

TỔNG HỢP VÀ CẤU TẠO CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT XETON- α,β -KHÔNG NO CHỨA NHÂN DỊ VÒNG FURAN, PIROL, THIOPHEN VÀ PIRIDIN

Đến Tòa soạn 13-10-2008

NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU¹, VŨ VĂN HÀ²

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam

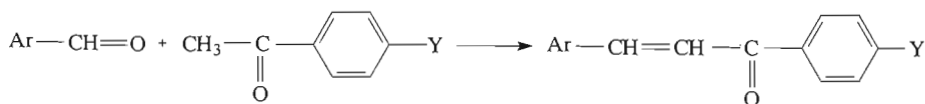
ABSTRACT

Some derivatives of 2-furyl-, 2-thienyl-, 2-N-methylpyrrolyl-, 2- and 3-pyridyl-arylvinyl ketones have been synthesized by the condensed reaction of methylketones with the heterocyclic aldehydes. Their structure was identified by IR, ¹H- and ¹³C spectra. The chargedensities on the carbon atoms of the main molecular skelete of 1-phenyl-, 1-(p-bromophenyl)- and 1-(p-methylphenyl)-3-(2'-thienyl)-pro-2-en-1-one have been computed using chemical quantum AM1.

Các hợp chất xeton- α,β -không no đã được nghiên cứu nhiều về phương pháp tổng hợp cũng như những ứng dụng của chúng, đặc biệt là dãy 1,3-diphenyl thế pro-2-en-1-on có tên gọi là chalcone [1, 4, 5]. Trong công trình này chúng tôi thông báo kết quả tổng hợp và khảo sát cấu trúc của một số xeton- α,β -không no chứa nhân

dị vòng furan, thiophen, pirol, piridin.

Để tổng hợp xeton- α,β -không no có nhiều phương pháp với nhiều loại xúc tác khác nhau, chúng tôi chọn phương pháp ngưng tụ andol giữa một anđehit thơm chứa dị vòng và một arylmetylxeton.



Ar= 2-furyl, 2-thienyl, 2-N-metylpirolyl, 2-piridyl, 3-piridyl

Y= H, CH₃, Br.

Xúc tác cho phản ứng ngưng tụ có thể là axit, bazơ vô cơ như NaOH, KOH, bazơ hữu cơ như piperidin... cùng nhiều loại dung môi khác nhau. Do hợp phần anđehit có chứa các dị vòng furan, pirol, thiophen là các hợp phần dễ bị phá huỷ bởi nhiệt và keo hóa bởi axit nên chúng tôi chọn dung môi etanol và xúc tác NaOH ở nhiệt độ lạnh. Đây là điều kiện phù hợp cho hiệu suất

cao và không bị phá huỷ cấu trúc của dị vòng.

Các xeton- α,β -không no tổng hợp được đều có dạng tinh thể, có màu từ vàng nhạt tới vàng đậm, có điểm chảy xác định. Sản phẩm được kết tinh lại trong etanol 80^o để đạt được độ tinh khiết (bảng 1). Cấu trúc của sản phẩm được xác định bằng phương pháp phổ IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR [3].

Bảng 1: Một số tính chất của xeton- α,β -không no

Chất	Ar	Y	CTPT	KLPT	T ^{nc} , °C	Màu	Hiệu suất, %
1	2-furyl	H	C ₁₃ H ₁₀ O ₂	198	47-48	Vàng nhạt	72
2	2-furyl	CH ₃	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	71-72	Vàng nhạt	70
3	2-furyl	Br	C ₁₃ H ₉ BrO ₂	277	83-84	Vàng nhạt	75
4	2-thienyl	H	C ₁₃ H ₁₀ SO	214	61-62	Vàng nhạt	72
5	2-thienyl	CH ₃	C ₁₄ H ₁₀ SO	228	134-135	Vàng nhạt	73
6	2-thienyl	Br	C ₁₃ H ₉ BrSO	293	107-108	Vàng nhạt	80
7	2-N-metyl-piroyl	Br	C ₁₄ H ₁₃ BrNO	290	115	Vàng đậm	68
8	2-piridyl	Br	C ₁₄ H ₁₀ BrO	288	126	Trắng	65
9	3-piridyl	Br	C ₁₄ H ₁₀ BrO	288		Trắng	68

Phổ hồng ngoại chỉ ra hấp thụ đặc trưng của nhóm C=O ở 1640 - 1685 cm⁻¹ và C=C của anken ở 1549 - 1580 cm⁻¹, tần số hấp thụ của hai nhóm này chuyển dịch về phía tần số thấp do có sự liên hợp của chúng. Giá trị $\delta(=CH)$ nằm ở vùng 995 - 960 cm⁻¹ chỉ ra cấu tạo *trans* của chúng (bảng 2).

Bảng 2: Phổ hồng ngoại của xeton- α,β -không no

Chất	X	Y	$\nu_{C=O}$	$\nu_{CH=}$	$\nu_{C\text{thơm thế para}}$	ν_{C-O-C}
1	2-furyl	H	166,89	971,60		
2	2-furyl	CH ₃	1650,35	973,54		1332,17 1280,93 1227,00
3	2-furyl	Br	1655,63	973,80	817,09 740,11	1325,72 1281,73 1221,24 C-Br 740,11
4	2-thienyl	H	1649,47	978,38		
5	2-thienyl	CH ₃	1657,03	963,77		
6	2-thienyl	Br	1647,92	974,33	821,48 710,08	C-Br 710,08
7	2-N-metyl-piroyl	Br	1646,40	970,22		C-Br 734,47
8	2-piridyl	Br	1685,67	985,43		C-Br 746,59
9	3-piridyl	Br	1682,60	990,46		C-Br 718,64

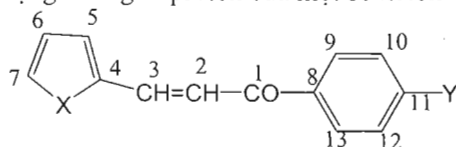
Trên phổ cộng hưởng từ proton của các xeton- α,β -không no đều xuất hiện cặp pic nằm ở vị trí 7,7 và 8,0 ppm với hằng số tương tác J = 15 Hz thể hiện sự có mặt của nối đôi *trans*-vinyl

trong xeton- α,β -không no chứng minh sự hình thành sản phẩm bởi phản ứng Claisen-Smith. Ngoài ra trên phổ còn cho thấy các proton của nhân thơm nằm trong khoảng dịch chuyển từ 7 - 8 ppm với hằng số tương tác $J_{ortho} = 8,5$.

Trên phổ cộng hưởng từ ^{13}C của xeton- α,β -không no đều xuất hiện tín hiệu cộng hưởng có độ dịch chuyển hoá học là 187,7 ppm đặc trưng

cho tín hiệu của nguyên tử cacbon trong nhóm C=O. Pic ở 120 ppm đặc trưng cho tín hiệu cộng hưởng của nguyên tử C trong nhóm vinylic nối trực tiếp với nhóm C=O, ngoài ra trên phổ còn xuất hiện các pic nằm trong vùng 110 ppm đến 150 ppm đặc trưng cho các nguyên tử C của nhân thơm. Các đỉnh phổ thu được hoàn toàn phù hợp với công thức dự kiến (bảng 4).

Bảng 3: Phổ cộng hưởng từ proton của một số xeton- α,β -không no



Chất	3	X = O; Y = Br					
TT proton	2	3	5	6	7	9; 13	10;12
δ ppm	7,500	7,583	7,218	6,700	7,294	7,998	7,763
số đỉnh	2	2	2	4	2	2	2
Hằng số J(Hz)	$J_{2-3} = 15,5$		$J_{5-6} = 3,5$		$J_{7-6} = 1,5$	$J_{9-10} = 8,5$	
Chất	6	X = S; Y = Br					
TT proton	2	3	5	6	7	9; 13	10;12
δ ppm	7,533	7,959	7,803	7,200	7,705	8,026	7,765
số đỉnh	2	2	2	4	2	2	2
Hằng số J, Hz	$J_{2-3} = 15,5$		$J_{5-6} = 5,0$		$J_{7-6} = 3,5$	$J_{9-10} = 8,5$	
Chất	7	X = N-metyl; Y = Br					
TT proton	2	3	5	6	7	9; 13	10;12
δ , ppm	7,500	7,722	7,070	6,190	7,100	8,030	7,50
số đỉnh	2	2	2	4	2	2	2
Hằng số J, Hz	$J_{2-3} = 15,0$		$J_{5-6} = 5,5$		$J_{7-6} = 4,0$	$J_{9-10} = 8,5$	

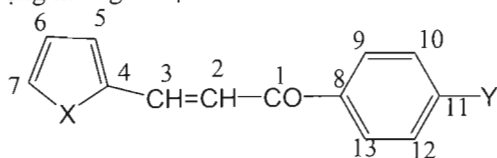
Sử dụng phương pháp bán kính nghiệm AM1 tối ưu hoá cấu hình của xeton- α,β -không no thu được kết quả sau:

+ RMS gradient: 0,1 kcal/mol.

+ Vòng lặp tối đa 500.

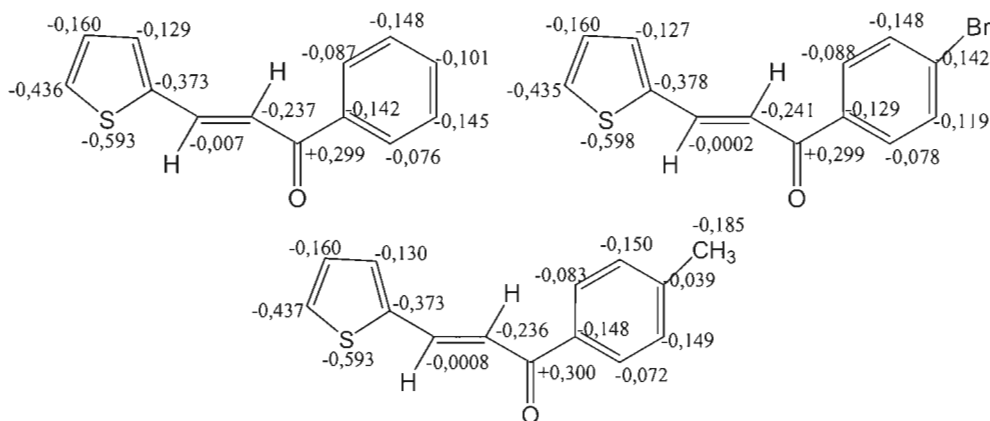
Các xeton đều có cấu dạng bền là cấu trúc phẳng, cấu hình *trans*.

Bảng 4: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của một số xeton- α,β -không no



Chất	3	X = O; Y = Br				
TT C	1	2	3	4	5	6
δ ppm	187,765	118,359	130,866	151,017	113,166	117,376
TT C	7	8	9;13	10;12	11	
δ ppm	146,364	136,462	130,273	131,842	127,099	
Chất	6	X = S; Y = Br				
TT C	1	2	3	4	5	6
δ ppm	187,783	119,971	136,441	139,566	127,116	130,736
TT C	7	8	9;13	10;12	11	
δ ppm	133,071	137,193	130,356	131,799	128,717	

Mật độ điện tích thu được như sau:



THỰC NGHIỆM

Điểm chảy của chất được đo theo phương pháp mao quản trên máy đo điểm chảy Stuart (Anh).

Phổ IR đo trên máy Nicolet Impact 400 FT-IR (USA) vùng bước sóng 4000 - 400 cm^{-1} ép viên KBr.

Phổ ^1H và ^{13}C -NMR đo trên máy Avance 500 MHz của hãng Bruker (EU) với dung môi

dimetylsunfoxit (DMSO- d_6) chất chuẩn TMS.

Các aryl metylxeton và andehit dị vòng được điều chế theo tài liệu [2].

Điều chế xeton- α,β -không no

Hoà tan 0,05 mol andehit thơm và 0,05 mol aryl metyl xeton vào 30 ml etanol tuyệt đối. Khuấy và làm lạnh hỗn hợp phản ứng bằng nước đá để nhiệt độ xuống dưới 5°C , nhỏ 10 giọt dung dịch NaOH 25% vào hỗn hợp phản ứng. Trung hoà bằng dung dịch H_2SO_4 10%, làm lạnh hỗn

hợp phản ứng, xuất hiện các tinh thể màu vàng.
Lọc và kết tinh lại bằng etanol 80°.

Kết quả cho ở bảng 1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Minh Thảo, Phạm Văn Phong, Nguyễn Thị Nhung, Nguyễn Thị Sen, Đào Thị Thảo. Tạp chí hoá học, T. 44(4), 44 (2006).
2. Phan Tống Sơn, Lê Đăng Doanh (dịch). Thực hành Hoá học hữu cơ, tập 1 (1976),

tập 2, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1977).

3. Nguyễn Đình Triệu. Các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý, tập 1, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001).
4. M. B. Austin, J. P. Noel. Natural Products Reports, 20, 97 - 100 (2003).
5. I. M. Jez, J. P. Noel. Journal of Biological Chemistry, 275, 39640 - 39646 (2000).
6. Ryuji Ueno, tornio Oda. U.S Patent 6,637,647 (1995).

Liên hệ: **Vũ Văn Hà**

Khoa Hóa học

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

Email: vuha_chemist@yahoo.com.vn