

کمیت بخشی به مفاهیم الکترون دهندگی و کشندگی گروه‌های آلی بر اساس مطالعه طیف

UV مشتقات چالکون‌ها با نگاهی به قانون QSAR

سلمان رحمانی و علی عموزاده*

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۷/۳

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۸/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۳

چکیده:

هدف این تحقیق، کمیت بخشی به مفاهیم الکترون کشندگی و دهندگی گروه‌های آلی است. برای این منظور به بررسی طیف الکترونی مشتقات مختلف چالکون‌ها پرداختیم. بررسی نتایج به دست آمده از طیف الکترونی ترکیبات نشان داد که گروه‌های الکترون کشنده موجب جا به جایی طول موج بیشینه به مقادیر پایین (جا به جایی آبی) و گروه‌های الکترون دهنده موجب جا به جایی طول موج بیشینه به سمت مقادیر بالا (جا به جایی قرمز) می‌شوند. هر چه قدرت الکترون کشندگی استخلاف مورد بررسی بیشتر باشد، جا به جایی طول موج بیشینه بیشتر خواهد بود. این مقادیر نظم مشخص و قانونمندی را برای مفاهیم الکترون دهندگی و الکترون کشندگی بیان می‌کنند.

واژگان کلیدی: چالکون، طول موج بیشینه، جابه جایی قرمز، جا به جایی آبی.

۱- مقدمه:

یکی از مهمترین مسائلی که در شیمی آلی با آن مواجه هستیم، کمی کردن مقیاس‌هایی است که روزانه با آنها سرو کار داریم. بسیار می‌خوانیم، می‌شنویم و به کار می‌بریم که مثلاً گروه متیل ($-CH_3$) دهنده القایی است، گروه متوکسی ($-OCH_3$) دهنده رزونانسی و بالطبع دهنده قویتری است، یا گروه‌های نیترو ($-NO_2$) و سیانو ($-CN$) کشنده هستند اما سالهاست که مقیاس دقیق یا حتی نسبی برای این کمیت‌ها نداریم. در طی سده‌های قبل شیمی فیزیکدانان آلی کوشیدند این امور را قانونمند کنند و تا حدی نیز در این راه موفق بودند. شیمیدانانی مانند هامت^۱، کورتین^۲ و دیگر دانشمندان در این زمینه تلاش فراوان کردند و اصطلاح $QSPR^2$ و $QSAR^4$ در حقیقت تلاشی برای این کمیت بخشی به این مفاهیم بود [۱]. این مقوله بعدها توسط شیمی فیزیکدان‌ها به طور کاملاً تئوری دنبال شد و کارهای تئوری زیادی صورت گرفت [۲ و ۳] اما نکته مهم و نقطه ضعف اکثر آنها عدم وجود شواهد تجربی بود.

E-mail: aamozadeh@semnan.ac.ir

* نویسنده مسوول: دانشیار شیمی آلی، دانشگاه سمنان

¹Louis Plack Hammett²David Yarrow Curtin³Quantitative Structure-Property Relationship⁴Quantitative Structure-Activity Relationship

بررسی طیف الکترونی (UV visible) ترکیبات شیمیایی، انتقالات الکترونی درون ترکیبات را مشخص می‌کند. انتقالات الکترونی درون ترکیبات شیمیایی منجر به ایجاد قله‌هایی در طیف الکترونی می‌شود که به صورت طول موج بیشینه در طیف ظاهر می‌گردد. هرچه انتقالات الکترونی قوی‌تر باشند، انرژی این انتقالات بالاتر و لذا طول موج بیشینه حاصل از این انتقالات کمتر می‌شود.

انتقالات الکترونی در یک ترکیب شیمیایی به دو صورت انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ صورت می‌گیرند. انتقالات الکترونی از الکترون‌های پیوند π در ترکیباتی دیده می‌شود که در ساختار خود پیوند دوگانه دارند. اگر در ساختار ترکیب شیمیایی، پیوندهای دوگانه و الکترون‌های π به گونه‌ای قرار گیرند که در ترکیب رزونانس ایجاد شود، عدم استقرار و جا به جایی الکترون‌ها (بسط سیستم مزدوج) موجب پایین آمدن سطح انرژی و پایدار شدن ترکیب می‌شود. هر عاملی که به رزونانس بیشتر الکترون‌ها کمک کند، باعث تشدید این پدیده می‌شود. همچنین هر عاملی که از بسط سیستم مزدوج جلوگیری کند، موجب از بین رفتن رزونانس و افزایش سطح انرژی و کاهش پایداری ترکیب می‌گردد. چگونگی قرار گرفتن اتم‌ها در ساختار فضایی ترکیب و همچنین وجود گروه‌های دهنده و کشنده الکترون می‌تواند از عوامل موثر در بسط سیستم مزدوج و لذا پایداری ترکیبات شیمیایی باشد.

در مقاله حاضر، با توجه به مقوله QSAR و با توجه به مطالعات تجربی ما راجع به چالکون‌ها و با توجه به بسط پیوندهای دوگانه در این دسته از ترکیبات، چنین اندیشیدیم که بررسی طیف UV آنها بسته به وجود گروه‌های الکترون دهنده و کشنده گوناگون، باید نظمی منطقی داشته باشد. خوشبختانه چنین نظمی در طیف UV به دست آمده از این ترکیبات رابطه مستقیمی بین گروه‌های دهنده و کشنده الکترون ایجاد کرد.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی:

مواد استفاده شده در این مقاله شامل اتانول، استوفنون، ۴- نیترواستوفنون، بنزآلدهید، ۲- نفتالدهید، ۲- نیتروبنزآلدهید، ۳- نیتروبنزآلدهید، ۴- نیتروبنزآلدهید، ۴- فلوروبنزآلدهید، ۴- کلروبنزآلدهید، ۴- برموبنزآلدهید، ۴- متیل بنزآلدهید و ۴- متوکسی بنزآلدهید می‌باشند. تمام مواد از شرکت مرک خریداری شده است و بدون تقطیر و خالص‌سازی مجدد استفاده شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها:

برای شناسایی ترکیبات از دستگاه‌های طیف سنج مادون قرمز FTIR-8400 S مدل SHIMADZU ساخت ژاپن، طیف سنج مغناطیسی هسته ^1H NMR و ^{13}C NMR با دستگاه مدل (۳۰۰ MHz) Bruker AMX-300 در حلال CDCl_3 ، دستگاه اندازه

گیری نقطه ذوب THERMO SCIENTIFIC 9100 استفاده شد. جهت به دست آوردن و بررسی طول موج بیشینه از دستگاه طیف سنج الکترونی UV-Vis 1650 PC مدل SHIMADZU ساخت ژاپن استفاده شد.

۲-۳- روش آزمایشگاهی سنتز چالکون‌ها:

در روش عمومی سنتز مشتقات چالکون، مخلوطی از استوفنون (۱۰ میلی‌مول)، مشتقات بنزالدهید (۱۰ میلی‌مول) به اتانول خالص (۵ میلی‌لیتر) اضافه شد. تیونیل کلرید (۰/۵ میلی‌لیتر) قطره قطره اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق، به هم زده شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. با افزودن ۵ میلی‌لیتر آب مقطر، محصولات به صورت رسوبی تشکیل شدند. سپس با صاف کردن جدا شدند و پس از شستشو با اتانول سرد خالص شدند.

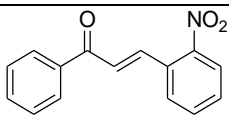
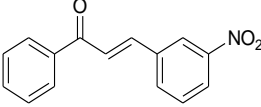
۲-۴- روش آزمایشگاهی آنالیز طیف الکترونی:

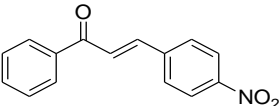
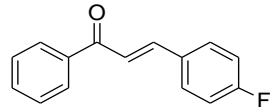
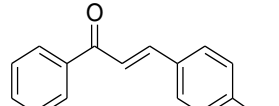
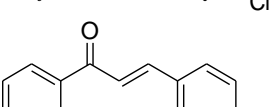
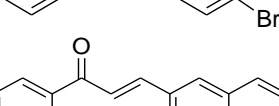
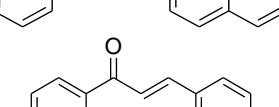
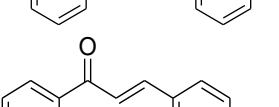
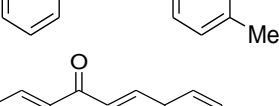
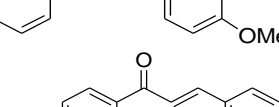
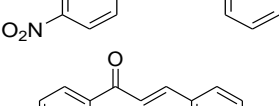
به منظور به دست آوردن طیف الکترونی، از تمام ترکیبات مورد بررسی، محلول 2×10^{-5} مولار تهیه شد. به منظور تهیه محلول‌های مورد نظر، مقدار 5×10^{-6} مول از هر ترکیب در بالن حجمی ۲۵ ریخته شد و با اتانول به حجم رسید. قبل از آنالیز نمونه‌ها، ابتدا با حلال اتانول، خط مبنا در دستگاه تنظیم شد. سپس از تمامی نمونه طیف الکترونی گرفته شد.

۲-۵- نتایج و بحث:

ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از واکنش تراکم آلدول میان استوفنون با آلدهیدهای آروماتیک با استفاده از روش‌های گزارش شده در مراجع [۴-۷] سنتز شدند. محصولات چالکون حاصل پس از تبلور و خالص سازی، جهت بررسی طیف الکترونی مورد استفاده قرار گرفتند. در جدول ۱، نام، ساختار شیمیایی و طول موج بیشینه به دست آمده از مشتقات چالکون آورده شده است.

جدول ۱. نام، ساختار شیمیایی و طول موج بیشینه به دست آمده از مشتقات چالکون.

ردیف	نام ترکیب	ساختار شیمیایی	طول موج بیشینه (λ_{max}) (nm)
۱	(E)-۳-(۲-نیتروفنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون		۲۷۲
۲	(E)-۳-(۳-نیتروفنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون		۲۸۸/۵

۳۱۶		(E)-۳-(۴-نیترو فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۳
۳۱۱/۵		(E)-۳-(۴-فلوئورو فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۴
۳۱۴		(E)-۳-(۴-کلرو فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۵
۳۲۲		(E)-۳-(۴-برمو فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۶
۳۲۴		(E)-۳-(نفتالن-۳-ایل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۷
۳۲۷		چالکون	۸
۳۴۴		(E)-۳-(۴-متیل فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۹
۳۴۶		(E)-۳-(۴-متوکسی فنیل)-۱-فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۱۰
۳۲۴		(E)-۱-(۴-نیترو فنیل)-۳-نیترو فنیل پرو-۲-ان-۱-اون	۱۱
۲۶۳		(E)-۱ و ۳-بیس (۴-نیتروفنیل) پرو-۲-ان-۱-اون	12

بررسی نتایج به دست آمده از طیف الکترونی مشتقات چالکون نشان می‌دهد که وجود گروه‌های الکترون کشنده باعث جا به جا شدن طول موج بیشینه به مقادیر پایین و وجود گروه‌های الکترون دهنده باعث جا به جایی طول موج بیشینه به مقادیر بالاتر شده است (جدول ۱، مقایسه ردیف‌های ۶-۱ با ردیف‌های ۹ و ۱۰). در واقع وجود گروه‌های الکترون کشنده موجب افزایش انرژی انتقالات الکترونی (جا به جایی آبی) و وجود استخلاف‌های الکترون دهنده موجب کاهش انرژی انتقالات الکترونی (جا به جایی قرمز) شده است.

به نظر می‌رسد هر چه فاصله گروه‌های الکترون کشنده با قسمتی از ترکیب که دارای ساختار α و β - غیر اشباعی است، بیشتر شود، اثرات الکترون کشندگی آن کمتر شده و لذا طول موج بیشینه بیشتر شده است. این اثر را با بررسی نتایج به دست آمده از

آنالیز طیف الکترونی مشتقات چالکونی که دارای استخلاف‌های ۲- نیترو، ۳- نیترو و ۴- نیترو هستند، می‌توان مشاهده کرد به طوری که طول موج بیشینه به دست آمده از استخلاف نیترو در موقعیت ارتو، کمتر از متا، کمتر از پارا است (جدول ۱، ردیف‌های ۱، ۲ و ۳).

منطقی است در مورد موقعیت‌های یکسان استخلاف شده، هر چه قدرت الکترون کشندگی استخلاف مورد بررسی بیشتر باشد، طول موج بیشینه کمتر باشد. بررسی نتایج به دست آمده از طیف الکترونی حاصل از مشتقات چالکونی که دارای استخلاف‌های فلوئور، کلر و برم هستند، نشان می‌دهد که با کاهش میزان الکترون‌گاتیوی از فلوئور به سمت برم، طول موج بیشینه بیشتر شده است (جدول ۱، مقایسه ردیف‌های ۴، ۵ و ۶).

متقابلاً، وجود گروه‌های الکترون دهنده روی ترکیب باعث جا به جا شدن طول موج بیشینه به سمت طول موج‌های بالاتر می‌شود (جا به جایی قرمز). هرچه قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف مورد بررسی بیشتر باشد، طول موج بیشینه بیشتر می‌شود. بررسی نتایج به دست آمده از طیف الکترونی مشتقات چالکون دارای استخلاف‌های متیل و متوکسی تایید کننده این مطلب است. این افزایش، رابطه معنی داری در مورد گروه متوکسی (به عنوان گروه دهنده رزونانسی) و گروه متیل (به عنوان دهنده القایی) دارد (جدول ۱، ردیف‌های ۹ و ۱۰).

در ادامه بررسی طیف الکترونی مشتقات چالکون، واکنش تراکم آلدول میان استوفنون و ۲- نفتالدهید انجام و محصول متناظر سنتز شد. از آنجا که گروه نفتیلی، کشنده القایی الکترون است، انتظار می‌رفت که باعث کاهش طول موج بیشینه الکترون شود. بررسی طیف الکترونی مشتق چالکون به دست آمده از تراکم آلدول نفتالدهید با استوفنون نشان می‌دهد که استخلاف نفتیل می‌تواند همچون یک گروه الکترون کشنده عمل کند (جدول ۲، ردیف ۷).

برای اثبات این تئوری که گروه‌های کشنده الکترون سبب کاهش طول موج بیشینه (جا به جایی آبی) می‌شود، واکنش تراکم آلدول را میان مشتق ۴- نیترواستوفنون و بنزالدهید انجام دادیم. نتیجه به دست آمده از طیف الکترونی این ترکیب نشان داد که وجود گروه الکترون کشنده نیترو در این حالت نیز همان اثر مورد انتظار را ایجاد کرده است (جدول ۱، ردیف ۱۱).

برای اثبات بیشتر تئوری کاهش طول موج بیشینه توسط گروه‌های الکترون کشنده، واکنش تراکم آلدول را میان مشتق ۴- نیترواستوفنون و ۴- نیتروبنزالدهید انجام دادیم. نتیجه به دست آمده از طیف الکترونی این ترکیب نشان داد که وجود ۲ گروه الکترون کشنده نیترو، به مراتب بیشتر از یک گروه نیترو، موجب کاهش طول موج بیشینه شده است (جدول ۱، ردیف ۱۲).

۳- نتیجه گیری:

در مقاله‌ی حاضر، ارتباط بین طول موج بیشینه به دست آمده از طیف الکترونی دسته‌ای از ترکیبات α و β - غیر اشباعی بررسی شده است. بررسی نتایج به دست آمده از طیف الکترونی ترکیبات مورد بررسی نشان داد که هرچه قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌های روی ترکیب بیشتر باشد، طول موج بیشینه کمتر خواهد شد و جا به جایی آبی خواهیم داشت. استخلاف‌های الکترون دهنده روی ترکیب موجب افزایش طول موج بیشینه و جا به جایی قرمز می‌شود. هر چه فاصله استخلاف‌های مورد بررسی بیشتر باشد، اثرات الکترونی آنها کمتر خواهد شد.

۴- تشکر و قدردانی:

از گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی دانشگاه سمنان بابت حمایت‌های بی دریغ خود سپاس‌گزاری می‌گردد.

۵- مراجع:

- [1] F. A. Carey and R. J. Sundberg; *Advanced Organic Chemistry: Part A*, 5th Ed., Springer, (2007) 296.
- [2] A. R. Katritzky and R. D. Topsom, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 639.
- [3] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70-78.
- [4] J. Li, W-Z. Yang, S-X. Wang, S-H. Li and T-S. Li, *Ultra. Sonochem.*, **9** (2002) 237.
- [5] K. L. Silver and D. W. Boykin, *J. Org. Chem.*, **35** (1970) 759.
- [6] O. Petrov, Y. Ivanova and M. Gerova, *Catal. Commun.*, **9** (2008) 315.
- [7] F. Dong, C. Jian, F. Zhenghao, G. Kai and L. Zuliang, *Catal. Commun.*, **9** (2008) 1924.