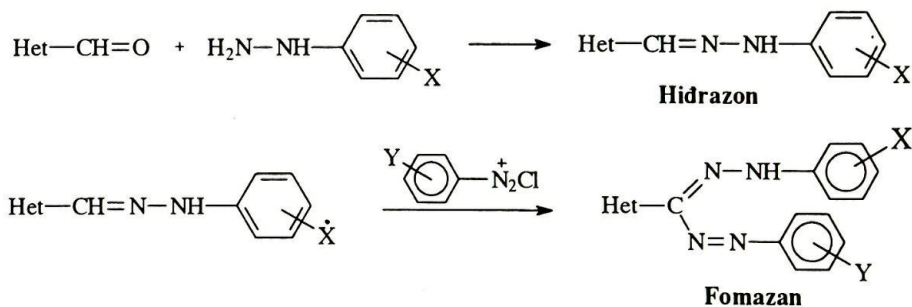


TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TẠO MỘT SỐ HỢP CHẤT FOMAZAN CHỨA DỊ VÒNG FURAN, THIOPHEN VÀ PIROL

Trần Thị Thanh Vân, Nguyễn Đình Triệu
Khoa Hóa, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN

Các hợp chất fomazan là các chất màu hữu cơ được sử dụng làm thuốc nhuộm các loại sợi vải và sợi tổng hợp, đồng thời là một thuốc thử phân tích dùng tách chiết và xác định nhiều ion kim loại [1-4]. Trong các công trình trước đây chúng tôi đã công bố phương pháp tổng hợp và khả năng tạo phức của một số fomazan [5,6,7].

Trong công trình này chúng tôi đã tổng hợp một số dẫn xuất mới của fomazan chứa dị vòng furan, thiophen và pirol. Quá trình tổng hợp được thực hiện theo sơ đồ sau đây:



Het: 2-fufuryl, 2-thienyl, 2-piroyl

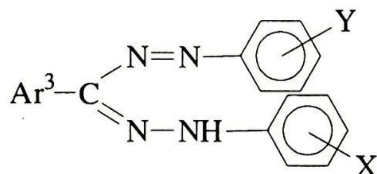
X: -NO₂, -Cl, -COOH

Y: -H, -Br

Fomazan được điều chế qua phản ứng của hidrazon với muối diazoni dưới điều kiện nhiệt độ 5-10°C, trong dung môi etanol 96% hay dimetylfomamit (DMF). Sản phẩm của phản ứng có màu đỏ đến đỏ tím, được tinh chế qua sắc kí cột với hệ dung môi benzen : butanol theo tỉ lệ thích hợp. Sau khi làm bay hơi dung môi và kết tinh lại thu được các tinh thể hình kim màu đỏ đến tím đỏ. Độ tinh khiết của sản phẩm được kiểm tra bằng sắc kí bản mỏng silicagel và hệ dung môi benzen: butanol theo tỉ lệ thích hợp. Hiệu suất của phản ứng đạt từ 50-85%. Kết quả được ghi ở bảng 1.

Cấu tạo của các fomazan được xác định bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, tử ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng.

Bảng 1. Kết quả tổng hợp các fomazan



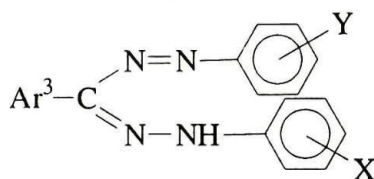
| Kí hiệu | Ar ³ | X | Y | Màu sắc | Hiệu suất (%) | Điểm chảy (°C) |
|---------|-----------------|----------------------------|--------------|----------|---------------|----------------|
| F1 | 2-piroyl | <i>p</i> -NO ₂ | <i>p</i> -Br | Đen tím | 85 | 160-162 |
| F2 | 2-piroyl | <i>lm</i> -NO ₂ | <i>p</i> -Br | Đỏ nâu | 83 | 118-121 |
| F3 | 2-piroyl | <i>p</i> -Cl | <i>p</i> -Br | Vàng nâu | 80 | 119-120 |
| F4 | 2-piroyl | <i>p</i> -COOH | <i>p</i> -Br | Nâu | 76 | 115-117 |
| F5 | 2-furanyl | <i>p</i> -COOH | <i>p</i> -Br | Nâu đen | 50 | 185-187 |
| F6 | 2-furanyl | <i>p</i> -COOH | H | Nâu đen | 45 | 203-205 |
| F7 | 2-thienyl | <i>p</i> -COOH | H | Xanh đen | 85 | 226-227 |
| F8 | 2-thienyl | <i>p</i> -NO ₂ | H | Nâu đỏ | 85 | 164-166 |

Phổ hồng ngoại cho tần số đặc trưng của NH ở 3260-3460 cm⁻¹, ν_{C=N} ở 1584-1605 cm⁻¹, N-N ở 1200-1280 cm⁻¹, nhóm NO₂ ở 1530 và 1330, nhóm -COOH có OH ở 3000 cm⁻¹ (chân rộng) và 1680 cm⁻¹ (xem bảng 2). Phổ tử ngoại của các fomazan cho hấp thụ đặc trưng λ_{max} ở vùng 480-520 nm, chuyển dịch từ 60-120nm về phía sóng dài so với giá trị λ_{max} của các hidrazon tương ứng (bảng 3).

Bảng 2. Phổ hồng ngoại của các fomazan

| Kí hiệu | ν_{N-H} (cm^{-1}) | $\nu_{C=N}$ (cm^{-1}) | $\nu_{N=N}$ (cm^{-1}) | ν_{N-N} (cm^{-1}) | ν_{C-N} (cm^{-1}) | $\nu_{N=O_2}$ (cm^{-1}) |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| F1 | 3432 | 1584 | 1003 | 1280 | 1179 | 1510 1332 |
| F2 | 3437 | 1588 | 1033 | 1249 | 1169 | 1529 1348 |
| F3 | 3449 | 1585 | 1005 | 1252 | 1171 | |
| F4 | 3430 | 1600 | 1004 | 2001 | 1136 | |
| F5 | — | 1605 | 1016 | 1252 | 1198 | |
| F6 | — | 1600 | 1008 | 1227 | 1168 | |
| F7 | 3268 | 1601 | 1005 | 1232 | 1162 | |
| F8 | — | 1605 | 1040 | 1263 | 1198 | 1520 1338 |

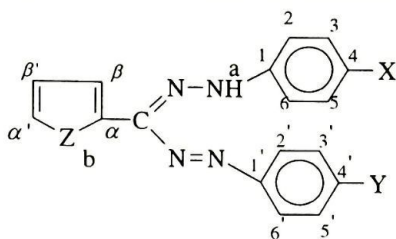
Bảng 3. Phổ tử ngoại của fomazan



| Kí hiệu | Ar^3 | X | Y | λ_{max} (nm) | ϵ_{max} |
|---------|---------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------------|
| F1 | 2-piroyl | <i>p</i> -NO ₂ | <i>p</i> -Br | 478 | 25 367 |
| F2 | 2-piroyl | <i>m</i> -NO ₂ | <i>p</i> -Br | 500 | 20 242 |
| F3 | 2-piroyl | <i>p</i> -Cl | <i>p</i> -Br | 475 | 37 286 |
| F4 | 2-piroyl | <i>p</i> -COOH | <i>p</i> -Br | 480 | 22 580 |
| F5 | 2-furanyl | <i>p</i> -COOH | <i>p</i> -Br | 520 | 14 250 |
| F6 | 2-furanyl | <i>p</i> -COOH | H | 490 | 18 234 |
| F7 | 2-thienyl | <i>p</i> -COOH | H | 518 | 16 230 |
| F8 | 2-thienyl | <i>p</i> -NO ₂ | H | 515 | 20 180 |

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của một số fomazan đã được ghi trong dung môi dimethylsunfoxit (DMSO), cho độ chuyển dịch hóa học đặc trưng của vòng thơm $\delta = 7-8$ ppm và $\delta_{\text{NH}} \approx 11,5-12,2$ ppm, δ_{COOH} ở 12,5 ppm (xem bảng 4).

Bảng 4. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của fomazan



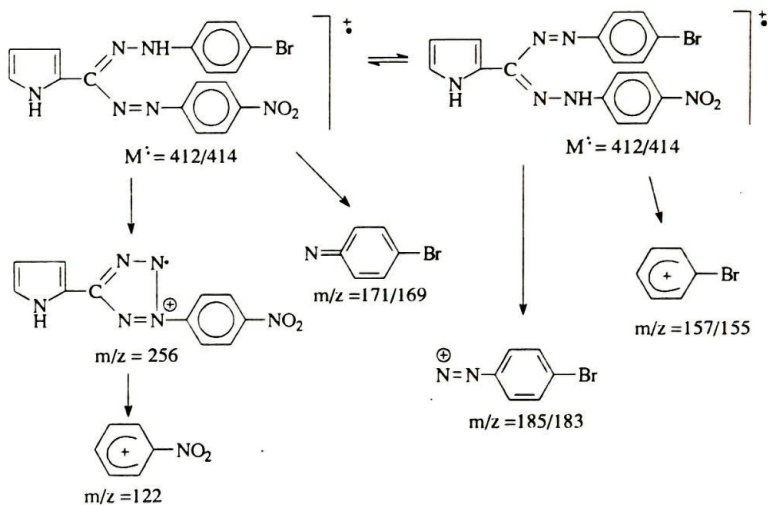
| Fomazan | Độ chuyển dịch hóa học (ppm) | | | | | | | | | |
|---------|------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | H ^{2,6} | H ^{3,5} | H ^{2',6'} | H ^{3',5'} | H ^{1',2',3',4',6'} | H ^a | H ^b | H ^β | H ^{α'} | H ^{β'} |
| F1 | 7,13 | 7,4 | 7,88 | 8,35 | | 12,4 | 10,9 | 7,3 | 7,7 | 6,84 |
| F2 | 7,17 | 7,41 | | | 7,35-5,8 | | | 7,58 | 7,71 | 7,48 |
| F3 | 7,1 | 7,38 | 7,56 | 7,75 | | 12,1 | 10,7 | 6,95 | 7,8 | 6,7 |
| F7 | | 7,63 | 7,91 | 8,15 | | 12,2 | | 7,59 | 7,85 | 7,15 |
| F8 | | 7,67 | 8,2 | 8,273 | | 12,1 | | 7,69 | 7,88 | 7,17 |

Phổ khối lượng là phương pháp rất đặc trưng để xác định cấu tạo của fomazan, phổ khối đều cho ion phân tử M^+ từ yếu đến trung bình và các giá trị m/e đặc trưng cho sự phá vỡ phân tử (xem bảng 5).

Bảng 5. Phổ khối lượng của fomazan

| Kí hiệu | CTPT | Khối lượng PT | $m/e(I\%)$ |
|---------|------------------------|---------------------|--|
| F1 | $C_{17}H_{13}O_2N_6Br$ | 412/414 | 412(30); 414(27,2); 256(9,0); 239(8,0); 196(9,2); 183(21,6); 171(43,2); 155(29,7); 129(28,3); 111(21,4); 91(38,9); 83(56,0); 55(100) |
| F3 | $C_{17}H_{13}N_5BrCl$ | 401/402/403/404/405 | 401(42,4); 402(10,35); 403(61,6); 275(5,3); 231(13,8); 171(33); 155(36,4); 126(47,9); 111(100); 91(69,1) |
| F5 | $C_{18}H_{13}O_3N_4Br$ | 412/414 | 414(10,1); 412(9,7); 384(7,7); 229(15,5); 185(31,8); 172(65,2); 155(21,6); 136(100); 108(57,8); 91(55,7) |
| F6 | $C_{18}H_{14}O_3N_4$ | 334 | 334(6,4); 257(7,0); 185(16,9); 171(6,9); 136(21,8); 108 (17,2); 97(25); 83(100) |
| F7 | $C_{18}H_{14}O_2N_4S$ | 350 | 350(24,5); 245(14,7); 201(54,7); 136(66,2); 108(56,4); 92(100); 65(80,5) |
| F8 | $C_{17}H_{13}O_2N_5S$ | 351 | 351(15,3); 246(25,3); 200(73,5); 149(36,7); 129(24,3); 111(22,8); 97(33,0); 92(94,8); 69(76,3); 57(100) |

Ví dụ từ phân tử 1-(4-bromphenyl)-3-(2-piroyl)-5-(4-nitrophenyl) fomazan (F1) cho ion phân tử M^+ 412/414 và các ion mảnh đặc trưng m/e 256, 185/183, 171/169, 122 ... phù hợp với cơ chế phá vỡ phân tử dưới đây:



Từ phân tử 1-phenyl-3-(2-thienyl)-5-(4-cacboxylphenyl) fomazan (F7) cho ion phân tử M^+ 350 và các ion mảnh m/e 322, 245, 201, 136, 208, 92... tương ứng với cơ chế phá vỡ phân tử dưới đây:



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 đo ở năng lượng 70eV trên máy HP.4989B.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ được đo trên máy 500Hz.

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 fomazan

Nhỏ từ từ 10^{-3} mol hidrazon trong 5ml etanol vào dung dịch muối diazoni của các amin thơm chứa các nhóm thế khác nhau, 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 và phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Các fomazan chứa nhóm -COOH được tách ở pH 5,5-6,5.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

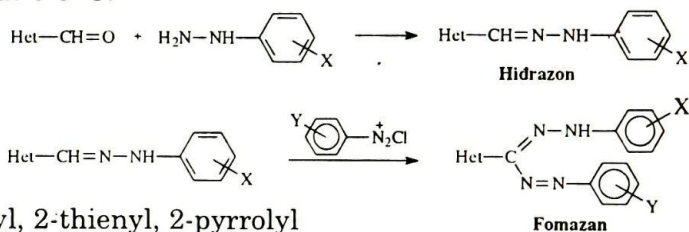
1. Nineham A. W. (1955), "*The chemistry of formazanes and tetrazolium salts*", Chem. Rev, 55, pp. 355.
2. Hegar.G, Seiler.H(1985), "*Heavy metal-containing formazane dyes containing a fiber-reactive fluorotriazine group*", Patent US, 4556706.
3. Hegar.G, Seiler.H(1990), "*Heavy metal-containing formazane dyes containing a fiber-reactive fluorotriazine group*", Patent US, 4556706.
4. Schwaiger. G., Springer. H. (1990), "*Copper complex-formazane compounds, process for their preparation and their use as dye-stuffs*", Patent EP, 0382111.

5. 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.
6. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Đinh Thị Liễu (2001), “*Tổng hợp và xác định cấu tạo một số dẫn xuất 3-(3-piriđinyl)-1,5-diaryl fomazan*”, Tạp chí Hoá học, 39(3), tr 48-52.
7. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Nguyễn Văn Cường (2002), “*Tổng hợp và xác định cấu tạo một số fomazan chứa dị vòng piriđin*”, Tạp chí Hoá học và ứng dụng, 5, tr 17-21.
8. Nguyễn Thị Hà, *Luận văn Tiến sĩ*, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà nội, 1996

SUMMARY

Synthesis and study on the structure of some formazanes containing furane, thiophene and pyrrole

Some derivatives of formazanes containing furane, thiophene and pyrrole were synthesised by the condensation of hydrazones with aryl-diazonium salts at 0-5°C.



Het: 2-fufuryl, 2-thienyl, 2-pyrrolyl

X: -NO₂, -Cl, -COOH

Y: -H, -Br

The products were separated and purified by column chromatography and recrystallisation in ethanol. They are red or violet-red crystals. Its structure were identified by IR-, UV-, ¹H-NMR and mass spectroscopy.

The visible and ultraviolet spectra of formazanes show a band at 480-520nm. This shifted to higher wave lengths about 60-120 nm compared to corresponding hydrazone. This high intensity band in the visible region is the characteristic of formazanes. The ultraviolet spectra of some formazanes have been shown in table 3.