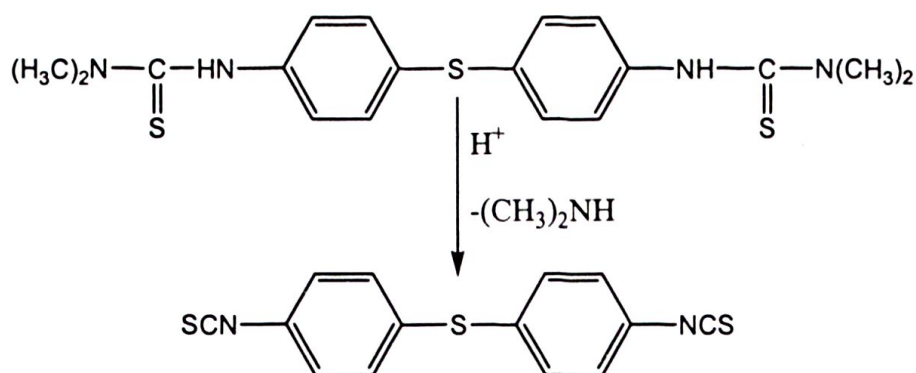


Sau khi phản ứng kết thúc (hết  $\text{H}_2\text{S}$  bay ra), tiến hành xử lý đã thu được sản phẩm với hiệu suất dithioure 84,6. Cấu trúc của sản phẩm được kiểm tra bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ proton. Trên phổ hồng ngoại, xuất hiện pic hấp thụ đặc trưng của nhóm NH ở  $3272\text{ cm}^{-1}$  và  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ở  $3159\text{ cm}^{-1}$ . Trên phổ cộng hưởng từ  $^1\text{H-NMR}$ , độ chuyển dịch của proton nhóm  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  là 3.33ppm, nhóm NH là 9.08ppm, các proton nhân phenyl xuất hiện ở 7.21-7.35 ppm.

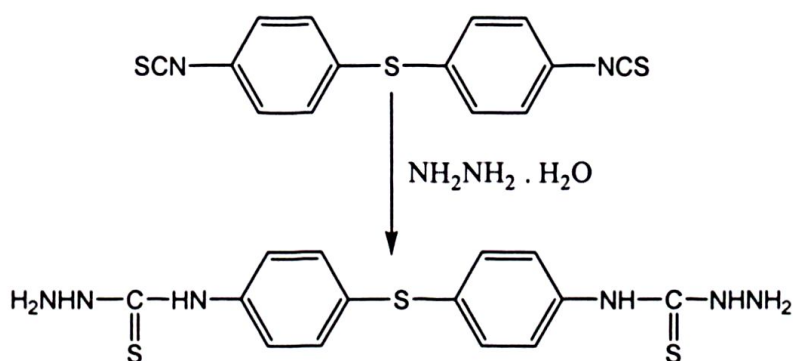
Dithioure điều chế theo phương pháp trên này có giá thành rẻ, có thể sử dụng làm chất đầu cho tổng hợp hữu cơ, trong đó có các diisothioxianat tương ứng. Các dẫn xuất isothioxianat thường là những chất có hoạt tính sinh học mạnh, được dùng để chống nấm. Hơn nữa, nhóm isothioxianat có khả năng hoạt động hoá học cao, nên chúng có thể tham gia chuyển hoá rất đa dạng để tạo ra các hợp chất hữu cơ có tính chất phong phú. Trong công trình này đã tiến hành điều chế 1-isothioxianato-4-[(4-isothioxianatophenyl)thio]benzen trên cơ sở phân hủy dithioure thu được bằng các axit vô cơ, là HCl và  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quá trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



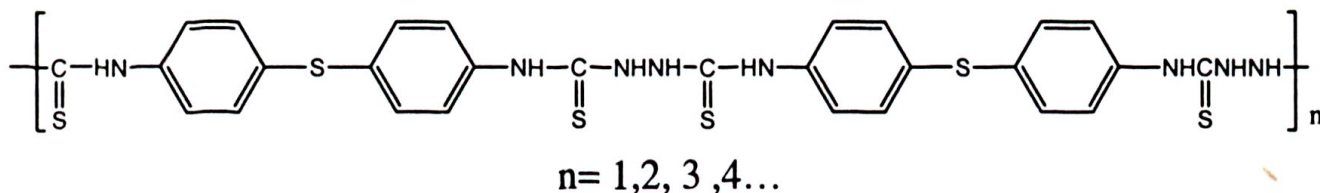
Khi sử dụng tác nhân là axit sunphuric, đã nhận thấy rằng nếu thời gian phân hủy ngắn (2-3 h) hiệu suất phản ứng thấp (49%), còn nếu thời gian phản ứng lâu hơn (4-6h), sẽ có hiện tượng than hoá các chất trong hỗn hợp phản ứng. Khi thay  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng khí HCl, hiệu suất diisothioxianat đạt 82% sau 4h. Như vậy, trong môi trường dioxan, khí HCl là tác nhân tốt hơn so với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để điều chế diisothioxianat.

Sau khi xử lý, cấu trúc của diisothioxianat được xác định bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ proton. Trên phổ hồng ngoại xuất hiện dao động với cường độ rất mạnh của nhóm NCS ( $2075-2105\text{cm}^{-1}$ ). Trên phổ  $^1\text{H-NMR}$ , tín hiệu của proton nhân phenyl xuất hiện ở  $7.31-7.50\text{ppm}$ .

Có thể sử dụng hợp chất diisothioxianat để tổng hợp có định hướng các hợp chất hữu cơ rất đa dạng. Trong công trình này đã tiến hành phản ứng giữa 1-isothioxianato-4-[(4-iso-thioxianatophenyl)thio]benzen với hydrazin để điều chế N-[4-[(4-[(hidrazonocarbothiyl)-amino]phenyl)thio]phenyl]hidrazin cacbothioamit. Ở nhiệt độ thường phản ứng xảy ra tương đối êm dịu với hiệu suất gần như toàn lượng:



Tuy nhiên nhóm thiosemicacbazit tạo ra cũng rất dễ tác dụng với nhóm các isothioxianat dư để tạo thành oligome hoặc polime có dạng:

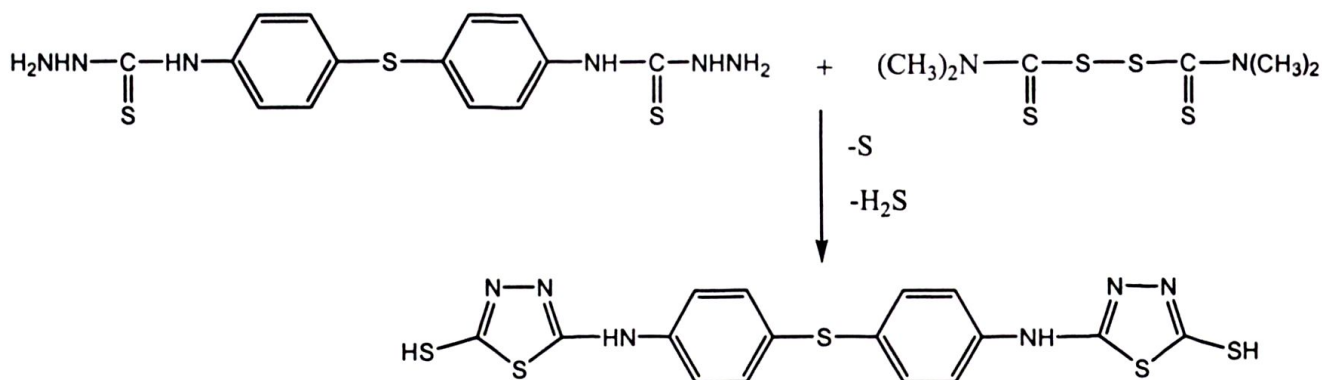


Vì vậy, để thu được dithiosemicacbazit cần thiết, phải cho từ từ dung dịch diisothioxianat vào hydrazin hydrat dư (1:3-4). Nếu làm theo thứ tự ngược lại, hiệu suất dithiosemicacbazit sẽ thấp, do phản ứng tạo oligome hoặc polime ở trên.

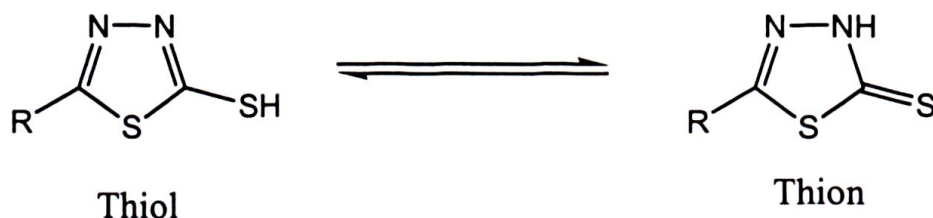
Cấu trúc của N-[4-[(4-[(hidrazonocarbothiyl)amino]phenyl)thio]phenyl]hidrazin cacbo-thioamit được chứng minh bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ proton. Trên phổ hồng ngoại xuất hiện dao động đặc trưng của nhóm NH<sub>2</sub> ở  $3244\text{cm}^{-1}$  và của nhóm C=S ở  $1066\text{cm}^{-1}$ . Trên phổ cộng hưởng từ proton, xuất hiện tín hiệu cộng hưởng của các proton nhóm NH<sub>2</sub> ở  $4.85\text{ppm}$ , nhóm NH ở  $9.17\text{ppm}$  và nhân aryl ở  $7.25-7.69\text{ppm}$ .

Để có 5-[[4-[(4-[(5-mer-capto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]phenyl)thio]phenyl]amino]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (DDS) có mạch liên hợp kéo dài, đã tiến hành thiocacbamoyl hoá N-[4-[(4-[(hidrazonocarbothiyl)amino]-phenyl)thio]phenyl]hidrazin cacbothioamit bằng TMTD. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:





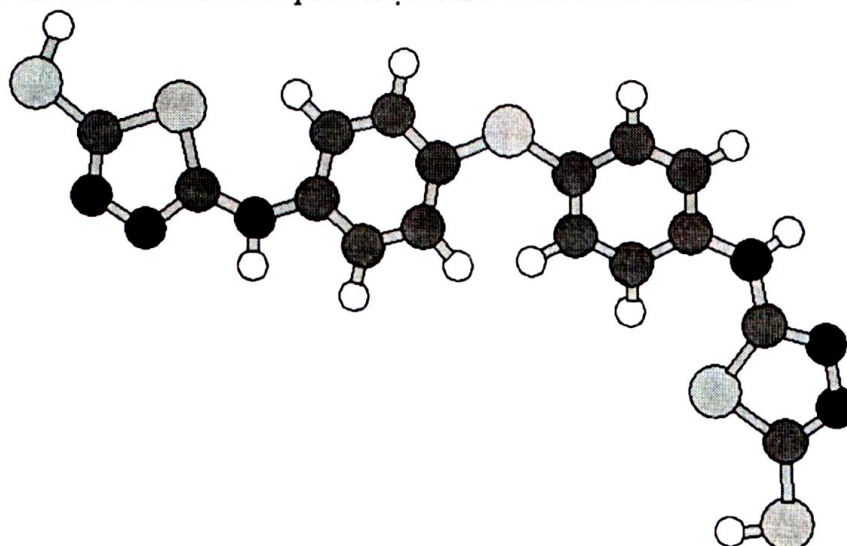
Trong môi trường DMF phản ứng kết thúc trong 3h, sau khi xử lý thu được sản phẩm DDS với hiệu suất hơn 70%. Trên phổ hồng ngoại, dao động của nhóm SH ở  $2770\text{cm}^{-1}$  có cường độ yếu, có lẽ là do tồn tại hiện tượng tautome hoá [ ]:



Thật vậy, trên phổ cộng hưởng từ proton quan sát thấy tín hiệu ở 13.89ppm của nhóm NH của dạng thion. Ngoài ra, có các pic cộng hưởng ở 10,9 ppm của proton nhóm NH(Ar) và 7.15-7.65 ppm của nhân phenyl.

Để có thể ứng dụng làm vật liệu điện cực, hợp chất 5-[[4-((4-[(5-mer-capto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]phenyl)thio)phenyl]amino]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol phải tạo thành polidisunphua khi bị oxi hoá, tức là không đóng vòng nội phân tử. Tính chất này có thể đánh giá qua việc tìm cấu trúc tối ưu của phân tử.

Sử dụng phần mềm HyperChem 7.02 và phương pháp tính bán lượng tử PM3, đã tối ưu hoá cấu trúc của DDS. Kết quả được biểu diễn trên hình sau:



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của DDS

Cấu trúc tối ưu của DDS cho thấy hai nhóm SH ở cách xa nhau nên sự oxi hoá hợp chất này không tạo thành vòng mà sẽ tạo thành polidisulfua mạch thẳng, nghĩa là DDS có khả năng thích hợp dùng làm vật liệu để chế tạo điện cực (kết quả nghiên cứu sẽ được công bố trong công trình sau).

## Thực nghiệm

- Tetramethylthiuram disulfua (TMTD): dùng hoá chất kỹ thuật có bán trên thị trường được kết tinh lại trong clorofoc,  $t_{nc} = 155-156^{\circ}\text{C}$  (156 [7]).

- 4,4'-Điaminophenylsulfua: loại tinh khiết (MERCK) có bán trên thị trường.

- Các hóa chất khác, như hydrazin 80%, dioxan, DMF: dùng loại tinh khiết có bán trên thị trường và được cất lại trước khi sử dụng.

- Nhiệt độ nóng chảy đo trên máy Kusner của Pháp

- Phổ hồng ngoại đo trên máy Nicolet MAGNA IR 560 SPECTROMETER trong khoảng  $600-4000\text{cm}^{-1}$  bằng ép viên KBr của khoa Hoá, Trường ĐH KHTN-ĐHQG Hà Nội.

- Phổ  $^1\text{H-NMR}$  ghi trên máy Bruker 500, 500 MHz của viện KH&CN Việt Nam.

### *N'*-{4-[4-((dimethylamino)carbonothioyl)phenyl]thio]phenyl}-N,N-dimetylthioure.

Đun hồi lưu hỗn hợp gồm 8.64 gam (0.04 mol) 4,4'-điaminodiphenylsulfua, 14.40 gam TMTD (0.06 mol) và 35 ml dioxan trong 3h. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được làm nguội. Lọc hút kết tủa trên phễu Busne, rửa vài lần bằng dioxan lạnh. Sản phẩm thô được hòa tan trong khoảng 20 ml dung dịch HCl đặc. Lọc bỏ lưu huỳnh không tan, phần nước lọc được pha loãng bằng 250 ml nước. Lọc kết tủa trắng, làm khô và kết tinh lại bằng hỗn hợp dung môi cồn-DMF. Hiệu suất dithioure đạt 13.2g (84.6%),  $t_{nc}=167-169^{\circ}\text{C}$ .

Phổ IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3277 (NH);

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ , ppm): 3.40 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.25 (d, 4H,  $\text{H}_{2,6,2',6'}$ -Ar,  $^3\text{J}=1.8$ ); 7.35 (d, 4H,  $\text{H}_{3,5,3',5'}$ -Ar,  $^3\text{J}=9.1$ ); 9.03 (s, 2H, NH).

### *1-isothioxianato-4-[4-isothioxianatophenyl]thio]benzen*

Hỗn hợp gồm 5 gam (0.013 mol) *N'*-{4-[4-((dimethylamino)carbonothioyl)phenyl]thio]phenyl}-N,N-dimetylthioure và 20 ml được đun hồi lưu và sục khí HCl khan trong 4 đến 5 giờ. Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm tách ra dưới dạng dầu sẽ đông rắn lại khi thêm dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% đến pH=9-10. Lọc kết tủa và kết tinh lại sản phẩm trong ete. Hiệu suất diisothioixianat đạt 3.1g (82%),  $t_{nc}=67-68^{\circ}\text{C}$ .



Phổ IR (KBr.  $\text{cm}^{-1}$ ): 2073 (NCS);

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , ppm): 7.37 (d, 4H,  $\text{H}_{2,6,2',6'}$ -Ar;  $^3\text{J}=8.8$ ); 7.43 (d, 4H,  $\text{H}_{3,5,3',5'}$ -Ar,  $^3\text{J}=8.8$ );

***N-[4-({4-[(hidrazonocacbothioyl)amino]phenyl}thio)phenyl]hidrazin cacbothioamit***

Cho từ từ dung dịch chứa 2 gam (0.0066 mol) 1-isothioxianato-4-[(4-isothioxianato-phenyl)thio]benzen trong 15 ml dioxan vào dung dịch 1 ml hydrazin hydrat 80% và vài giọt dioxan rồi khuấy đều hỗn hợp trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó đun nhẹ phản ứng ở  $50^\circ\text{C}$  trong khoảng 30 phút. Để nguội hỗn hợp phản ứng, làm lạnh, lọc, rửa kết tủa bằng nước cất và sấy khô. Sản phẩm thô được kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi cồn-DMF. Hiệu suất 2.18g (90%),  $t_{\text{nc}}=151-152^\circ\text{C}$ .

Phổ IR (KBr.  $\text{cm}^{-1}$ ): 3272( $\text{NH}_2$ ) 3159(NH);

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , ppm): 85 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 7.25 (m, 4H,  $\text{H}_{2,6,2',6'}$ -Ar); 7.69 (s, 4H,  $\text{H}_{3,5,3',5'}$ -Ar); 9.17 (s, 1H, NH-Ar);

***5-{{4-({4-[(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]phenyl}thio)phenyl}amino}-1,3,4-thiadiazole-2-thiol***

Hỗn hợp gồm 2 gam (0.0055mol) N-[4-({4-(hidrazonocacbothioyl) amino] phenyl}thio) phenyl]hidrazincacbothioamit, 3.96 gam TMTD (0.0165 mol), và 10 ml DMF được đun ở  $100^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Khi phản ứng kết thúc, lọc hút kết tủa trên phễu Busner. Thêm nước và axit hoá phần dịch lọc bằng axit HCl 5% đến pH=4-5. Lọc kết tủa, rửa vài lần bằng nước cất đến trung tính. Hòa tan cả 2 phần kết tủa bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% và lọc bỏ lưu huỳnh không tan. Axit hoá phần dịch lọc đến pH=4-5, lọc kết tủa, sấy khô và kết tinh lại sản phẩm bằng hỗn hợp dung môi cồn-DMF. Hiệu suất 1.72g (70%),  $t_{\text{nc}}=268-269^\circ\text{C}$ .

Phổ IR (KBr.  $\text{cm}^{-1}$ ): 3272(NH), 2537(SH);

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ , ppm): 7.29 (s, 4H,  $\text{H}_{2,6,2',6'}$ -Ar; ); 7.52 (s, H,, $\text{H}_{3,5,3',5'}$ -Ar); 10.61 (s, 2H, NH); 13.75(s, 2H, SH)

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *US Patent*, No. 6.362.137, 2002, Process for Preparing a corrosion inhibitor/metal passivator additive for lubricant, Grease and fuel applications from waste refinery stream /Akhilesh Bhatnagar, Deepak Kumar.
2. Noboru Oyama, Tetsu Tatsuma, Organosulfur polymer batteries with high energy density, *J. Power Sources* **68**, 1997, 135-138.

3. Eiichi Shouji, Noboru Oyama, 'Examination of reactivity of protonated and deprotonated 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and its derivative by electrochemical experiment and semiempirical MO calculation', *J. Electrochem.* **417**, 1996, 17-24.
4. *Patent specification* No.6193/54, 1954, Improvement in the production of 2,5-dimer-capto-1,3,4-thiadiazole.
5. Luu Van Boi, Luận án TSKH, Thiocacbamoyl hoá các hợp chất chứa nhóm amin bằng tetraankylthiuram disunfua (tiếng nga), Moscow, 1999.
6. Luu Văn Bôi, Mechanism of reaction of aliphatic amine with tetramethylthiuram disulphie, *Russ. Chem. Bull.* 2000, vol. 49(2), 1-9.
7. Cliforrd M.M., Lichty J. G., Syntheis Tetramethylthiuram đíulphie, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.24, 1933, 1164.

**Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học Tự nhiên**

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XXII, N<sub>0</sub>3, 2006

## **SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 5-{{4-{{4-{{5-MERCAPTO-1,3,4-THIADIAZOL-2-YL)AMINO}PHENYL}THIO)PHENYL]AMINO}}-1,3,4-THIADIAZOL-2-THIOL**

**Nguyen Thi Son, Nguyen Van Khiem, Luu Van Boi**

*College of Science, VNU*

Thiocarbamylation of 4,4'-diaminodiphenylsulphide by tetramethyl-thiuram disulphide (TMTD) in Dioxan afforded N'-{4-{{4-{{(dimethylamino)-carbonothioylphenyl}thio}phenyl}-N,N-dimethylthiourea. Under action of the mineral acids in dioxan the obtained dithiourea was transformed into appropriate diisothiocyanate. By the nucleophilic addition of hydrazine to the mentioned diisothiocyanate, N-[4-{{4-{{(hyd-razonocacbothioyl)amino}phenyl}thio}phenyl]-hydrazine cacbothioamit was formed. Thiocarbamylation of the last by TMTD, 5-{{4-{{4-{{5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino}phenyl}thio}phenyl]amino]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol was obtained. The structure of synthesized 1,3,4-thiadiazol was determined by data of IR-, <sup>1</sup>H-NMR and MS spectroscopy and its optimized configuration was confirmed by the data of HyperChem 7.02 calculation.