

## TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT BENZOYL HIDRAZON CỦA 2,4-ĐIHYDROXIAXETOPHENON

Đến Tòa soạn 3-3-2008

PHẠM VĂN NHIÊU<sup>1</sup>, VŨ MINH TÂN<sup>2</sup>, NGUYỄN MINH THẢO<sup>1</sup>, ĐỖ THUỶ LINH<sup>1</sup>

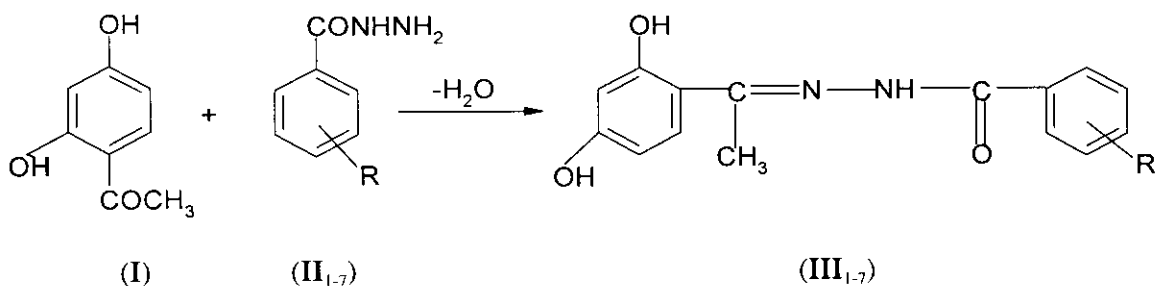
<sup>1</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

### SUMMARY

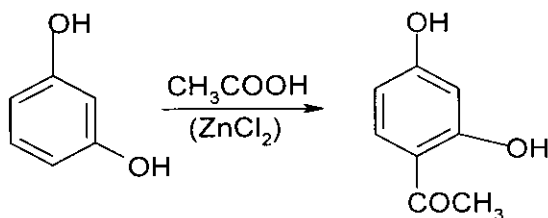
Some 2,4-dihydroxyacetophenone benzoyl hydrazone derivatives have been prepared by the condensation of 2,4-dihydroxyacetophenone with hydrazides of substituted benzoic acids. The structure of these products has been determined by IR, <sup>1</sup>H-NMR and MS spectroscopy.

Công trình [1 - 3] cho biết về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số dẫn xuất hidrazon, cũng như mối tương quan giữa cấu trúc phân tử với khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chúng. Để nghiên cứu sâu hơn về loại hợp chất này chúng tôi tiến hành tổng hợp một số dẫn xuất benzoyl hidrazon của 2,4-đihydroxiacetophenon đi từ 1,3-đihydroxibenzen và các axit benzoic chứa nhóm thế ở các vị trí *o*-, *m*-, và *para* theo sơ đồ dưới đây:

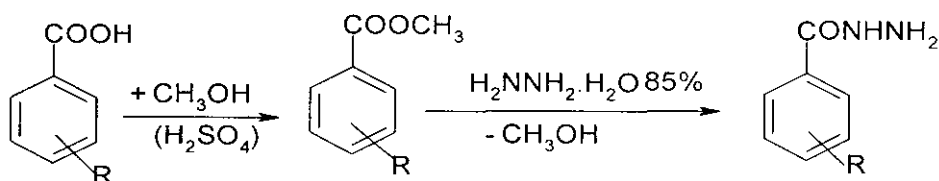


Trong đó: R = *o*-, *m*-, *p*-CH<sub>3</sub>; *o*-, *m*-, *p*-OH; *o*-NO<sub>2</sub>.

Hợp phần (I) được tổng hợp từ 1,3-benzendiol phản ứng với CH<sub>3</sub>COOH, xúc tác ZnCl<sub>2</sub>:



Các hợp phần hidrazit (**II**<sub>1-7</sub>) được tổng hợp từ các axit benzoic thế tương ứng thông qua este trung gian rồi ngưng tụ este với hidrazin hidrat 85% [4, 5].



Cấu tạo của các hidrazon thu được (**III**<sub>1-7</sub>) được xác định chính xác cấu trúc thông qua phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng.

Trên phổ hồng ngoại của 2,4-dihydroxiacetophenon benzoyl hidrazon đều thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm -OH ở 3024 - 3261 cm<sup>-1</sup>, của nhóm -NH ở 3234 - 3449 cm<sup>-1</sup>, nhóm CO ở 1628 - 1660 cm<sup>-1</sup> và liên kết C=N ở 1592 - 1618 cm<sup>-1</sup>. Ngoài ra trên phổ cũng xuất hiện dao động hoá trị của các nhóm khác trong phân tử cụ thể ở bảng 1.

Bảng 1: Dữ kiện phổ IR của các hidrazon (1-7)

| Chất | R                         | t <sub>nc</sub> , °C | Hiệu suất, % | Phổ hồng ngoại, cm <sup>-1</sup> |                  |                   |                   |
|------|---------------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|      |                           |                      |              | $\bar{\nu}_{OH}$                 | $\bar{\nu}_{NH}$ | $\bar{\nu}_{C=O}$ | $\bar{\nu}_{C=N}$ |
| 1    | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> | 147 - 148            | 79,4         | 3024 - 3216                      | 3261             | 1647              | 1601              |
| 2    | <i>o</i> -CH <sub>3</sub> | 145 - 146            | 74,4         | 3010 - 3060                      | 3232             | 1650              | 1620              |
| 3    | <i>m</i> -CH <sub>3</sub> | 130 - 132            | 87,0         | 3062 - 3146                      | 3234             | 1660              | 1602              |
| 4    | <i>p</i> -OH              | 293 - 294            | 78,6         | 3449 - 3227                      | 3356             | 1636              | 1604              |
| 5    | <i>o</i> -OH              | 168 - 169            | 74,3         | 3112 - 3325                      | 3261             | 1647              | 1606              |
| 6    | <i>m</i> -OH              | 174 - 175            | 77,4         | 3297 - 3418                      | 3282             | 1628              | 1592              |
| 7    | <i>m</i> -NO <sub>2</sub> | 179 - 180            | 81,0         | 3096 - 3426                      | 3203             | 1641              | 1618              |

Trên phổ cộng hưởng từ proton được đo với dung môi DMSO đều thấy xuất hiện tín hiệu của các proton của nhóm NH ở 13,35 - 13,59 ppm, của nhóm OH<sup>a</sup> ở 11,05 - 13,56 ppm, của nhóm OH<sup>b</sup> ở 9,83 - 10,11, của nhóm CH<sub>3</sub> ở 2,39 - 2,50 ppm và các proton còn lại trong vòng thơm, cụ thể ghi ở bảng 2.

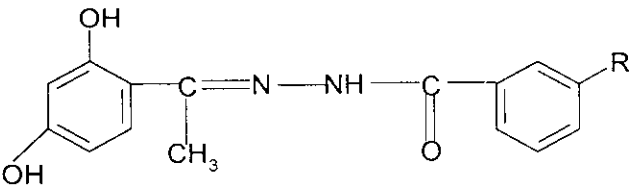
Bảng 2: Dữ kiện phổ <sup>1</sup>H-NMR của các hidrazon (**III**<sub>1-7</sub>)

| Chất | Công thức cấu tạo | Chuyển dịch hoá học của proton(ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1    |                   | NH: 13,55(1H), OH <sup>a</sup> : 11,05 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,86(1H), C <sub>1</sub> : 6,27 (1H), C <sub>2</sub> : 6,36 (1H), C <sub>3</sub> : 7,84 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>a'</sup> : 3,36 (3H), C <sub>4</sub> : 7,45 (1H), C <sub>5</sub> : 7,35(1H), C <sub>6</sub> : 7,33 (1H), C <sub>7</sub> : 7,74 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>b'</sup> : 2,40 (3H) |

| Chất | Công thức cấu tạo | Chuyển dịch hoá học của proton(ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2    |                   | NH: 13,52 (1H), OH <sup>a</sup> : 11,18 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,83 (1H), C <sub>1</sub> : 7,40 (1H), C <sub>2</sub> : 7,39 (1H), C <sub>3</sub> : 7,50 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>a'</sup> : 2,40 (3H), C <sub>4</sub> : 7,43 (1H), C <sub>5</sub> : 6,34 (1H), C <sub>6</sub> : 7,41 (1H), C <sub>7</sub> : 6,27 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>b'</sup> : 2,34 (3H)            |
| 3    |                   | NH: 13,53 (1H), OH <sup>a</sup> : 11,09 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,83 (1H), C <sub>1</sub> : 6,27 (1H), C <sub>2</sub> : 6,34 (1H), C <sub>3</sub> : 7,44 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>a'</sup> : 3,31 (3H), C <sub>4</sub> : 7,42 (1H), C <sub>5</sub> : 7,71 (1H), C <sub>6</sub> : 7,41 (1H), C <sub>7</sub> : 7,73 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>b'</sup> : 2,40 (3H)            |
| 4    |                   | NH: 13,59 (1H), OH <sup>a</sup> : 10,87 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,80 (1H), OH <sup>c</sup> : 10,11 (1H), C <sub>1</sub> : 6,26 (1H), C <sub>2</sub> : 6,33 (1H), C <sub>3</sub> : 7,44 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>c'</sup> : 2,52 (3H), C <sub>4</sub> : 7,82 (1H), C <sub>5</sub> : 6,88 (1H), C <sub>6</sub> : 6,86 (1H), C <sub>7</sub> : 7,80 (1H)                         |
| 5    |                   | NH: 13,3531 (1H), OH <sup>a</sup> : 11,4072 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,8737 (1H), OH <sup>c</sup> : 11,7269 (1H), C <sub>1</sub> : 6,3020 (1H), C <sub>2</sub> : 6,3638 (1H), C <sub>3</sub> : 7,4792 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>c'</sup> : 2,5060 (3H), C <sub>4</sub> : 7,0429 (1H), C <sub>5</sub> : 7,4268 (1H), C <sub>6</sub> : 6,9986 (1H), C <sub>7</sub> : 7,9871 (1H) |
| 6    |                   | NH: 13,52 (1H), OH <sup>a</sup> : 11,05 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,75 (1H), OH <sup>c</sup> : 9,84 (1H), C <sub>1</sub> : 6,27 (1H), C <sub>2</sub> : 6,34 (1H), C <sub>3</sub> : 7,45 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>c'</sup> : 2,51 (3H), C <sub>4</sub> : 7,28 (1H), C <sub>5</sub> : 6,99 (1H), C <sub>6</sub> : 7,32 (1H), C <sub>7</sub> : 7,33 (1H)                          |
| 7    |                   | NH: 13,41 (1H), OH <sup>a</sup> : 11,48 (1H), OH <sup>b</sup> : 9,92 (1H), C <sub>1</sub> : 6,29 (1H), C <sub>2</sub> : 6,35 (1H), C <sub>3</sub> : 7,48 (1H), CH <sub>3</sub> <sup>c'</sup> : 2,50 (3H), C <sub>4</sub> : 8,72 (1H), C <sub>5</sub> : 8,37 (1H), C <sub>6</sub> : 7,84 (1H), C <sub>7</sub> : 8,45 (1H)                                                       |

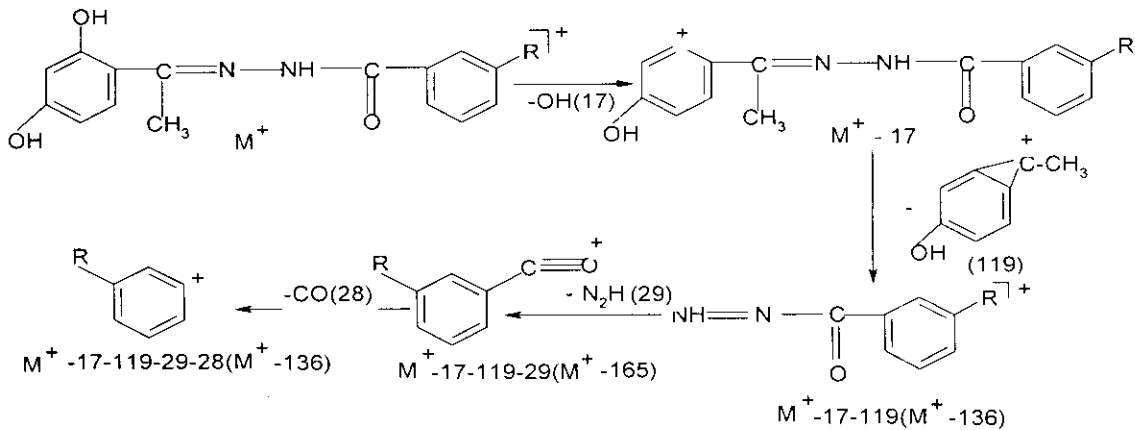
Trên phổ khối lượng của các hidrazon thấy xuất hiện các pic có số khối ứng với ion phân tử mà số khối này trùng với phân tử khối của phân tử, cũng như các pic có số khối ứng với các ion mảnh tương ứng. Các dữ kiện phổ khối được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Dữ kiện phổ khối lượng của một số hidrazon

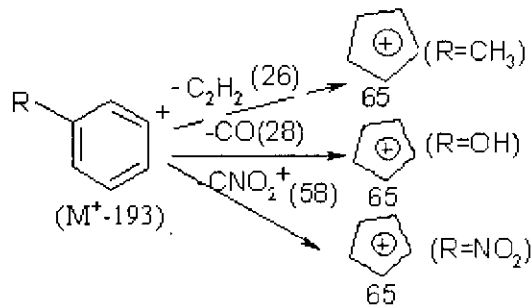


| Chất | R               | M   | m/z                                          |
|------|-----------------|-----|----------------------------------------------|
| 3    | CH <sub>3</sub> | 284 | 284(M <sup>+</sup> ), 267, 148, 119, 91, 65  |
| 6    | OH              | 286 | 286(M <sup>+</sup> ), 269, 150, 121, 93, 65  |
| 7    | NO <sub>2</sub> | 315 | 315(M <sup>+</sup> ), 298, 179, 150, 123, 65 |

Từ bảng trên có thể dẫn ra sơ đồ phân mảnh chung của các hidrazon như sau:



Đến đây, tùy thuộc R mà tách ra các nhóm khác nhau nhưng đều tạo thành ion mảnh xiclopentan:



Như vậy, các dữ kiện phổ hồng ngoại, phổ

cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng đã chứng minh cấu tạo đúng đắn của các hidrazon chúng tôi tổng hợp được.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy Absorbance, phổ cộng hưởng từ proton được ghi trên máy Bruker 500 trong dung môi DMSO thuộc phòng phân tích cấu trúc thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ khối lượng được ghi trên máy AutoSpec Premier thuộc phòng Thí nghiệm Hoá Vật liệu, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN.

Phương pháp tổng hợp các hidrazon được tiến hành theo tài liệu có sẵn mà chúng tôi đã

công bố trước đây [1].

### KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 7 hợp chất benzoyl hidrazon của 2,4-dihydroxiacetophenon từ các chất đầu là axit benzoic thế và 1,3-dihydroxiabenzen. Cấu tạo của các sản phẩm được xác định chính xác bởi phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton và phổ khối lượng. Các chất trên có thể được sử dụng làm chất ức chế chống ăn mòn kim loại. Khả năng ức chế của các hợp chất benzoyl hidrazon của 2,4-dihydroxiacetophenon được công bố ở công trình khác.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Minh Thảo, Vũ Minh Tân, Phạm Văn Nhiều. Tạp chí Hoá học, T. 42(3), 311 (2004).
2. Phạm Văn Nhiều, Vũ Minh Tân, Nguyễn Minh Thảo. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh Học, T. 9(2), 42 (2004).
3. A. S. Fouda, M. M. Gouda, S. I. Abd El-Rahman. Bull. Korea Chem. Soc., Vol. 21(11), 1085 (2000).
4. Osnovnôi praktikum Po organhitreskoi Khimii. V. M. Potapov (dịch từ tiếng Đức), Izd. MIR, M. 95 (tiếng Nga) (1973).
5. Organic Syntheses Collective, Vol. 3.