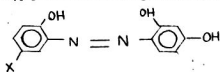


Thị Huệ,
và Hải

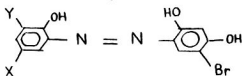
HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
DẪN XUẤT CỦA CHẤT MÀU
(4-HYDROXIPHENYLAZO) REZOCXIN
(NHÓM THỂ BRÔM CỐ ĐỊNH
TRÊN NHÂN REZOCXIN VÀ CÁC NHÓM
KHÁC NHAU TRONG NHÂN PHENOL

Trong công trình trước đây [1] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu tính chất của các dẫn xuất của chất màu 4-(2-hydroxiphenylazo) rezocxin có các nhóm thế khác nhau ở vị trí para đối với nhóm hydroxi của hợp phần diazo với công thức tổng quát



X = CH₃Cl, Br, I, NHCOCH₃, NO₂

Để nghiên cứu hơn ảnh hưởng của các nhóm thế đến một số tính chất đặc trưng (phổ hấp thụ UV) của chất màu chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu dãy chất màu TOAB có nhóm thế ở hợp phần azo (nhân rezocxin) là brom còn nhóm thế ở hợp phần diazo thì biến đổi công thức tổng quát

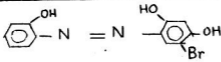
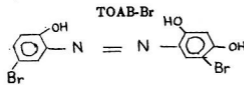
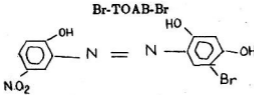
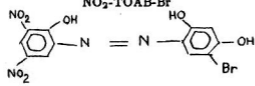


X = Br, NO₂

Y = H, NO₂

Chất màu này được điều chế bằng phương pháp diazo hóa các dẫn xuất aminophenol và ghép đôi các muối diazo tạo thành với 4-bromrezocxin ở pH 5,5 - 6,5. Các chất được sau khi tinh chế đã được chạy sắc ký giấy và phân tích hàm lượng nitơ. Các kết quả đưa ra bảng 1.

Bảng 1. Một số hằng số vật lý và hóa học của các chất màu

Số tt	Chất màu	Thành phần nitơ (%)		D_{nc} (°C)	R_f
		lý thuyết	tìm được		
1		9,04	8,56	235	0,70
2	<p style="text-align: center;">TOAB-Br</p> 	7,22	6,85	255	0,48
3	<p style="text-align: center;">Br-TOAB-Br</p> 	11,86	11,42	237	0,50
4	<p style="text-align: center;">NO₂-TOAB-Br</p>  <p style="text-align: center;">(NO₂)₂-TOAB-Br</p>	14,04	13,56	271	0,57

Xét một số tính chất đặc trưng của các chất màu thu được

1. Phổ hấp thụ

Qua phổ hấp thụ của các chất màu được dẫn ra ở hình 1, chúng tôi nhận thấy

- Khi đưa các nhóm thế NO₂, Br vào hợp phần diazo và nhóm thế Br vào hợp phần azo dẫn đến sự dịch chuyển batocrom.

- Trong các dẫn xuất thế brom cũng có sự dịch chuyển batocrom từ dẫn xuất thế brom ở phần diazo qua dẫn xuất thế ở hợp phần azo và chất màu TOAB với nhóm thế brom cả ở azo và diazo có cực đại hấp thụ ở bước sóng dài hơn cả (xem hình 1). Trong dãy này chất Br-TOAB-Br cũng có cường độ hấp thụ lớn nhất.

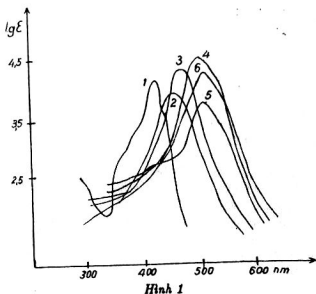
- Ngược lại, đối với các chất màu có chứa nhóm NO₂ ở hợp phần diazo và hợp phần azo chứa hoặc không chứa brom thì cực đại hấp thụ không khác nhau lớn. Tuy vậy, trong dãy chất màu có chứa 2 nhóm NO₂ ở hợp phần diazo và hợp phần azo không chứa nhóm thế nitơ có cường độ hấp thụ cao hơn cả.

hạng số phân ly axit

hạng số phân ly axit của các chất màu
ra ở bảng 2.

Bảng 2
hạng số phân ly axit của các chất màu

Chất màu	pK ₁	pK ₂
Br	5,69	8,24
AB - Br	5,25	8,08
OAB-Br	4,94	7,10
TOAB-Br	4,50	7,10



Hình 1
Phổ hấp thụ của các dẫn xuất thế của TOAB.
1 - Br-TOAB, 2 - TOAB-Br, 3 - Br-TOAB-Br,
4 - (NO₂)₂-TOAB, 5 - (N)₂-TOAB-Br,
6 - NO₂-TOAB-Br.

bảng 2 chúng tôi nhận thấy, với các chất màu TOAB mà trong đó phần azo đều có chứa
trung các nhóm thế ở phần diazo lại thay đổi thì tính axit của chất màu cũng thay đổi,
tăng dần từ phần diazo không thế qua dẫn xuất thế brom đến dẫn xuất thế NO₂. Chất
chứa hai nhóm NO₂ ở phần diazo có tính axit cao hơn cả. Sự biến đổi này cũng tương
tự biến đổi ở các chất màu trong đó phần azo là rezocxin chưa thế [1].

PHẦN THỰC NGHIỆM

dẫn xuất 2-aminophenol được điều chế theo phương pháp đã biết [2, 3].

1 chế 4-bromrezocxin theo [4].

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

hấp thụ được ghi trên máy SP8-300 UV/Vis PYE UNICAM (Anh)

ý sắc ký FN₀.

đụng môi - Piridin : n-butylaxetat: NH₃ 7:5:3

g số phân ly axit được xác định theo phương pháp đo quang, giá trị pH được đo trên
mét RAKETLIS PW 3409 (Philip).

ơng pháp điều chế các dẫn xuất của 4-(2'-hidroxiphenylazo) 6-bromrezocxin:

làm lạnh dung dịch dẫn xuất của 2-aminophenol (0,01 mol) trong 100ml nước và 3ml axit
đặc đến 0-3°C, vừa khuấy vừa rót từ từ dung dịch 0,7g NaNO₂ trong 10ml nước vào
h trên. Sau đó rót dung dịch muối diazoni vừa nhận được vào dung dịch 4-bromrezocxin
l) trong dung dịch Na₂CO₃ 10% đã được làm lạnh đến 0-3°C, đồng thời khuấy liên tục.
y chỉ thị pH để theo dõi phản ứng, nếu môi trường phản ứng axit quá, cần thêm một ít
h Na₂CO₃ cho đến pH của hỗn hợp phản ứng bằng 5,5-6,5. Để yên 2 giờ. Sau đó vừa
tra thêm dung dịch HCl 10% đến phản ứng axit theo giấy chỉ thị Công gô (pH 2-3), chất
kết tủa và lắng xuống, lọc lấy sản phẩm trên phễu buche. Rửa sản phẩm bằng nước đến

khi nước lọc trung tính. Kết tinh lại và sản phẩm trong ancol etylic. Sản phẩm là một hỗn hợp của mono và bisazo. Hiệu suất vào khoảng 60%.

2. Tinh chế sản phẩm

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

b - Tách mono ra khỏi sản phẩm phụ bisazo. Pha dung dịch nước muối bão hòa, kiềm bằng 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 lọc 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 tinh khiết của sản phẩm được kiểm tra bằng sắc ký giấy. Sản phẩm sau khi tinh chế được nhỏ rồi hòa tan bão hòa trong etanol tuyệt đối, hơ bay hơi etanol trên bếp cách thủy ở 70°C. Lọc sản phẩm sấy khô.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 4 dẫn xuất của dãy chất màu TOAB có phần azo cố định là 4-bromresorcinol. Độ tinh khiết của các chất màu đã được khẳng định bằng kết quả phân tích nitơ và sắc ký. Đã xét ảnh hưởng của một số nhóm thế khi có mặt ở cả hai phần azo và diazo đến tính acid của chất màu. Trong dãy chất màu này cao hơn cả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Huệ, Lương Ngọc Anh. Tạp chí hóa học T. 27, N. 2, tr. 28-30, 1989.
2. Marcel Moltier Arch. Sci. Phys. Nat. 16, 301 (1934), C. A. Vol 29, 3322 (1935).
3. Organisch - Chemisches - Grund - Praktikum - 13 Auflage 341 (1974)
4. M. Nicrenstein Organic Syntheses T. 2, 557 (1955).

Nguyễn Thị Huệ, Man Van Hai

SYNTHESIS AND STUDY PROPERTIES OF SOME DERIVATIVES OF 4-(2-HYDROXYPHENYL-AZO) RESORCINOL, CONTAINING CONSTANT BROM-SUBSTITUENT IN RESORCINOL NUCLEUS AND VARIOUS SUBSTITUENTS IN PHENOL NUCLEUS.

Four Derivatives of Trioxyasobenzene, in which 4-bromoresorcinol is Constant Part, were synthesized. Their Purity is confirmed by the Nitrous Analysis and by Paper Chromatography. The Influence of Substituents in the both azo and diazo Parts to the acid properties of Dyes was studied. In Series (NO₂)₂-TOAB has the Highest Acidity.

Bộ môn Hóa Hữu cơ - ĐHTH Hà Nội