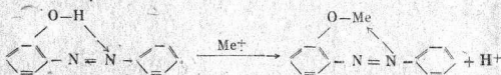


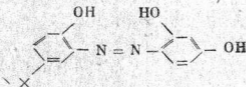
TỔNG HỢP MỘT SỐ CHẤT MÀU AZOREZOXIN

NGUYỄN THỊ HUỆ, VŨ HỒNG QUÂN

Dãy chất màu azorezoxin thuộc loại chất màu mà trong phân tử có chứa nhóm hidroxi ở vị trí octo đối với nhóm azo, do đó chúng có thể tham gia tạo phức với ion kim loại:



Mặt khác, trong dãy này có trioxiazobenzen là một thuốc thử hữu cơ khá lý thú [1] mà các dẫn xuất thế X ở vị trí para đối với nhóm hidroxi ở hợp phần diazo còn ít được nghiên cứu:



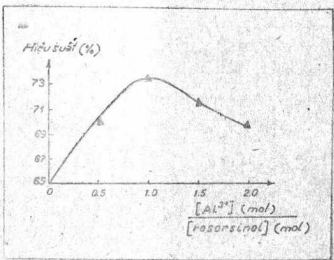
Để góp phần nghiên cứu dãy chất màu azorezoxin, trước hết chúng tôi tìm điều kiện thích hợp để điều chế benzenazorezoxin là chất màu đơn giản nhất. Phương pháp điều chế thường dùng là diazo hóa rồi sau đó ghép đôi. Do hai nhóm hidroxi trong phân tử rezoxin có sự phân bố meta nên phản ứng ghép đôi của muối diazoni với rezoxin luôn tạo nên một hỗn hợp gồm monoazo, bisazo và có thể có cả triazo (trong đó bisazo bao gồm hai đồng phân 2,4- và 4,6-) với tỷ lệ khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng.

Monoazobenzenrezoxin đã được điều chế từ lâu [2] nhưng trong các tài liệu đều không đề cập đến vấn đề tách sản phẩm tinh khiết. Do đó chúng tôi đặt cho mình nhiệm vụ điều chế sản phẩm tinh khiết. Trước hết, chúng tôi tiến hành điều chế monoazobenzenrezoxin theo tài liệu [2] bằng cách diazo hóa anilin, rồi ghép đôi với rezoxin ở pH = 8 - 8,5, và nhiệt độ 0 - 5°C. Qua kết quả phân tích nguyên tố cho thấy hàm lượng nitơ trong sản phẩm phản ứng cao hơn theo lý thuyết. Kiểm tra bằng sắc ký giấy cũng cho thấy, ngoài sản phẩm chính monoazo, còn có lẫn các đồng phân 2,4- và 4,6- bisazo. Qua nhiều lần tinh chế, chúng tôi đã thu được một chất có màu đỏ nhạt, nóng chảy ở 160 - 161°C, có kết quả phân tích nguyên tố nằm trong vùng sai số cho phép, khi chạy sắc ký giấy chỉ còn một vết với $R_f = 0,59$. Để tăng độ tinh khiết của sản phẩm, chúng tôi tiến hành phản ứng ghép đôi trong môi trường axit yếu pH = 5,5 - 6,5 và trong môi trường pH = 5,5 - 6,5 với sự có mặt của ion Al^{3+} . Hiệu suất phản ứng được dẫn ra ở bảng 1.

Bảng 1.

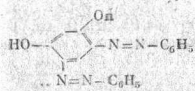
	Môi trường phản ứng ghép đôi		
	pH = 8-8,5	pH = 5,5-6,5	pH = 5,5-6,5/Al ³⁺
Hiệu suất %	80	65	73,6

Khi môi trường thực hiện phản ứng ghép đôi là axit yếu thì hiệu suất tuy có thấp hơn, song do có độ chọn lọc cao hơn nên sản phẩm tinh khiết hơn. Sản phẩm thô sau một lần tinh chế đã đạt được độ tinh khiết cần thiết. Cũng trong môi trường axit yếu, nhưng nếu có mặt của ion Al³⁺ thì hiệu suất phản ứng lại cao hơn, theo chúng tôi có thể là khi có mặt Al³⁺, nhóm hidroxi trong rezoexin bị phân cực và vì vậy làm thuận lợi hơn cho phản ứng ghép đôi. Từ thực nghiệm đã tìm được tỷ lệ 1mol Al³⁺ - rezoexin thích hợp nhất cho phản ứng ghép đôi là 1:1 (hình vẽ 1)

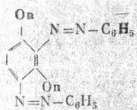


Hình 1

Ngoài việc nghiên cứu tổng hợp monoazo, chúng tôi cũng tiến hành tổng hợp 2,4 - bis (benzenazo) - rezoexin (2,4 - bis BAR) 4,6 - bis (benzenazo) - rezoexin (4,6 - bis BAR):



4,6 - bis (benzenazo) - rezoexin (đỏ nâu)



2,4 - bis (benzenazo) - rezoexin (đỏ)

Theo tài liệu [3] phản ứng ghép đôi lần thứ hai vào rezoexin có thể là vào vị trí 2 hoặc 6 tùy thuộc vào tính kiềm của môi trường phản ứng, và sẽ thu được đồng phân 2,4-bisazo khi môi trường của phản ứng ghép đôi là dung dịch Na₂CO₃ loãng ở pH = 8 - 8,5, còn đồng phân 4,6-bisazo thu được khi môi trường ghép đôi là dung dịch NaOH loãng ở pH = 8,5 - 9. Tuy nhiên kết quả chạy sắc ký giấy cho thấy hai sản phẩm điều chế đều không tinh khiết, chúng lẫn vào nhau khá nhiều. Để tách hai đồng phân này dưới dạng tinh khiết, chúng tôi đã dựa vào tính tan của chúng trong môi trường kiềm. Đồng phân 4,6-bisazo được chiết từ hỗn hợp sản phẩm phản ứng nhờ dung dịch KOH 2% trong clorofoc. Bằng cách này chỉ sau một vài lần tinh chế sản phẩm đã đạt được độ tinh khiết cần thiết.

Mặt khác, chúng tôi cũng tiến hành điều chế các bisazo này bằng phương pháp ghép đôi muối phenyldiazoni với rezocxin theo tỷ lệ mol 1 : 2 với sự có mặt của ion Al^{3+} và Cu^{2+} . Kết quả cho thấy, trong điều kiện phản ứng này, lượng đồng phân 2,4-bis BAR tăng lên khá rõ rệt, còn đồng phân 4,6-bis BAR còn một lượng rất nhỏ. Sở dĩ như vậy, theo chúng tôi có thể là đồng phân 2,4-bis BAR vừa tạo thành tương tác với ion kim loại tạo ra phức có độ bền cao hơn so với phức của đồng phân 4,6-bis BAR. Thật vậy, qua kết quả xác định độ bền của phức Cu^{2+} với hai đồng phân trên, phức Cu^{2+} của đồng phân 2,4-bis BAR có độ bền lớn hơn đồng phân 4,6-bis BAR.

Qua các kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 2 chúng tôi đã xác định được hằng số bền và thành phần của 2 phức này.

Bảng 2

Chất	2,4-bis BAR	4,6-bis BAR
pK_b	9,13	6,89
Thành phần phức	1 : 1	1 : 1

Kết quả vừa nêu trên có một ý nghĩa quan trọng trong việc định hướng phản ứng ghép đôi lần thứ hai của muối diazoni vào phân tử rezocxin, và có thể ứng dụng để điều chế đồng phân 2,4-bis BAR với độ tinh khiết cao.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Điểm chảy của các hợp chất được đo trên máy Boettus (CHDC Đức). Giấy sắc ký FN_6 : hệ dung môi dùng: cacbon tetraclorea: metanol theo tỷ lệ 2:1 về thể tích. Phổ hồng ngoại được ghi trên máy UR-20 (CHDC Đức). Việc phân tích nguyên tố được tiến hành tại phòng Phân tích hữu cơ thuộc Bộ môn Hóa-hữu cơ, khoa Hóa Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.

1. Điều chế 4-(benzenazo) - rezocxin

1.1. Diazo hóa anilin được thực hiện theo tài liệu [3].

1.2. Điều chế 4-(benzenazo)-rezocxin bằng phản ứng ghép đôi của muối diazo với rezocxin trong môi trường axit yếu ($pH = 5,5-6,5$) với sự có mặt của ion Al^{3+} .

a) Hòa tan $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,025 mol) và rezocxin (0,026 mol) vào 20 ml nước và làm lạnh dung dịch đến $0-5^\circ C$. Cho nhanh dung dịch muối diazoni đã được điều chế từ 0,025 mol anilin. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 1 giờ ở $0-5^\circ C$. Trong quá trình phản ứng phải kiểm tra môi trường, nếu cần thiết phải thêm dung dịch $NaOH$ 5%, để giữ cho môi trường luôn có $pH = 5,5-6,5$. Khi phản ứng kết thúc axit hóa bằng HCl 1:1 đến $pH = 0-1$. Lọc lấy sản phẩm và rửa nhiều lần bằng HCl 10% lạnh, rửa hai lần bằng nước lạnh. Lọc, sấy khô. Hiệu suất: 3,95.(73%)

b) Tinh chế sản phẩm. Hòa tan sản phẩm thô vào dung dịch NaOH 5%, lọc, axit hóa dịch lọc bằng axit clohidric loãng. Lọc lấy sản phẩm, ép khô, rồi hòa tan vào etanol và lọc qua giấy lọc thường. Pha loãng nước lọc bằng nước cất, kết tủa tách ra ở dạng bông. Lọc, sấy khô ở 70–90°C. Sản phẩm nóng chảy ở 160–161°C; $R_f=0,59$.

Phân tích nguyên tố:	%	%H	%N
Tim thấy:	67,42	5,07	13,08
Tính:	67,29	4,67	13,08

2. Điều chế 2,4-bis (benzenazo) - rezocxin

2.1. Diazo hữu anilin được thực hiện theo tài liệu [3].

2.2. Ghép đôi với rezocxin.

a) Hòa tan rezocxin (0,02 mol) vào 40 ml dung dịch Na_2CO_3 20%, làm lạnh dung dịch đến 0–5°C, rồi cho nhanh vào dung dịch muối diazoni. Khuấy liên tục hỗn hợp phản ứng ở 0–5°C trong 1 giờ, và giữ pH=5–6. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước lạnh, sấy khô ở 80–100°C. Hiệu suất 4,7g (74%).

b) Tinh chế sản phẩm. Hòa tan sản phẩm thô vào dung dịch kiềm 5%. Lọc, lấy phần không tan. Rửa bằng dung dịch kiềm 3 lần, sau đó rửa bằng axit clohidric loãng và cuối cùng bằng nước lạnh. Ép khô rồi hòa tan vào clorofoc nóng. Lọc, cho bay hơi bớt nước lọc, thêm etanol cho đến khi có kết tủa màu đỏ tách ra. Lọc thu kết tủa, rửa bằng etanol, sấy khô ở 80–100°C, được các tinh thể hình kim, có điểm chảy 220–221°C. $R_f=0,69$.

Phân tích nguyên tố:	%C	%H	%N
Tim thấy:	68,50	5,0	18,20
Tính:	67,86	4,4	17,61

3. Điều chế 4,6 - bis (benzenazo) - rezocxin

Hòa tan rezocxin (0,02 mol) vào 20 ml dung dịch NaOH 10% và làm lạnh đến 0–5°C. Rót dung dịch muối diazoni vào và khuấy liên tục trong 1 giờ ở 0–5°C, và giữ cho môi trường có pH=8,5–9. Khi phản ứng kết thúc, axit hóa dung dịch bằng axit HCl 5% đến pH=5–6. Lọc lấy kết tủa và rửa bằng nước lạnh, sấy khô ở 80–100°C. Hiệu suất 4,45g (70%). Sau khi tinh chế, sản phẩm là các tinh thể hình kim, màu đỏ nâu, điểm nóng chảy 209–211°C; $R_f=0,85$.

Phân tích nguyên tố:	%C	%H	%N
Tim thấy:	67,21	4,20	17,4
Tính:	67,86	4,40	17,61

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp mono- và bis - benzenazorezocxin tinh khiết trong môi trường ghép đôi với pH=8–8,5; pH=5,5–6,5 và pH=5,5–6,5 khi có mặt Al^{3+} theo tỷ lệ mol 1:1. Qua hiệu suất và kết quả phân tích sản phẩm, chúng tôi thấy ở môi trường axit yếu tuy hiệu suất giảm, song sản phẩm tinh khiết hơn. Trong môi trường axit yếu với sự có mặt của Al^{3+} với tỷ lệ mol 1:1, hiệu suất cao hơn khi không có Al^{3+} .

1. Lam Ngọc Thụy. Luận án phó tiến sĩ. Odetxa, 1967.
2. В.И. Кузнецов. ЖАХ, №2, 68 (1947).
3. Г. Цоллингер, Химия красителей, Москва 1958, стр. 198.

NGUYEN THI HUE, NGUYEN HONG QUAN

SYNTHESIS OF SOME DERIVATIVES OF AZORESORCINOL

The pure mono- and bis-benzene azo resorcinol have been prepared in a medium of coupling at $\text{pH}=8-8.5$, $\text{pH}=5.5-6.5$ and at $\text{pH}=5.5-6.5$ with the presence of Al^{3+} ions. The highest yield is obtained at $\text{pH}=5.5-6.5$ with the ratio of Al^{3+} - resorcinol = 1: 1 (by mol).

Địa chỉ tác giả: Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội.

(Tiếp theo trang 24)

5. Б.М. Богословский, З.С. Казакова. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. М., Госхимиздат, 1957.
6. Ab. с. 727211, 1980 (Liên xô)
- Ab. с. 733712, 1980 (Liên xô)
7. А.Б. Фасман. Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, Т.17 1967.
8. Д.В. Сокольский, Н.С. Самсонова, А.М. Пак. Труды Ин-та хим. н. АН КазССР, Т. 17, 1967.
9. H. C. de Jongste, F.J. Kuijers and V. Ponec trong Preparation of Catalysts ed. by B. Delmon, Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 1976
10. И. П. Мухленов. Технология катализаторов. Изд. «Химия», Ленинград, 1979.
11. Metals Handbook. 8th ed., V.8, 1973 Amer. Soc. for Metals.
12. R. Adams and others. Organic Syntheses, Vol. 1, 2nd ed., 1949
13. D.A. Sadenhead. N.G. Masse, J. Phys. Chem. 70 (1966) 3558.
14. Cao Thế Hà. Đăng ký sáng chế № 407/XNSC, 1988.
15. Д.В Сокольский. Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, Т.7, 1961, с.100-145.

CAO THE HA, NGO THI THUAN

ABOUT RESEARCH ON THE PREPARATION OF THE NICKEL RANAY

A review on the methods of making alloy catalysts, particularly NiR, was given in this paper the powder metallurgy method was suggested for the preparation of the Ni-al alloy catalyst. The research on the catalytic activity in hydrogenation reaction and phase structure by x-ray method showed that the catalyst prepared by above mentioned method is similar to Nissin catalyst.

Địa chỉ tác giả Khoa Hóa ĐHTH Hà Nội