

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ ĐIFOMAZAN CHỨA DỊ VÒNG

Nguyễn Đình Triệu, Trần Thị Thanh Vân, Đặng Bá Dũng, Đặng Thị Tuyết Anh

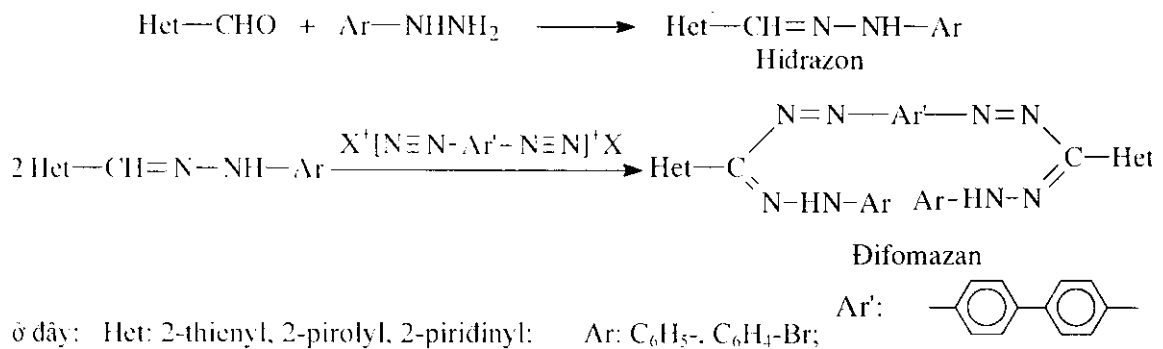
Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

Some derivatives of formazanes containing heterocyclic were synthesised by the condensation of hydrazones with diazonium salts of diamine at 0-5°C. There were 4 diformazanes have been synthesized. Their structure were identified by IR-, UV and mass spectroscopy.

Trong các công trình trước đây [1-4], chúng tôi đã thông báo về tổng hợp dãy các hợp chất chứa nhân dị vòng furan, thiophen, indol, quinolin, pirol ... Hợp chất fomazan được ứng dụng nhiều trong sản xuất thuốc nhuộm, ảnh màu, trong y học, dược học, sinh học, đặc biệt tính chất quan trọng của các hợp chất này là khả năng tạo phức màu với các ion kim loại và nó được sử dụng như là một thuốc thử trong hoá học phân tích để phát hiện ra lượng vết các ion kim loại như: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...[5-8]. Để phục vụ cho mục đích này, bên cạnh việc tổng hợp fomazan, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp một số đifomazan chứa dị vòng. Việc nghiên cứu sự tạo phức của các đifomazan này với các ion kim loại chúng tôi sẽ công bố ở các công trình sau.

Phương pháp chung để tổng hợp các đifomazan được thực hiện theo sơ đồ phản ứng sau:



Khi cho các hidrazon phản ứng với muối diazoni của các diamin (benzidin) ở 0-5°C, pH 6-8,5 nhận được 4 đifomazan có màu từ đỏ nâu, nâu đến đen, đen tím, có điểm chảy xác định. Các đifomazan tổng hợp được chạy sắc kí cột, do điểm chảy, xác định cấu tạo bằng phương pháp phổ hồng ngoại, tư ngoại phổ khối lượng.

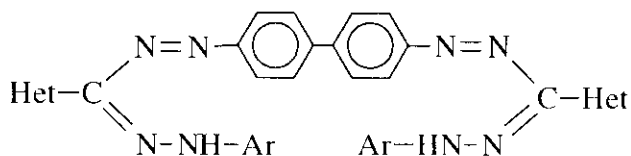
Sau khi cho chạy sắc kí cột và kiểm tra bằng sắc kí bản mỏng silicagel trên hệ dung môi butanol-benzen với tỉ lệ thích hợp thu được sản phẩm tinh khiết có giá trị R_f từ 0,45 đến 0,7.

Trên phổ hồng ngoại của các fomazan xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của liên kết C-N, N-H, N-N. Số sóng đặc trưng của liên kết C-N vào khoảng 1590-1598 cm^{-1} , các pic này có cường độ lớn, chân rộng. Số sóng đặc trưng cho dao động của liên kết C-N trong

các nhóm $-N=N-C$ và $N-NH-C$ có hai dải hấp thụ, dải $1130-1230\text{ cm}^{-1}$ thường bị lẫn với các dải khác, dải $1240-1330\text{ cm}^{-1}$ có cường độ mạnh và khá đặc trưng cho phổ hồng ngoại của các difomazan.

Phổ tử ngoại của các difomazan cho hấp thụ đặc trưng $\lambda_{\max}$ ở vùng $517-546\text{ nm}$, chuyển dịch từ $150-170\text{ nm}$ về phía sóng dài so với giá trị $\lambda_{\max}$ của các hidrazon tương ứng (bảng 3).

Bảng 1. Kết quả tổng hợp các difomazan



Kí hiệu	Het	Ar	Màu sắc	Điểm chảy ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu suất (%)
F1	2-Pirollyl	C_6H_5-	Nâu đen	200-201	42
F2	2-Thienyl	C_6H_5-	Đen	97-98	56
F3	2-Piridinyl	C_6H_5-	Nâu	220-221	50
F4	2-Thienyl	$m\text{-Br-C}_6\text{H}_4-$	Đen tím	119-120	60

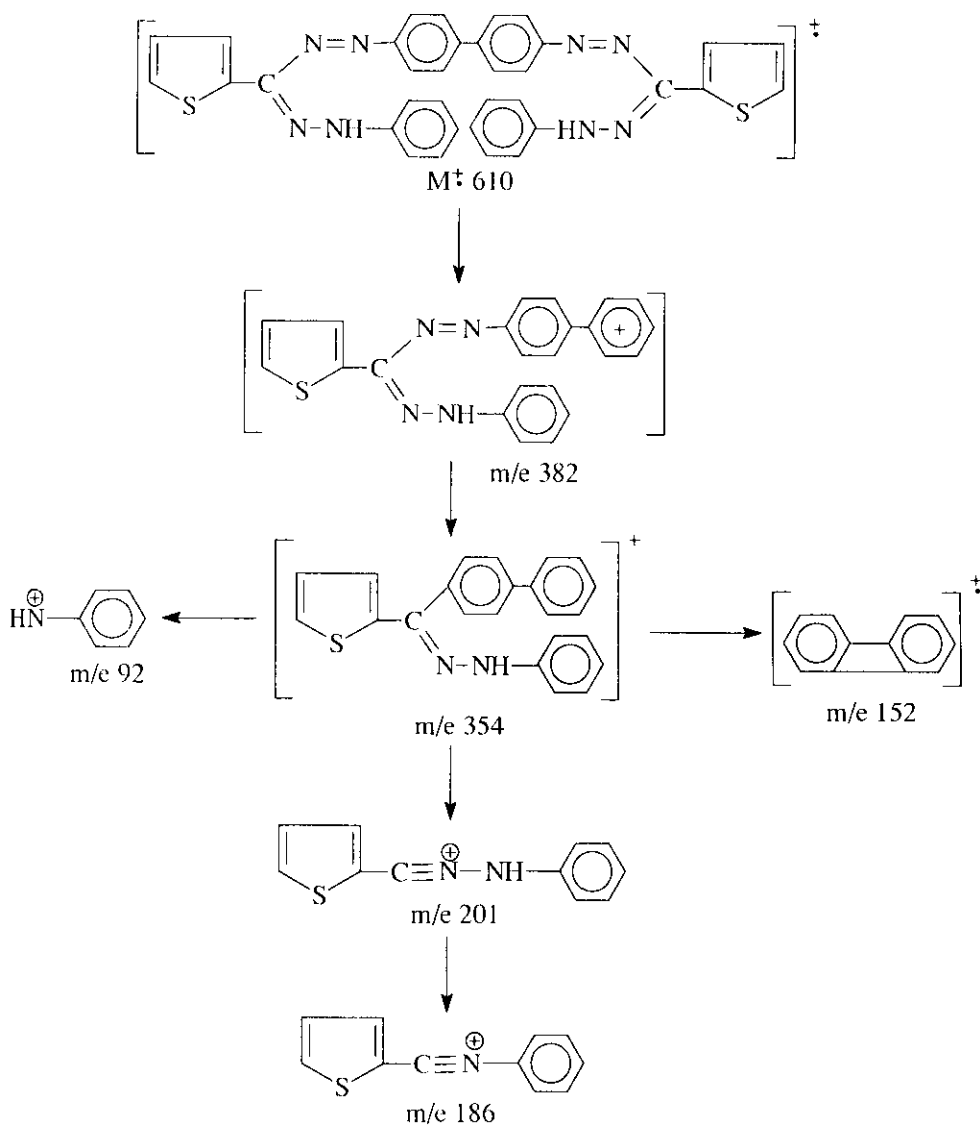
Phổ khối lượng là công cụ hữu hiệu để nghiên cứu cấu tạo các difomazan. Hợp chất difomazan chứa dị tố nitơ, hệ vòng thơm và dị vòng có khả năng cho các ion phân tử và ion mảnh rất đặc trưng. Sự hình thành các ion mảnh đặc trưng là do sự bẻ gãy các liên kết trong nhóm chức fomazan $-C=N/-NH-$, $-C/-N=N/-C-$. Chúng tôi đã ghi phổ khối lượng của các difomazan tổng hợp được và đã đưa ra sơ đồ phân mảnh của chúng (xem Sơ đồ phân mảnh).

PHÂN THỰC NGHIỆM

Điểm chảy của các sản phẩm được đo bằng phương pháp mao quản. Phổ hồng ngoại được đo trên máy AVATAR 760-FTIR của hãng NICOLET. Phổ tử ngoại đo trên máy UVCP39 hãng SHIMAZU. Phổ khối lượng được đo trên máy IIP.4989B. Các hidrazon được tổng hợp theo các tài liệu đã biết, có điểm chảy và phổ hồng ngoại, tử ngoại phù hợp [8].

Phương pháp điều chế difomazan

Nhỏ từ từ $2 \cdot 10^{-3}$ mol hidrazon trong 5ml etanol vào dung dịch muối diazoni của benzinidin, chỉnh pH về 7,5-8,5. Hỗn hợp phản ứng được khuấy, giữ pH ở 7,5-8,5 và nhiệt độ $5-10^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ rồi ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ nữa. Sau phản ứng, thu sản phẩm thô, rửa bằng nước (10ml) rồi bằng etanol 4-5ml. Sản phẩm được kết tinh lại nhiều lần trong etanol hoặc benzen, chạy sắc kí cột để thu sản phẩm tinh khiết với chất hấp phụ silicagen, dung môi rửa giải là hệ benzen: butanol tỉ lệ 6:1. Độ tinh khiết của sản phẩm được kiểm tra bằng sắc kí lớp mỏng, được đo điểm chảy, xác định cấu trúc bằng phổ hồng ngoại, tử ngoại và phổ khối lượng.



Sơ đồ phân mảnh của bis-[1-p-phenyl-3-(2'-thienyl)-5-phenyl-fomazan]

Bảng 2. Phổ IR của đifomazan (cm^{-1})

Kí hiệu	Het	Ar	$\nu_{\text{N-H}}$ (đifomazan)	$\nu_{\text{N-H}}$ (tirol)	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-C}}$ (benzen)	$\delta_{=\text{CH}}$ (benzen)
F1	2-Pirolyl	C_6H_5-	3356	3298	1598	1535, 1493	827
F2	2-Thienyl	C_6H_5-	3314		1597	1510	834
F3	2-Piridinyl	C_6H_5-	3232		1643	1571, 1492	820
F4	2-Thienyl	<i>m</i> - BrC_6H_4-	3301		1587	1595, 1495	758, 690

Bảng 3. Phổ UV của difomazan

Kí hiệu	Het	Ar	$\lambda_{\max}$ (nm)
F1	2-Pirolyl	C ₆ H ₅ -	522
F2	2-Thienyl	C ₆ H ₅ -	546
F3	2-Piridinyl	C ₆ H ₅ -	517
F4	2-Thienyl	<i>m</i> -Br-C ₆ H ₄ -	500

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên (2000), "*Tổng hợp và xác định cấu trúc một số fomazan chứa dị vòng quinolin*", Tạp chí Hoá học, 38(4), tr 9.
2. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Đinh Thị Liễu (2001), "*Tổng hợp và xác định cấu tạo một số dẫn xuất 3-(3-piridinyl)-1,5-diaryl fomazan*", Tạp chí Hoá học, 39(3), tr 48-52.
3. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Nguyễn Văn Cường (2002), "*Tổng hợp và xác định cấu tạo một số fomazan chứa dị vòng piridin*". Tạp chí Hoá học và ứng dụng, 5, tr 17-21.
4. Trần Thị Thanh Vân, Đặng Bá Dũng, Đặng Thị Tuyết Anh, Nguyễn Đình Triệu, "*Nghiên cứu tổng hợp một số fomazan chứa dị vòng pirol, tổng hợp phức của fomazan chứa dị vòng pirol và 4,5-đimetyl thiazolyl fomazan với một số ion kim loại chuyển tiếp*", Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà nội, T.XX, No.1AP, Tr. 70-74, 2004.
5. Nineham A. W. (1955), "The chemistry of formazanes and tetrazolium salts", Chem. Rev, 55, pp. 355.
6. Hegar.G, Seiler.H(1985), "*Heavy metal-containing formazane dyes containing a fiber-reactive fluorotriazine group*", Patent US, 4556706.
7. Hegar.G, Seiler.H(1990), "*Heavy metal-containing formazane dyes containing a fiber-reactive fluorotriazine group*", Patent US, 4556706.
8. Schwaiger. G., Springer. H. (1990). "*Copper complex-formazane compounds, process for their preparation and their use as dyestuffs*", Patent EP, 0382111.