

# AZOMETIN VÀ CÁC SẢN PHẨM CHUYỂN HÓA.

## XVIII — PHỔ ĐIỆN TỬ CỦA CÁC AZOMETIN DÂY 4 — PHENYL, 4 (P — TOLYL) — VÀ 4 — (P — CLO PHENYL) — 2 — AMINO TIAZOL

*Đặng Như Tại, Nguyễn Ngô Lộc  
Nguyễn Đình Thành, Trần Thanh Vân*

Cấu trúc phân tử của Azometin và phổ tử ngoại của nó thường có mối liên quan chặt chẽ. Nhiều tác giả đã đi sâu nghiên cứu phổ tử ngoại của các dãy azometin khác nhau [1, 2, 3] và cấu trúc không gian của hệ phân tử này.

Để góp phần nghiên cứu phổ điện tử của các azometin dãy 1-aryl-2-amino tiazol, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến việc nghiên cứu phổ tử ngoại của các azometin dãy 4-phenyl, 4-(p-tolyl) (1-p-Clo phenyl)-2-amino tiazol trong một số dung môi hữu cơ khác nhau.

### THỰC NGHIỆM

Các azometin N-arylidien-1-aryl-2-amino tiazol thể đã được tổng hợp theo tài liệu [4].

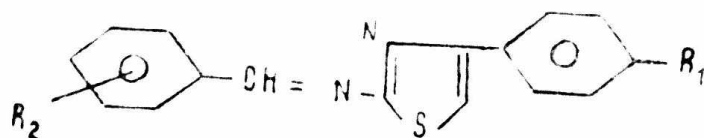
Phổ điện tử của các azometin được ghi ở nhiệt độ phòng, trong dung môi etanol khan, dioxan, xiclohexan, và tetraclohua cacbon (loại P.A) với nồng độ chất  $\sim 10^{-5}$  mol/l. Mẫu được đo trên máy tử ngoại UV/VIS 400 PYE UNICAM (Anh) trong vùng 200 — 600nm, cuvet đựng mẫu có chiều dày 1cm. Một số chất không tan được đo ở dung dịch bão hòa.

### THẢO LUẬN KẾT QUẢ

#### 1. Hiệu ứng nhóm thế ở nhân tiazol

Khi thay đổi nhóm thế (p-Cl và p-CH<sub>3</sub>) trên nhân phenyl ở vị trí 4 của vòng tiazol, vị trí của cực đại sóng dài K đều thay đổi (bảng 1, 2, 3). Với nhóm thế p-Cl thì sự chuyển dịch tương ứng của cực đại sóng dài K là:  $\Delta\lambda = 1-4\text{nm}$  (trong etanol), 0 — 5 nm (trong dioxan), 2 — 12nm (trong xiclohexan), 1 — 33nm (trong CCl<sub>4</sub>). Sự chuyển dịch hypsochrôm lớn nhất đối với N-benzylidien-4-p-clo phenyl)-2-amino tiazol ( $\Delta\lambda = 33\text{nm}$ ) trong dung môi CCl<sub>4</sub>.

Khi thay đổi nhóm thế p-CH<sub>3</sub> thì sự chuyển dịch trên là  $\Delta\lambda = 0 — 26\text{nm}$  (trong etanol), 1 — 24nm (trong dioxan), 4 — 16nm (trong xiclohexan), 2 — 20nm (trong CCl<sub>4</sub>). Nói chung, nhóm thế p-CH<sub>3</sub> ở trên nhân 4-phenyl làm cho cực đại  $\lambda_K$  chuyển dịch nhiều hơn so với nhóm p-Cl



$R_1 = \text{H (I), p-CH}_3 \text{ (II), p-Cl (III)}$

$R_2 = \text{p-NO}_2, \text{ m-NO}_2, \text{ p-Cl, H, p-OCH}_3, \text{ p-N(CH}_3)_2, \text{ 3, 4-O}_2\text{CH}_2$ .

Dải cực đại B và E ( $\lambda_2$  và  $\lambda_3$  tương ứng) cũng có sự thay đổi đáng kể khi thay thế các nhóm thế methyl hay Cl ở nhân phenyl của hợp phần amin của thiazol.

### 2. Hiệu ứng nhóm thế trên nhân phenyl của cấu phần andehit

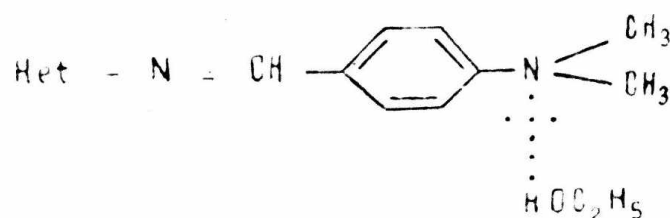
Khi thay đổi các nhóm thế hút và đẩy điện tử khác nhau ở nhân benzen của cấu phần andehit của cả ba dãy azometin trên thì cực đại  $\lambda_K$  đều chuyển dịch về phía sóng dài (hiệu ứng batocrom) ở tất cả các trường hợp trên, trong đó đối với trường hợp nhóm thế p-dimethylamino thì hiệu ứng batocrom là lớn nhất.  $\Delta\lambda = 50 - 60\text{nm}$  (trong etanol),  $33 - 43\text{nm}$  (trong dioxan),  $17 - 40\text{nm}$  (trong xiclohexan),  $22 - 59\text{nm}$  (trong  $\text{CCl}_4$ ), đồng thời cường độ của vạch cũng tăng lên rất mạnh. Điều này có thể giải thích là do sự tham gia của đôi điện tử tự do trên Nitơ của nhóm p- $\text{N(CH}_3)_2$  vào hệ liên hợp toàn phân tử, sự liên hợp này làm kéo dài sự liên hợp ra so với hệ liên hợp khác [2].

Trong trường hợp azometin (II) ( $R_1 = \text{p-CH}_3, R_2 = \text{p-OCH}_3$ ) thì cực đại hấp thụ thứ hai ( $\lambda_B$ ) tách thành hai cực đại nằm gần nhau ở vùng 298 và 278 - 280nm tương ứng trong khi tất cả các azometin khác chỉ có một cực đại hấp thụ ở vùng này. Các dải hấp thụ ở vùng 260 - 298nm và 220 - 250nm dịch chuyển đáng kể khi thay đổi các nhóm thế khác nhau ở nhân benzen của cấu phần andehit. Trong một vài trường hợp dải E xuất hiện ở dạng điểm uốn.

### 3. Ảnh hưởng của dung môi

Các dung môi phân cực và không phân cực có ảnh hưởng nhất định đến vị trí các cực đại hấp thụ trong phổ tử ngoại của các azometin [5].

Khi thay thế dung môi không proton (như xiclohexan,  $\text{CCl}_4$ ) bằng dung môi proton phân cực (etanol) thì vạch cực đại sóng dài K của azometin với nhóm thế p-dimethylamino chuyển dịch batocrom khá lớn (từ 11 - 25nm). Điều này có thể giải thích bởi khả năng tạo liên kết cầu hidro ngoại phân tử giữa nguyên tử hidro hydroxyl của etanol với cặp điện tử n của nhóm p- $\text{N(CH}_3)_2$  ở trên, các cực đại này nằm ở vùng 404 - 410nm.



Bảng 1 — Phổ tử ngoại của các azometin dạng  $\alpha$ -amino — 4 — phenyl — 1,3-tiazol (I) ( $R_1 = H$ )

Số TT	$R_2$	Dung môi	Dải K $\lambda_1$ (nm) ( $lg\epsilon_1$ )	Dải B $\lambda_2$ (nm) ( $lg\epsilon_2$ )	Dải E $\lambda_3$ (nm) ( $lg\epsilon_3$ )
1	H	Etanol	354 (2,95)	260 (3,85)	230 (4,11)
		Dioxan	350 (2,87)	288 (3,94)	232 (4,32)
		Xiclohexan	368 (—)*	278 (—)	232 (—)
		$CCl_4$	366 (3,75)	266 (3,71)	—
2	p- $NO_2$	Etanol	386 (4,10)	274 (4,37)	221 (4,26)
		Dioxan	384 (4,3)	272 (4,46)	—
		Xiclohexan	384 (4,19)	272 (4,39)	220 (4,30)
		$CCl_4$	388 (4,21)	276 (4,44)	—
3	m- $NO_2$	Etanol	368 (3,99)	262 (4,48)	216 (4,32)**
		Dioxan	366 (4,05)	268 (4,78)	—
		Xiclohexan	368 (3,74)	264 (4,19)	224 (4,14)
		$CCl_4$	368 (4,11)	264 (4,48)	—
4	p-Cl	Etanol	362 (4,13)	276 (4,43)	218 (4,31)
		Dioxan	362 (4,16)	276 (4,44)	—
		Xiclohexan	362 (4,18)	276 (4,42)	220 (4,35)
		$CCl_4$	368 (4,20)	276 (4,44)	—
5	3,4- $O_2CH_2$	Etanol	372 (4,72)	276 (4,63)	238 (4,74)
		Dioxan	368 (4,34)	276 (4,22)	230 (4,28)
		$CCl_4$	368 (4,32)	280 (4,21)	—
6	p- $OCH_3$	Etanol	360 (4,25)	280 (4,17)	227 (4,23)
		Dioxan	364 (4,30)	280 (4,32)	228 (4,37)
		Xiclohexan	360 (3,77)	284 (3,79)	226 (3,83)
		$CCl_4$	360 (3,91)	287 (3,96)	—
7	p- $N(CH_3)_2$	Etanol	410 (4,03)	340 (4,48)	299 (4,41)
		Dioxan	396 (3,59)	322 (4,40)	232 (4,46)
		Xiclohexan	385 (3,58)	324 (4,42)	236 (4,44)
		$CCl_4$	389 (3,57)	330 (4,41)	232 (4,44)

\* Dung dịch bão hòa

\*\* — Điểm uốn

Bảng 2 – Phổ tử ngoại của các azometin dãy 2--amino-4-(p-tolyl)-1,3-tiazol (II) ( $R_1 = p-CH_3$ ).

Số TT	$R_2$	Dung môi	Dải K $\lambda_1$ (nm) ( $lg\epsilon_1$ )	Dải B $\lambda_2$ (nm) ( $lg\epsilon_2$ )	Dải E $\lambda_3$ (nm) ( $lg\epsilon_3$ )
1	H	Etanol	354 (3,27)	269 (4,05)	234 (4,27)
		Dioxan	364 (3,24)	281 (4,02)	238 (4,33)
		Xiclohexan	360 (-)*	270 (-)	234 (-)
		$CCl_4$	364 (4,24)	268 (4,93)	—
2	p- $NO_2$	Etanol	360 (3,32)	274 (4,30)	242 (4,38)
		Dioxan	360 (3,33)	272 (4,26)	240 (4,38)
		Xiclohexan	368 (-)*	244 (-)	216 (-)
		$CCl_4$	368 (-)*	272 —	—
3	m- $NO_2$	Etanol	368 (3,72)	266 (4,42)	240 (4,43)
		Dioxan	373 (4,05)	268 (4,67)	—
		Xiclohexan	376 (3,74)	262 (4,15)	220 (4,07)
		$CCl_4$	380 (3,96)	264 (4,40)	—
4	p-Cl	Etanol	360 (3,21)	268 (4,07)	228 (4,34)
		Dioxan	365 (3,22)	282 (4,04)	234 (4,36)
		Xiclohexan	368 (-)*	288 (-)	—
		$CCl_4$	368 (3,35)	274 (4,83)	—
5	3,4- $O_2CH_2$	Etanol	368 (4,29)	276 (4,26)	240 (4,31)
		Dioxan	372 (4,32)	278 (4,04)	240 (4,32)
		Xiclohexan	370 (4,30)	276 (-)	236 (4,30)
		$CCl_4$	372 (4,30)	282 (4,83)	—
6	p- $OCH_3$	Etanol	364 (4,25)	298 (4,29) 278	(4,40) 227 (4,28)
		Dioxan	368 (4,25)	298 (4,30) 280	(4,32) 226 (4,29)
		Xiclohexan	364 (4,00)	298 (4,04) 280	(4,06) 224 (4,04)
		$CCl_4$	368 (4,27)	272 (4,35)	—
7	p- $N(CH_3)_2$	Etanol	404 (4,61)	278 (4,16)	252 (4,42)
		Dioxan	397 (4,57)	286 (4,06)	256 (4,31)
		Xiclohexan	386 (4,06)	282 (3,57)	246 (3,08)
		$CCl_4$	393 (4,52)	286 (4,06)	—

\* Dung dịch bão hòa

**Bảng 3**

Phổ tử ngoại của các azometin dãy 2 - amino - 4 -  
(p - Clo phenyl) - 1,3 - (iazol (III) ( $R_1 = p - Cl$ ))

Số TT	$R_2$	Dung môi	Dải K $\lambda_1$ (nm)(lg $\epsilon_1$ )	Dải B $\lambda_2$ (nm)(lg $\epsilon_2$ )	Dải E $\lambda_3$ (nm)(lg $\epsilon_3$ )
1	H	Etanol	353 (3,94)	276 (4,39)	232 (4,35)
		Dioxan	358 (3,42)	274 (4,35)	228 (4,24)
		Xiclohexan	356 (3,91)	271 (4,34)	232 (4,28)
2	p - NO <sub>2</sub>	Etanol	385 (4,12)	278 (4,45)	244 (4,23)
		Dioxan	388 (4,15)	276 (4,46)	—
		Xiclohexan	382 (4,17)	278 (4,44)	220 (4,24)
		CCl <sub>4</sub>	386 (4,17)	278 (4,45)	—
3	m - NO <sub>2</sub>	Etanol	361 (3,70)	266 (4,42)	244 (4,47)
		Dioxan	368 (4,05)	270 (4,50)	—
		Xiclohexan	370 (3,82)	268 (4,23)	224 (4,16)
		CCl <sub>4</sub>	368 (4,10)	269 (4,49)	—
4	3,4 - O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Etanol	368 (4,30)	278 (4,26)	244 (4,30)
		Dioxan	368 (4,33)	284 (4,29)	236 (4,30)
		Xiclohexan	366 (4,31)	282 (4,30)	232 (4,30)
5	p - COH <sub>3</sub>	Etanol	364 (4,26)	283 (4,31)	234 (4,28)
		Dioxan	364 (4,27)	288 (4,33)	234 (4,31)
		Xiclohexan	360 (4,17)	284 (4,31)	236 (4,41)
		CCl <sub>4</sub>	361 (4,11)	288 (4,34)	—
6	p - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Etanol	406 (4,56)	293 (4,01)	254 (4,59)
		Dioxan	404 (4,56)	294 (3,96)	—
		Xiclohexan	392 (4,30)	292 (3,89)	—
		CCl <sub>4</sub>	396 (4,22)	296 (3,73)	—

**Bảng 4**

Sự chuyển dịch của dải K khi thay đổi nhóm thế ở các azometin dãy I, II, III.

Số TT	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Etanol		Điôxan		Xiclohexan		CCl <sub>4</sub>	
			λ <sub>1</sub> (nm)	Δλ	λ <sub>1</sub> (nm)	Δλ	λ <sub>1</sub> (nm)	Δλ	λ <sub>1</sub> (nm)	Δλ
1	H	H	354	0	350	0	368	0	366	0
2	H	p - NO <sub>2</sub>	386	+ 32	384	+ 34			388	+ 22
3	H	m - NO <sub>2</sub>	368	+ 14	366	+ 16	368	0	368	+ 2
4	H	p - Cl	361	+ 7	362	+ 12	362	- 6	364	- 2
5	H	3,4 - O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	372	+ 16	368	+ 18			368	+ 2
6	H	p - OCH <sub>3</sub>	360	+ 6	36	+ 14	360	- 8	360	- 6
7	H	p - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	410	+ 56	396	+ 16	385	+ 17	389	+ 23
8	CH <sub>3</sub>	H	354	0	364	0	360	0	361	0
9	CH <sub>3</sub>	p - NO <sub>2</sub>	360	+ 6	360	- 6	368	+ 8	368	+ 4
10	CH <sub>3</sub>	m - NO <sub>2</sub>	368	+ 14	373	+ 9	376	+ 16	380	+ 16
11	CH <sub>3</sub>	p - Cl	360	+ 6	365	+ 1	368	+ 8	368	+ 4
12	CH <sub>3</sub>	3,4 - O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	368	+ 12	372	+ 8	370	+ 10	372	+ 8
13	CH <sub>3</sub>	p - OCH <sub>3</sub>	364	+ 10	368	+ 4	364	+ 4	368	+ 4
14	CH <sub>3</sub>	p - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	401	+ 50	397	+ 23	393	+ 23	382	+ 22
15	Cl	H	353	0	356	0	356	0		
16	Cl	p - ON <sub>2</sub>	385	+ 32	388	+ 30	382	+ 26		
17	Cl	m - ON <sub>2</sub>	364	+ 11	368	+ 10	370	+ 14		
18	Cl	3,4 - O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	368	+ 15	368	+ 10	366	+ 10		
19	Cl	p - OCH <sub>3</sub>	364	+ 11	364	+ 6	360	+ 4		
20	Cl	p - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	408	+ 55	401	+ 43	396	+ 40		

Ở trong môi Xiclohexan, liên kết hidro này bị phá vỡ, vị trí của cực đại hấp thụ này nằm ở vùng có bước sóng ngắn hơn (vùng 385 – 396nm trong dung môi xiclohexan và 389 – 392nm trong dung môi  $\text{CCl}_4$ ) [5].

Khi thay đổi dung môi có độ phân cực khác nhau, dải B và dải E cũng thay đổi chút ít. Trong một vài trường hợp không quan sát thấy sự chuyển dịch của dải B khi thay đổi dung môi, như I ( $R_2 = p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-NO}_2$ ).

Ở các azometin có góc không đồng phẳng lớn, chẳng hạn azometin I ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) có  $\theta = 78^\circ$ , II ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) có  $\theta = 77^\circ$ , II ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = p\text{-Cl}$ ) có  $\theta = 77^\circ$  (xem [4]) thì khi thay thế dung môi etanol bằng dung môi xiclohexan hoặc  $\text{CCl}_4$  thì cực đại sóng dài K chuyển dịch batocrom đáng kể (từ 8 – 16nm).

Ảnh hưởng của dung môi đến vị trí của các cực đại hấp thụ trong phổ tử ngoại của các dãy azometin ở trên rất phức tạp (bảng 4), nhất là trong trường hợp dung môi etanol có sự tương tác của dung môi với các đám mây điện tử  $\pi$  và p của di vòng và nhân benzen. Đa số trường hợp quan sát thấy sự chuyển dịch hypsochrom của cực đại sóng dài khi thay thế dung môi phân cực bằng dung môi không phân cực, song cũng quan sát thấy một số trường hợp chuyển dịch batocrom (xem bảng 1), đôi khi sự chuyển dịch này khá mạnh như trường hợp azometin II ( $R_1 = p\text{-CH}_3$ ,  $R_2 = m\text{-NO}_2$ ) có  $\Delta\lambda = 12\text{cm}$ .

## KẾT LUẬN

1. Đã tiến hành nghiên cứu phổ tử ngoại của các azometin dãy 4-phenyl, 4-(p-clo phenyl) và 4-(p-tolyl)-2-amino-1,3-tiazol trong các dung môi: etanol khan, dioxan, xiclohexan, và tetra clorua cacbon. Đồng thời nhận thấy có sự chuyển dịch batocrom của cực đại sóng dài K khi thay đổi dung môi từ xiclohexan sang etanol.

2. Đã nhận thấy trong phổ tử ngoại của các azometin dãy trên đều xuất hiện 3 cực đại hấp thụ, trong đó cực đại hấp thụ sóng dài ở vùng 350–410nm đặc trưng cho sự liên hợp  $\pi - \pi$  toàn phân tử azometin.

.....

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.I. Pavxki, khim. Geterotsikl. Soedin., N<sup>o</sup>–8, 1043 (1977)
2. V.A. Izmailxki, DAN SSSR, T.158, N<sup>o</sup>–4, 900 (1961)
3. V.I. Minkin, J. Fizik. Khim., T.38, N<sup>o</sup>–7, 1718 (1964)
4. Đặng Như Tại, Nguyễn Ngô Lộc, Trần Thạch Văn..., Tạp chí Hóa học, T.25(1988), (đang in)
5. Đặng Như Tại, Nguyễn Đình Triệu, Trần thị Từ, Tạp chí hóa học, T.19, N<sup>o</sup>–4, 17 (1981)

Данг Ньы Тай и др.

**АЗОМЕТИНЫ И ИХ ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ.**

**XVIII – ЭЛЕКТРОСПЕКТРЫ АЗОМЕТИНОВ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХСЯ  
К РЯДАМ 4 – ФЕНИЛ – ; 4 (П – ТОЛИЛ) И 4 – (П – СЛОРФЕНИЛ)  
– 2 – АМИНОТИАЗОЛ**

Было исследовано поглощение азометиннов, принадлежащих к рядам 4 – фенил – ; 4 (п – толил) и 4 – (п – слорфенил) – 2 – аминотиазол в ультрафиолетовой области. Результаты показали, что электронные спектры соединений этих рядов могут успешно применяться для их исследования.

Dang Nhu Tai a. o

**AZOMETHINES AND THEIR TRANSFORMATION.**

**XVIII UV SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF AZOMETHINES IN THE  
SERIES OF 4 – PHENYL – , 4 – (p-TOLYL) – AND 4 –  
(P – CHLOROPHENYL) – 2 – AMINOTHIAZOLE**

Azomethines and their products of transformation XVIII – spectrophotometric study of azomethines belonging to the series of 4 – phenyl – ; 4 – (p – chlorophenyl) – 2 aminothiazole.

Bộ môn Hóa hữu cơ

Trường Đại học Tổng hợp Hà nội

Nhận bài ngày 15-1-1987