

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

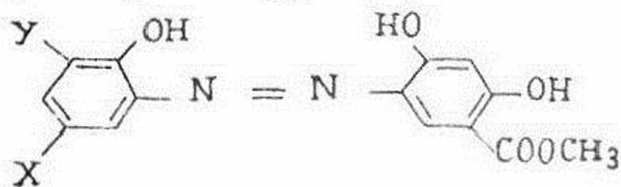
TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

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 COOCH₃ 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

nhóm thế đến một số tính chất đặc trưng như phổ hấp thụ, tính axit của dye chất màu isobensen -TOAB- có nhóm thế cố định ở hợp phần aso (nhân resecxin) là brom còn nhóm ở hợp phần diazo thì biến đổi. Tiếp tục ý đồ đó, trong công trình này chúng tôi tổng hợp nghiên cứu tính chất các dẫn xuất thế của TOAB có nhóm thế cố định ở hợp phần aso là CH₃ - nhóm thế hút điện tử tương đối mạnh- còn nhóm thế ở hợp phần diazo thì biến đổi. Công dẫn xuất này có công thức tổng quát:



X Br, NO₂ Y, H, NO₂

Các chất màu này được điều chế bằng phương pháp diazo hóa các dẫn xuất aminophenol ứng và ghép đôi các muối diazo tạo thành với metyl 2,4-dihydroxibenzoat [3] hoặc axit dihydroxibenzoic ở pH 7,5,8,5. Các chất màu thu được sau khi tinh chế đã được kiểm tra bằng ý giấy. Các kết quả được dẫn ra ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất phản ứng và hằng số vật lý, hóa học của các chất màu

stt	chất màu	Hiệu suất %	R _f	D _{nc} (°C)
1	 Br-TOAB-COOCH ₃	72	0,562	190
2	 NO ₂ -TOAB-COOCH ₃	76	0,553	175
3	 (NO ₂) ₂ -TOAB-COOCH ₃	78	0,58	250
4	 TOAB-COOCH ₃	72	0,483	157
5	TOAB-COOH ₁	80	0,600	218

Một số tính chất đặc trưng của các chất màu đã tổng hợp được.

1 - Hằng số phân ly axit

Hằng số phân ly axit của chất màu được dẫn ra ở bảng 2.

Bảng 2. Hằng số phân ly axit của các chất màu

Số tt	Chất màu	pK ₁	pK ₂
1	TOAB-COOCH ₃	5,22	7,92
2	Br-TOAB-COOCH ₃	5,02	7,27
3	NO ₂ -TOAB-COOCH ₃	4,81	6,70
4	(NO ₂) ₂ -TOAB-COOCH ₃	4,45	6,62

Qua bảng 2 chúng tôi nhận thấy, hằng số phân ly axit của các chất màu tổng hợp tăng dần theo thứ tự: TOAB-COOCH₃ < Br-TOAB-COOCH₃ < NO₂-TOAB-COOCH₃ < (NO₂)₂-TOAB-COOCH₃.

2 - Phổ hấp thụ

Chúng tôi đã ghi phổ điện tử của các chất màu điều chế được trên máy UV SP8-400. quả được dẫn ra ở bảng 3

Bảng 3. Những đặc trưng của phổ hấp thụ của các chất màu

Số tt	Chất màu	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (1/mol cm)
1	TOAB-COOCH ₃	444	14.220
2	BR-TOAB-COOCH ₃	450	14.230
3	NO ₂ -TOAB-COOCH ₃	430	14.490
4	(NO ₂) ₂ -TOAB-COOCH ₃	440	17.350
5	TOAB-COOH ₁	440	19.950

Những số liệu của bảng 3 chỉ rõ rằng, hệ số hấp thụ phân tử ϵ_{max} của các chất màu theo thứ tự tăng tính axit của chúng.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Các dẫn xuất 2-aminophenol được điều chế theo phương pháp đã biết [4,5].

Điều chế metyl, 2,4-dihydroxibezoat [3].

Điểm nóng chảy của các hợp chất được đo trên máy Boctius (CHDC Đức)

Phổ hấp thụ được ghi trên máy UV SP8-400 PYE UNICAM (Anh)

Giấy sắc ký FN₆. Hệ dung môi - Piridin: butylaxetat: NH₃ 5:5:3

Hằng số phân ly axit được xác định theo phương pháp đo quang: giá trị pH được đo bằng pH-mét RAKETLIS PW 3409 (Philip - Hà lan)

Phương pháp điều chế các dẫn xuất của metyl-5-(2-hydroxiphenylazo) 2,4-dihydroxibenzol

1 - Làm lạnh dung dịch dẫn xuất của 2-aminophenol (0,01 mol) trong 50 ml nước và 10 ml đặc đến 0-3°C. Vừa khuấy vừa rót từ từ dung dịch 0,7g NaNO₂ trong 10 ml nước vào dung dịch trên. Sau đó rót dung dịch muối diazoni vừa nhận được vào dung dịch metyl 2,4-dihydroxibenzol (0,01 mol) trong dung dịch NaOH 5% đã được làm lạnh đến 0-3°C, đồng thời khuấy liên tục. Dùng giấy chỉ thị pH để theo dõi phản ứng. Nếu môi trường phản ứng axit, cần thêm vào dung dịch NaCO₃ 10% cho đến pH của hỗn hợp bằng 7,5-8,5. Để yên 2 giờ. Sau đó vừa khuấy vừa thêm dung dịch HCl 10% đến phản ứng axit theo chỉ thị công gỗ (pH 2-3), chất màu kết tủa và lắng xuống. Lọc lấy sản phẩm trên phễu buche. Rửa sản phẩm bằng nước đến khi lọc trung tính. Kết tinh lại sản phẩm trong ancol etylic. Sản phẩm là một hỗn hợp của một bisazo.

2 - Tinh chế sản phẩm

a. Tinh chế sơ bộ. Hòa tan sản phẩm thô vào dung dịch NaOH 5%, lọc lấy phần tan, trung hòa từ từ bằng dung dịch axit clohidric loãng đến pH 2-3. Lọc thu kết tủa, ép khô rồi hòa tan trong etanol. Lọc lấy nước rồi pha loãng bằng nước cất, sản phẩm tách ra ở dạng bông màu đỏ lu. Lọc lấy sản phẩm, sấy khô ở 70-80°C.

b. Tách mono ra khỏi sản phẩm phụ bisazo. Pha dung dịch nước muối bão hòa, kiêm hóa dung dịch NaOH 5% đến pH=10.

Cho sản phẩm đã tinh chế sơ bộ vào dung dịch trên, khuấy kỹ 15 phút, lọc trung hòa nước c bằng axit clohidric loãng đến pH 5-6. Lọc thu kết tủa, ép khô.

Tinh chế sản phẩm này một lần nữa như trên, rửa bằng nước nóng, ép khô, sấy ở 70°C. Độ nh khiết của sản phẩm được kiểm tra bằng sắc ký giấy. Sản phẩm sau khi tinh chế được nghiền nhỏ hòa tan bão hòa trong ancol tuyệt đối, cho bay hơi etanol trên bếp cách thủy ở 40°C. Lọc sản phẩm, sấy khô.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 4 dẫn xuất của dãy chất màu trioxiazobenzene có phần axo cố định là methyl 2, 4-dihydroxybenzoat. Đã xét ảnh hưởng của các nhóm thế ở cả hai phần axo và diazo đến tính ổn định của chất màu. Trong dãy chất màu này, hệ số hấp thụ phân tử tăng theo tính axit của chúng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Nguyễn Thị Huệ, Lương Ngọc Anh. Tạp chí hóa học T. 27, N 2, 28 (1989).
Nguyễn Thị Huệ, Mẫn Văn Hải. Tạp chí khoa học ĐHTH Hà Nội, N. 4, 24 (1989).
Robinson Shah J. Chem. Soc. P. 1496 (1934)
Marcel Moltier Arch. Sci. Phys. Nat. 16, P. 301 (1934), C. A. Vol 29, 3322¹ (1935).
Organisch-chemisches Grundpraktikum 13 Auflage S. 341 (1974).

Nguyễn Thị Huệ, Đặng Văn Thanh

SYNTHESIS AND STUDY PROPERTIES OF SOME DERIVATIVES
OF 4-(2-HYDROXYPHENYL-AZO) RESORCINOL, CONTAINING
DIFFERENT -N=N-COOCH₃-SUBSTITUENT IN RESORCINOL NUCLEUS
AND VARIOUS SUBSTITUENTS IN PHENOL NUCLEUS

Four Derivatives of Trioxiazobenzene, in which methyl 2,4 dihydroxybenzoate is constant part, were synthesized. The influence of some different substituents in both azo and diazo parts of dyes has been investigated. In this series of dyes the molecular absorption coefficient is increasing in dependence on their stability.

Bộ môn HHC - ĐHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-11-1990