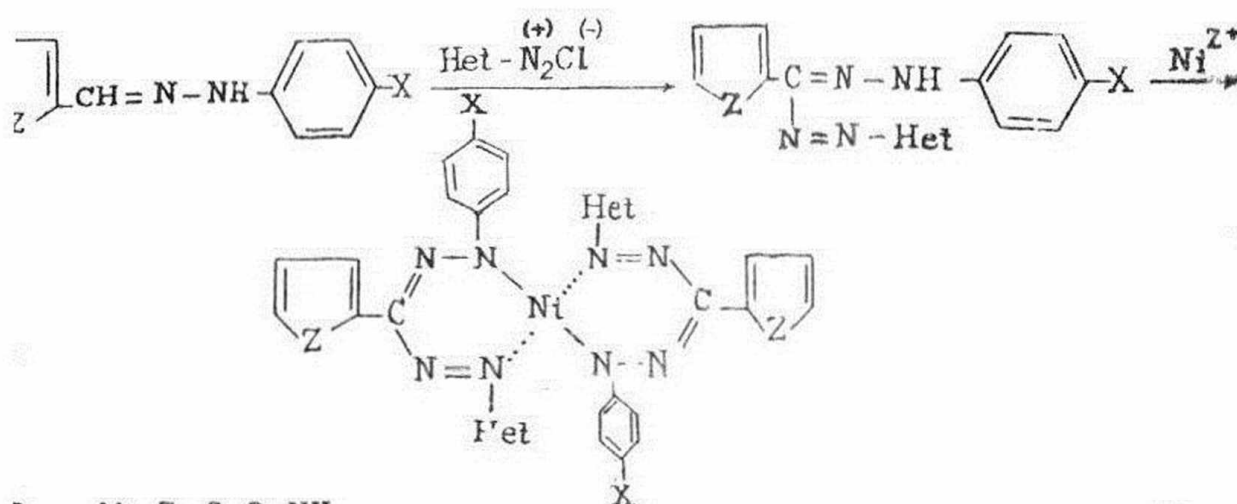


ễn Đình Triệu\*, Hà Thị Diệp, Nguyễn Thị Hà

## NG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP CHẤT FOMAZAN

### TỔNG HỢP VÀ TẠO PHỨC CỦA FOMAZAN CHỨA NHÂN DỊ VÒNG

Này đây, chúng tôi đã thông báo về phương pháp tổng hợp và tính chất tạo phức của một fozan chứa nhân dị vòng Tiophen, furan, pyrrol. Tiếp theo, chúng tôi đã tổng hợp một dãy san chứa hai nhân dị vòng, ngoài các dị vòng Tiophen, Pyrrol, furan, còn có dị vòng pyridin l, oxadiazol và 1, 3, 4 tiadiazol. Đồng thời chúng tôi cũng đã nghiên cứu khả năng tạo phức ứng với ion kim loại hóa trị và đã tổng hợp một số phức rắn dựa trên cơ sở đó: Tổng hợp các hợp chất Fomazan và phức theo sơ đồ sau:



Trong đó: Z : S, O, NH

X : H, Br

Het : 2-piridin; 1, 3, 4- tiadiazol; 1, 3, 4 oxadiazol

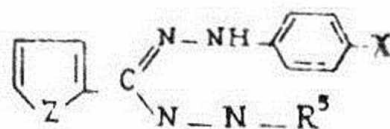
Phản ứng tổng hợp các Fomazan được thực hiện ở nhiệt độ 0 - 5°C trong dung môi etanol. phẩm là chất rắn có màu bền, tan tốt trong benzen, metanol, không tan trong nước. Để tinh sản phẩm, sử dụng phương pháp kết tinh lại trong etanol hoặc benzen, tách bằng sắc kí cột đất mang là silicagen hệ dung môi benzen: Xiclohexan: Butanol tỉ lệ 8:8:0,5. Kiểm tra độ tinh của sản phẩm bằng sắc kí bản mỏng với bột silicagen và hệ dung môi trên. Các Fomazan có giá trị  $R_f$  từ 0,56 đến 0,84.

Hiệu suất phản ứng đạt 40-70% (xem bảng 1).

Phổ tử ngoại của Fomazan so với các hydrazon tương ứng chuyển dịch về phía sóng dài từ 50 nm của hydrazon sang 400-570nm của Fomazan.

Phổ hồng ngoại của Fomazan cũng như các hidrazon không đặc trưng vì  $\nu_{C=N}$  và  $\nu_{N=N}$  bị lẫn với  $\nu_{C=C}$  của nhân thơm. Tuy vậy chúng ta cũng phát hiện được các  $\nu_{N-H}$  ở  $3400\text{ cm}^{-1}$  và  $\nu_{C-Br}$  ở  $700-750\text{ cm}^{-1}$  của vòng benzen thế (bảng 1).

Bảng 1: Các kết quả tổng hợp Fomazan



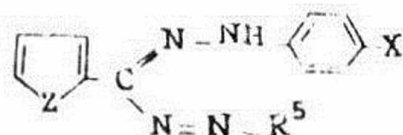
kí hiệu	Z	X	R <sup>5</sup>	Điểm cháy °C	Hiệu suất	R <sub>f</sub>	Phân tích N		phổ tử ngoại (Metanol)				Phổ HN	
							Tỉn %	Tính %	λ <sup>1</sup> <sub>max</sub> (nm)	ε <sup>1</sup>	λ <sup>2</sup> <sub>max</sub> (nm)	ε <sup>2</sup>	ν <sub>C=N</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ν <sub>N-N</sub> (cm <sup>-1</sup> )
F <sub>1</sub>	O	H	Td	178-180	70	0,7			470	12500	530	8670	1585	325
F <sub>2</sub>	O	Br	Py	180-181	47	0,53			340	14800	490	9550	1640	325
F <sub>3</sub>	S	Br	Td	247-250	50	0,6	19,89	20,64	360	10300	572	9720	1620	332
F <sub>4</sub>	S	H	Td	196-198	45	0,51			350	14310	518	9890	1590	326
F <sub>5</sub>	S	Br	Py	188-190	68	0,55	18,46	18,14	310	9800	460	10080	1590	335
F <sub>6</sub>	NH	H	Td	230-231	55	0,48			358	9200	550	6690	1600	321
F <sub>7</sub>	NH	Br	Py	220-223	45	0,5			340	11320	560	6840	1580	321
F <sub>8</sub>	S	Br	Od	278-280	55	0,8	17,97	18,54	360	10640	540	7210	1600	321

Ghi chú: Py = 2-piridin; Td = 2-metyl -1,3,4 Tiadiazol  
Od = 2-phenyl-1,3,4 oxadiazol

Sau khi tổng hợp các fomazan chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sự tạo phức của một fomazan với Ni<sup>2+</sup> trong dung dịch theo sơ đồ trên với tỉ lệ 1:2 (Lig<sub>2</sub> Ni). Sau thời gian 10 p màu của dung dịch phức thay đổi theo từng loại ligand. Chúng tôi tiến hành ghi phổ tử ngoại phức và thấy rằng các đỉnh hấp thụ cực đại đều chuyển dịch về phía sóng dài một cách rõ rệt 600-700nm. Điều đó chứng tỏ sự hình thành phức trong dung dịch (xem bảng 2).

Với kết quả nghiên cứu hình thành phức dung dịch ở trên, chúng tôi đã tiến hành tổng một số phức rắn của các ligand trên với Ni<sup>2+</sup>. Sản phẩm thu được là chất rắn có màu bền, nhiệt nóng chảy (phân hủy xác định) được tinh chế bằng p) ương pháp kết tinh lại và tách cột silica hệ dung môi benzen: xiclohexan : butanol 8:8:0,5

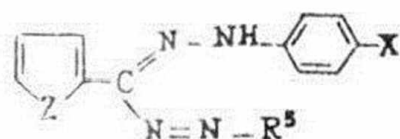
Bảng 2: Các phức dung dịch nghiên cứu với Ligan



Kí hiệu	Ligan			Kim loại	Màu dung dịch	Thời gian (phút)	pH	Phổ tử ngoại (Metanol)	
	X	Z	R <sup>5</sup>					(nm)	(nm)
P <sub>1</sub>	H	NH	Py	Ni <sup>2+</sup>	Xanh lá cây	10	6-7	620	530
P <sub>2</sub>	H	NH	Td	-	Xanh mực	10	6-7	650	550
P <sub>3</sub>	Br	NH	Py	-	Xanh tím	-	-	680	510
P <sub>4</sub>	H	S	Td	-	Nâu ánh xanh	-	-	730	530
P <sub>5</sub>	Br	O	Td	-	Xanh lam	-	-	560	420
P <sub>6</sub>	Br	O	Py	-	Xanh tím	-	-	590	390

Độ tinh khiết được kiểm tra bằng sắc ký bản mỏng thu được các giá trị  $R_f$  thấp hơn so với Formazan. Phổ tử ngoại của phức rắn cũng chuyển dịch về phía sóng dài tương tự như ở phức dịch. Chúng tôi đã tiến hành phân tích hàm lượng Ni trong phức và thu được các giá trị hợp với tính toán (xem bảng 3).

Bảng 3: Các phức rắn tổng hợp với Ligan



Số	Ligan			Kim loại	Màu	Điểm chảy (°C)	$R_f$	Phân tích Ni		Phổ tử ngoại (Metanol)			
	X	Z	R <sup>5</sup>					Tìm	Tính	$\lambda_{max}^2$ (nm)	$\epsilon^2$	$\lambda_{max}^3$ (nm)	$\epsilon^3$
1	H	NH	Py	Ni <sup>2+</sup>	Đen	313 - 315	0,55	9,64	9,26	536	8.700	620	6.500
2	H	NH	Td	Ni <sup>2+</sup>	Tím đen	350(p. hủy)	0,4	8,65	8,69	420	15.600	650	6.100
3	Br	NH	Py	Ni <sup>2+</sup>	Nâu đen	333-335	0,5	7,21	7,42	440	9.300	670	4.800
4	H	S	Td	Ni <sup>2+</sup>	Xanh đen	297-300	0,45	7,94	8,35	530	13.400	730	9.400

## PHẦN THỰC NGHIỆM

Điểm nóng chảy các hợp chất được đo trên máy Boetius (CHDC Đức). Phổ tử ngoại đo trên UNICAM SP8 400 của Nhật-Anh. Phổ hồng ngoại đo trên máy A 200 của Nhật. Phân tích nguyên tố thực hiện tại phòng phân tích viện dầu khí Việt Nam và khoa Hóa ĐHTT, Hà Nội.

### 1. Phương pháp chung tổng hợp các formazan

Hòa tan 0,01 mol amin thơm vào 2-3 ml HCl đặc, làm lạnh xuống 0-5°C. Hòa tan 0,015 mol  $\text{VO}_2$  vào 5ml  $\text{H}_2\text{O}$  rồi vừa khuấy vừa nhỏ từ từ vào dung dịch muối amin ở trên ở nhiệt độ 0°C. Nhỏ dung dịch muối diatiam đó vào dung dịch 0,01 mol hidrazon hòa trong 30ml etanol ở 5°C, rồi khuấy thêm 2h ở nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa, rửa bằng etanol lạnh. Kết tinh lại bằng benzen hoặc alcol, chạy sắc ký cột silicagen hệ dung môi benzen: xiclohexan: butanol tỉ lệ 1: 0,5

### 2. Điều chế phức dung dịch

Cần 0,001 mol formazan hòa tan trong 100ml etanol ở bình định mức. Thu được dung dịch có nồng độ  $10^{-4}\text{M}$ . Cần 1,3 mg  $\text{NiCl}_2$  hòa tan trong 100ml etanol ở bình định mức được dung dịch (2) có nồng độ  $10^{-4}\text{M}$ .

Lấy 8 ml dung dịch (1) và 4ml dung dịch (2) cho vào cốc 25ml, khuấy nhẹ. Mẫu dung dịch thay đổi tùy theo mỗi loại ligan.

### 3. Tổng hợp phức rắn

Cho vào cốc 10ml dung dịch Formazan 0,002M vào 10 ml dung dịch  $\text{NiCl}_2$  0,001M. khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng đến khi bay hết dung môi (alcol). Thu được chất rắn. Kết tinh lại bằng benzen. Chạy sắc ký bản mỏng xuất hiện vết phức (với chất mang silicagen và hệ dung môi benzen, xiclohexan, butanol (8:8:0,6), chạy sắc ký cột silicagen và hệ dung môi trên để tách phức. Ghi phổ tử ngoại, phân tích hàm lượng Niken.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu, Nguyễn Minh Thảo, Trần Hữu Phận: Tạp chí Hóa học, T24, No3, 18-19 (1986).
2. Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Nguyễn Hồng Tiến: Tạp chí Hóa học, T25, No1, tr. (1987).
3. Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Lại Thị Kim Dung: Tạp chí Hóa học, T26, No4, tr. 32 (1988).
4. Hegarty A. F. Sectt F. I. : J. Org. Chem., 1957-1963, 32 (1967).
5. Dediagina, N. P. I. A. Pochtovski; A. D. Zahavski, O. A. Osipov; J. ovsei. Khim. 1052-1044 (6) (1975).

*Nguyen Dinh Trieu, Ha Thi Diep, Nguyen Thi Ha*

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FORMAZANES

#### IX-SYNTHESIS AND FORMATION OF COMPLEXES OF SOME FORMAZANES CONTAINING HETEROCYCLIC.

Some formazanes containing heterocyclics: Furane, Pyrrole, Thiophene, Pyridine, Oxadiazole thiadiazole were prepared by the couple of arylhydrazone with diazonium salt in methanol at with UV-Spectra of these compounds were studied.

*Bộ môn HHC -DHTH Hà Nội*

*Nhận ngày 1-12-1991*

## TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

*Nguyễn Thị Huệ, Đặng Văn Thắng*

### TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT MỘT SỐ DẪN XUẤT CỦA CHẤT MÀU 4-(2-HIDROXIPHENYLAZO) REZOCXIN CÓ NHÓM THỂ COOCH<sub>3</sub> CỐ ĐỊNH TRONG NHÂN REZOCXIN VÀ CÁC NHÓM THỂ KHÁC NHAU TRONG NHÂN PHENOL

Trong một công trình trước đây [1] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu tính chất của dẫn xuất thế một lần ở vị trí para đối với nhóm hidroxyl của hợp phần diazo của chất màu (hidroxiphenylazo) rezocxin. Trong công trình tiếp theo đó [2], chúng tôi đã xét ảnh hưởng