

UOT 547.74

2-FENİL-DÖRDƏVƏZLİ PİRROLLARIN SADƏ METODLA SİNTEZİ

A.Ş.Səfərova, İ.M.Əhmədov, İ.Ə.Əliyev, M.M.Qurbanova, A.M.Məhərrəmov

Bakı Dövlət Universiteti,

AZ 1148 Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23; e-mail.idrismecid@yahoo.com

Pirrol həlqəsi həyat əhəmiyyətli bir çox təbii birləşmələrin – xlorofil, hemoqlobin, vitamin B₁₂ və alkaloidlərin tərkibinə daxildir. Məqalə 2-fenil-pirrolların sadə metodla sintezinə, yəni 2-benzoil-4-brom-etilpenten-4-karboksilat ilə aromatik aminlərin reaksiyalarının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Açar sözlər: xlorofil, hemoqlobin, alkaloid, pirrol

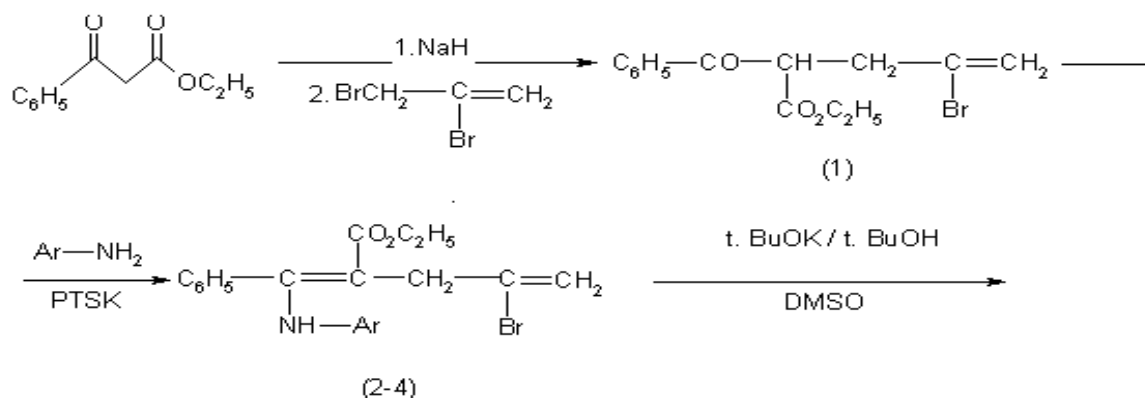
Müasir dövrdə pirrol kimyasına maraq xeyli artmaqdadır. Buna səbəb pirrol həlqəsinin həyatı zəruriyyət daşıyan bir çox önəmli təbii birləşmələrin – xlorofil, hemoqlobin, vitamin B₁₂ və alkaloidlərin tərkibinə daxil olmasıdır [1]. Pirrol birləşmələri əsasən sintez olunan və tərkibində porfirin, ftalosianin və BDP (bordipirrolometan boyaları) strukturu saxlayan birləşmələr elektrik və optiki elektronika sənayesində tətbiq olunan sensorların və fotostabilizatorların hazırlanmasında əvəz olunmaz materiallardır [2-4]. Pirrolun 2,5-ditiofen törəmələri əsasında elektopolimerləşmə metodu ilə sintez olunan yarımkeçirici polimerlər zəif elektrik cərəyanının təsiri ilə qırmızı, yaşıl və mavi rəng verdiyi üçün internet–televiziya texnologiyasının inkişafında son dərəcə önəmli rol oynayırlar [5-7].

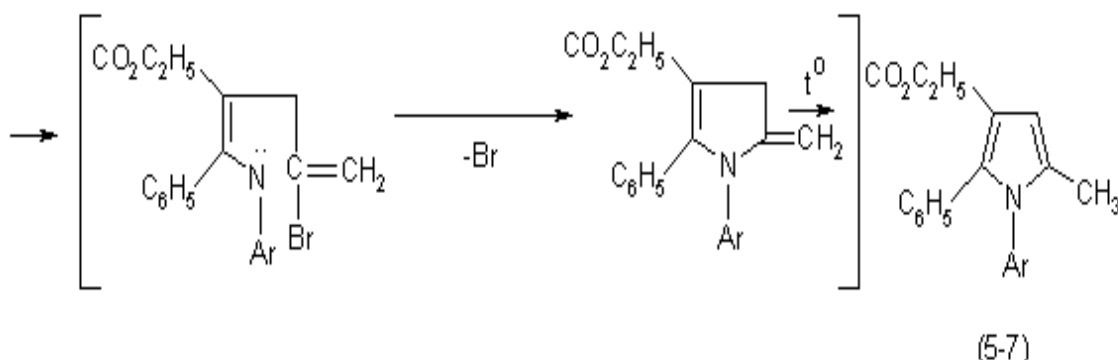
2006-cı ildə J.V.Huffman və

əməkdaşları [8] sübut etmişlər ki, 2-fenil-pirrolun bəzi törəmələrinin yüksək fizioloji aktivliyə sahib olmasının səbəbi onların quruluşlarının CB₁ və CB₂ “cannabimimetric” reseptorlara oxşar olmasıdır. Bu məqalədən sonra 2-fenil-pirrol kimyasına diqqət çox artmış və onların sadə – yüksək çıxımla sintezi pirrol kimyasının əsas problemlərindən biri olmuşdur. Ədəbiyyatda məlum metodlarla 2-fenil-pirrolların sintezi 22-40% arası dəyişir [9,10].

Əvvəlki çalışmamızda göstərilmişdir ki, 1,3-diketonların 2-bromallil törəmələrinin enaminləri super əsas mühitində 70-85% çıxımla müxtəlif pirrol törəmələri əmələ gətirir [11].

Təqdim olunan məqalə 2-fenil-pirrolların sadə metodlarla sintezinə, yəni 2-benzoil-4-brom-etilpenten-4-karboksilat (1) ilə aromatik aminlərin reaksiyalarının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur:





Ar= C₆H₅ (5), C₆H₅-CH₂ (6), C₆H₅(CH₃)*CH (7)

Sintez olunan enamin (2-4) və 2-fenil-pirrolların (5-7) quruluşları İQ və H¹, C¹³ NMR-spektroskopiyası vasitəsilə öyrənilmişdir. Nazik alüminium-silikagel

(Maersk) təbəqəsi üzərində analiz göstərir ki, enaminlər iki həndəsi izomerin qarışığından ibarətdir və super əsasi mühitdə hər iki izomer pirrol əmələ gətirir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunan maddələrin NMR-spektrləri Bruker DPX400 cihazında (CDCl₃) öyrənilmişdir. Maddələrin optiki aktivliyi (dönmə bucaqları) CM-2 avtomatik polyarimetrdə ölçülmüşdür. İQ spektrləri Perkin Elmer 1600 FTİR spektrometrdə çəkilmişdir. Nazik təbəqə üzərində analiz UB işıq ($\lambda = 254 \text{ nm}$) vasitəsilə müəyyən edilmişdir.

2-benzoil-4 brom-etilpenten-4-karboksilat(1)-in sintezi

5 ml quru THF-də həll olmuş 960 mq (5mmol) benzoiletılasetat üzərinə quru azot mühitində 120 mq (5.0 mmol) NaH əlavə edib otaq temperaturunda 2 saat qarışdırdıqdan sonra üzərinə 1q (5.0 mmol) 2,3-dibrompropenin 5ml THF-də məhlulunu damladaraq, qarışdırma 3 saat davam etdirilir.

Reaksiya qarışığını əvvəlcə su, sonra 2-3% HCl məhlulu ilə işlədikdən sonra, efir ilə (3x25) ekstraksiya edib, MgSO₄ üzərində qurudulur. Həlledicini qovduqdan sonra, maddə (1) kolon xromatoqrafiyası ilə (həllədici=etilasetat:heksan=1:4) təmizlənir, o özlü sarı mayedir R₇=0.54, q.t.126-127 (1mm) [12].

2-benzoil-4-brom-etilpenten-4-karboksilat

(1) əsasında (2-4) enaminlərin sintezi

(2-4) enaminlər (1L) metodu əsasında sintez olunmuşdur. 0.01 mol (1), 0.015 mol

amin və katalitik miqdar PTKS qarışığını 20 ml benzol məhlulu Din-Stark aparatında 10 saat qaynadılır, qarışıq 1 gecə otaq temperaturunda saxladıqdan sonra, flaş kolon xromatoqrafiyası ilə təmizlənir.

2-brom-5-fenilamin-etilpenten-4-karboksilat (2).

1.89 q (75%) özlü maye. İQ-spektri: 3040, 2920, 1650, 1560, 1280, 1198 sm⁻¹ H¹ PMR (400MHZ, CDCl₃):1.25 (t,J=7.0 Hz, 3H), 3.45 (s,2H), 4.20 (q, J=7.0 Hz, 2H), 5.40 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 7.00-7.61 (m, 10 H), 10.0 (s, NH).

1,2-difenil- 5 –metil –etil -1H – pirrol -3-karboksilat – (6)

2.2 q (82 %) özlü maye, İQ – spektr : 3040 -2970, 1540, 1425, 1380 sm⁻¹.H¹ – PMR (400 MHz, CDCl₃) : δ , 1.14 (t .7.0 Hz , 3H) , 2.10 (S,3H), 4.12 (q, J = 7.0 Hz, 2H) , 6.55 (s,1 H) , 7.00 – 7.50 (m , 10 H).

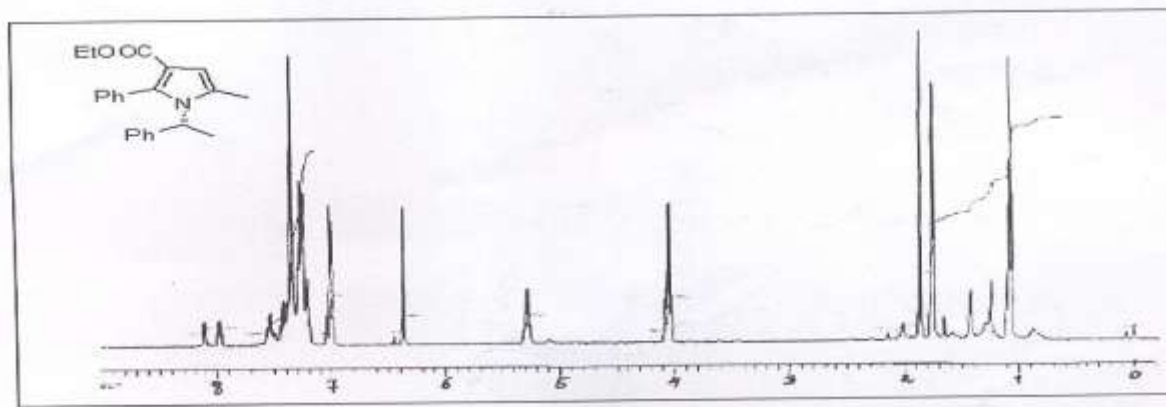
C¹³- NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ , 12.5, 14.6, 48.4, 60.0, 98.2, 110.2, 125.6, 127.4 ,127.8, 127.9, 129, 130.6, 132.6, 137.8, 138.4, 164.8 .

(R)- 1 – (α- feniletılamin)- 2- fenil – 5 – metil – etil – 1 –H – pirrol – 3-karboksilat (7).

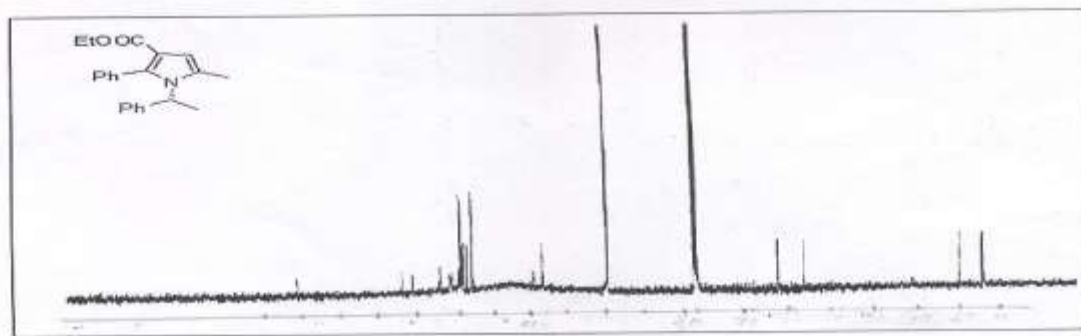
1.9 q (70 %) , sarı qatı maye [α]_D²⁰ = +184.98 (c 0.47 , CHCl₃). İQ – spektr: 3050

, 2980, 1675, 1535 cm^{-1} . H^1 – PMR (400 MHz , CDCl_3) : δ , 1.1 (t , J = 7.0 Hz ,3H) , 1.78 (d ,J = 7.1 Hz, 1H) , 6.38 (S,1H) , 7.0 (d ,J= 7.5 Hz , 2H) , 7.2 -7.50 (m ,8H) (şəkil 1).

C^{13} –NMR (CDCl_3) : δ ,14.2, 14.3, 19.1, 53.2, 59.0, 110.8 , 113.0, 126.0, 127.2, 128.0, 128.3, 128,7, 128.8,129.2, 130.2, 130.8, 133.0, 139.2, 142.4, 164.5 (şəkil 2).



Şəkil 1. (R)-1-(α -feniletilamin)-2-fenil-5-metil-etil-1-H-pirrol-3-karboksilatın (7) H^1 -PMR-spektri.



Şəkil.2. (R)-1-(α -feniletilamin)-2-fenil-5-metil-etil-1-H-pirrol-3-karboksilatın (7) C^{13} NMR-spektri.

ƏDƏBİYYAT

1. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Шмидт Е.Ю., Собенина Л.Н. Химия пиррола. Новые страницы”. Новосибирск: Наука. 2012. 383с. //Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Dhmidt E.Yu., Sobenina L.N. Khimiya pirrola. Noviye stranise. Novosibirsk: Nauka. 2012. 383 p.
2. Wada M., Ito S., Uno H., Murashima T. Et al. Syntesis and optical properties of a new class of pyromethene – BF_2 Complexes fused with rigid bicycle rings and benzo derivatives. // Tetrahedron Letters”. 2001. v. 42. p. 6711.
3. Алещенков С.Э., А.В.Чепраков, И.П.Белецкая. Тетраантра [2,3- b,g,l,q] порфирин. //ДАН. 2008. Т. 422. N 2. С. 189 . // Aleshenkov S.E., Cheprakov A.V., Beleskaya I.P. Tetraantra [2,3-b,g,l,q] porfirin . // DAN. 2008. v.422. N2. p.189.
4. Guliyev R., Ozturk S., Sahin E., Akkaya E.U. Expanded Bodipy Dyes : anion sensing using a Bodipy with an Additional difluoroboran bridge. //Organic letters ” 2012. v 14. N 6. 1528.
5. Tarkuc S., Sahmetlioglu E., Tanyeli C. Et al. Electrochromic properties of poly (1 – phenyl) – 2, 5 – di- (2- thienyl) – 1H-pyrrole- co-3, 4- ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. // Optical Materials. 2008.v. 30. p. 1489.

6. Abashev G.G., Bushueva A.Y., Shklyayeva. N-Substituted 2, 5-(2-thienyl) pyrroles, production, properties, and electrochemical polymerization. //Chem.of.Heterocyclic compounds. 2011. V.47. N2. p.130.
7. Yıldız E., Camurlu P., Akhmedov İ., Toppare L. A Soluble Conducting polymer of 4- (2,5- di - thiophen -2- yl- 1H- pyrrol- 1-yl) benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT //J. of Electroanalytical chemistry. 2008.V.612. N2. p 247.
8. Huffman J.V., Padgett L.V., Martin B.R. 1-Alkyl- 2- aryl-4- (1- naphthoyl) pyrroles: New high affinity liqands far the cannabinoid CB₁ and CB₂ receptors. //Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2006. V. 16. P. 5432.
9. Трофимов В.А., Коростова С.Е., Балабанова Л.Н., Михалева А.И. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. //Жорх. 1978. Т.14. N. 8. С.1733. //Trofimov V.A., Korostova S.E., Balabanova L.N., Mikhaleva A.I. Pirroli iz ketoksimov i asetilena //J. Organicheskoy khimii. 1978. V.14. N8. p.1733.
10. Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A. The Synthesis of 2- arylpyrroles from 2-bromopyrroles // Synth.Commun. 1981. 11. P.513.
11. Ayhan.S Demir, Idris M.Akhmedov and Ozge Sesenoglu. Synthesis of 1,2,3,5-tetrasubstituted pyrrole derivatives from 2-(2-bromallyl)-1,3-dicarbonyl compounds //Tetrahedron. 2002.v. 58. p. 9793.
12. Ахмедов Ш.Т., Садыхов Н.С., Исмаилов В.М. и др. Алкилирование β-дикарбонильных соединений 1,2,3-тригалоген пропанами как метод синтеза β-замещенных фуранов. //Химия Гетероцикл. Соед. 1986. N 2. С.1602. // Akhmedov Sh.T., Sadikhov N.S., Ismailov V.M. et al. Alkilirovaniye β-dikarbonilnikh soyedineniy 1,2,3-trigalogen propanami kak method sinteza β-zameshennikh furanov. //Khimiya qeterosikl. Soyed. 1986. N2. p.1602.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФЕНИЛ ПИРРОЛОВ ПРОСТЫМ МЕТОДОМ

А.Ш.Сафарова, И.М.Ахмедов, И.А.Алиев, М.М.Курбанова, А.М.Магеррамов

Пиррол входит в состав многих жизненно важных природных соединений, таких как хлорофилл, гемоглобин, витамин В₁₂ и физиологически активных алкалоидов. Работа посвящена изучению простого метода синтеза 2-фенил-пирролов – реакции взаимодействия 2-бензоил-4-бром-этилпентен-4-карбоксилата с ароматическими аминами.

Ключевые слова: хлорофилл, гемоглобин, алкалоид, пиррол.

SYNTHESIS OF 2-PHENYL-SUBSTITUTED PYRROLES THROUGH SIMPLE METHOD

A.S.Safarova, I.M.Akhmedov, I.A.Aliev, M.M.Kurbanova, A.M.Makharramov

Pyrrole is a part of many vitally important compounds such as chlorophyll, hemoglobin, vitamin B₁₂ and physiologically active alkaloids. The work deals with research into simple method of synthesis 2-phenyl pyrroles – reaction of interaction of 2-benzoil-4-bromine-ethylpenten-4-carbpxilate with aromatic amines.

Keywords: chlorophyll, hemoglobin, alkaloid, pyrrole.

Redaksiyaya daxil olub 21.11.2013.