

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TẠO VÀ SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT FOMAZAN CÓ KHẢ NĂNG TAN TRONG NƯỚC

Trần Thị Thanh Vân, Vũ Văn Hà, Nguyễn Đình Triệu

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà Nội

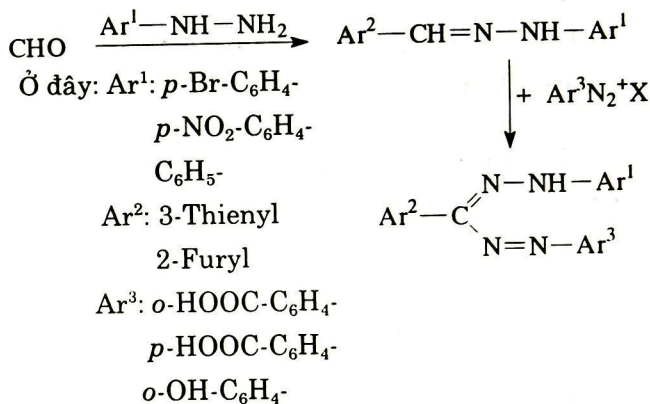
Summary: The synthesis, studies on structure of some water soluble formazane derivatives

Several 1,5-diaryl-3-heterocyclic water soluble formazanes have been synthesized by the reaction at 0-5°C of aryldiazonium hydrochloride with arylhydrazine which have been prepared by the condensation of arylaldehydes with arylhydrazines. Its structure has been identified by IR, UV, and mass spectra. The band of complexes with transformation of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ions shifts to higher wave lengths about 60-180nm, compared to the corresponding formazanes in water solvent.

Trong các công trình trước đây [1,2,3,4,5] chúng tôi đã thông báo về tổng hợp dãy các hợp chất chứa nhân dị vòng furan, thiophen, pirol, indol, quinolin... Hợp chất fomazan được ứng dụng nhiều trong sản xuất thuốc nhuộm, ảnh màu, trong y học, dược học, sinh học. Đặc biệt, tính chất quan trọng của các hợp chất này là khả năng tạo phức màu với các ion kim loại và nó được sử dụng như là một thuốc thử trong hoá học phân tích để phát hiện ra lượng vết các ion kim loại như: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ... Để phục vụ cho mục đích này, đi kèm với việc nghiên cứu tổng hợp các hợp chất fomazan mới, hướng nghiên cứu của chúng tôi là tổng hợp những hợp chất fomazan có khả năng tan trong nước, là một loại dung môi cũng như môi trường thuận lợi để phục vụ cho các mục đích trên. Nhằm tìm kiếm các hợp chất fomazan có khả năng tan trong nước, chúng tôi đã nghiên cứu tổng

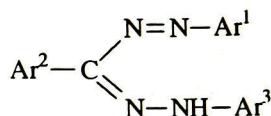
hợp một số dẫn xuất fomazan chứa nhóm có ái lực cao với nước trong phân tử và bước đầu nghiên cứu khả năng tạo phức của chúng với một số ion kim loại chuyển tiếp trong môi trường nước.

Phương pháp chung để tổng hợp các fomazan được thực hiện theo sơ đồ phản ứng sau:



Khi cho các hidrazon phản ứng với muối diazoni ở $0\text{-}5^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6\text{-}8,5$ nhận được các fomazan có màu đỏ-tím, có điểm chảy xác định. Sau khi cho chạy sắc kí cột và kiểm tra bằng sắc kí bản mỏng silicagel trên hệ dung môi butanol-benzen với tỉ lệ thích hợp thu được sản phẩm tinh khiết có giá trị R_f từ 0,45 đến 0,7. Kết quả thu được cho ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả tổng hợp fomazan



STT	Gốc thế			Hiệu suất (%)	Điểm chảy ($^\circ\text{C}$)	Màu sắc
	Ar^1	Ar^2	Ar^3			
F1	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-}$	3-Thienyl	$o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-}$	40	120-121	Nâu đen
F2	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-}$	3-Thienyl	$p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	58	111-112	Đen tím
F3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	3-Thienyl	$p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	46	156-158	Đen tím
F4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	2-Furyl	$p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	45	203-205	Nâu đen
F5	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2-Furyl	$p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	50	185-187	Đen
F6	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2-Furyl	$p\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	45	253-255	Đen
F7	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2-Furyl	$o\text{-COOH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	50	252-254	Nâu đỏ

Các fomazan cho dãy hấp thụ hồng ngoại ν_{NH} ở 3300-3400 cm^{-1} , ν_{NO_2} ở 1530 và 1340 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ ở 1659-1685 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ ở 1580-1610 cm^{-1} .

Phổ tử ngoại λ_{max} (nước) ở 405-445nm, 300-390nm. Phổ hồng ngoại và tử ngoại của một số fomazan được cho ở bảng 2.

Phổ khối lượng của một số fomazan đều xuất hiện các ion phân tử. Một số kết quả được cho ở bảng 3.

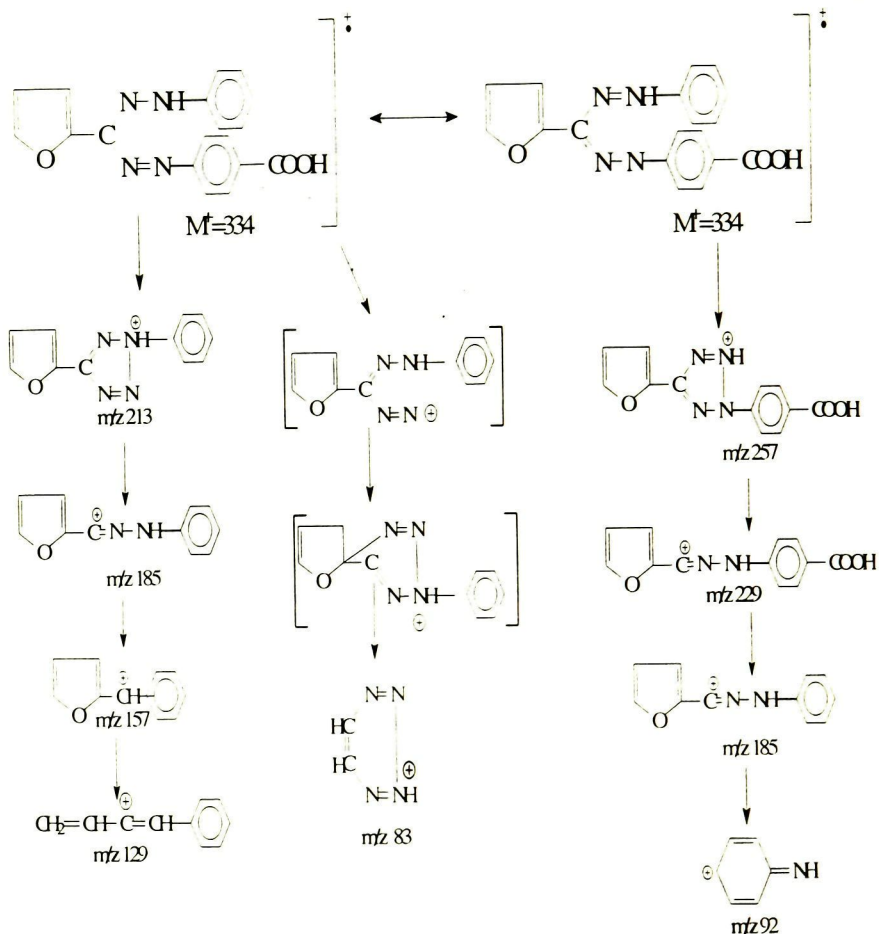
Bảng 2. Phổ hồng ngoại và tử ngoại của một số fomazan

STT	IR (cm^{-1})					λ_{max} (ϵ_{max})
	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	ν_{N-N}	ν_{NO_2}	
F1	3301		1595	1237		499
F2	3300	1680	1597	1248		518
F3	3431		1562	1214		505
F4		1678	1596	1237		490 (614)
F5	3267	1659		1265		520 (6.98)
F6		1695	1603	1239	1516 1321	
F7	3267	1685	1598	1250		487 (6.3)

Bảng 3. Phổ khối lượng của một số fomazan

STT	Công thức phân tử	Khối lượng phân tử	m/e (I)
F4	$C_{18}H_{14}N_4O_3$	334	334 (383), 257 (421), 229 (248), 213 (377), 185 (1021), 136 (1312), 129 (954), 97 (1505), 92 (1830), 85 (3649), 83 (6024)
F5	$C_{18}H_{13}N_4O_3Br$	413	414 (1317), 384 (1008), 229 (2019), 185 (4147), 172 (8494), 170 (8186), 136 (13035), 129 (1204), 108 (7540), 91 (7264), 81 (3925), 65 (6340)

Ví dụ fomazan F4 dưới đây cho $m/e = 257, 229, 185, 157, 129, 121, 93, 92 \dots$ và ion phân tử $M^+ = 334$. Sơ đồ phân cắt có thể như sau:



Khả năng tạo phức của fomazan với ion kim loại đã được nghiên cứu. Khi cho các fomazan F4 và F5 phản ứng với dung dịch ion kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} thấy sự hình thành của các phức dung dịch qua sự đổi màu của dung dịch từ nâu đen sang màu xanh và cực đại hấp thụ λ_{max} (nước) của phức chuyển về phía sóng dài. Cực đại hấp thụ của các fomazan λ_{max} (nước) ở 405-545nm, 300-390nm, phức của chúng với một số ion kim loại chuyển tiếp chuyển về phía sóng dài từ 60-150nm so với fomazan. Một số kết quả được cho ở bảng 4.

Bảng 4. Phổ điện tử của fomazan và phức của fomazan với một số ion kim loại chuyển tiếp

STT	Đối tượng		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
1	F4 (490 nm)	Phức của Cu^{2+}	630	10 460
		Phức của Co^{2+}	740	16 360
		Phức của Ni^{2+}	645	15 440
2	F5 (520 nm)	Phức của Cu^{2+}	630	12 310
		Phức của Co^{2+}	690	17 303
		Phức của Ni^{2+}	670	14 395

Thực nghiệm

1. Tổng hợp fomazan

Hoà tan 0,01mol amin thơm vào 2ml axit clohidric đặc, làm lạnh xuống 0-5°C. Nhỏ từ từ 0,015 mol natri nitrit trong nước vào hỗn hợp trên ở 5°C.

Nhỏ từ từ và khuấy dung dịch muối diazoni điều chế ở trên vào hỗn hợp 0,01mol hidrazon trong 50ml etanol ở pH=7,5-8,5. Sau đó khuấy ở nhiệt độ phòng từ 1-2 giờ. Lọc kết tủa tạo thành, rửa hỗn hợp bằng etanol-nước. Kết tinh lại trong hệ etanol-nước ở nhiệt độ thấp. Chạy sắc kí cột silicagel trên hệ dung môi butanol-benzen với tỉ lệ thích hợp, kiểm tra lại bằng sắc kí bản mỏng silicagel với hệ dung môi trên.

2. Nghiên cứu phức của một số fomazan với ion kim loại chuyển tiếp

Các dung dịch fomazan và phức của chúng với kim loại chuyển tiếp được pha trong nước cất 2 lần (đã chạy qua cột để ion) với nồng độ từ 10^{-4} đến $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ và được xác định cực đại hấp thụ trên máy UV-VIS của hãng SHIMAZU.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Nguyễn Thị Hà. Tạp chí Hóa học, Tập **30**(2), 58-60 (1992).
- 2 Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Đình Triệu, Đặng Như Tại. Tạp chí Hóa học, Tập **33** (2), 56 (1995).
- 3 Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Đinh Thị Liễu. Tạp chí Hóa học, Tập **39**(1), 27-30 (2001).
- 4 Nguyễn Đình Triệu, Trương Quang Trung. Báo cáo ở hội nghị hóa học hữu cơ toàn quốc 12/2001.
- 5 Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Nguyễn Văn Cường. Hóa học ứng dụng, **Số 5**, tr.17 (2002).