

## سنتز و شناسائی یک [۵,۶,۷] کین آرن پایدار جدید

رحمان حسین زاده\*

\* گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر

Email: r.hosseinzadeh@umz.ac.ir

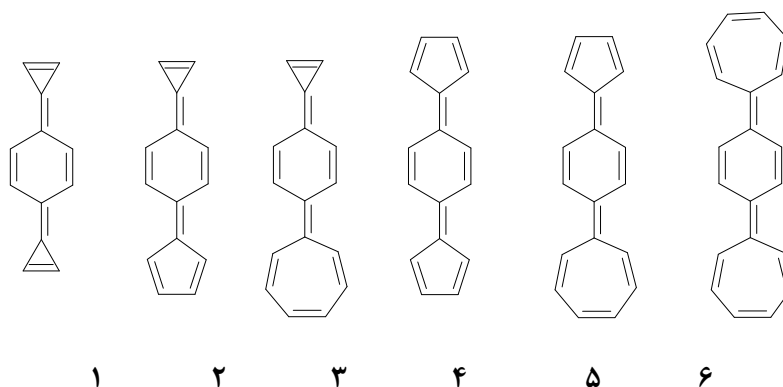
### چکیده:

با وارد کردن حلقه های آروماتیک به سیستم [۵,۶,۷] کین آرن ترکیب ۷ به عنوان یک کین آرن کاملاً پایدار بدست آمد. وجود گروههای متیل در این ساختار حلالیت ترکیب را افزایش داده و شناسائی آن را به کمک روشهای اسپکتروسکوپی آسان نموده است. شناسائی این کین آرن جدید به کمک روشهای مختلف  $CHN$ ,  $MS$ ,  $NMR$ ,  $UV$ ,  $IR$  صورت گرفته است. طیف  $UV$  این ترکیب طول موج ماکزیموم در حدود ۴۶۰ نانومتر را نشان می دهد که حدود ۱۰۰ نانومتر از ماکزیموم جذب مورد انتظار کمتر است. محاسبات  $PPP-MO$  و محاسبات نیمه تجربی با برنامه کامپیوتری  $HyperChem$  نشان داده که سه حلقه پنج، شش و هفت عضوی در یک صفحه قرار ندارند و حلقه هفت ضلعی که دارای انعطاف پذیری بیشتری هست از صفحه دو حلقه دیگر خارج گشته است. با توجه به این ساختار بدست آمده برای [۵,۶,۷] کین آرن فوق  $\lambda_{max}$  حدود ۴۶۰ نانومتر که با تغییر قطبیت حلال نیز تغییر چندانی نمی نماید کاملاً توجیه می گردد.

واژگان کلیدی: کین آرن، سنتز، شناسایی

### مقدمه

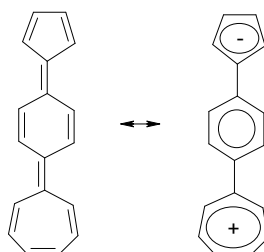
هیدروکربن های مزدوج سه حلقه ای حاوی ساختار پاراکینوئیدی که به کین آرن ها معروف هستند، با توجه به خواص آروماتیکی، رنگی بودن و طبیعت دو قطبی شان مورد توجه می باشند [۵-۱]. تعدادی از کین آرنها در شمای ۱ نشان داده شده اند. سنتز این سیستم های مزدوج طولانی از آن جهت جالب است که به دلیل ناپایداری آنها اطلاعات چندانی در دسترس نیست و بیشتر با روشهای محاسباتی بعضی از خواص آنها پیش بینی میگردد.



شمای ۱

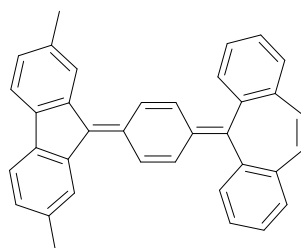
[۵،۶،۷] کین آرن ۵ که در آن سه حلقه ۵، ۶ و ۷ عضوی با پیوندهای دوگانه مزدوج به هم متصل هستند میتواند بسیار

جالب باشد، چون در ساختار دو قطبی آن هر سه حلقه بصورت آروماتیک در می آیند (شمای ۲).



شمای ۲

تا به حال ترکیب ۵ سنتز نشده است ولی سعی شده که بعضی از مشتقات این هیدروکربن تهیه گردد. تنها سه مشتق از کین آرن ۵ تهیه شده که در آنها چند استخلاف الکترون کشنده و یا فلز کئوردینه شده وجود دارد [۳]. با توجه به اینکه وارد کردن حلقه های آروماتیک به سیستم پایه کین آرن ها می تواند باعث پایداری این سیستم ها گردد، اقدام به تهیه [۵،۶،۷] کین آرن ۷ شده که در آن سه حلقه ۵، ۶ و ۷ عضوی بهم متصل هستند.



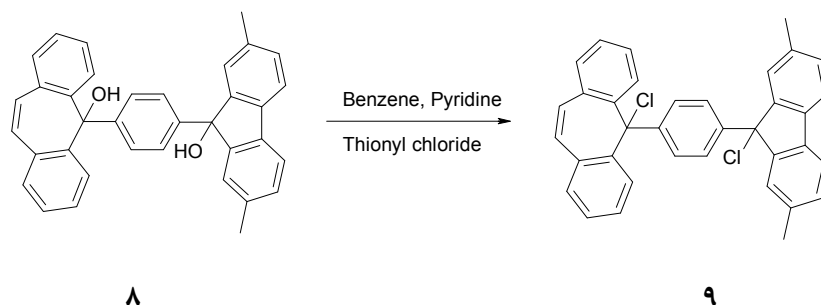
۷

### بحث و نتیجه گیری

برای تهیه ترکیب ۷ همانطور که در شمای ۳ نشان داده شده ابتدا دی ال ۸ در بنزن حل و سپس در حضور پیریدین با تیونیل کلرید وارد واکنش گردید. دی کلرید حاصل (۹) با جیوه درحلال بنزن تحت اتمسفر آرگون وارد واکنش گردید.

بعد از صاف کردن مخلوط واکنش و خالص سازی محصول خام با کروماتوگرافی ستونی، کین آرن ۷ با راندمان ۸۰ درصد بدست آمد. ترکیب قرمز رنگ فوق در دمای حدود  $225^{\circ}\text{C}$  شروع به تجزیه شدن می نماید. کین آرن حاصل در حالت جامد و کریستالین دارای پایداری خوبی هست ولی آنطور که از طیف  $^1\text{H NMR}$  آن بر می آید در حالت محلول و در اتمسفر هوا به آرامی تجزیه می گردد و ترکیبات جانبی دیگری از آن حاصل میگردد. پایداری این ترکیب بخصوص در حالت جامد در مقایسه با کین آرنهای دیگری که گزارش شده اند بسیار بالا می باشد.

وجود گروههای متیل در ترکیب ۷ هرچند که اثر چندانی بر روی پایداری سیستم کین آرن ندارد، ولی این گروهها قادرند که حلالیت این هیدروکربن را در حلالهای مختلف افزایش دهند و از طرفی دیگر شناسایی کین آرن فوق و مواد اولیه مربوطه با NMR ساده تر انجام میگردد.



شماي ۳

جهت شناسایی این ترکیب از روش های مختلف طیف سنجی نظیر  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و IR و همینطور از آنالیز عنصری و طیف سنجی جرمی با قدرت تفکیک بالا استفاده گردید. برای کین آرن ۷ با فرمول مولکولی  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}$  جرم مولکولی ۴۵۸/۲۰۳۵ مورد انتظار هست که با اندازه گیری دقیق جرم مولکولی دقیقاً همین مقدار برای این محصول بدست آمده است. از مشخصه اصلی طیف  $^1\text{H NMR}$  کین آرن ۷ وجود سیگنال مربوط به دو گروه متیل متصل به حلقه فلورنی در  $\delta = 2/30 \text{ ppm}$  و همینطور دو پروتون حلقه ۷ ضلعی در  $\delta = 6/87 \text{ ppm}$  بصورت یکتائی می باشد. طیف  $^{13}\text{C}$  NMR آن دارای ۲۰ سیگنال مربوط به ۲۰ کربن مختلف می باشد که با توجه به تقارن مولکول کاملاً برابر با سیگنالهای مورد انتظار برای این ترکیب می باشد. سیگنالها مربوط به گروه متیل در  $\delta = 21/90 \text{ ppm}$  ظاهر میگردد و بقیه سیگنالها در ناحیه اولفینی - آروماتیکی یعنی حدود ۱۱۹ تا ۱۴۱ قابل مشاهده هستند.

از مشخصه بارز ترکیبات با ساختار کینودی متانی، رنگی بودن این ترکیبات می باشد. از اینرو طیف مرئی-فرابنفش این ترکیبات می تواند بسیار مورد توجه باشد. طیف فرابنفش این ترکیب در دی کلرو متان در طول موج ۴۷۶ nm جذب بسیار قوی را نشان می دهد که بیانگر وجود ساختار کینوئیدی این ترکیب می باشد. لازم به ذکر است که دی ال ۸ و دی کلرید

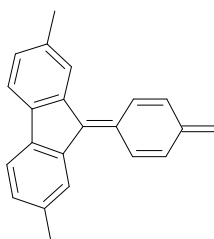
۹ هیچ جذبی را در این ناحیه از خود نشان نمی دهند. در کین آرن ۷ که سه حلقه ۵ و ۶ و ۷ عضوی با پیوندهای دوگانه مزدوج به هم متصل هستند انتظار می رود که حلقه ۵ عضوی دارای بار منفی و حلقه ۷ عضوی دارای بار مثبت گردد، چون در این حالت هر سه حلقه از پایداری رزونانسی آروماتیکی بهره خواهند گرفت (شمای ۲). در اینصورت می بایستی جدایی بار و بالطبع طول موج ماکزیموم جذبی تحت تاثیر قطبیت حلال قرار گیرد. از اینرو محلول کین آرن ۷ در چند حلال با قطبیت مختلف تهیه و طیف فرابنفش آنها بدست آمد که نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱:  $\lambda_{max}$  کین آرن ۷ در حلالهای مختلف

حلال	هگزان	دی کلرومتان	دی اتیل اتر	استون	استونیتریل
$\lambda_{max}$ (nm)	۴۶۴/۶	۴۷۵/۶	۴۶۵/۰	۴۶۵/۶	۴۶۵/۵

همانطور که دیده می شود تغییر زیادی در  $\lambda_{max}$  با تغییر حلال از هگزان به استونیتریل مشاهده نمی گردد. لذا به نظر می رسد که ساختار مولکول امکان کونژوگه شدن کامل را به سیستم نمی دهد و تغییر در قطبیت مولکول با تغییر در قطبیت حلال مشاهده نمی گردد.

برنامه محاسباتی کامپیوتری PPP-MO (Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital) یک برنامه بسیار مناسب برای پیش بینی رنگ مولکولهای مختلف کونژوگه می باشد که قبلاً بارها مورد استفاده قرار گرفته است [۶]. محاسبات PPP-MO برای این ترکیب و با فرض مسطح بودن کل سیستم مزدوج جذب ماکزیموم حدود ۵۷۰ nm را بدست می دهد که حدود ۱۰۰ nm بیشتر از  $\lambda_{max}$  مشاهده شده برای این سیستم سه حلقه ای است. از اینرو به نظر می رسد که حلقه های موجود در این ترکیب نبایستی کاملاً در یک صفحه باشند. از بین سه حلقه، مسلماً حلقه ۷ ضلعی دارای انعطاف پذیری بیشتر هست و احتمال می رود که این حلقه از صفحه دو حلقه دیگر خارج گشته و اوربیتالهای p آنها با همدیگر همپوشانی مناسبی انجام ندهند. با این احتمال ما محاسبات PPP-MO را برای ترکیب فرضی ۱۰ انجام دادیم که در آن حلقه ۷ عضوی بطور کامل حذف گردیده است. جذب ماکزیموم بدست آمده برای این ترکیب حدود ۴۳۵ nm می باشد که بسیار نزدیک به جذب ماکزیموم بدست آمده بطور تجربی برای کین آرن ۷ هست. لذا به احتمال قوی در ساختار واقعی کین آرن ۷ حلقه ۷ ضلعی از صفحه حلقه های ۵ و ۶ ضلعی خارج میگردد.



۱۰

برای اطمینان از این نتیجه گیری سعی شده است که به روش نیمه تجربی و با کمک برنامه کامپیوتری HyperChem ساختار مناسب کین آرن ۷ بدست آید. نتایج این محاسبات پیش بینی های قبلی را تأیید کرده و ساختاری غیر مسطح که حلقه ۷ عضوی از صفحه حلقه های ۵ و ۶ عضوی خارج شده را برای کین آرن ۷ بدست داده است. با توجه به ساختار فضائی بدست آمده برای [۵،۶،۷] کین آرن ۷ یک جذب ماکزیموم در حدود ۴۶۰ nm که با تغییر قطبیت حلال نیز تغییر چندانی نمی نماید کاملاً توجیه پذیر خواهد بود.

اگر چه در کارهای قبلی ما وارد کردن حلقه های آروماتیکی در ساختار [۵،۶،۵] کین آرن باعث نشده بود که یک کین آرن کاملاً پایدار بدست آید و همیشه کین آرنهای حاصل به محض تشکیل به ماکرو حلقه های پایدارتر تترامریزه میگردیدند [۹-۷]، اما اکنون توانستیم با وارد کردن حلقه های آروماتیکی در ساختار [۵،۶،۷] کین آرن یک کین آرن کاملاً پایدار بدست آوریم و ساختار آن را نیز با روش های تجربی و محاسباتی تعیین نماییم.

### بخش تجربی

تهیه دی کلرید ۹: ۹۸۰ میلی گرم (۲ میلی مول) دی ال ۸ در ۵۰ میلی لیتر بنزن خشک حل گردید و سپس به آن حدود ۰،۵ میلی لیتر (۶،۵ میلی مول) پیریدین خشک و ۰،۵ میلی لیتر (۶،۵ میلی مول) تیونیل کلراید اضافه گردید. مخلوط به مدت یک ساعت رفلکس گردید و سپس حلال و تیونیل کلراید اضافی تحت خلا خارج گردید. ماده خام حاصل در دی کلرومتان حل گردید و سپس با محلول HCl رقیق، محلول اشباع بیکربنات سدیم و محلول اشباع سدیم کلرید شستشو داده شد. فاز آلی بر روی کلسیم کلرید خشک گردید و سپس قسمت عمده حلال تحت خلا خارج گردید. رسوب حاصل صاف گردید و با هگزان شستشو داده شد. ۹۱۰ میلی گرم (۱/۷ میلی مول، راندمان ۸۶٪) از دی کلرید بدست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30$  (s, 6H), 6.00 (d, 2H), 6.60 (s, 2H), 7.10-7.50 (m, 14H), 8.35 (d, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.58$  ( $\text{CH}_3$ ), 74.52 (C-Cl), 80.09 (C-Cl), 119.59, 125.61, 126.03, 126.21, 127.22, 128.07, 128.74, 129.93, 131.54, 133.23, 136.22, 137.98, 139.48, 140.44, 145.21, 1149.14.

تهیه کین آرن ۷: ۴۰۰ میلی گرم ( ۰/۷۶ میلی مول) دی کلرید ۹ در ۳۰ میلی لیتر بنزن خشک حل گردید. محلول با وارد کردن گاز آرگون در طی ۵ دقیقه اکسیژن زدائی گردید. سپس حدود ۰/۵ میلی لیتر جیوه به محلول اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. محلول به سرعت به رنگ قرمز درآمد. بعد از فیلتر کردن مخلوط و جدا نمودن جیوه اضافی و نمک کلرید جیوه تحت گاز آرگون، حلال بنزن تحت خلا تبخیر گردید. ماده جامد حاصل در مقدار کمی از دی کلرومتان حل گردید و با کروماتوگرافی ستونی سیلیکاژل (پنتان/دی کلرومتان: ۱/۵) خالص سازی گردید. ۲۸۰ میلی گرم (۰/۶۱ میلی مول، راندمان ۰/۸۰) از کین آرن بدست آمد. ترکیب قرمز رنگ بدست آمده دارای نقطه ذوب نیست و از ۲۲۵ درجه سانتیگراد شروع به تجزیه شدن میکند.

Melting point: 223 °C (dec.); UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 nm (4.53), 472 (4.55), 476 (4.55); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053 - 2855 cm<sup>-1</sup> (aryl & alkyl - H), 1483, 1466, 1394, 1343, 1158, 808, 764; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (s, 6H), 6.87 (s, 2H), 6.94 (d, 2H), 6.97 (br.d, 2H), 7.25-7.38 (m, 8H), 7.44 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.62 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.90 (CH<sub>3</sub>), 119.26 (CH), 125.61 (CH), 127.30 (CH), 127.98 (2CH), 128.19 (CH), 128.43(CH), 128.68 (CH), 129.13 (CH), 131.26 (CH), 132.33 (C), 133.94 (C), 135.03 (C), 135.14 (C), 135.97 (C), 137.89 (C), 137.91 (C), 138.63 (C), 141.10 (C); C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>: calcd. 458.2035; found 458.2035 (MS); C<sub>36</sub>H<sub>26</sub> (458.6): calcd. C 94.29, H 5.71; found C 94.14, H 5.46.

#### مراجع:

1. K. Takahashi, I. Oikawa, K. Takase, *Chem. Lett.* 1974, 1215-1218.
2. K. Takahashi, S. Takenaka, T. Nozoe, *Tetrahedron*, 1974, 30, 2191-2195.
3. T. Niem, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 275-279.
4. D. G. Allis, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3373-3380.
5. E. J. Regel, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2002, 223, U242
6. J. Griffiths, *Dyes and pigments*, 1982, 221-223.
7. J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta*, 1998, 81, 1821-1834.
8. J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1658-1660
9. J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, T. Eckert, *Helv. Chim. Acta*, 2000, 83, 1224-1238.