسجية UV لهذه المركبات حيث لوحظ ان المجاميع الساحبة للإلكترونات والمعوض على حلقة الهبتاترايين اظهرت hyperchromic تسببت بانحراف الامتصاص الاعلى للحزم الى قيم اعلى (Red shift)، واظهرت اطياف ^1H- NMR للمركبات من (1D) الى (9D) عدم وجود فروقات كبيرة في الانحراف الكيميائي للبروتون.
كلمات مفتاحية: سايكلوهبتاترايين، تربليوم ايون ، تفاعل نيوكليوفيلي، نواتج طبيعية، فعالية بيولوجية، الانزياح الكميائي.

Effect of the C_7 Substituents on Chemical Shift of H_7 of Cycloheptatriene

Diana A. AL-Rifaie*   **Abdulmajeed S. H. AL-Samarrai****
Department of chemistry - College of Education- University of Samarra**
Department of chemistry - College of Applied science - University of Samarra**

Received 30 May 2015 ; Accepted 21 December 2015

Abstract

This study concerns with synthesis of new cycloheptatriene compounds substituents with some electron with drawal groups such as triphenyl arsinyl, methoxide, ethoxide, acetate, phenoxide, benzoate, amino, nitro, and benzene sulphonate, and styudy the effects of these groups on the chemical shift for H_7, and also investiyated the UV absorption of the

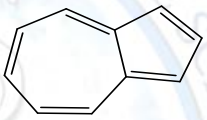
synthesized compounds which show clear hyperchromic led to shift the absorption values to red shift, ^{1}H-NMR of these compounds did not show significant chemical shift for proton H_7.

Key words: cycloheptatriene, tropylium ion, nucleophilic reaction, natural products, biological activity, chemical shift.

المـقـــدمـــة

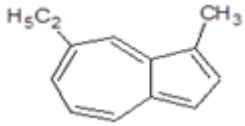
يوجد اهتمام متزايد بين الباحثين في الكيمياء العضوية لتحضير ودراسة المركبات العضوية سباعية الحلقات بسبب وجودها في بعض النواتج الطبيعية[1-4]، وتأتي أهميتها النظرية وذلك لعلاقتها مع مركبات حلقية تُظهر صفات أروماتية مثل ملح التربليوم (tropylium salt) (π6 ,1e) والأوزلين (azulene) (2, 10πe) ولا تحتوي على نواة حلقة البـنـزين وتسمى Non- benzenoid aromatic compounds.

(1, 6πe) tropylium salt

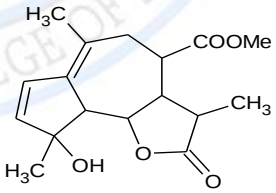


(2, 10πe) azulene

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

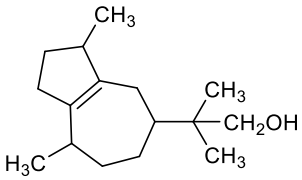


(3) matricin

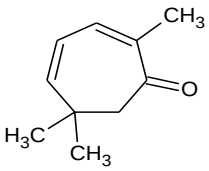


(4) Chamazulene

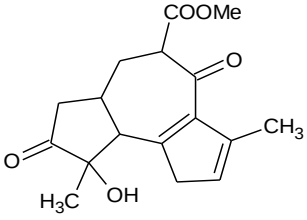
هناك الكثير من المركبات الحاوية على حلقة سباعية تم عزلها من نباتات طبية وهي مركبات مهمة ولها تأثيرات بايـلوجية مثل المركبات (5) و (6) و (7)، حيث أظهرت هذه المركبات فعالية ضد البكتريا.[7]



(5) guaiol

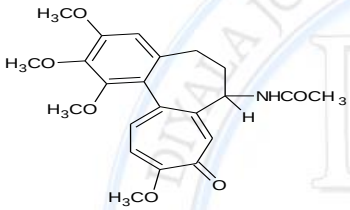


(6) eucarvone

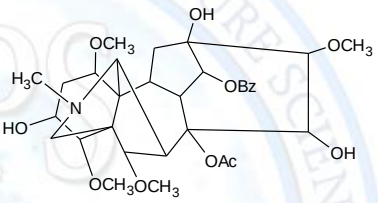


(7) gnididione

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

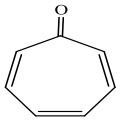


(8) colchicine

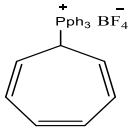


(9) acontine

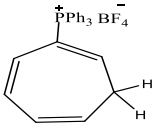
لقد لوحظ، وبالرغم من وقوع الحلقات الســباعية في العديد من النواتج الطبيعية التي لها أهمية طبية، ولكن لحد الان نفتقد الى طريقة عامة مفيدة لتحضـير حلقات سباعية حاملة لمجاميع فعالة.[10] فالتروبون (10) يمكن ان يكون واحد من المركبات المفيدة كمادة اولية لتحضـير مركبات عضـوية تحتوي على حلقة سـباعية. ولكن أسـهلها تحضـيرا واكثرها توفراً هو ايون التربليوم (1) والذي يمكن الحصــول على العديد من المركبات ســباعية الحلقة والحاملة لمجموعة معوضــة بتفاعل اضــافة نيكليوفيلية. ومن 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 التحول الايزوميري للمركب (11) الى المركب (12) وادخال الاخير في العديد من الدراسات واهمها تحضير مركبات حلقية غير متجانسة مثل المركبات (14) (16) بتفاعل إضافة مايكل يتبعها تفاعل فتك (Wittig).[12]



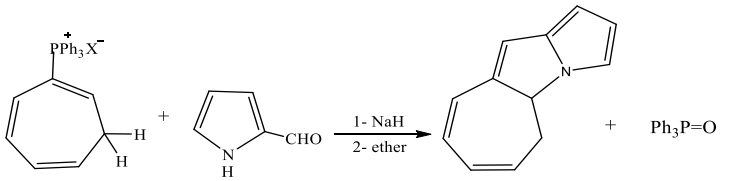
(10)



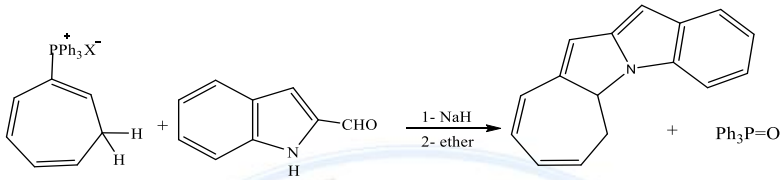
(11)



(12)

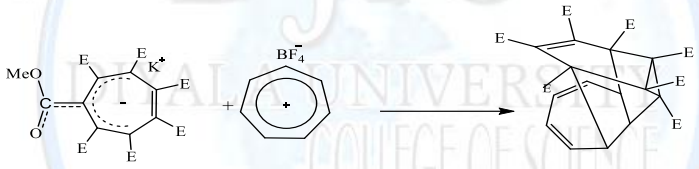


(12) (13) (14)



(12) (15) (16)

ان استعمال مثل هذه الطريقة لمفاعلة التربليوم فلوربوريت مع النيكلوفيلات لتحضير مركبات جديدة قد أُنجزت حديثاً فعلى سبيل المثال تمكن الباحث Tomilov[13] وجماعته بتحضير مركبات قفصيه من تفاعل تربليوم فلوربوريت (1) مع النيكلوفيل (17) ليحصل على المركب (18).



(17) (1) (18)

وفي محاولة اخرى نجح رودلـــــر وجماعته[14] في اضافة ثلاثي سلايل كيتين (19) إلى ايون التربليوم (1) لتحضير نواة زانثويدز (Xanthanoides) (20)

(19) (1) (20)

كما اظهرت تفاعلات Diels-Alder تفاعل الســـايكلوهبتاترايين مع مختلف الدايينوفايلات مثل انهدريد الماليك أهمية كبيرة كمواد أولية لتحضـــير الاســـترات واســـتخدام الأخيرة لتحضـــير مركبات حلقية غير متجانســـة يتوقع أن تظهر فعالية بايلوجية ضد الحشرات، حيث أظهرت مركبات مشابهة فعالية ضد الحشرات.[15]

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) حيث أجري عليها دراسة طيفيه بواسطة UV و IR و^{1}H-NMR .

الجـــزء العمـلي

الاجهزة المستخدمة

سجلت قياسات أطياف الأشعة تحت الحـــمراء للمركبات التي تم تحـــضيرها في قسم الكيمياء – كلية التربية / جامعة سامراء و باســتخدام جـــهـــاز 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). أما قياس اطياف الأشعة فوق البنفسجية فقد جرى في قسم الكيمياء – كلية التربية / جامعة سامراء و تحديد الطول الموجي لأعلى امتصاصية (λ_{max}) للمركبات المحضـــرة باســـتخدام جهاز(UV–1650PC) والمجهز من شـــركة Shimadzu اليابانية وباســـتعمال الاسيتونايترايل والايثانول المطلق كمذيبات وكذلك استعمال خلايا مصنوعة من الكوارتز بسمك 1 سم. أجريت قياسات أطياف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) في مختبرات جامعة العلوم والتكنلوجيا (الأردن) وباستخدام جهاز من نـــوع (AVIII-HD-800) Bio Spin وبقوة 400MHz والمجهز من شركة Bruker الألمانية وباستخدام رباعي مثيل سيلان (TMS) مرجعاً داخلياً، واستخدام ثنائي مثيل سلفوكساید (DMSO) مذيباً، لاحظ الجدول (2)، 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-) (0.38gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.)، الميثوكسيد (MeO^-) (0.303gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) ، الفينوكسيد (PhO-) (0.65gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) ، النتريت (NO_2^-) (0.38gm , $5.6x10^{-3}$ mol.) ، البنزوات ($PhCOO^-$) (0.81gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) ، الخلات (CH_3COO^-) (0.46gm. , $5.6x10^{-3}$ mol.) ، سلفونات البنزين ($PhSO_3^-$) (1.01gm., $5.6x10^{-3}$ mol.) والامايد (NH_2^-) (0.22gm. , $56x10^{-4}$ mol.) دفعة واحدة مع التحريك لمدة ساعة واحدة وبدرجة حرارة الغرفة حيث 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 تحت ضغط منخفض. 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 (1D- 7D).

Compd .No.	Molecular Formula	Color	Crystalization Solvent	M.P ℃	Wt. (gm)	Yield
1D	$C_9H_{12}O$	Black	Ethyl acetate	164-162	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) .

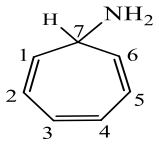
أُذيبَ الصوديوم أمايد ($NaNH_2$) ($56x10^{-4}$ mol. , 0.22gm.) في الايثر الجاف ثم أضيف إليه مسحوق التربليوم فلوروبوريت ($5.6x10^{-}$. , 1gm.) دفعة واحدة مع التحريك وبدرجه حرارة الغرفة مع متابعة للتفاعل بواسطة فحص TLC الذي اظهر اختفاء المواد الأولية وتكون ناتج بعد 20 ساعة بعدها وقف التحريك وبخر المذيب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

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

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

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 .

أُذيبَ بارا – تلوين سلفونيل أميد ($CH_3PhSO_2NH_2$) (1.14 gm. ,$5.8x10^{-3}$ mol.) في الايثر الجاف وأضيف إليه هـدريـد 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, 1.05 gm. ,$5.8x10^{-3}$ 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 اعـادة بلورة الراسب باستخدام بـتروليـوم ايـثـر (60-80℃)، الذي اعطى بلورات بيضاء اللون للمركب 1,3,5-cycloheptatriene-7-ylp-toluene sulphonyl amide (9D). جمعت البلورات، جففت، وقيست درجة انصـهارها 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 هـدريد 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 التربلـيوم فلوروبـوريـت (1.05gm. , $5.8x10^{-3}$ 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.)

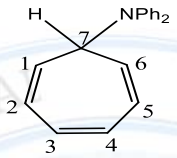
فصلت الطبقة العضوية، جففت بواسطة كبريتات المغنيسيوم اللامائية وبخر المذيب مخلفاً راسب اعيدت بلورته من بتروليوم ايثر (60-80℃)، فأعطت بلورات بيضاء اللون للمركب

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

جمعت البلورات، جففت وقيست درجة انصهارها فوجدت 112.6℃ وبنسبة منتوج (1.33gm. , 88%).

λ_{max} (EtOH) ; 264 ; 288 nm.

υ_{max} (KBr) : 3069 (CH-aromat.) ; 3021 (CH-olef.) ; 2959 (CH- aliph.) ; 1654 (C=C) ; 1329 cm^{-1} (C-N) .



(10D)

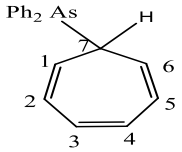
Reaction of triphenylarsine with tropylium fluoroborate (1) .

أُذيبَ 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 (1gm. , 5.5x10^{-3} 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 تربليوم 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 باستخدام خلات الاثيل والهكسان بنسبة (1:1) كطور متحرك، 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˚C وبنسبة منتوج (1.29 gm. ,56%)

λ_{max} (EtOH) ; 285 nm.

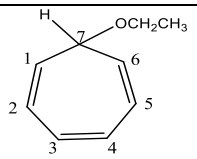
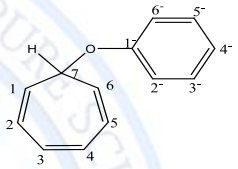
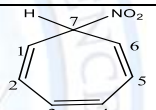
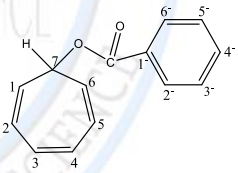
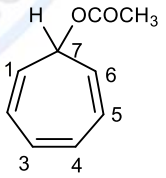
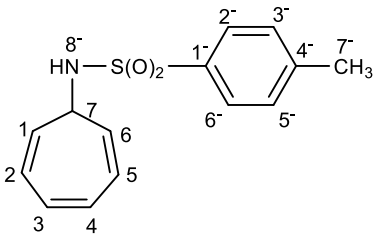


(11D)

تأثير المجاميع المعوضة على ذرة الكاربون C_7 على الانزياح الكيمياوي للبروتون H_7
لمركبات الهبتاترايين المعوضة

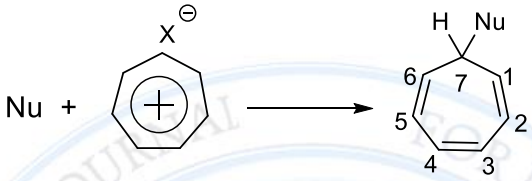
ديـانـا عـبـد الـكـريـم شـاكـر الـرفـاعـي عبدالمجيد صالح حـمـد السامرائي

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

Comp No.	δ(ppm)	No. of proton	Type of proton	Type of peek	Structure of compd.
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	3.34 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	
5D	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.	

المـنـاقـــشـة

يتضمن هذا البحث تفاعل ايون التربليوم (1) مع العديد من النيوكليوفيلات الاوكسيجينية والنتروجينية ونيكليوفيل اخر مثل ثنائيفنيل ارسينايل (Ph_2As^-) لتحضير مركبات سباعية الحلقة معوضة على الكاربون C_7 ويمكن التمثيل لهذه التفاعلات بالمعادلة الاتية:



(1D -11D)

$$Nu = Et\overset{\ominus}{O}, CH_3CO\overset{\ominus}{O}, Ph\overset{\ominus}{O}, PhCO\overset{\ominus}{O}, p\text{-toluenel } SO_2\overset{\ominus}{N}H,$$

$$Ph_2\overset{\ominus}{As}, PhS\overset{\ominus}{O}_3, \overset{\ominus}{N}H_2, Ph\overset{\ominus}{N}, \overset{\ominus}{N}O_2$$

وكانت نسب منتوج المركبات (1D-11D) تتراوح بين 52% الى 84%، اما الوان المركبات فكانت من الداكنة الى كحلي الألوان، وتم إعادة بلورتها بمذيبات مثل خلات الاثيل والهكسان والايثر والايثانول والماء لاحظ الجدول (1).

اظهرت أطياف الاشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات امتصاصاً متميزاً للحلقة السباعية غير المشبعة (cycloheptatrienyl) عند طول موجي يتراوح بين 272 nm الى 288.6 nm في حين ان الهبتاترايين الحلقي نفسه يظهر امتصاصاً عند طول موجي اعلى. لا يبدوا ان المجاميع المعوظة على ذرة الكاربون C_7 لها التأثير الكبير على أطياف UV للمركبات المعوظة بمجاميع يكون الارتباط مع الحلقة من خلال ذرة الاوكسجين في حين ان المجاميع المعوظة على الحلقة ومرتبطة من خلال ذرة نتروجين الى ذرة الكاربون C_7 تظهر امتصاصات اعلى في الاطياف تصل $\lambda_{max} = 288.6$ nm كما في المركب (8D) لاحظ الجدول (1). يمكن ان نستنتج في هذه النقطة ان المجاميع المعوظة على الكاربون C_7 ليست في حالة تعاقب مع نضام π لحلقة الهبتاترايين، فالتأثير الالكتروني للمجاميع المعوظة على الانتقالات الالكترونية سواء كانت $\pi\leftarrow\pi^*$ او $n\leftarrow\pi^*$ كانت محدودة ولم يحدث إزاحة حمراء كبيرة تظهر قوة المجاميع الساحبة للالكترونات.

أطياف الاشعة تحت الحمراء IR spectra

اما حزم امتصاصات أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات (1D-11D) مبينة في الجدول (3). تظهر أطياف IR امتصاصات بين 1600-1645 مميزة لمط اصرة C=C في المركبات (1D-7D) بينما يظهر المركب (8D) ثنائية للمط غير المتناظر لمجموعة NH_2 عند $3406\ cm^{-1}$ و $3470\ cm^{-1}$ بينما اظهر المركبان (7D, 9D) امتصاصات لمط مجموعة S=O عند $1160\ cm^{-1}$ و $1168\ cm^{-1}$ على التوالي، وفي نفس الوقت يظهر المركب (9D) حزمة مط أحادية لمجموعة

NH عند $3285\ cm^{-1}$ اما مجاميع الكاربونيل في المركبات(5D, 6D) فقد أظهرت حزم امتصاص لمجاميع الكاربونيل عند $1772\ cm^{-1}$ و $1781\ cm^{-1}$ على التوالي، وكذلك أظهرت مجموعة NO_2 في المركب (4D) حزمتي امتصاص عند $1375\ cm^{-1}$ و $1450\ cm^{-1}$ للمط غير المتناظر لهذه المجموعة.

أطياف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR spectra

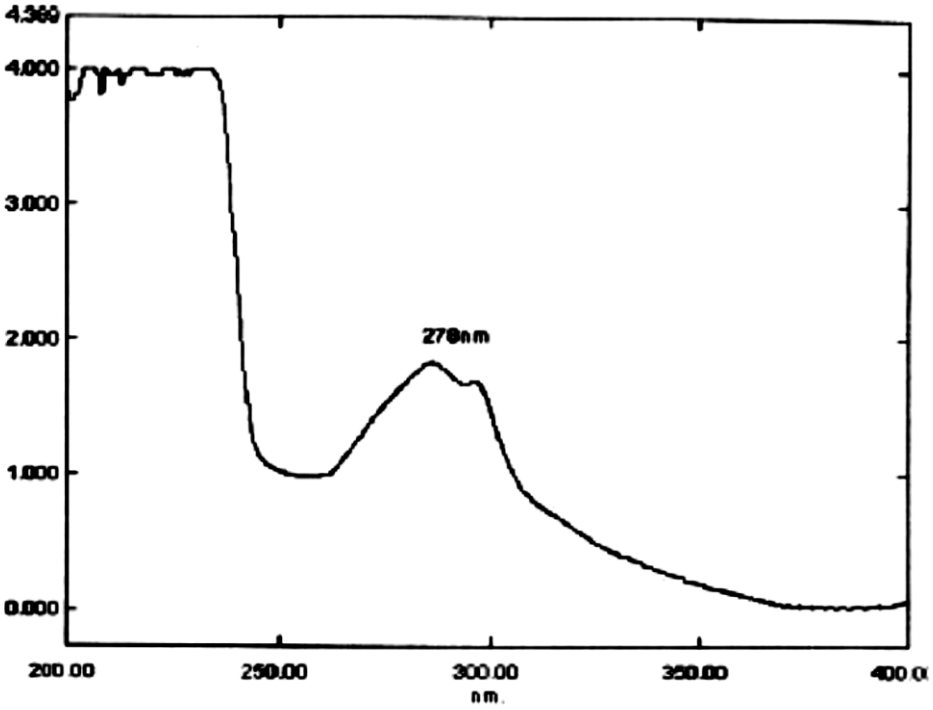
أظهرت أطياف ^{1}H-NMR للمركبات (1D, 3D, 4D, 5D, 6D, and 9D) في مذيب DMSO إشارات مختلفة لاحظ الجدول (2)، جميع شدة الإشارات تم قياسها بواسطة قياس تكامل المساحات Planimetric integration . عند مقارنة أطياف المركبات (1D, 3D, 4D, 5D, 6D, and 9D) مع طيف الهبتاترايين الحلقي أظهرت هذه المركبات انزياح إشارة البروتون H_7 الى المجال الواطئ عند مقارنتها بأشارة مجموعة CH_2 في الهبتاترايين الحلقي، حيث يظهر الهبتاترايين الحلقي إشارة لمجموعة CH_2 عند δ 2.31 ppm . أظهرت كل المركبات (1D, 3D, 4D, 5D, 6D, and 9D) إشارة ثلاثية في مجال اوطأ من δ 2.31 ppm ويتراوح بين δ 3.34 ppm للمركب (3D) و δ 4.3 ppm للمركب (4D) حيث ان الأخير يحمل مجموعة NO_2 على الموقع C_7 والمعروف انها مجموعة ساحبة قوية أدت الى انزياح إشارة H_7 الى هذا المجال الواطئ. ان الإشارات التي تظهرها البروتونات الاوليفينية في هذه المركبات وهي بروتونات $H_{1,6}$ و $H_{2,5}$ و $H_{3,4}$ في المجال الواطئ وبين δ 5.13 ppm الى δ 7.21 ppm. ان ظهور إشارة تعود للبروتونات $H_{3,4}$ في المركب (6D) عند δ 7.21 ppm يعتبر خروجاً عن المألوف بالنسبة لرنين البروتونات الاوليفينية حيث تُظهر البروتونات الاوليفينية في المركبات غير المعوظة رنين بين δ 5.10 ppm الى δ 6.5 ppm.[16] من المهم ان نذكر في هذا المجال تأثير المجاميع الساحبة للإلكترونات والمعوضة على C_7 على الانزياح الكيميائي (Chemical shift) للبروتون H_7 حيث أظهرت أطياف ^{1}H-NMR للمركبات من (1D, 3D, 4D, 5D, 6D, and 9D) وجود فروقات واضحة بالانزياح بالانزياح الكيميائي للبروتون H_7 ويعتمد على قوة المجموعة الساحبة للالكترونات كما لاحظنا ذلك في المركب (3D).

جدول (3): نتائج امتصاصات اطياف الاشعة فوق البنفسجية والاشعة تحت الحمراء للمركبات (11D-1D).

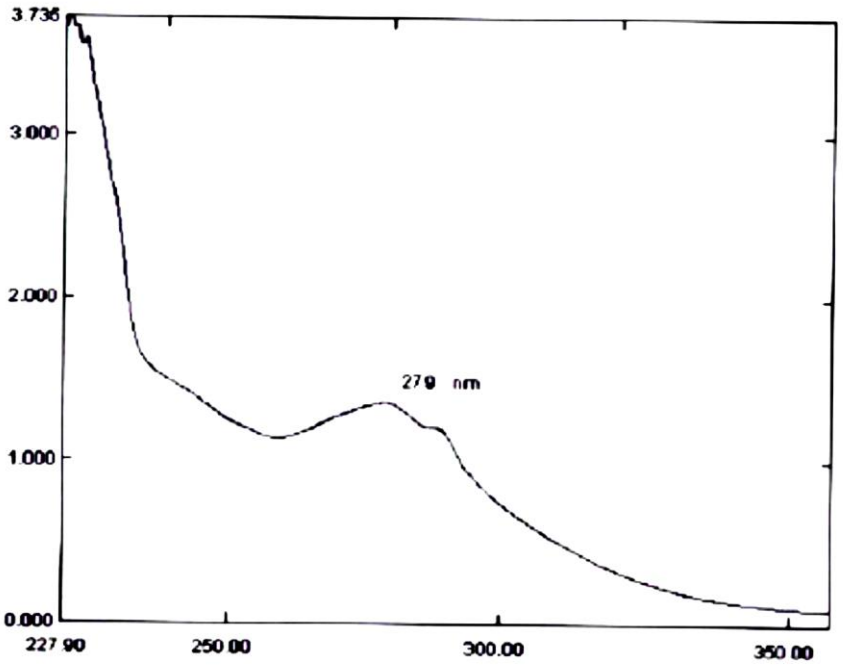
Compd. No.	UV,λ_{max} (nm)	υN-H	υC-H arom.	υC=O	υC=C	υC=C oliph.	υN=O	υS=O	υC-O
1D	237-278 (CH_3CN)	----	----	----	1640	----	----	----	1230 1050
2D	245-279 (CH_3CN)	----	----	----	1645	----	----	----	1257 1035
3D	277.2 (CH_3CN)	----	----	----	1640	----	----	----	1270 1046
4D	248-279 (CH_3CN)	----	----	----	----	1635	1450 1375	----	----
5D	265-275 (EtOH)	----	----	1772	1600	----	----	----	----
6D	277 (EtOH)	----	----	1781	----	1635	----	----	----
7D	235-272 (EtOH)	----	3021	----	----	----	----	1168	----
8D	246-288. (EtOH)	3470 3406	----	----	1600		----	----	----
9D	271-273 (EtOH)	3285	----	----	----		----	1160	----
10D	264-288 (EtOH)	----	----	----	----	1654	----	----	----
11D	285 (EtOH)	-----	----	----	----	1638	----	----	----

تأثير المجاميع المعوضة على ذرة الكاربون C_7 على الانزياح الكيمياوي للبروتون H_7
لمركبات الهبتاترايين المعوضة

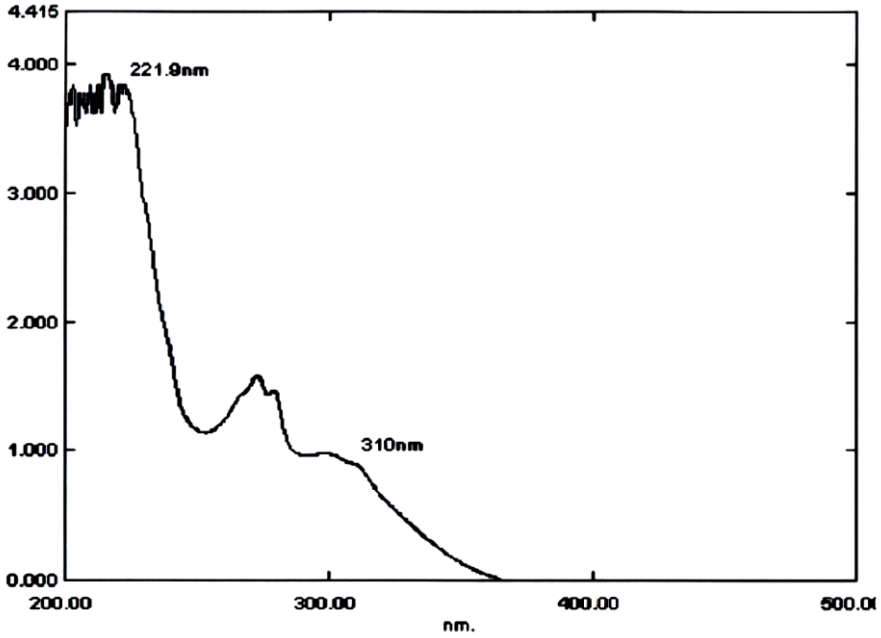
ديـــانـــا عـبـد الـكـريـم شـــاكـر الـرفـاعـي عبدالمجيد صالح حـمـد السامرائي



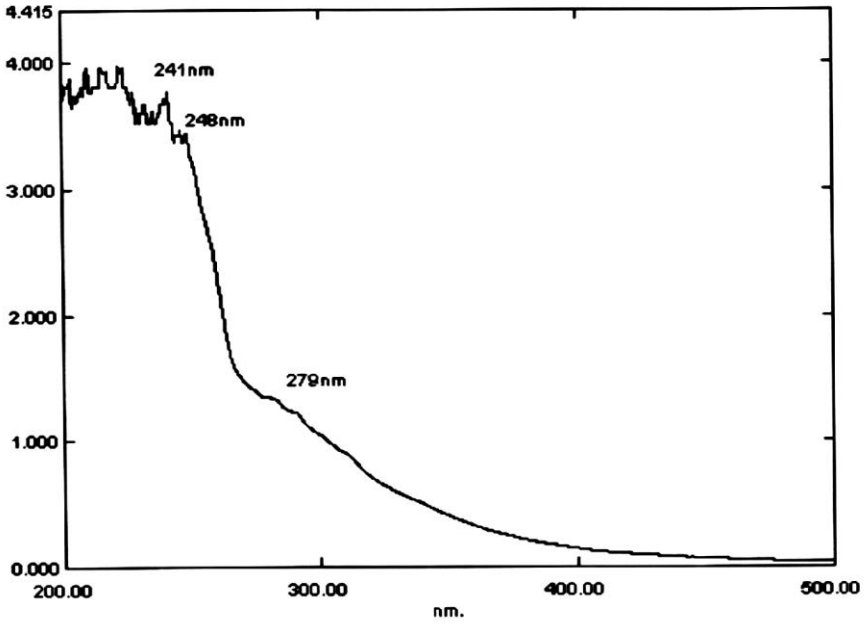
شكل (1) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (1D)



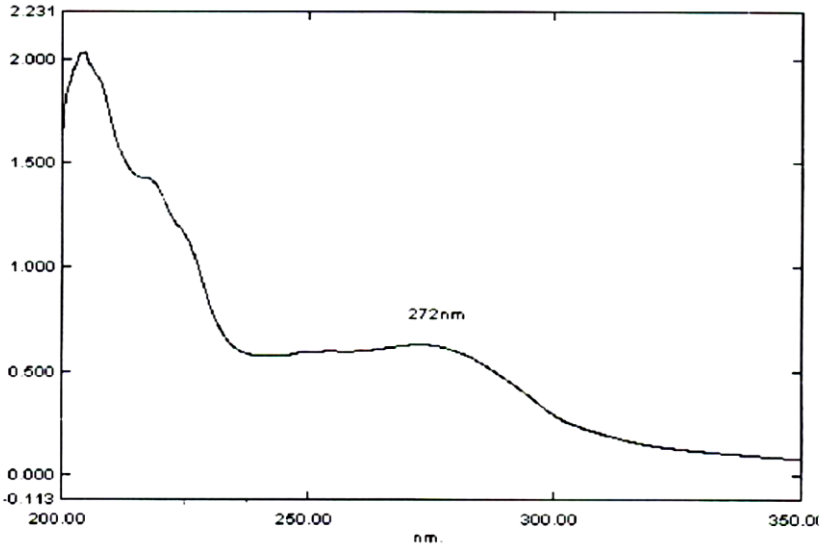
شكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب(2D)



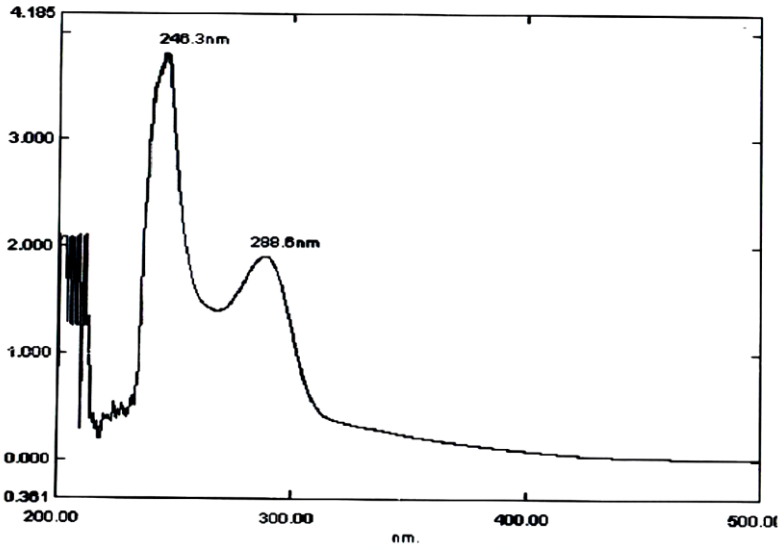
شكل (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركب (3D)



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



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



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

الاستنتاجات

في مركبات الهبتاترايين الحلقي المعوض تعويضـــاً أحادياً أثر يذكر على C_7لم تظهر المجاميع المعوضـــة على الكاربون وخصوصاً تلك المجاميع التي ترتبط مع الحلقة من جهة الاوكسجين كالمجاميع H_7الانحراف الكيميائي للبروتون

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

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. Y. V .Tomilov , D. N. Platonov , E. V. Shulishov and G . P. Okonnishnikova ,Tetrahedron Lett .,(2013) , 32 , 314-316.
14. H . Rudler , C . Alvarez , A . Parlier , E .Perez , B. Denise , Y .Xu and J . .Vaissermann , Tetrahedron Lett.,(2013) , 87 , 2409-2411.
15. A .Nagaraj , G . Ravi, S . K .Sharath and G .R .Nageswara , Org .Commun., (2012) ,5:4 ,170
16. R. M. Silverstein , F. X. Webster and D. J. Kiemle , “Spectrometric Identificaton of Organic Compounds”., 7th ed, United States of America , 2005 , p .212.