

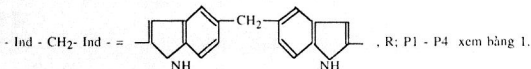
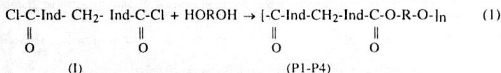
# TRÙNG NGƯNG 2,2' - DICLORUACACBONYL BIS (INDOLYL - 5) METAN VỚI MỘT VÀI DIOL.

Nguyễn Hữu Đình

Trường đại học Sư phạm ĐHQG HN

Có hai loại polyme chứa nhân indol đã được nghiên cứu nhiều. Loại thứ nhất là các polyvinyl indol được điều chế nhờ phản ứng trùng hợp các vinyl indol như 1-vinyl indol [1], 5-vinyl indol [2]. Loại thứ hai là các polyme được "cấy" "ghép" thêm các dẫn xuất của indol như polyme thu được nhờ phản ứng của polyvinyl ancol với chlorua axit của axit 3-indolyl axetic [3].

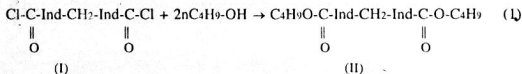
Các polyme chứa nhân indol điều chế bằng phản ứng trùng ngưng các dẫn xuất lưỡng chức của indol hầu như còn chưa được nghiên cứu. Nhờ tổng hợp được một diclorua axit mới là 2,2'-diclorua cacbonyl bis (indolyl-5) metan (I) [4], trước đây chúng tôi đã điều chế được một số polyamit bằng phản ứng trùng ngưng I với các diamin [5]. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp các polyeste nhờ phản ứng trùng ngưng diclorua axit I với một vài diol theo sơ đồ 1:



## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trước đây [6] chúng tôi đã thực hiện phản ứng của diclorua axit I với hexametylen glycol trong diphenyl oxit với chế độ nhiệt như sau: 100-150<sup>o</sup> trong vòng 1 giờ, 150-200<sup>o</sup> trong vòng 1 giờ, 200<sup>o</sup> trong vòng 3 giờ. Kết quả thu được sản phẩm với độ nhớt  $\eta < 0,4$  dl/g. Bằng cách kéo dài giai đoạn đun nóng ở 200<sup>o</sup>c từ 3 giờ lên 5 giờ chúng tôi đã điều chế được các polyme P1-P4 với độ nhớt 0,6-0,9 dl/g (bảng 1). Các polyme điều chế được là những chất rắn, dạng bột vô định hình, màu trắng ngà, không tan trong các dung môi hữu cơ thông thường, tan ít trong dimetyl focmamit và dimetyl sunfoxit. Khi đun nóng trong mao quản chúng không nóng chảy mà có dấu hiệu phân hủy ở nhiệt độ từ 280-300<sup>o</sup> C.

Chúng tôi cũng đã thực hiện phản ứng ngưng tụ diclorua axit I với n-butanol theo sơ đồ 2:



Phản ứng được thực hiện bằng cách đun hồi lưu trong toluen dùng Magiê để loại HCl sinh ra (xem phần thực nghiệm). Thành phần của este II và của các polyeste P1-P4 được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần và tính chất các hợp chất nghiên cứu.

Chất	R	Hiệu suất	t° phân hủy (n.c)	Độ nhớt dl/g	Công thức nguyên	Thành phần % tìm/tính		
						C	H	N
P1	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	73	280	0,62	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70,21 70,02	4,25 4,44	7,89 7,78
P2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> --	75	285	0,75	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	71,40 71,13	4,92 5,15	7,10 7,22
P3	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> --	80	290	0,78	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	71,87 72,11	5,58 5,77	6,61 6,73
P4	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	85	300	0,09	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68,15 68,31	5,08 4,95	7,15 6,93
II	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	65	(218)		C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	72,58 72,64	6,80 6,72	6,23' 6,28

Cấu tạo của các polyme P1-P4 được xác định nhờ nghiên cứu phổ hồng ngoại và tử ngoại của chúng và của este II.

Trên phổ hồng ngoại của các chất nghiên cứu đều có các vân hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức cơ bản trong phân tử của chúng (xem bảng 2). Nhóm NH indol thể hiện ở một vân từ 3350 đến 3450 cm<sup>-1</sup> với 1 hoặc 2 đỉnh. Nhóm C=O este thể hiện ở một vân mạnh tần số ≈ 1710 cm<sup>-1</sup>. Sự giảm tần số của nhóm NH indol và nhóm C=O este chứng tỏ có liên kết hydro giữa chúng. Trên phổ hấp thụ hồng ngoại còn có các vân đặc trưng cho giao động hóa trị của các liên kết C-H thơm, C-H no, C-O-C este. Sự tăng mạnh cường độ của các vân C-H no và sự xuất hiện những vân mạnh ở khoảng 1200 cm<sup>-1</sup> ở phổ của este II và các polyeste P1-P4 so với diclorua axit I là hoàn toàn phù hợp với cấu tạo của chúng.

Phổ tử ngoại của các polyeste P1-P4 hầu như trùng với phổ của este II. Trên phổ tử ngoại của chúng đều có hai băng hấp thụ λ<sup>1</sup> max = 214nm và λ<sup>2</sup> max = 304 nm với giá trị lgε khác nhau không đáng kể (bảng 2). Sự giống nhau giữa phổ tử ngoại của este II và các polyeste nghiên cứu là hoàn toàn phù hợp với cấu tạo vì trong phân tử của chúng đều chứa những cromophore giống nhau.

## THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp các chất:

2,2'-diclorua cachonyl bis (indolyl-5) metan (I): Tổng hợp theo tài liệu [4].

2,2'-diclorua cachonyl bis (indolyl-5) metan (II): Hỗn hợp gồm 0,74g diclorua axit I, 10ml n-butanol, 60 ml toluen và 1g magiê được đun hồi lưu trong vòng 5 giờ. Lọc nóng bỏ cặn vô cơ. Nước lọc được làm lạnh bằng nước đá, khi đó tách ra những tinh thể màu trắng. Lọc lấy sản phẩm, rửa bằng cyclohexan. Kết tinh lại trong hỗn hợp toluen-dioxan. Rf = 0,60 (benzen). Nhiệt độ nóng chảy 218°C.

Các polyeste P1, P2, P3, P4:

Bảng 2. Hấp thụ hồng ngoại và tử ngoại của các chất nghiên cứu

Hợp chất	IR, $\text{cm}^{-1}$					UV, nm
	NH	NH thơm	CH no	C = O	C-O-C	max (lgε)
I	3380	3085	2955	1715		241(4.44)
		3050				321(4.07)
II	3440	3080	2960	1705	1250	241(4.48)
	3350	3045	2845		1210	304(4.72)
P1	3445	3085	2950	1705	1245	240(4.48)
	3365	3050	2830		1220	303(4.71)
P2	3450	3083	2930	1708	1240	241(4.45)
	3360	3055	2850		1225	304(4.70)
P3	3470	3060	2915	1710	1250	241(4.46)
	3350	3056	2860		1220	305(4.73)
P4	3445	3086	2910	1705	1248	240(4.46)
	3340	3052	2850		1205	304(4.70)

Cho vào bình cầu ba cổ 5 mmol diclorua axit I, 5 mmol diol tương ứng và 25g dipheny oxit (dung môi với nhiệt độ sôi cao). Lắp máy khuấy, ống dẫn khí ni tơ vào và ra khỏi bình phản ứng. Nâng nhiệt độ lên 150°C trong vòng 1 giờ. Đun ở 150-200°C (1 giờ), ở 200°C trong vòng 5 giờ. Để nguội. Đổ hỗn hợp phản ứng vào 100 ml benzen và khuấy trong vòng 30 phút. Lọc lấy polyme kết tủa, rửa bằng benzen, rồi rửa bằng axeton nóng liên tục trên dụng cụ Soxhlet. Sấy ở 80°C dưới áp suất 18-20 mmHg.

2. Nghiên cứu tính chất:

Độ nhớt được xác định bằng nhớt kế mao quản, ở 25°C, với dung dịch 0,5% polyme trong dimethylfocmamiit.

• Phổ hồng ngoại ghi trên máy IR 470- SHIMAZU, ép viên với KBr.

Phổ tử ngoại ghi trên máy UV-Vis 160-A SHIMAZU.

Sắc kí bản mỏng trên bản Silufol UV-254, hiện vết bằng hơi iốt.

KẾT LUẬN

Bằng phản ứng trùng ngưng 2,2'- diclorua cacbonyl bis (indolyl-5) metan với etylen glycol tetrametylen glycol, hexametylen glycol và dietylen glycol đã tổng hợp được bốn polyeste chứa nhân indol. Cấu tạo của các polyeste đã được xác định nhờ nghiên cứu phổ hồng ngoại và tử ngoại của chúng và của este có cấu tạo tương đồng.

1. Reppe W., Keyssener E., N-Vinyl compounds. Ger. Patent 618120 (1935)
  2. Weiner B, Zilkha A., Synthesis of poly-5-vinyl indole derivatives. J. Macromol, Sci. Chem. 1977, A11(4) p 751-765.
  3. Kopwak B.B. Af. Xvid. Cbug. CCCP N° 426495 (1974)
  4. Nguyen Huu Dinh, Samsonia S.A, Suvorop. N.N. Some derivatives of bis (5-indolyl) methane. Bulletin of the Georgian SSR, 1982, 107 (1) p 57-9.
  5. Samsonia S.A Nguyen Huu Dinh, Suvorop N.N. polyamides on the basic of 2.2'- dicarbonyl chloride bis (5- indolyl) methane, Bulletin of the Academy of sciences of the Georgian SSR, 1982, 108 (1) p 81-84.
  6. Nguyễn Hữu Đình. Tìm điều kiện tổng hợp este và polyeste từ 2.2'- diclorua cacbonyl bis (indolyl-5) metan. Thông báo khoa học ĐHSP Hà nội 1-1995, N1- trang 71-75.
- Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của chương trình nghiên cứu cơ bản KT.04.

VNU. Journal of science. Nat. sci, t.XI, n<sup>o</sup>3 - 1995

## POLYCONDENSATION OF 2.2'- DICARBONYLCHLORIDE BIS (INDOLYL-5) METHANE WITH SOME DIOLS

Nguyen Huu Dinh  
*Teacher's Training College - VNU*

Four polyesters containing indole ring in the chain have been synthesized by polycondensation of 2.2'- dicarbonylchloride bis (indolyl-5) methane with ethylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol and diethylene glycol in diphenylether at 200°C under N<sub>2</sub> - atmosphere.

The viscosity, thermostability and elemental analysis of these polymers were studied.

The structure of the polyester was examined by comparing their IR- and UV-spectra with those of corresponding model compound synthesized for the purpose.