

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Ing. SIMU GEORGETA MARIA

TEZĂ DE DOCTORAT

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA**

Conducător științific:

Prof. dr. ing. VÂLCEANU RADU

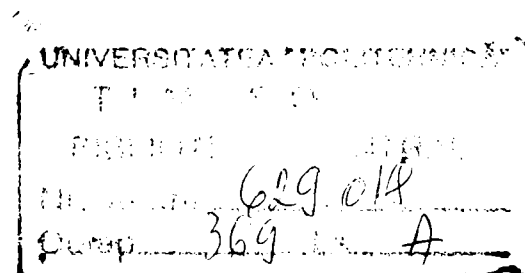
Prof. dr. ing. ALFA XENIA LUPEA

2001

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Ing. SIMU GEORGETA MARIA

**CONTRIBUȚII LA SINTEZA UNOR COLORANȚI
DIRECȚI CU AFINITATE PENTRU FIBRELE
CELULOZICE**



Conducător științific:

Prof. dr. ing. VÂLCEANU RADU

Prof. dr. ing. ALFA XENIA LUPEA

2001

*Dedic această teză părinților mei,
Zita și Gheorghe Flueraș,
fiului și soțului meu.*

INTRODUCERE

Din cele mai vechi timpuri, omul a manifestat o atracție deosebită pentru culoare, primii coloranți fiindu-i oferiți de regnul mineral, vegetal și animal. Din acest motiv chimia coloranților și vopsirea fibrelor textile constituie o ramură a științelor tehnice care s-a dezvoltat din una dintre cele mai vechi îndeletniciri umane. Cunoscută încă din epoca comunei primitive, progrese substanțiale în ceea ce privește "arta tinctorială" au fost făcute începând cu secolul XIII, dar istoria modernă a tehnologiei tinctoriale începe în secolul XIX, secolul creării chimiei organice și a coloranților de sinteză .

Încă din secolul XVIII s-au făcut încercări de elaborare a unor manuale cu caracter de îndrumare, cum ar fi "The all art of dyeing" din 1705 (al cărui autor, de origine germană a rămas necunoscut). Se mai poate cita și lucrarea "L'art de la teinture" (1763), a lui Macquer, care face pentru prima dată o distincție între coloranții substantivi și adjectivi.

Coloranții direcți sau substantivi reprezintă una dintre cele mai valoroase clase de coloranți de sinteză și încă de la apariția primului reprezentant al acestei clase, colorantul Roșu Congo, descoperit în 1884 de către Boettiger succesul acestor coloranți a fost considerabil, deoarece la acea vreme erau primii coloranți capabili să vopsească direct fibrele vegetale, fără intermediul unui agent de mordansare. Cu toate că primii reprezentanți ai acestei clase aveau rezistențe mediocre, coloranții direcți au fost utilizați încă din acea vreme la scară largă. De-a lungul timpului, această clasă s-a diversificat, iar performanțele lor tinctoriale au devenit remarcabile. Pe de altă parte, coloranții direcți au fost una dintre primele și totodată cele mai studiate clase de coloranți; studiile referitoare la vopsirea fibrelor celulozice efectuate cu unii dintre reprezentanții acestei clase au constituit și primii pași făcuți în teoria modernă a vopsirii.

În cadrul acestei clase, coloranții benzidinici au fost mult timp considerați drept lideri de necontestat, datorită faptului că acopereau toată paletă coloristică, aveau performanțe tinctoriale remarcabile și un preț de cost avantajos. Odată cu descoperirea caracterului lor cancerigen, acești coloranți au fost supuși unor restricții severe de interzicere a fabricării și a utilizării acestui sortiment. Astfel, s-a impus înlocuirea acestor coloranți; proces dificil care a ridicat foarte multe probleme.

Ideea prezentei teze a fost de a răspunde acestei provocări și de a sintetiza intermediari capabili să înlocuiască benzidina, respectivi coloranți, care să nu prezinte toxicitate dar să fie cel puțin la fel de performanți ca și omologii lor benzidinici. Din acest motiv ne-am propus sinteza unor diamine aromatice care să poată constitui componente centrale potrivite pentru obținerea în continuare a unei serii de coloranți direcți. Deasemenea ne-am propus și sinteza unor componente de cuplare mai complexe, care nu sunt oferite de cataloagele de reactivi. Sinteza unora din acești compuși s-a putut realiza conform metodelor existente în literatură, deși în multe cazuri a fost necesară găsirea unor parametri de lucru care să conducă la randamente mai mari sau la produși mai unitari, în timp ce pentru alții, nementionați în literatură s-au elaborat procedee originale de sinteză. Cu mici excepții caracterizarea coloranților prin mijloace moderne de analiză fizico-chimică (RMN, RMC, MS) nu a fost întâlnită în literatură, astfel încât trimiterea la lucrări de referință nu a putut fi făcută. Acest fapt ne-a oferit posibilitatea de a folosi spectroscopia de masă (FAB) pentru prima oară în caracterizarea unora dintre compușii sintetizați. Caracterizarea coloranților prin RMN nu a fost posibilă datorită enormei cantități de protoni care saturează semnalul (chiar și în DMSO deuterat).

Cel de-al doilea aspect studiat se referă la interacția coloranților direcți cu substraturi de origine celulozică prin aplicarea în premieră în cazul sistemului coloranți direcți-fibre celulozice a modelului de adsorbție multimodal.

Prezenta teză este structurată pe trei capitole, dintre care două de contribuții originale și se extinde pe 188 pagini, conține 351 referințe bibliografice, 45 tabele și 62 figuri. Partea originală este susținută de un număr de 18 lucrări publicate în periodice sau în volumele unor manifestări științifice, 2 acceptate pentru publicare în periodice și 5 comunicate la diverse sesiuni.

Începuturile acestei teze s-au bucurat de îndrumarea avizată a regretatului prof. dr. ing. Radu Vâlceanu, căruia îi voi păstra mereu o adâncă recunoștință.

Într-un moment de cumpănă, doamna prof. dr. ing. Alfa Xenia Lupea a binevoit să accepte conducerea și ducerea la bun sfârșit a acestei teze. Doresc pe această cale să o asigur de profundul meu respect și să-mi exprim gratitudinea pentru îndrumarea competentă și ajutorul generos pe care mi le-a acordat.

Finalizarea acestei lucrări nu s-ar fi putut face fără sprijinul și încurajarea d-lui dr. ing. Walter Schmidt, care a contribuit la orientarea și perfecționarea mea profesională.

Adresez sincere mulțumiri și recunoștința mea d-lui prof. dr. Ludovic Kurunczi, ale cărui sfaturi competente, ajutor nemijlocit și sprijin generos m-au impulsionat continuu, mi-au deschis noi perspective și m-au ajutat să depășesc, pe parcursul elaborării acestei teze, unele momente de cumpănă.

Doresc să le mulțumesc din suflet și să-i asigur de prețuirea mea pe dna dr. ing. Simona Timofei, pentru fructuoasa și prieteneasca ei colaborare, care a condus la finalizarea unor studii incluse în această lucrare și d-lui ș. l. dr. ing. Eugen Șișu pentru sfaturile avizate și ajutorul pe care mi l-a acordat la realizarea spectrelor de masă incluse în această lucrare.

Profund recunoscătoare, îi mulțumesc d-lui prof. dr. Mircea Mracec, directorul Institutului de Chimie Timișoara pentru încurajările, înțelegerea și sprijinul generos pe care mi le-a acordat.

De asemenea, mulțumesc sincer d-nei ing. Simona Hora, dnei Rogojină Sofia, celorlalți colegi din cadrul Institutului de Chimie și tuturor prietenilor care, într-un fel sau altul m-au ajutat în cercetările efectuate.

Un profund respect și o pioasă aducere aminte celui care a fost dr. ing. Havlik Iaroslav, care mi-a călăuzit primii pași în acest domeniu.

Aleasă prețuire exprim cadrelor didactice ale Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Institutului "Politehnica" din Timișoara, care au contribuit la formarea mea profesională.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru sprijinul moral și înțelegerea de care au dat dovadă pe tot parcursul elaborării acestei teze.

CUPRINS

CAPITOLUL I	1
CONSIDERAȚII TEORETICE	1
I.1. SISTEMUL FIBRE CELULOZICE - COLORANȚI DIRECTI.	1
I.1.1. Fibra celulozică ca substrat	1
I.1.2. Coloranți direcți - clasificare	3
I.2. STRUCTURA COLORANȚILOR DIRECTI. SCURT ISTORIC AL TEORIEI SUBSTANTIVITĂȚII.	15
I.3. INTERACȚIUNI COLORANT - FIBRĂ. CORELAȚII STRUCTURĂ - AFINITATE (SUBSTANTIVITATE).	20
CAPITOLUL II	24
CONTRIBUȚII ORIGINALE	24
II.1. SINTEZE DE INTERMEDIARI.	26
II.1.1. Aparatură și reactivi	26
II.1.2. Notații și prescurtări folosite în lucrare	27
II.1.3. Principalele procese unitare aplicate la sinteza intermediarilor	28
II.1.4. Sinteze de intermediari - componente centrale	33
II.1.4.1. Sinteza 4, 4'-diaminobenzanilidei	33
II.1.4.2. Sinteza N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamidei	39
II.1.4.3. Sinteza 2-hidroxi-4, 4'-diaminobenzanilidei	49
II.1.5 Sinteze de intermediari - componente de cuplare	52
II.2. DIAZOTAREA COMPONENTELOR CENTRALE.	68
II.2.1. Bis-diazotarea 4, 4'-diaminobenzanilidei	68
II.2.2. Bis-diazotarea N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamidei	70
II.2.3. Bis-diazotarea 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilidei	72
II.3. REACTIVITATEA COMPONENTELOR CENTRALE DE DIAZOTARE ÎN REACȚIA DE AZOCUPLARE.	75
II.3.1. Studiul experimental al reactivității grupelor diazo ale 4, 4'-diamino- benzanilidei și ale 2-hidroxi-4, 4'-diaminobenzanilidei	75
II.3.2. Studiul cuantochimic al reactivității grupelor diazo ale 4, 4'-diamino- benzanilidei și ale 2-hidroxi- 4, 4'-diaminobenzanilidei	80
II.4. SINTEZE DE COLORANȚI DIRECTI.	87
II.4.1. Sinteze de coloranți dis-azoici simetrici	87
II.4.2. Sinteze de coloranți dis-azoici asimetrici	97
II.4.3. Sinteze de coloranți tris-azoici	114
II.4.4. Sinteze de coloranți tetrakis-azoici	126
III. APLICAȚII TINCTORIALE ALE COLORANȚILOR DIRECTI AVÂND DREPT COMPONENTĂ CENTRALĂ 4,4'-DIAMINOENZANILIDA.	132
III.1. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND TERMODINAMICA VOPSIRII FIBRELOR CELULOZICE CU COLORANȚII DIRECTI.	132
III.1.1. Echilibrul tinctorial	133
III.1.2. Interacțiuni colorant-fibră	134
III.1.3. Izoterme de adsorbție	134
III.1.4. Mărimi termodinamice caracteristice proceselor tinctoriale	136
III.1.5. Adsorbția coloranților direcți pe fibrele celulozice	139
III.1.6. Determinarea experimentală a afinității	142
III.2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL INTERACȚIEI UNOR COLORANȚI DIRECTI CU UN SUBSTRAT TEXTIL DE ORIGINE CELULOZICĂ.	144
III.2.1. Determinarea experimentală a timpului necesar atingerii echilibrului	

pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) la 96, 86 și 60 °C.	145
III.2.2. Vopsirea la echilibru și estimarea cantitativă a vopsirilor prin spectroscopie în vizibil.	145
III.2.3. Prelucrarea statistică a datelor experimentale și alegerea modelului de adsorbție.	155
III.3. STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI TEORETIC A LIPOFILICITĂȚII/ HIDROFOBICITĂȚII UNOR COLORANȚI DIRECTI	168
III.3.1. Analiza componentelor principale. Descrierea metodei.	169
III.3.2. Determinarea lipofilicității coloranților direcți (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) prin cromatografie în strat subțire de fază inversă și analiza datelor experimentale prin metoda "Analizei componentelor principale".	170
III.3.3. Studiul influenței lipofilicității/hidrofobicității coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) asupra interacției acestora cu bumbacul.	173
CONCLUZII	176
BIBLIOGRAFIE	179

CONSIDERAȚII TEORETICE

I.1. SISTEMUL FIBRE CELULOZICE - COLORANȚI DIRECTI.

I.1.1. Fibra celulozică ca substrat.

Cea mai importantă grupă de materiale cu comportare similară în procesul tinctorial și cu o mare importanță practică o constituie fibrele textile de origine vegetală. Dintre fibrele de acest gen (bumbac, in, cânepă, iută, etc.), bumbacul este constituit din celuloză aproape pură, celelalte conținând cantități variabile de diferite substanțe străine (incruste) cu care celuloza este amestecată intim: pectine, lignină, grăsimi, rășini, substanțe minerale, etc. Prin anumite tratamente chimice și biologice (de exemplu în cazul inului) aceste substanțe însoțitoare pot fi îndepărtate, deoarece acestea pot să modifice comportarea materialelor celulozice față de unele categorii de coloranți. Astfel, materialul constituit din celuloză pură nu poate fi colorat direct cu coloranți acizi sau bazici, pe când materialele cu anumite substanțe însoțitoare (de exemplu iuta) pot fi colorate și cu coloranți acizi sau bazici [1].

Cercetările întreprinse de Haworth [2] și alți cercetători au condus la concluzia că celuloza este o substanță compusă din macromolecule filiforme rezultate prin policondensarea cu eliminare de apă între molecule de D-β-gluco-piranoză, legate β-glicozidic în pozițiile 1,4 conform figurii 1.1.

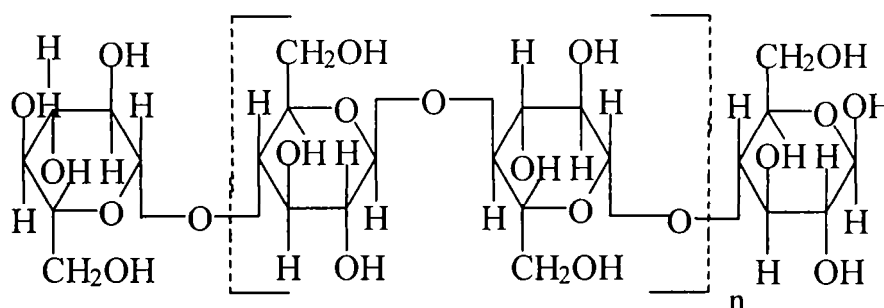


Figura 1.1. Celuloza .

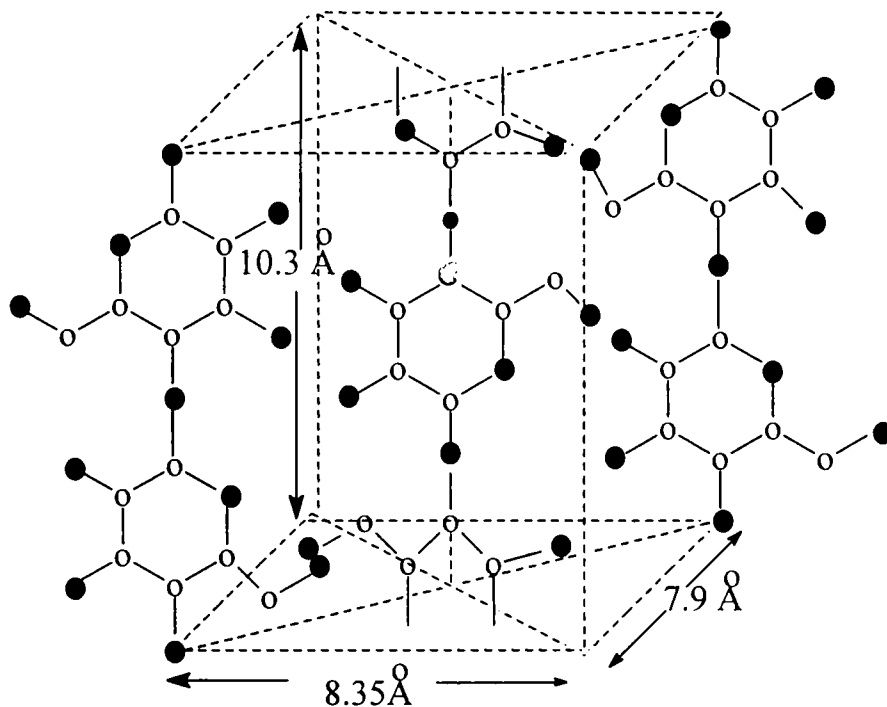
După cum se observă, exceptând capetele macromoleculei, fiecare rest de glucoză conține trei grupe hidroxi alcoolice (două secundare și una primară). Gradul de polimerizare diferă de la un material celulozic la altul; celuloza din bumbac având un grad de polimerizare aparținând domeniului $n = 1200-1300$.

Catenele macromoleculare ale fibrelor celulozice se atrag reciproc prin legături de hidrogen între grupele hidroxi ale unei catene cu cele ale unei catene vecine; conducând la formarea unor fascicule de catene macromoleculare prin aranjarea mai mult sau mai puțin paralelă a acestora.

Cercetători ca Meyer, Mark, Mish, etc au dovedit pe cale röntgenografică dispunerea spațială a unităților de celobioză în macromoleculele celulozice [3,4]. În figura 1.2. se poate remarca că distanța dintre două grupe identice este aceeași de-a lungul axei longitudinale și are valoarea de 10,3 Å. Această distanță constituie, după cum se va vedea în continuare un factor important și în structura coloranților potriviți pentru vopsirea celulozei [5].

În urma acestui aranjament rezultă zone (regiuni) cu caracter pseudocristalin și compact alături de regiuni mai puțin ordonate sau amorfe, colorantul putând să pătrundă în timpul procesului de vopsire numai într-o fracțiune din volumul fibrei [6].

Cele două regiuni caracteristice structurii amfipatice a fibrelor textile: cristalină și amorfă nu sunt însă net diferențiate, trebuind luate în considerare și regiunile intermediare, mezomorfe. Prin urmare, macromoleculele care compun fibra celulozică sunt închise în regiuni bine organizate, cristalele constituind osatura (arhitectonica complexă a fibrei) și în regiuni de slabă organizare (amorfă) accesibile apei și a reactivilor. Regiunile caracterizate printr-o ordine laterală mai avansată sunt mai stabile la acțiunile termice și mecanice. De altfel, rezistența mecanică a fibrei este mărită și datorită faptului că macromoleculele având lungimi diferite nu se termină în același loc [3], [7-9].



(unde ○ și ● reprezintă atomii de carbon, respectiv de oxigen implicați în structură).

Figura 1.2. Aranjarea spațială a catenelor de celobioză în celuloză [3].

Regiunile unde ordonarea este imperfectă, cele amorfă și probabil cele mezomorfe, sunt penetrabile pentru agenții de umflare ca apa și solvenții organici (în general solvenți slab polari sau polarizabili), datorită faptului că conțin goluri și pori care își schimbă dimensiunea în mediu apos, mai ales la cald permițând alipirea la catenele macromoleculare a moleculelor de apă prin legături de hidrogen cu grupele hidroxi din structura acestora. În unele cazuri, se produc la penetrația în fibră a agenților amintiți, deformații temporare care permit introducerea în structura acestora a moleculelor de dimensiuni mai mari decât a solvenților, ca cele ale coloranților. În unele cazuri, deformațiile pot căpăta un caracter permanent. În ultimă instanță, structura zonei amorfă este un factor care controlează desfășurarea vopsirii: dacă gradul de orientare în zonele amorfă este mic, aceste zone având o structură afânată, penetrabilitatea pentru coloranți este mare și invers, dacă gradul de orientare este mare structura zonelor amorfă este compactă, penetrabilitatea pentru coloranți fiind redusă.

Orientarea zonelor de mică și mare cristalinitate poate fi investigată iar distribuția acestei zone poate fi determinată prin mijloace röntgenografice, microscopie cu lumină polarizată și dicroism circular [3], [10,11].

De o deosebită importanță în desfășurarea fenomenului tinctorial este diametrul porilor din celuloza umflată deoarece, așa cum s-a precizat anterior colorantul nu poate pătrunde decât într-o fracțiune din volumul fibrei. Această problemă a fost mult cercetată, de cercetători ca McBain, Kistler, Manegold, Morton, Hunt, etc., pe baza acestor cercetări considerându-se ca valori medii pentru raza porilor celulozei umflate 30 până la 60 Å [3].

Cercetători ca Neale și Stringfellow au estimat experimental suprafața internă a fibrei celulozice efectuând o serie de vopsiri [12]. Harris și Purves la rândul lor au calculat această suprafață prin metode analitice, tratând fibrele celulozice cu etoxid de taliiu [13]. S-a calculat

astfel, o suprafață internă de $4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$. La aceeași valoare au ajuns Gilles și Hassan [14] pentru substraturi de celuloză și chitină, în ipoteza unei adsorbții în strat monomolecular. Pentru colorantul Roșu Direct 81 s-a putut calcula suprafața internă a fibrei corespunzătoare cu cea calculată din sorbția de umiditate, umflare și sorbție de iod pentru diferite fibre celulozice [15].

Estimarea suprafeței interne a celulozei s-a mai făcut cu ajutorul izotermelor de adsorbție a apei de către celuloză (prin metoda BET), respectiv prin măsurători calorimetrice ale diferitelor călduri de adsorbție a apei pe fibra celulozică [16-18]. După unii cercetători, adsorbția apei pe fibra celulozică este o adsorbție în strat monomolecular; valorile obținute în acest caz fiind mai mici de $10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$. În ipoteza unei adsorbții în straturi multiple, pentru estimarea suprafeței interne a celulozei s-a folosit metoda Gouy-Chapmann, obținându-se pentru suprafața internă a fibrelor celulozice valori cuprinse între $110-226 \text{ cm}^2/\text{g}$ [19-22].

Prin urmare, valorile suprafeței interne a fibrelor celulozice obținute de diverși cercetători (prin diferite metode) sunt în general apropiate. Totuși au existat și excepții. Astfel, din datele experimentale obținute de Madras, McIntosh și Mason suprafața internă (în cazul utilizării Celofanului ca substrat) ar avea valoarea de $56 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$. Crank a obținut valori de ordinul $46 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ [3].

Agenții oxidanți puternici transformă grupele CH_2OH în grupe COOH modificând astfel capacitatea de interacție a fibrelor celulozice cu coloranții și micșorându-le mult rezistența mecanică [23].

I.1.2. COLORANȚI DIRECTI. CLASIFICARE.

Coloranții direcți sau substantivi fac parte din clasa coloranților anionici, având minimum două grupe azo în moleculă și grupe sulfonice care, sub formă de săruri de sodiu le conferă solubilitate în apă [1], [24]. Din punct de vedere tinctorial, acești coloranți se caracterizează prin proprietatea de a vopsi direct, din soluții apoase neutre sau alcaline fibrele celulozice native și regenerate, fără intermediul unui mordant, ceea ce alți coloranți anionici (de exemplu cei acizi) nu o pot face. În schimb, unii dintre coloranții direcți, datorită caracterului lor anionic, pot vopsi și materialele proteice (lâna, mătasea naturală, pielea) din soluții neutre sau slab acide și la temperaturi mai ridicate [25].

Din punct de vedere structural, clasa coloranților direcți include o gamă largă de compuși, marea majoritate a acestora având o structură azoică [3], [7,8], [26-32]. Se cunosc însă și coloranți direcți cu structură oxazinică și ftalocianinică [26], [30].

Datorită faptului că coloranții direcți reprezintă în clasa coloranților azoici grupa cea mai numeroasă și mai complexă sub raport structural, prezentarea principalelor tipuri de coloranți direcți se poate face fie după principala structură caracteristică care conduce la substantivitate, fie după modul de obținere a acestora. [1], [3], [7,8], [19-35].

Astfel, după primul criteriu se disting următoarele tipuri principale de coloranți azoici direcți: catenari, benzidinici, stilbenici, ureici, tiazolici, triazinici, derivați de la 4,4'-diaminodifenilamină, etc [19-34].

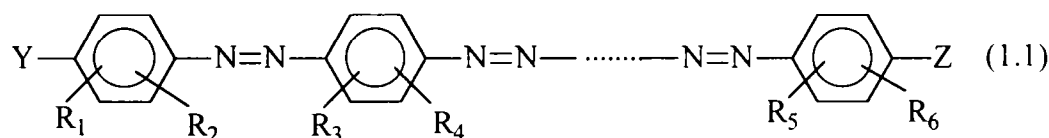
După modul de obținere, se disting următoarele tipuri principale de coloranți azoici direcți: coloranți azoici direcți obținuți exclusiv prin procese de diazotare și cuplare (coloranți monoazoici, disazoici primari, disazoici secundari, trisazoici și tetrakisazoici), coloranți direcți obținuți prin procese de condensare a unor azoderivați mai simpli (condensări de nitro-cu aminoderivați, condensarea reductivă de nitroderivați, condensarea oxidativă de aminoderivați, condensarea amino-azo-derivaților prin fosgenare sau cu clorură de cianuril), coloranți direcți metal complecși și coloranți direcți retratabili (cu formaldehidă, cu săruri de crom sau de cupru, cu polimeri ce conțin grupe puternic bazice, respectiv diazotabili) [25-34].

Coloranții direcți se caracterizează în general prin rezistențe mediocre la tratamente umede (datorită solubilității lor) și rezistențe la lumină de la slabă la foarte bună. Sunt relativ ieftini și ușor de aplicat. Din aceste considerente au fost și sunt foarte mult utilizați în industria textilă, în ciuda unor coloranți noi, apăruiți ulterior și cu proprietăți tinctoriale superioare (de exemplu coloranții reactivi). De altfel, în ierarhia coloranților, coloranții direcți au ocupat mult timp locul doi, fiind întrecuți doar de coloranții de sulf [24].

În continuare, se vor prezenta tipurile mai importante de coloranți direcți, grupate după structura caracteristică care contribuie la substantivitatea acestora față de fibrele celulozice.

I.1.2.1. Coloranți azoici catenari.

Coloranții de acest tip au structura generală de forma (1.1), fiind constituiți dintr-un șir liniar de nuclee benzenice și naftalinice legate în serie între ele prin grupe azo, în pozițiile 1,4; 2,5; 2,6. Prezența în molecula acestor coloranți a minimum două grupe azo este absolut necesară, lungirea catenei polienice determinând închiderea culorii și mărirea substantivității lor [3], [7,8], [25-35].



unde: Y = H, NH₂;

Z = OH, NH₂, NHR, etc.;

R_n = diverși substituenți.

Coloranții substantivi catenari conțin în molecula lor și un anumit număr de grupe sulfonice care, sub formă de săruri le asigură solubilitate în apă. Acești coloranți sunt de diferite tipuri, dar practic, la sinteza lor nu se depășește în general structura tetrakisazoică din motive de puritate și randament. Coloranții disazoici care nu conțin acid I sau un derivat al acestuia la capătul moleculei (final), nu prezintă substantivitate decât dacă la unul din capetele moleculei au în poziția para față de grupa azo o grupă NH₂ conjugată cu aceasta prin intermediul unui nucleu aromatic și dacă cel puțin două din nucleele aromatice ale moleculei sunt naftalinice, iar la celălalt capăt al moleculei se află o grupă OH sau NHR. Coloranții disazoici de acest tip, având o grupă NH₂ la un capăt al moleculei, pot fi diazotați după aplicarea pe fibrele celulozice, urmând a fi tratați cu o componentă de cuplare în scopul obținerii unei colorații rezistente la tratamente umede. Dacă colorantul conține minimum trei grupe azo în moleculă nu mai este necesară prezența grupei NH₂ ci doar a unui nucleu naftalinic pentru a avea substantivitate pentru materialele textile celulozice.

Coloranții catenari se pot obține prin tratarea unei diazocomponente cu o amină primară aromatică, care cuplează în para față de grupa NH₂, urmată de diazotarea aminoazocompusului rezultat și tratarea cu o altă amină primară aromatică care cuplează în para față de grupa NH₂ și așa mai departe, ultima componentă fiind ori o amină ori un hidroxiderivat aromatic [36-49].

În cazul în care este necesară prezența la capătul inițial al moleculei de colorant a unei grupe NH₂, în poziție para față de grupa azo, se pornește de la o N-acil-1,4-fenilendiamină sau de la o 4-nitroanilină, utilizată ca diazocomponentă. Final, după terminarea seriei de cuplări succesive, pentru a obține produsul cu o grupă amino terminală, se hidrolizează grupa N-acilamino, respectiv se reduce grupa nitro cu o soluție de sulfură de sodiu. Compușii N-acil-1,4-arilendiaminici pot fi utilizați pentru sinteze de coloranți azoici în lanț în felul următor: după diazotare și cuplare cu o componentă de cuplare se hidrolizează grupa acilamino, respectiv se reduce grupa nitro de la produsul format, apoi se diazotează grupa amino

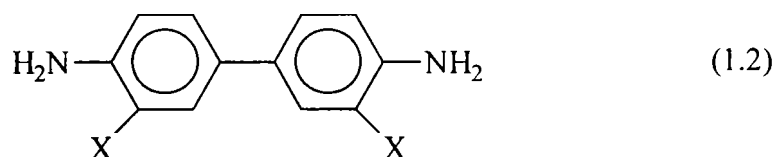
rezultată și se tratează cu o componentă de cuplare, lungind molecula cu încă un termen în sensul invers celui inițial cu care s-a început sinteza.

Coloranții azoici catenari având acidul I sau un derivat al acestuia drept componentă finală de cuplare sunt mai importanți decât cei descriși anterior; componenta finală a compusului poliazoic fiind acidul I (cuplat în orto față de grupa hidroxii) sau un derivat substituit prin arilare sau acilare la grupa amino a acestuia, face ca substantivitatea produselor să fie mult mărită datorită conjugării (2,6) între grupa azo și grupa acilamino. În special coloranții cu grupa acidului I acilată (mai ales benzoilată) au substantivitatea atât de mult mărită încât pot fi chiar monoazoici [34], dar majoritatea (dintre cei valoroși) sunt disazoici și tetrakisazoici [45-47].

I.1.2.2. Coloranți azoici direcți benzidiniici.

Coloranții direcți din această categorie se obțin relativ ușor, sunt ieftini, se caracterizează prin proprietăți tinctoriale remarcabile, acoperă toată paleta de nuanțe și au constituit până la sfârșitul anilor 70' cel mai utilizat sortiment de coloranți azoici direcți. Fabricarea lor în ultimii ani a fost însă supusă unor restricții severe datorită toxicității benzidinei și a coloranților derivați de la ea [3], [7,8], [25-35].

Obținerea unor astfel de coloranți are loc prin bis-diazotarea benzidinei sau a unui derivat al acesteia, substituit în pozițiile 3, 3' (vezi structura generală (1.2)), urmată de cuplare în ambele părți, fie cu aceeași componentă de cuplare, fie cu componente de cuplare diferite.



unde: X = H, CH₃, OCH₃, Cl, COOH, OCH₂COOH.

Cele două cuplări ale benzidinei bis-diazotate decurg cu energie diferită și din acest motiv se pot obține atât coloranți disazoici simetrici cât și asimetrice. În cazul celor din urmă, bis-diazoderivatul benzenic se tratează întâi cu o componentă mai puțin reactivă la cuplare (de exemplu cu acid salicilic), apoi diazoderivatul compusului monoazoic format se tratează cu o componentă mai reactivă, deoarece energia de cuplare a grupei diazo rămase nereacționată după prima cuplare este mai mică. Coloranții rezultați, prezintă o substantivitate marcată care trebuie atribuită în mare parte structurii difenilice cu nucleele benzenice coplanare.

Alături de benzidină, o utilizare largă drept componente de diazotare găsesc și următorii compuși: o- tolidina (3,3'-dimetilbenzidina), o-dianisidina (3,3'-dimetoxibenzidina), 3,3'-diclorbenzidina, etc. O-dianisidina se utilizează cu precădere la obținerea coloranților albaștri (de exemplu colorantul Albastru Direct FF) [49-55].

Pe de altă parte, datorită numeroaselor componente de cuplare utilizabile, posibilitățile de variație în grupa acestor coloranți sunt foarte mari.

Dacă una sau ambele componente de cuplare ale colorantului benzidinic conțin o grupa amino diazotabilă sau au o poziție de cuplare liberă, se poate mări molecula acestuia prin diazotare și cuplare cu o altă diazocomponentă, respectiv prin cuplare. În acest mod se pot obține coloranții benzidiniici trisazoici, care sunt cei mai importanți și mai rezistenți coloranți direcți, rezistențele la lumină a multora dintre aceștia atingând cifra 6. Se cunosc diverse variante de sinteză ale acestor coloranți, reprezentate schematic în figura 1.3.

Coloranții benzidiniici trisazoici astfel obținuți sunt în general de nuanță neagră, verde sau brună [49-54]. Prin combinații de tipul celor prezentate anterior se pot sintetiza și coloranți azoici direcți având mai mult de trei grupe azo în moleculă, dar după cum s-a mai precizat anterior,

obținerea de coloranți cu lanț mai lung este nerentabilă datorită pierderilor inevitabile la izolările succesive ale intermediarilor de reacție. Grupa acestor coloranți conține în special coloranți cu nuanțe brune, gri, negre, unele nuanțe albastre și puține roșii sau galbene.

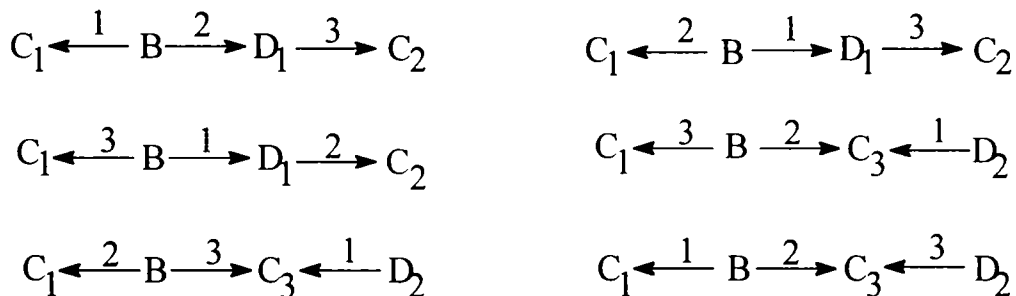


Figura 1.3. Variante de sinteză ale coloranților benzidiniici.

unde: B - benzidină;

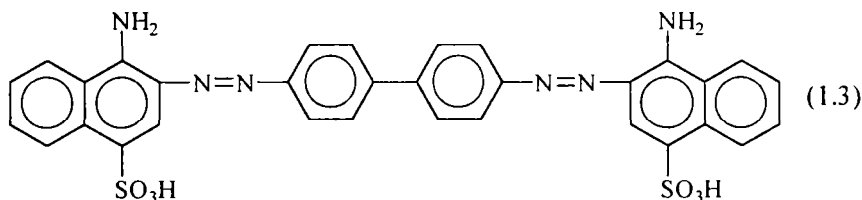
C₁, C₂ - azocomponente cuplate într-o singură poziție;

C₃ - azocomponentă cuplată în două poziții;

D₁ - azocomponentă diazotabilă;

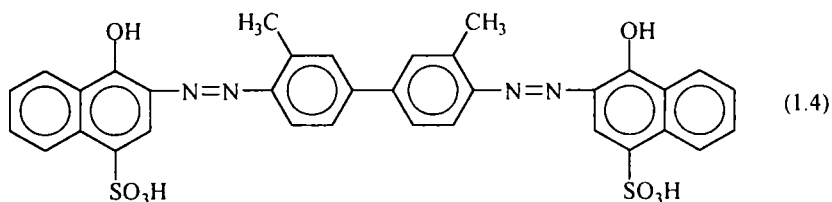
D₂ - diazocomponentă.

Primul colorant substantiv a fost un colorant benzidinic (P. Bottinger) și anume colorantul Roșu Direct 28 (Roșu Congo) caracterizat prin structura (1.3):



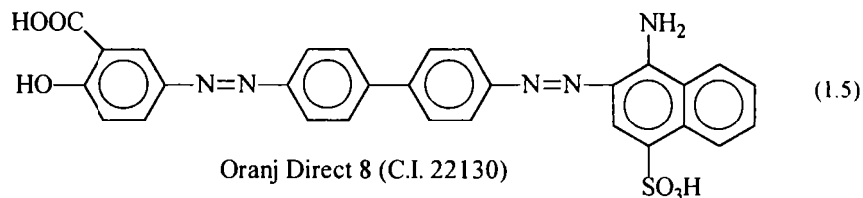
Vopsirile cu acest colorant sunt sensibile la acțiunea acizilor minerali și la lumină (virează la pH ≤ 4), iar în prezent acest colorant se mai utilizează doar ca indicator.

Alte câteva exemple de coloranți direcți benzidiniici sunt prezentate în cele ce urmează (vezi structurile (1.4) și (1.5)):



Violet Direct 39 (C.I. 23680)

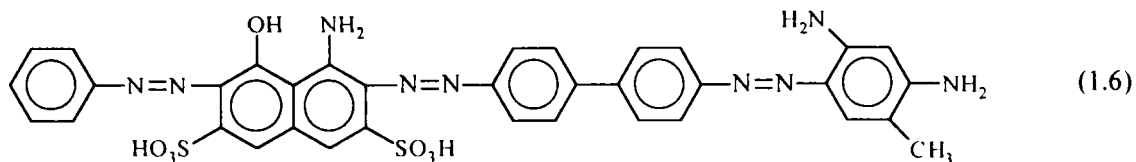
Benzidina \Rightarrow 2 (Acid Nevile - Winther)



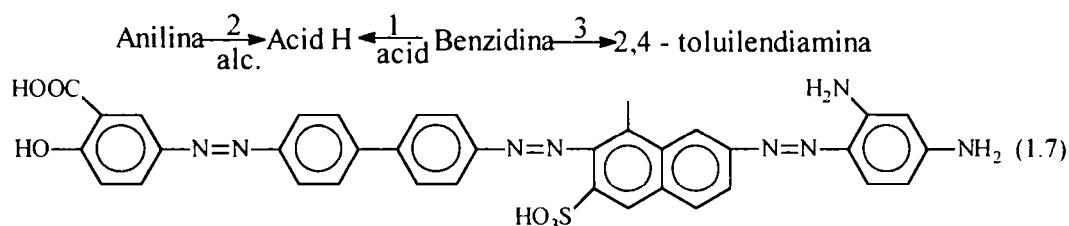
Oranj Direct 8 (C.I. 22130)

Acid salicilic $\xleftarrow{1}$ Benzidina $\xrightarrow{2}$ Acid Naftionic

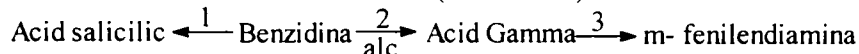
Coloranții caracterizați prin structurile generale (1.6) și (1.7) sunt exemple de coloranți direcți benzidiniici trisazoici. Acești coloranți reprezintă doi dintre cei mai importanți coloranți direcți. Se pretează la retratare cu formaldehidă, vopsesc lâna, fiind potriviți și pentru vopsirea fibrelor în amestec (de exemplu lână și bumbac). Acești coloranți pot vopsi și pielea.



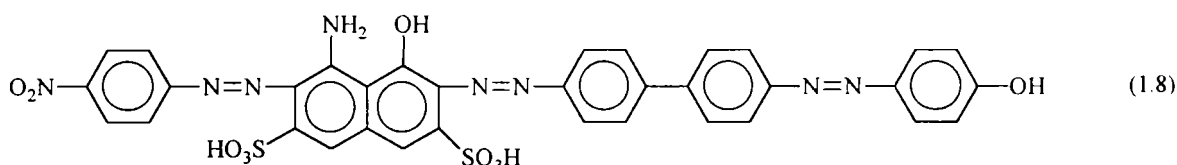
Negru Direct 4 (C. I. 30245)



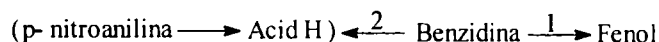
Brun Direct 57 (C.I. 31705)



Coloranți de nuanță verde (care rezultă prin amestecarea intramoleculară a culorilor corespunzând componentelor albastre și galbene din moleculă) se pot obține utilizând tot benzidina ca și componentă centrală [29]. De exemplu, colorantul cu structura generală (1.8) a fost sintetizat prin mono-cuplarea sării de bis-diazoniu a benzidinei cu fenolul, urmată de cea de-a doua cuplare, cu compusul monoazoic obținut prin cuplarea acidă a p-nitroanilinei diazotate cu acidul H.

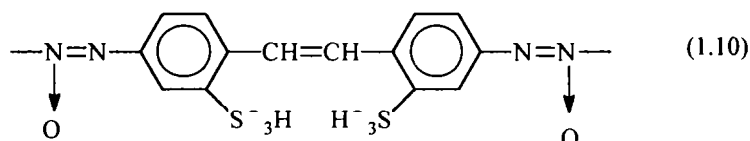
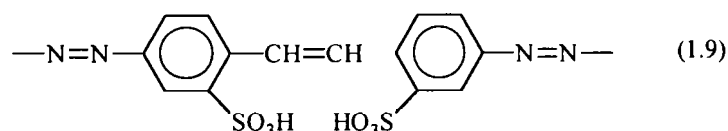


Verde Direct 6 (C.I. 30295)



I.1.2.3. Coloranți azoici direcți stilbenici.

Acest tip de coloranți sunt coloranți cu cromofor mixt, conținând una sau mai multe grupe stilbenice și grupe azo sau azoxi în moleculă (vezi structurile generale (1.9) și (1.10)). Grupa stilbenică conjugată cu cele două grupe azo (sau azoxi) conferă coloranților de acest tip substantivitate față de substraturi celulozice, iar grupele sulfonice (ca săruri de sodiu) asigură solubilitatea acestora în apă. Produsele de acest tip au culori galbene, portocalii, roșii sau ... e [6- 5].



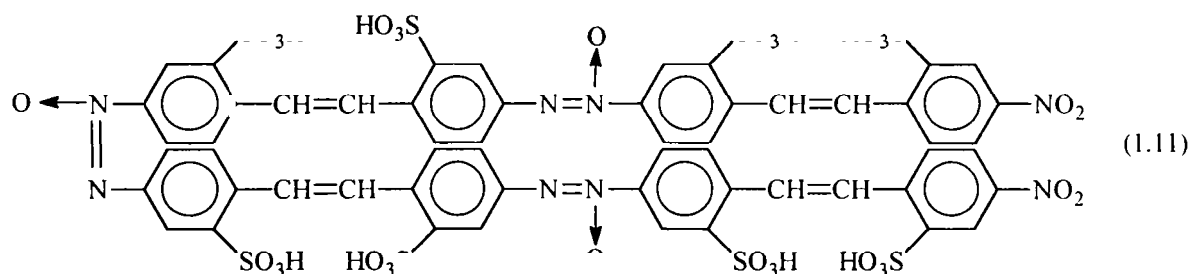
Materia primă necesară pentru obținerea directă a unor coloranți substantivi stilbenici, precum și a unor intermediari stilbenici utilizabili în același scop este acidul 4-nitrotoluen-2-sulfonic. Alte produse intermediare importante sunt și acizii 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic; 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic și 4-amino-4'- nitrostiben-2,2'-disulfonic [56-68].

Obținerea coloranților substantivi stilbenici se poate realiza prin următoarele procedee:
- Diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic și cuplarea cu diverse componente de cuplare [56-65], [69]. Cel mai important colorant obținut pe această cale este Crisofenina, un

produs ieftin, care vopsește bumbacul, lâna și mătasea naturală în galben rezistent la lumină. Sub acțiunea acizilor minerali, culoarea se schimbă în albastru. Obținerea sa implică bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic și cuplarea sării de bis-diazoniu astfel obținute cu fenol, produsul format fiind apoi etilat la grupele hidroxifenolice. Compusul rezultat în urma cuplării este cunoscut sub denumirea de Galben Brilliant și se utilizează doar ca indicator bazic și la colorarea hârtiei. Alți coloranți reprezentativi din această serie, obținuți prin cuplarea sării de bis-diazoniu a 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu alte cuplante (1-naftil-amina, acidul Brönner, 2-naftol, o-crezol, etc.) nu mai prezintă interes aplicativ.

-Condensarea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic cu diferite amine aromatice sau cu coloranți amino-monoazoici [66-68], [70]. Operația are loc în soluții apoase de NaOH, la temperaturi sub 100° C. Coloranții azostilbenici rezultați au structura necunoscută și sunt impurificați cu azoxiderivați și alte produse secundare [71]. Purificarea acestora se face după caz, prin tratare cu glucoză și NaOH sau cu Na₂S, etc. Vopsirile cu astfel de coloranți sunt în general rezistente, în special la lumină și au nuanțe variabile (galben, oranj, roșii sau brune) [72]. Drept componente de condensare sunt utilizate: anilina, coloranți monoazoici de tipul: acid 4-aminobenzoic→anilină, acid sulfanilic→anilină, acid sulfanilic→cresidină, acid sulfanilic→1-naftilamină, acid 6- metoximetanilic→cresidină, etc.

- Condensarea alcalină a acidului 4- nitrotoluen- 2- sulfonic. Prin încălzirea sării de sodiu a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic cu soluții de NaOH se obțin coloranți galbeni, care sunt de fapt amestecuri de produse cu structură nedefinită și nuanțe diferite în funcție de condițiile de lucru, de concentrația alcalină, temperatură și timp [29], [72]. Astfel, soluțiile alcaline de concentrații mai reduse (cca. 10% NaOH) și temperaturi mai scăzute (60-90° C) favorizează formarea unor produse condensate cu nuanțe galbene mai pure, cunoscute sub denumirea de Galben Solar. Principalul constituent al acestuia este Curcumina S, căreia i s-a atribuit următoarea structură (1.11):



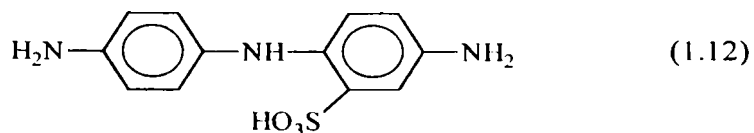
Curcumina S predomină în amestec atunci când se lucrează cu soluție de NaOH inițial de 4.5% iar spre sfârșitul condensării de 17.5%, la 70-80°C timp de cinci ore.

Prin oxidarea cu precauție a produselor de condensare alcalină cu NaOCl și HNO₃ sau efectuând condensarea alcalină în prezența unor agenți de oxidare blânzi se obțin nuanțe mai verzi, coloranții făcând parte din seria Micado galben. Dacă însă produsele de condensare alcalină se reduc parțial cu Na₂SO₃, Na₂S sau glucoză, se obțin nuanțe mai roșii, coloranții respectivi constituind seria Micado oranj.

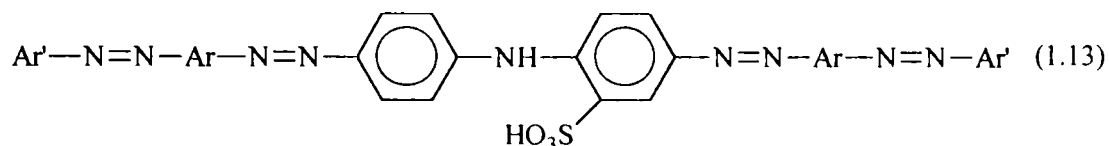
I.1.2.4. Coloranți azoici direcți derivați de la 4,4'- diaminodifenilamină.

Intermediarul utilizat în mod curent pentru sinteze de astfel de coloranți este acidul 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic, caracterizat prin structura generală (1.12).

Bis-diazoderivatul acestuia are grupa diazo din nucleul benzenic conținând grupa sulfonică mai reactivă, ceea ce permite obținerea de coloranți disazoici asimetrice prin cuplare cu diferite azocomponente [73-80].



Coloranții disazoici obținuți cu acest intermediar, deși au substantivitate nu se utilizează ca atare, ci servesc la sinteze de coloranți tetrakisazoici de forma (1.13):

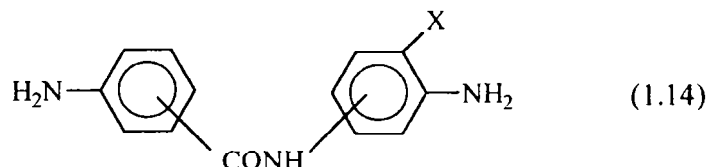


Acești coloranți se aplică la vopsirea materialelor celulozice. Obținerea lor constă în tratarea bis-diazoderivatului acidului 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic cu componente de cuplare având o grupă amino diazotabilă în moleculă (acid γ , acid I, acid Cleve, etc.), după care coloranții rezultați se bis-diazotează și se tratează cu alte componente de cuplare. Produsele care se obțin sunt de culori negre și albastru închis, iar vopsirile realizate cu acestea prezintă rezistențe destul de bune.

I.1.2.5. Coloranți azoici direcți derivați de la 4,4'-diaminobenzanilidă.

Acest tip de coloranți se numără printre cele mai noi sortimente de coloranți azoici direcți, apariția acestora fiind dictată din considerente toxicologice, odată cu descoperirea caracterului cancerigen al benzidinei [81-87].

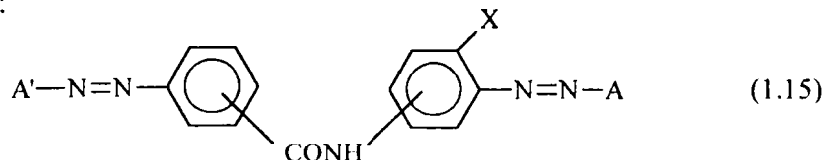
Intermediarii utilizați în sinteza unor astfel de coloranți sunt carbanilide, având grupe amino în poziția para sau meta față de gruparea amidică. Deasemenea, pot conține în molecula lor și grupe halogen, alchil sau sulfonice [88,89], conform structurii generale (1.14).



unde: X= H, halogen, alchil sau SO₃H.

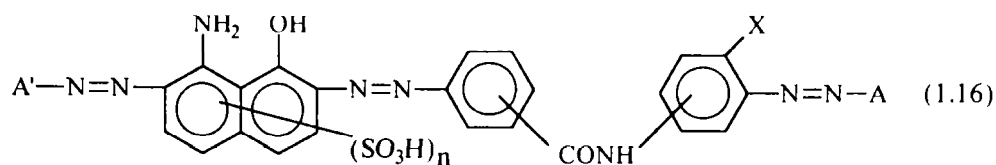
Intermediarii de acest tip se bis-diazotează și se cuplează cu diverse componente de cuplare, putându-se astfel obține coloranți dis-azoici, tris-azoici, tetrakis-azoici, etc., simetrici sau asimetrici, în mod similar cu cei obținuți prin utilizarea benzidinei drept componentă centrală [90-97].

Coloranții de acest tip pot acoperi toată gama de nuanțe, au în general o afinitate asemănătoare cu a celor proveniți de la benzidină, având de multe ori o rezistență mai bună la lumină ale vopsirilor realizate pe fibre celulozice decât cele obținute în cazul unor coloranți benzidinici similari. Acești coloranți se mai bucură de avantajul că procesul de obținere a acestora nu implică riscuri toxicologice. Structura generală a coloranților disazoici de acest tip este de forma (1.15):



unde A, respectiv A' reprezintă componentele de cuplare (identice sau diferite), iar X are aceeași semnificație ca și în cazul structurii (1.14). În mod frecvent, A' reprezintă acidul salicilic (uneori substituit), iar A poate fi fenol, m-aminofenol, acid antranilic, pirazolone, acizi aminonaftol sulfonici, etc.

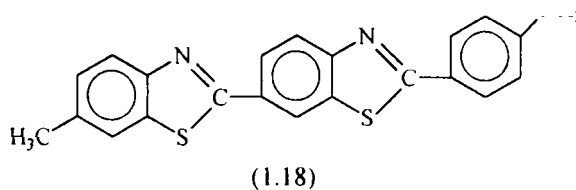
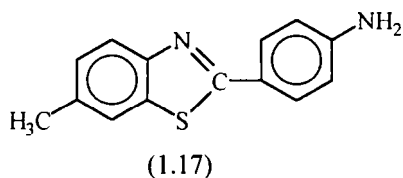
Coloranții trisazoici sau poliazoiici derivați de la 4,4'-diaminobenzanilidă se caracterizează prin structura generală (1.16), având de obicei culori mai închise (violet, negru). A', A și X au aceleași semnificații cu cele de la structura (1.15).



I.1.2.6. Coloranți tiazolici.

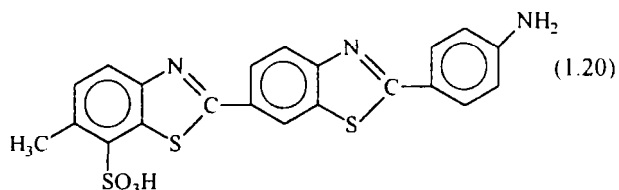
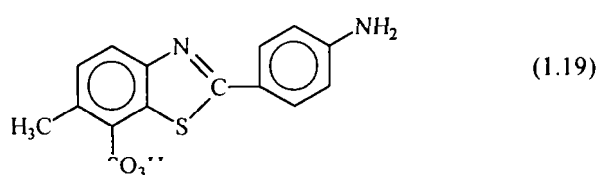
Coloranții tiazolici sunt coloranți monoazoici care conțin în molecula lor un nucleu benzotiazolic, structură care le conferă afinitate față de substraturile celulozice (datorită faptului că o singură grupare azo nu poate de regulă să asigure nici substantivitatea necesară vopsirii și nici nuanța). Acest tip de coloranți a fost descoperit în 1887 de către Green [26], [29-32].

Intermediarii de bază din care se fabrică coloranții azoici substantivi cu nucleu benzotiazolic în moleculă sunt 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazolul (1.17) (sau dehidrotio-para-toluidina) și baza primulinică (1.18), care se obțin prin topirea cu sulf a para-toluidinei la temperaturi de 180-220° C.



Acizii monosulfonici corespunzători dehidrotio-para-toluidinei (1.19) și a bazei primulinice (1.20) se obțin prin sulfonarea energetică a topiturii primulinice - procedeul coacerii cu oleum 25% SO₃- și permit formarea de coloranți azoici substantivi cu rezistențe slabe la tratamente umede și la lumină.

Primulina ca atare este un colorant galben, solubil în apă, care vopsește fibrele celulozice în galben viu, însă nerezistent la tratamente umede și la lumină. Prin diazotare pe fibră (Green), urmată de dezvoltare prin cuplare cu diverse azocomponente se formează coloranți de diferite nuanțe și cu rezistențe mai bune la spălat. Astfel, cu acidul salicilic utilizat ca agent de dezvoltare se obține un colorant galben; cu 2-naftolul, un colorant roșu; cu N-etil-2-naftilamină un colorant bordo, etc. (coloranți Ingrain) [26].

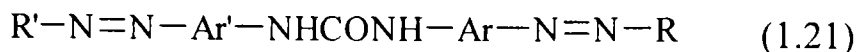


Pe de altă parte, acidul dehidrotio-para-toluidin sulfonic și primulina servesc și la obținerea unor coloranți prin diazotare și cuplare cu diverse azocomponente, putând fi apoi aplicați pe materialul celulozic. Unii dintre acești coloranți pot servi și la vopsirea lânii (coloranți "Erica"), cu rezistențe la lumină scăzute. Coloranți monoazoici tiazolici se mai pot obține și prin condensarea oxidativă a primulinei sau a acidului dehidrotio-para-toluidinsulfonic [30].

I.1.2.7. Coloranți azoici direcți ureici.

Fosgenul este o componentă de condensare bifuncțională foarte mult utilizată. Cu ajutorul acesteia pot fi legate două molecule de aminoazoderivat prin intermediul grupei carbonil, rezultând coloranții ureici, caracterizați prin structura generală (1.21).

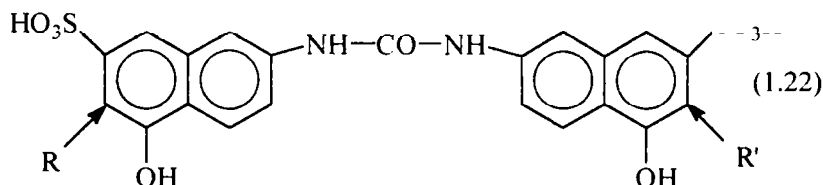
Substantivitatea și-o datoresc structurii ureice pe de o parte și prezenței a minimum două grupe azo în moleculă, pe de altă parte. Acești coloranți conțin în molecula lor și grupe sulfonice care sub formă de săruri de sodiu le conferă solubilitate în apă.



Cei doi radicali Ar și Ar' sunt în general identici iar R și R' pot fi identici sau diferiți. Acești coloranți se pot obține prin mai multe metode și anume:

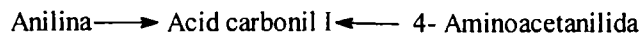
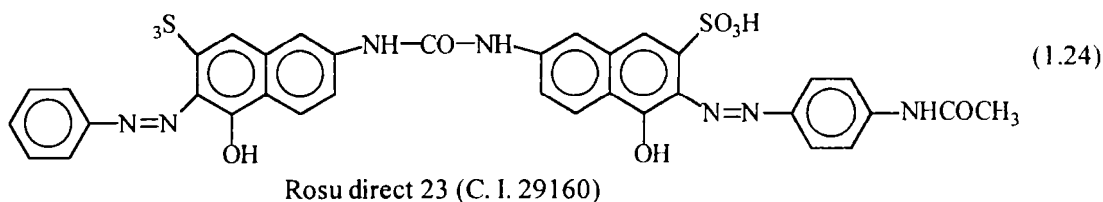
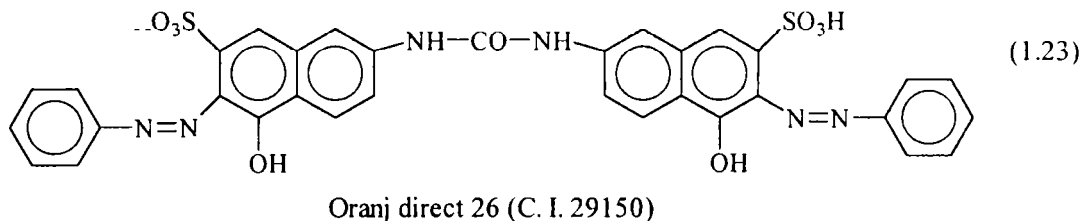
I.1.2.7.1. Coloranți ureici derivați de la acidul carbonil I.

Acidul carbonil I sau acidul ecarlat (1.22) se obține prin fosgenarea acidului I în soluție apoasă cu Na₂CO₃ la temperaturi în jur de 30° C [98].



Utilizând drept componentă centrală acidul carbonil I, în funcție de diazoderivații utilizați se pot obține coloranți simetrici (R=R') sau asimetrici (R, R' sunt diferiți). De exemplu, colorantul Oranj Direct 26, reprezentat prin structura (1.23) și colorantul Roșu Direct 23 (1.24) [72], [99].

La sinteza colorantului asimetric, cuplările se efectuează în același timp, prin introducerea simultană a soluțiilor celor două săruri de diazoniu în soluția alcalină a componentilor de cuplare. Împreună cu compusul asimetric se formează și mici cantități de produse simetrice.



Alți coloranți de același tip, de nuanțe oranj, roșu și brun sunt: Oranj direct 29 (Anilină \rightarrow Acid carbonil I \leftarrow Acid m-aminobenzoic), Roșu direct 54 (2(Acid Laurent) \Rightarrow Acid carbonil I), Brun direct 112 (2 (Acid antranilic) \Rightarrow Acid carbonil I), Roșu direct 14 (Acid m-aminobenzoic \rightarrow Acid carbonil I \leftarrow 2- anisidină), etc.

I.1.2.7.2. Tratarea cu fosgen în mediu apos a unor coloranți aminoazoici acizi.

Reacția are loc la temperaturi moderate (25-30 °C) în prezența unui agent alcalin (Na₂CO₃, NaOH) pentru neutralizarea HCl format, prin tratarea în mediu apos cu fosgen (în exces) mai

mult a derivaților arilaminosulfonici dintre care unii sunt coloranți aminoazoici [72]. Câteva exemple de astfel de coloranți, cu importanță aplicativă sunt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Exemple de coloranți ureici.

Nr. crt.	Denumirea	Structura
1.	Galben direct 26 C.I. 25300	
2.	Roșu direct 75 C.I. 25380	
3.	Violet direct 62 C.I. 25400	
4.	Brun direct 106 C.I. 36200	

I.1.2.7.3. Coloranți ureici derivați de la diferite diaminocarbanilide.

Materia primă de bază utilizată în acest caz poate să fie o nitroarilamină sau o N-acil-1,4-arilendiamină. Acestea se tratează cu fosgen, după care prin reducerea grupelor nitro, respectiv hidroliza grupelor acilamino rezultă compuși diaminoureici (diaminocarbanilide), care se utilizează drept diazocomponente (după bis-diazotare) [72]. Se cuplează cu diverse azocomponente, care conțin în moleculă și grupe sulfonice.

Exemple de astfel de coloranți: Roșu Direct 120 (3,3'-diaminocarbanilidă \Rightarrow 2 (Acid I)), Violet direct 83 (Acid I \leftarrow 4,4'-diaminocarbanilidă \rightarrow Acid H).

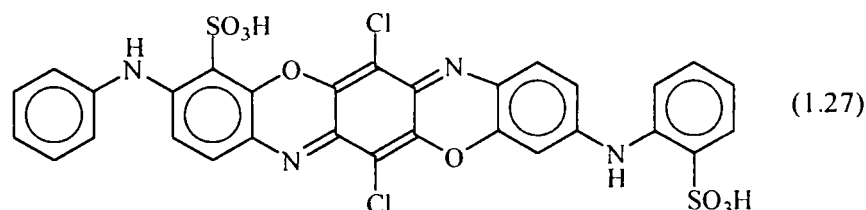
Pentru prepararea de intermediari ureici asimetrici se tratează o amină primară aromatică (Ar-NH₂) fie cu clorura acidă a unui acid aril-carbamic derivat de la o altă amină primară aromatică (Ar'-NH₂) prin fosgenare, fie cu un acil-izocianat. Fosgenarea aminei primare aromatice (Ar'-NH₂) se face într-un solvent inert și anhidru, în condiții blânde de temperatură pentru obținerea clorurii acide, la temperatură mai ridicată, rezultând izocianatul prin eliminare de acid clorhidric.

I.1.2.8. Coloranți azoici direcți triazinici.

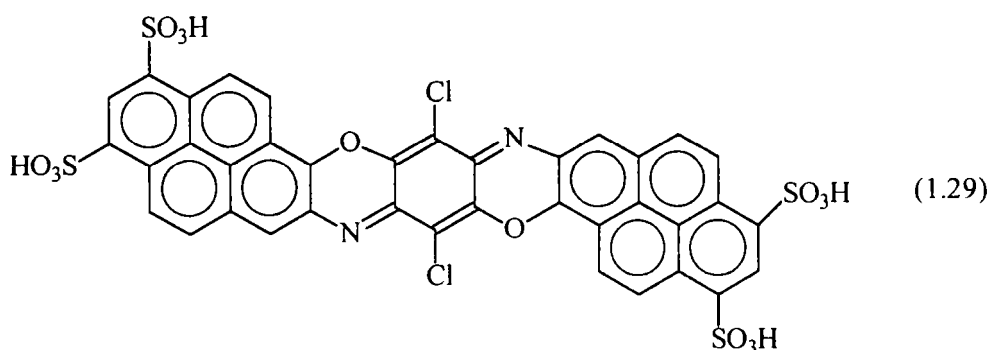
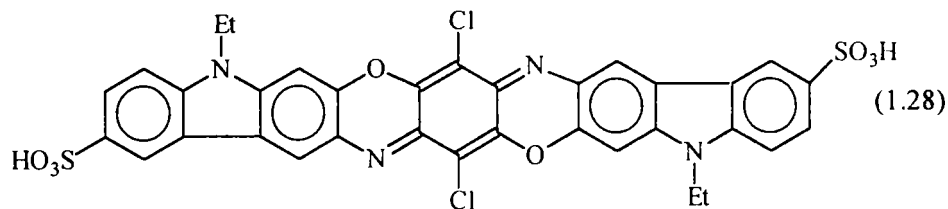
Materia primă de bază pentru obținerea acestui tip de coloranți este clorura de cianuril, ai cărei atomi de clor pot fi înlocuiți succesiv, prin substituție nucleofilă, la tratarea acesteia cu coloranți aminoazoici, amoniac, amine primare aromatice sau fenoli, în condiții diferențiate de temperatură (0-5 °C pentru primul atom de clor, 40-50 °C pentru cel de-al doilea atom de clor și 90-95 °C pentru cel de-al treilea atom de clor), datorită faptului că reactivitatea atomilor de clor scade pe măsură ce sunt înlocuiți. Se pot obține compuși micști sau omogeni. Reacțiile se efectuează de obicei în mediu apos, aminoazocompușii având grupe

coloranților oxaziniici cuprinde coloranți bazici, substantivi (directi) și pigmenți, culoarea predominantă fiind cea albastră și mai puțin cea violetă sau neagră.

O dezvoltare importantă a acestei clase de coloranți a condus la obținerea unor coloranți albaștri strălucitori cu structură dioxazinică, care vopsesc bumbacul, cu excelente rezistențe la lumină și la tratamente umede. Obținerea produselor de acest fel are loc în principiu prin condensarea unor amine policiclice cu 2,3,5,6-tetraclor-1,4-benzochinona (cloranilul), urmată de sulfonarea intermediarilor astfel formați. Astfel, de exemplu, colorantul Albastru Strălucitor Sirius FF2GL (Albastru Direct 106, C.I. 51300), caracterizat prin structura (1.27) se obține din acidul 4-aminodifenil-amino-2-sulfonic și cloranil, iar intermediarul diiminic astfel format se ciclizează prin încălzire cu oleum [26], [30].



Colorantul Albastru Supra Sirius FFR sau Albastru Direct 108 (C.I. 51320) și Albastru Strălucitor Sirius F3GL sau Albastru Direct 109 (C.I. 51310) reprezentați de structurile (1.28) și (1.29), sunt alte exemple de coloranți dioxaziniici valoroși.

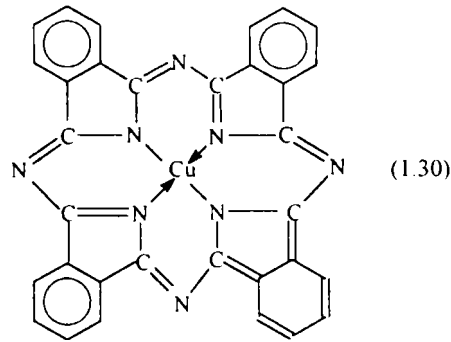


1.1.2.10. Coloranți directi ftalocianinici.

Clasa de coloranți ftalocianinici a fost descoperită de Diestbach și von der Weid, fiind pigmenți de o excepțională valoare [26]. Studiul structurii ftalocianinelor a fost efectuat de Linstead și de alți chimiști renumiți, care au ajuns la concluzia că acestea au molecula formată din patru resturi de izoindol unite prin patru atomi de azot, rezultând un sistem conjugat continuu, plan și netensionat, compus din 16 atomi, derivat de la tetraazoporfina, asemănătoare cu porfina. În centrul sistemului este plasat un metal tranzițional (Cu, Ni, Co, Fe), legat covalent și covalent-coordinativ, în patru cicluri, fapt ce explică stabilitatea excepțională a complexului, cum este de exemplu cazul ftalocianinei de cupru (structura (1.30)), care este cel mai important reprezentant al acestei clase.

Ftalocianinele metalelor tranziționale sunt substanțe albastre, verzi, frumos cristalizate, strălucitoare, insolubile în solvenți organici, foarte rezistente la temperaturi înalte și foarte stabile la tratamente hidrolitice. Cu toate acestea, insolubilitatea lor în apă nu permite utilizarea acestor compuși la vopsirea directă a fibrelor celulozice.

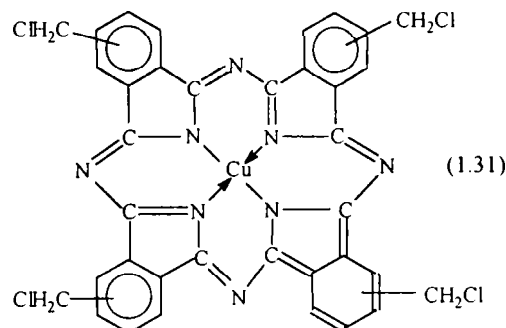
În vederea aplicării acestor compuși și pe fibrele celulozice, datorită nuanțelor unice care pot fi obținute prin utilizarea lor, s-au încercat o serie de procedee de solubilizare a acestora [26].



Astfel, prin tratarea ftalocianinei de cupru cu oleum 26% SO₃ se obțin derivați sulfonați care vopsesc bumbacul sub formă de colorant direct în nuanțe albastre-verzui strălucitoare, cu foarte bune rezistențe la lumină, dar mediocre la spălat (de exemplu colorantul Albastru Direct 87, C. I. 74200).

Un alt procedeu de solubilizare a ftalocianinei de cupru constă în sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru cu acid clorsulfonic în exces, tetrasulfoclorura astfel rezultată reducându-se în continuare cu praf de zinc sau fier în acid sulfuric. Rezultă tiofenoli, solubili în soluții alcaline ca tiofenolați, care au afinitate pentru materialele celulozice, iar după oxidare cu aer pe fibră se formează coloranți asemănători celor de sulf, cu nuanțe verzi, foarte rezistenți la lumină și spălat.

Ftalocianinele mai pot fi și temporar solubilizate prin introducerea unei grupe de clormetil în fiecare rest de benzen din moleculă [26]. Ulterior, compusul tetraclorometilat astfel obținut, caracterizat prin structura (1.31), se transformă într-un *derivat oniu*, solubil în apă, care se aplică pe fibrele celulozice prin vopsire și imprimare, se fixează prin aburire și se tratează cu bicromat de potasiu și acid acetic.



În acest fel, grupele solubilizante sunt hidrolizate, iar pigmentul insolubil rezultat rămâne fixat pe fibră [30]. Acești coloranți fac parte din sortimentul Alcian și au nuanțe turcoaz unice, strălucitoare, precum și rezistențe bune la lumină și spălat.

I.2. STRUCTURA COLORANȚILOR DIRECTI. SCURT ISTORIC AL TEORIEI SUBSTANTIVITĂȚII.

Studiul afinității (substantivității) coloranților direcți pentru fibrele celulozice a fost în mare măsură îngreunat din lipsa unei definiții exacte a acesteia [3], [26-32], [104].

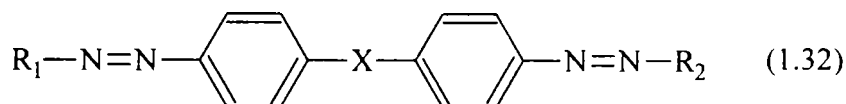
Coloranții erau împărțiți în coloranți substantivi sau nesubstantivi, în funcție de proprietatea lor de a se fixa sau nu direct pe fibra celulozică. Timp îndelungat nu s-au făcut încercări serioase pentru obținerea unor definiții precise. Aceasta datorită faptului că o diferențiere absolută între coloranții substantivi și cei nesubstantivi este dificil de realizat din acest punct de vedere, deoarece orice colorant posedă o anumită afinitate față de celuloză [104,105].

Prima încercare de definire a substantivității a fost făcută de Ruggli, care a definit-o ca adsorbție minus desorbție (sau procentul de colorant adsorbit pe bumbac dintr-o soluție apoasă minus cantitatea desorbită, în anumite condiții de reacție) [3].

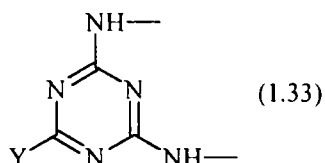
În prezent se știe că o măsură a afinității este legată de modificarea energiei libere ori a potențialului chimic în procesul de adsorbție a unui colorant, iar mărimea acestor schimbări poate fi evaluată prin ecuații care vor fi prezentate ulterior.

O astfel de măsură a fost propusă de Valkó (într-o lucrare care sintetiza toate realizările pe plan mondial până în 1936) dar nu s-au făcut încercări de formulare cantitativă a acestei probleme [107].

Marea majoritate a coloranților direcți sunt caracterizați prin structura (1.32):



unde R_1 , R_2 sunt azocomponente (benzenice, naftalinice, heterociclice) iar X este o grupare centrală de tipul $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCONH}-$, sau (1.33), unde Y poate fi o grupă $-\text{NH}_2$, eventual substituită; $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.



Examinând această structură generală, se distinge o caracteristică comună pentru coloranții direcți și anume că au moleculele alungite într-o direcție. Această constatare a fost făcută de Meyer K.H. (1928) și a fost probabil primul pas în teoria modernă a substantivității [3]. Astfel, forma alungită, liniară, a unei molecule de colorant ar corespunde formei liniare a macromoleculei celulozei, fiind posibilă astfel apropierea celor doi parteneri și stabilirea legăturilor colorant-fibră (ceea ce nu ar fi posibil în cazul unor coloranți cu structură neliniară). În prezent acesta este unul dintre atributele esențiale ale substantivității coloranților. De aici și marea importanță a acidului 2-amino-5-naftol-7-sulfonic (acid I) în fabricarea coloranților direcți, care se explică prin aceea că acești intermediari dau naștere unor coloranți cu molecule alungite.

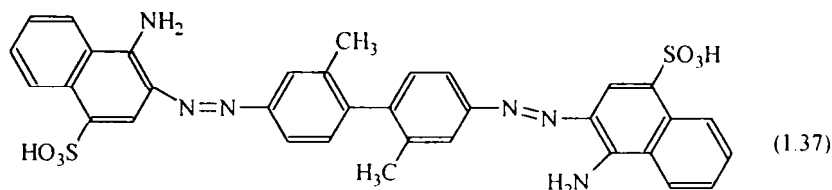
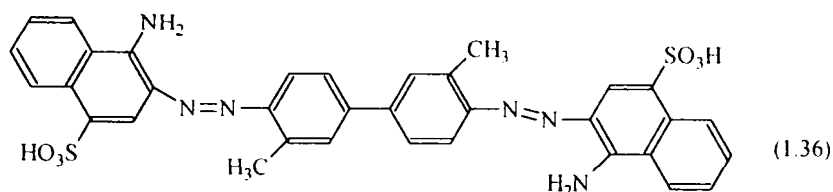
Astfel s-au sintetizat doi coloranți folosind aceeași intermediari: anilina, acidul 2-amino-5-naftol-7-sulfonic (acid I), și acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acid H), dar într-o succesiune diferită, obținându-se coloranții caracterizați prin structurile (1.34) și (1.35) (unde alc. reprezintă o cuplare alcalină).



Examinând proprietățile acestor coloranți, s-a constatat că dintre aceștia numai colorantul cu structura (1.34) cu moleculă liniară este substantiv, deși numărul, tipul de grupări polare și greutatea moleculară sunt aceleași pentru ambii coloranți.

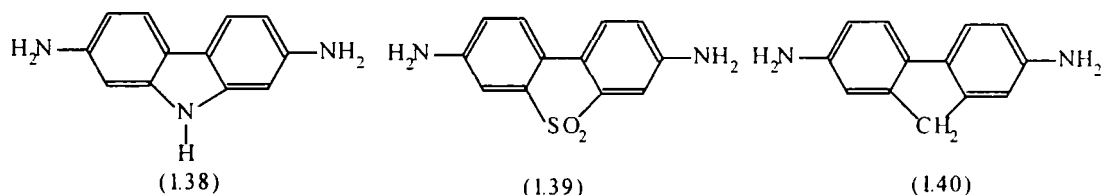
Un alt pas important în teoria substantivității a fost făcut de Hodgson care a evidențiat faptul că nu este suficient ca molecula să aibă o formă alungită ci ea trebuie să aibă și nucleele aromatice coplanare [108]. Această ipoteză a coplanarității și-a găsit confirmarea în examinarea derivaților substituiți ai benzidinei. După descoperirea Roșului de Congo (acid naftionic ← benzidină → acid naftionic) s-au făcut încercări de obținere a unor coloranți similari din benzidine disubstituie și s-a ajuns la concluzia că doar derivații 3,3'-disubstituiți ai benzidinei conduc la coloranți substantivi, prezența unor substituenți în pozițiile 2,2' putând chiar anula substantivitatea.

Astfel Robinson și Mills au constatat acest lucru studiind Benzopurpurina 4B (1.36) și izomerul său Metabenzopurpurina 4B (1.37). Benzopurpurina 4B are o configurație plană și este substantivă, spre deosebire de izomerul său care este nepolar și nesubstantiv [3].



După Hodgson, pierderea substantivității în acest caz s-ar datora prezenței substituenților în pozițiile 2,2', care prin volumul lor mare împiedică rotația liberă a nucleelor benzenice și implicit coplanaritatea (vezi structurile (1.36) și (1.37)).

În cazul în care cele două poziții 2,2' sunt unite printr-un substituent comun, rezultând un nou ciclu, molecula rămâne plană, cu suprafață mărită, iar substantivitatea se păstrează ca de exemplu în cazul coloranților derivați ai diaminocarbazolului (1.38), benzidinsulfonei (1.39) sau diaminofluorenilului (1.40).



O altă contribuție de seamă în dezvoltarea teoriei substantivității a fost adusă de Schirm, care a evidențiat faptul că pentru substantivitate, pe lângă liniaritate și coplanaritate, molecula colorantului trebuie să conțină și un sistem cât mai lung de legături duble conjugate [109]. Acest sistem ar trebui să conțină minimum 7 sau 8 astfel de duble legături conjugate între auxocromii marginali (de obicei grupe hidroxi sau amino).

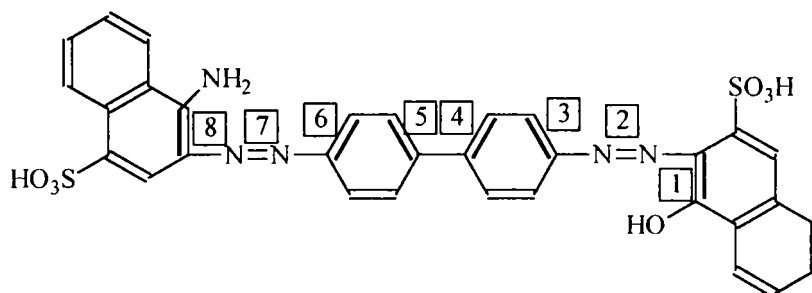
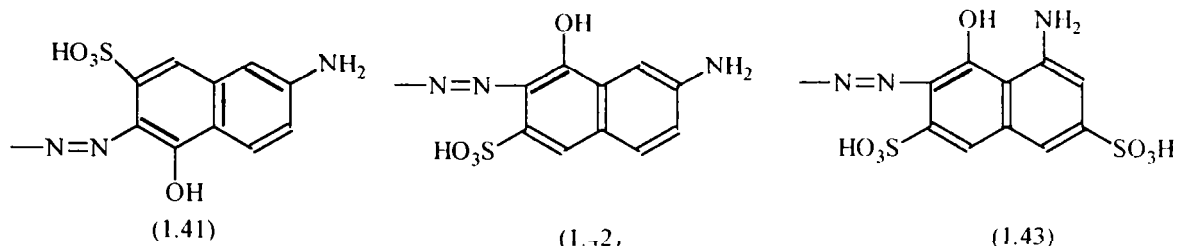


Figura 1.4. Sistemul de duble legături conjugate ale colorantului Roșu Corinth.

În figura 1.4 este prezentat sistemul de legături duble conjugate ale colorantului direct Roșu Corinth. Se poate remarca că acest sistem conține 8 duble legături conjugate.

Schirm a fost de părere că creșterea numărului de legături duble conjugate în moleculă conduce la creșterea substantivității colorantului. Așa s-a putut explica și rolul important al acidului I în obținerea unor coloranți mai substantivi (1.41) decât în cazul utilizării unor intermediari ca acidul γ (1.42) sau H (1.43) (extinderea conjugării în moleculă).



Hodgson și Holt [110] au observat că derivații 3,3'-disazodifenilului au o substantivitate foarte scăzută explicând aceasta prin faptul că lanțul de legături duble conjugate nu poate exista (este întrerupt), spre deosebire de derivații 4,4'-disazodifenilului (vezi figura 1.5.).

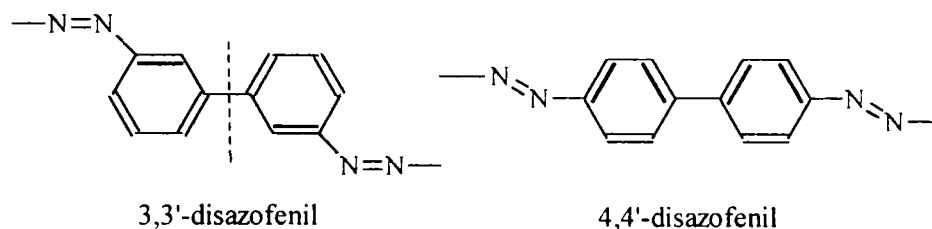


Figura 1.5. Întreruperea lanțului de duble legături conjugate poate conduce la anularea substantivității.

Această explicație nu era însă valabilă în cazul derivaților 2,2' care nu erau substantivi, dar la care lanțul legăturilor duble conjugate nu era întrerupt (vezi figura 1.6). Corelând teoria lanțului de legături duble conjugate cu teoria coplanarității, s-a putut explica absența substantivității derivaților 2,2'-disubstituiți.

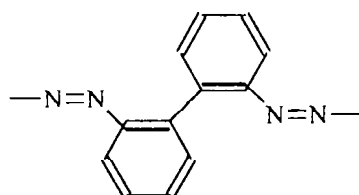
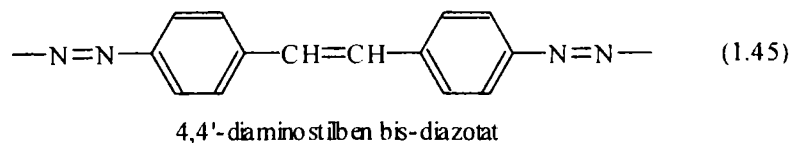
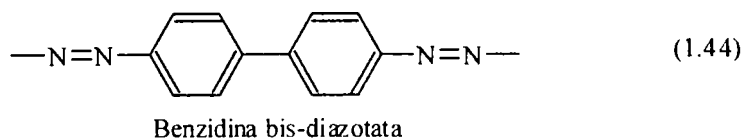


Figura 1.6. 2,2'-disazodifenilul. Sistem neîntrerupt de duble legături conjugate dar necoplanar.

Această ipoteză este sprijinită și de faptul că derivații stilbenului sunt mai substantivi decât coloranții derivați din benzidină (vezi structurile (1.44) (1.45)) și datorită faptului că se introduce o nouă dublă legătură în molecula colorantului, care nu întrerupe conjugarea [108].

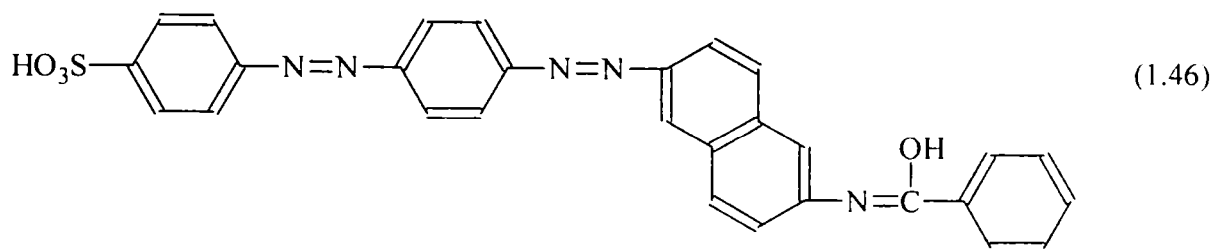


Astfel, întreruperea sistemului de legături duble conjugate prin grupări izolatoare ar putea duce fie la scăderea sau chiar la anularea substantivității (în cazul prezenței unor grupări de tipul: $-CH_2-$, $-CO-$, $-SO_2-$), fie la creșterea acesteia (pentru grupări de tipul: $-NH-$, $-NHCO-$, $-NHCONH-$). În acest din urmă caz, creșterea substantivității s-ar datora interacțiunii electronilor neparticipanți ai atomului de azot din sistemul electronic al moleculei.

Prezența grupei amidice în molecula coloranților are un efect favorabil asupra substantivității. Creșterea substantivității s-ar datora fie măririi lanțului de duble legături

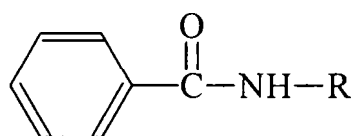
conjugate din molecula colorantului, fie datorită posibilității ei de a forma legături de hidrogen [110].

S-a avansat ipoteza că această grupă s-ar afla în molecula de colorant sub forma sa enolică (vezi structura (1.46)), deoarece se consideră că doar așa nu este întrerupt sistemul de duble legături conjugate.

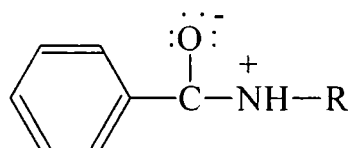


Ca argument în sprijinul acestei ipoteze, Krzikalla și Eistert au arătat că dacă grupa amidică este acetilată sau dacă se interpune o grupă metilenică între nucleul naftalinic și grupa amidică, substantivitatea este anulată [111]. Totuși, această formulare este discutabilă deoarece de exemplu în cazul coloranților benzamidici grupa amidică se comportă ca un cromofor, ceea ce nu este posibil decât în forma sa cetonică [19], [112].

Unii autori admit formularea grupei amido ca un hibrid de rezonanță între forma cetonică (1.47) și forma dipolară (1.48).



(1.47)



(1.48)

În această ipoteză interacțiunea dintre grupa amidică și restul moleculei ar fi posibilă [112].

Un alt factor important și care influențează substantivitatea este prezența grupelor solubilizante în molecula colorantului. S-a evidențiat influența negativă a grupărilor solubilizante asupra substantivității, considerându-se că afinitatea colorantului pentru fibră scade prin creșterea afinității față de apă [3]. Substantivitatea mai poate fi influențată și de poziția grupărilor sulfonice în moleculă, dar într-o mai mică măsură [113]. Astfel, s-a dovedit că substantivitatea este favorizată dacă grupările sulfonice nu se găsesc de aceeași parte cu auxocromii și dacă sunt aranjate cât mai simetric în moleculă [114].

S-a considerat inițial că substantivitatea este favorizată de o distanță de 10.3 Å între doi auxocromi, distanță care să corespundă cu cea dintre două grupări hidroxilice identice de pe aceeași parte a macromoleculei celulozice. Din studii stereochemice pe modele de celuloză și coloranți rezultă însă că în lanțul macromolecular se găsesc suficiente grupări capabile de a stabili legături de hidrogen, astfel încât această condiție nu este strict necesară.

Paine și F.L.Rose [3] au examinat mai detaliat caracteristicile spațiale ale coloranților direcți și au ajuns la concluzia că într-adevăr coloranții substantivi sunt caracterizați de un sistem alungit, cu duble legături conjugate, pe când coloranții nesubstantivi au structuri neliniare și sisteme mult mai scurte.

S-a considerat că structura coloranților direcți le permite să se apropie foarte mult de macromolecula celulozei și s-a evidențiat faptul că grupe ca: (N=N), (CH=CH), (CONH-) apar la anumite intervale regulate în moleculă și că în foarte mulți coloranți acest interval este de 10.8 Å, fiind foarte apropiat de 10.3 Å caracteristic distanței dintre două grupe hidroxilice identice, de pe aceeași parte a macromoleculei celulozice.

Conform acestor autori, fixarea colorantului de fibra celulozică s-ar putea reda schematic ca și în figura 1.7. [3].

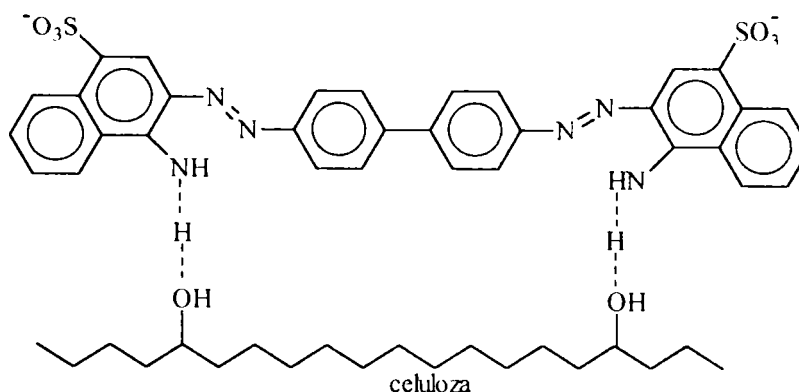


Figura 1.7. Adsorbția colorantului Roșu Congo pe celuloză.

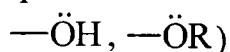
I.3. INTERACȚIUNI COLORANT - FIBRĂ. CORELAȚII STRUCTURĂ - SUBSTANTIVITATE.

Pentru a dezvolta în continuare teoria substantivității, a fost necesară evidențierea naturii forțelor prin care se leagă colorantul de fibră.

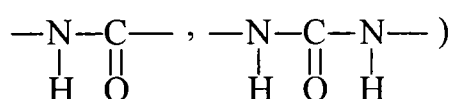
De-a lungul timpului s-au formulat numeroase ipoteze privind natura acestor forțe, dar se pare că nici până în prezent problema nu a fost pe deplin elucidată.

Un timp s-a presupus că ar fi doar legături de hidrogen între grupele hidroxilice din celuloză și atomii de oxigen sau azot din moleculele de colorant.

F.L.Rose [3] a examinat mai detaliat această teorie și a împărțit grupele funcționale capabile de a stabili legături de hidrogen din molecula colorantului în două categorii și anume: (a) grupe cu atomi donori de electroni ($-\ddot{N}=\ddot{N}-$, $-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}R_1R_2$,



(b) grupe cu atomi de hidrogen acceptori de electroni ($-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$, $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$,



Rose a considerat că un colorant care conține grupe din una sau ambele categorii mai sus amintite, va fi capabil să se atașeze de macromolecula celulozei, prin legături de hidrogen, de grupele sale hidroxil, hidrogenul fiind furnizat de fibră pentru grupele de tipul (a) și de colorant pentru grupele de tipul (b). Totodată a reexaminat structura coloranților direcți cu ajutorul unor modele și a confirmat observațiile lui Paine privitoare la liniaritatea moleculei de colorant și la existența unor grupe capabile să stabilească legături de hidrogen plasate la intervale de 10.8 Å. A tras concluzia că sunt necesare cel puțin două legături de hidrogen între fibră și colorant pentru ca compusul respectiv să fie substantiv. La aceleași concluzii au ajuns și alți cercetători (Willis, Warwick) în urma unor calcule a căldurilor de vopsire pentru o serie de coloranți substantivi (căldurile de vopsire obținute în urma calculelor efectuate de aceștia indicau formarea a două legături de hidrogen) [3].

Aceste observații au fost confirmate de studiile referitoare la căldura de vopsire efectuate de Peters și Marschall [115].

O reexaminare critică a acestor teorii a fost făcută de Robinson care a folosit modele proprii și a confirmat că majoritatea coloranților direcți au o configurație liniară și plană și că legăturile intramoleculare de hidrogen joacă un rol important în stabilirea structurii plane. Căldurile de vopsire par să indice și alte forțe de atracție între molecula colorantului și celuloză, în afara legăturilor de hidrogen [3].

Pornind de la această observație, atenția unor cercetători s-a îndreptat spre interacțiunea dipolilor formați în molecula celulozei. Se pare că pot interveni atât forțe de orientare determinate de dipolii permanenți cât și forțe de inducție. Pe de altă parte s-a emis ideea că forțele dipolice trebuie considerate și sub aspectul lor de forțe de atracție într-o fază preliminară stabilirii legăturilor de hidrogen între coloranți și fibră, ele ar contribui deci la atragerea anionului colorant, la apropierea lui de macromolecula celulozei la distanța necesară stabilirii legăturilor de hidrogen [116].

Derbyshire și Peters [117] au constatat că forțele de dispersie, forțele Van der Waals, nepolare, contribuie și ele la legarea colorantului de fibră. Aceste forțe se stabilesc între porțiunile hidrofobe din molecula colorantului și din macromolecula fibrei și necesită o apropiere avansată a acestora. Se presupune că stabilirea lor se face în urma interacțiunii dipolilor care determină apropierea. Acțiunea lor este puternic dependentă de structura colorantului. Fiind caracterizate prin aditivitate, considerarea acțiunii lor ar explica faptul că substantivitatea crește cu mărimea moleculei de colorant. Importanța forțelor Van der Waals este subliniată de mulți cercetători, unii considerând chiar faptul că fixarea colorantului prin legături de hidrogen de macromolecula celulozei ar avea loc doar într-o mică măsură [6], [118,119]. În sprijinul acestei ipoteze ar putea veni o serie de corelații între afinitate și un parametru considerat caracteristic posibilității de formare a legăturilor Van der Waals. Doi astfel de parametri luați în discuție au fost: coeficientul molar de extincție ϵ pentru banda de absorbție la lungimea de undă cea mai mare a unor serii de coloranți și logaritmul lungimii lanțului de duble legături conjugate ale moleculelor de colorant.

Astfel, Peters și Sumner au găsit o relație liniară între afinitățile pentru celuloză ale unei serii de coloranți de cadă și $\log \epsilon$. Au tras concluzia că aceasta ar indica faptul că forțele Van der Waals sunt un factor determinant pentru afinitate [120].

Pe de altă parte, se consideră că lungimea unei molecule plane de colorant care se poate apropia de-a lungul macromoleculei de celuloză, ar determina mărimea atracției fizice cu care sistemul de electroni al colorantului ar fi reținut de substrat. În consecință, s-au corelat valorile logaritmice ale afinităților cu axa cea mai lungă a moleculei de colorant, măsurată prin numărul de legături numărate dintr-o extremă în alta. Această relație și absența oricărei corelații aparente între capacitatea coloranților de a forma legături de hidrogen și substantivitatea lor, ar sugera că principala, dacă nu chiar unica, sursă a afinității pentru celuloză ar fi forțele Van der Waals între macromoleculele celulozice și moleculele de colorant. Din acest punct de vedere, legăturile de hidrogen par ca având o mică importanță [120]. Astfel, ipoteza că colorantul adsorbit ar fi atras prin forțe Van der Waals de macromoleculele celulozice a dobândit tot mai mulți adepți. Fenomenul s-a explicat considerând că celuloza hidratată conține molecule de apă fixate strâns de aceasta prin legături de hidrogen cu grupele hidroxilice. Colorantul s-ar orienta cu axa sa cea mai lungă paralel și cât mai aproape posibil de acest complex "apă-celuloză". Stratul de apă care înconjoară macromolecula celulozică ar împiedica colorantul să se apropie la distanța necesară stabilirii legăturilor de hidrogen între colorant și fibră. Prin urmare, potrivit acestui punct de vedere, s-ar confirma faptul că forțele Van der Waals sunt principalele forțe de atracție între colorant și fibră [121-124].

După Lead, o contribuție importantă la interacțiunea dintre celuloză și colorant revine nonului de electroni care înconjoară sistemul de legături duble conjugate din molecula colorantului [121].

Interpretări mai noi consideră că sistemul de duble legături conjugate are rolul preponderent în afinitatea coloranților direcți pentru fibrele celulozice și pun la îndoială posibilitatea stabilirii unor legături de hidrogen sau a legăturilor nepolare, din cauza apei care hidratează atât fibra cât și colorantul [125].

Pe de altă parte, Lead subliniază că toți coloranții cu substantivitate pentru fibra celulozică posedă un sistem conjugat de electroni π . Afinitatea coloranților pentru fibra celulozică ar fi determinată de interacțiunea dintre hidroxilii celulozei și sistemul de electroni

π ai colorantului. Lead își sprijină teoria pornind de la același argument de la care au pornit și cercetătorii care au evidențiat importanța minoră a legăturilor de hidrogen în interacțiunea colorant-fibră. Luând în considerare faptul că acțiunea forțelor Van der Waals se manifestă doar la o apropiere avansată a moleculei de colorant de fibră, existența unui singur strat de apă între acestea ar conduce la scăderea rapidă a intensității acestor forțe, prin îndepărtarea partenerilor (colorant-fibră), știut fiind faptul că intensitatea forțelor Van der Waals scade cu puterea a șasea a distanței. Prin urmare, efectul direct al scăderii intensității forțelor Van der Waals ar conduce la micșorarea afinității colorantului față de fibră [121].

De aici apare evident faptul că interacția dintre grupele hidroxil ale celulozei și sistemul de electroni π al coloranților ar putea fi cea mai logică interpretare a afinității coloranților pentru fibrele celulozice.

Un aspect deosebit de important în explicarea mecanismului fixării colorantului pe fibră îl constituie și rolul apei în procesul de vopsire [126-131]. Astfel, în apa lichidă, moleculele de apă sunt astfel aranjate încât să fie posibilă formarea a cât mai multe legături intermoleculare de hidrogen. Apa lichidă este compusă din fragmente tetraedrice, caracteristice gheții (iceberguri) dar și din asociații cu structuri mai compacte, poate similare cu ale cuarțului sau structuri de tip colivie (cluster). Prin urmare structura acesteia nu este atât de regulată ca cea a gheții. Distanța medie dintre moleculele de apă va fi destul de diferită de cea caracteristică grupelor OH din celuloză. În vecinătatea fibrei celulozice structura apei va fi deranjată, se vor forma legături de hidrogen (mai puține decât în volumul lichidului), rezultând o creștere a entropiei, datorită descreșterii ordinii structurale a apei. Astfel, se poate explica aparentul paradox că, chiar dacă celuloza este complet îmbibată cu apă și nu mai poate forma legături de hidrogen cu coloranți sau alți compuși similari, poate totuși forma legături de hidrogen cu grupele hidroxil ale unei macromolecule adiacente de celuloză.

Astfel, sistemul de electroni π al unei molecule de colorant ar constitui un aranjament ideal, capabil de a forma un strat intermediar între celuloză pe de o parte și moleculele de apă pe de altă parte (vezi figura 1.8).

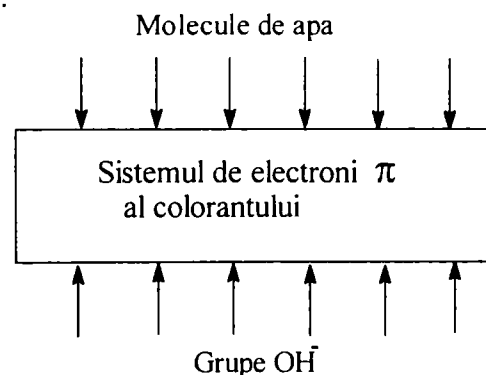


Figura 1.8. Sistemul de electroni π al unei molecule de colorant : strat intermediar între celuloză și apă.

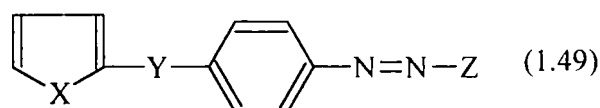
Un alt aspect legat de substantivitatea coloranților direcți a fost observația că moleculele acestora au tendința de a se asocia în mediu apos, cu formare de soluții coloidale, fenomen favorizat de prezența electroliților cu cation comun cu cel al colorantului, iar în soluțiile coloidale ale coloranților substantivi ar exista un proces permanent, reversibil: agregare \Leftrightarrow dezagregare, cu stabilirea unui echilibru, în funcție de temperatură, concentrația colorantului și a sărurilor anorganice din soluție, pH, natura colorantului, etc. [132,133]. Acest aspect i-a determinat pe unii cercetători să facă o corelație directă între substantivitate și caracterul coloidal al soluțiilor de coloranți. Valkó [107] și Morton au ajuns însă la concluzia că asocierea coloranților direcți în soluție nu constituie o premisă pentru substantivitate (în sensul mărimii optime a particulei adsorbite), dar ar constitui o indicație prețioasă pentru comportarea coloranților la vopsire (Valkó și Morton au remarcat primii că gradul de asociere al coloranților scade cu temperatura). La temperatura de fierbere la care se face în mod obișnuit vopsirea, asocierea este nesemnificativă chiar și în prezență de electroliți, în

concentrațiile uzual folosite. Pe de altă parte și dimensiunile porilor celulozei limitează posibilitatea pătrunderii asocierii. Sunt deci adsorbiți anionii colorați și nu micellele. Mărimea ionilor de compensare anorganici nu constituie o piedică pentru adsorbție. Un colorant care prezintă în soluție o dispersie coloidală poate fi considerat “apriori” un colorant substantiv pentru celuloză, bineînțeles dacă sunt îndeplinite și condițiile menționate anterior. Corelația dintre dispersia coloidală și substantivitate ar fi următoarea: aceleași forțe care stau la baza asocierii ionilor coloranți (și au de învins forțele de respingere electrostatice dintre anioni), constituie și forțele de legare colorant-fibră, care au de învins forțele de respingere electrostatice dintre anioni și celuloza încărcată negativ.

O altă corelație între dispersia colorantului în soluție și afinitatea lui pentru celuloză este: un colorant de dispersie moleculară în soluție nu este substantiv pentru celuloză (excepție Crisofenina G) [3].

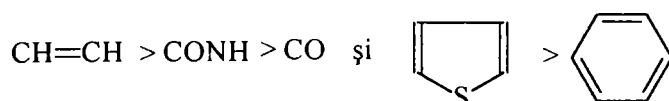
Un aport deosebit în dezvoltarea teoriei afinității îl are și tehnica cromatografică (pe hârtie și în strat subțire), de exemplu pentru a estima comportarea coloranților în procesul de vopsire. Aceasta implică o corelare între comportarea colorantului în procesul de vopsire cu aceea dintr-un sistem cromatografic dat. Pentru cazul în speță (coloranți direcți; anionici) cromatografia pe hârtie s-a dovedit a fi o metodă optimă, datorită similitudinii dintre natura celulozică a hârtiei și cea a substratului textil [132], [134-138].

În acest sens, unii autori au corelat valorile R_m ($R_m = \log(1/(R_f - 1))$) ale unor coloranți direcți obținute în urma cromatografierii acestora pe hârtie cu afinitatea lor pentru fibra celulozică, presupunând de fapt o corelație între două energii libere [134-137]. Valoarea lui R_m este considerată proporțională cu energia liberă necesară transferului unei molecule de colorant dintr-o fază (de exemplu hârtie) în alta (eluent), iar afinitatea standard a vopsirii ($-\Delta\mu^0$) este considerată a fi o măsură a modificării energiei libere (sau a potențialului chimic) în procesul de adsorbție a colorantului pe fibră. Astfel, s-a stabilit o relație de dependență între afinitatea unor coloranți direcți cu un număr egal de grupări sulfonice și $\log[R_f/(1-R_f)]$ [134]. Alți autori [135,136] au încercat să stabilească o corelație între afinitate și valorile R_m ale unor coloranți caracterizați prin structura (1.49):



unde: X= -CH=CH-; -S-; Y= -CO- ; -CONH-; -CH=CH-; Z= componentă de cuplare (acid naftionic, acid Neville-Winther, acid R, acid H, acid cromotropic).

Încercările de corelare ale valorilor R_m și a afinității standard pentru toți coloranții caracterizați prin structura (1.49) nu au condus la rezultate satisfăcătoare, dar, pentru serii de coloranți având aceeași componentă de cuplare (Z) s-au obținut relații liniare de dependență. Prin urmare devine evident faptul că o astfel de corelație nu se poate generaliza, ea fiind valabilă doar în cazuri particulare, la serii de coloranți caracterizați prin același schelet, diferind doar componenta de cuplare. În aceste cazuri particulare se poate însă determina influența asupra valorilor afinităților standard de vopsire și R_m a grupelor funcționale Y din structura generală (1.49). Astfel, din punct de vedere al efectului favorabil asupra afinității s-au stabilit următoarele serii:



S-a concluzionat că atât în sistemul cromatografic cât și în cel de vopsire, comportarea acestor grupe este similară, afinitatea coloranților conținând grupe funcționale de acest gen pe hârtie ar fi similară cu cea pentru fibra textilă. Corelația care se stabilește este următoarea: cu cât grupa funcțională este mai polară și mai nesaturată, cu atât mai mare este afinitatea colorantului pentru celuloză (respectiv pentru fibra textilă) [135-137].

CAPITOLUL II

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Coloranții direcți benzidiniici (având drept componentă centrală benzidina) au fost considerați mult timp reprezentanții cei mai importanți ai clasei coloranților direcți datorită faptului că acopereau întreaga paletă de culori, aveau o afinitate bună pentru fibrele celulozice, performanțe tinctoriale remarcabile și nu în ultimul rând, un preț de cost avantajos. Dar apariția pe plan mondial a unor restricții severe de fabricare și de utilizare a benzidinei – datorită caracterului său cancerigen – și implicit a coloranților derivați de la aceasta, a marcat o cotitură în industria coloranților. Aceasta, deoarece pentru înlocuirea coloranților benzidiniici, cu avantajele lor multiple existau în principal două alternative: fie modificarea componentei centrale (a benzidinei), fie obținerea unor noi intermediari.

Astfel, s-a născut interesul tot mai mare pentru diaminele aromatice capabile de a înlocui cu succes benzidina în sinteza de coloranți. După cum se știe, nu orice diamină aromatică poate fi utilizată ca și componentă centrală în sinteza coloranților direcți, având în vedere caracteristicile structurale pe care trebuie să le îndeplinească un colorant pentru a se încadra în clasa coloranților direcți (moleculă alungită, plană, cu un sistem de duble legături conjugate și un număr minim de grupe sulfonice). După cum s-a menționat anterior, prezența unor anumite grupări (de exemplu gruparea carboxilamidică) plasate în moleculă în așa fel încât să nu întrerupă lanțul de duble legături conjugate, poate conduce la mărirea afinității colorantului față de fibra celulozică. Pe de altă parte, diaminele utilizate drept componentă centrală nu trebuie să prezinte toxicitate, iar considerentele de ordin economic nu trebuie neglijate.

Prin urmare, ținând cont de aceste considerente, s-a urmărit obținerea unor diamine aromatice, care să îndeplinească toate condițiile amintite anterior și care să poată înlocui cu succes benzidina, respectiv să conducă la obținerea unor coloranți competitivi, cu performanțe tinctoriale cel puțin similare cu cele ale valoroșilor coloranți benzidiniici existenți.

Astfel de diamine ar putea fi 4,4'-diaminobenzanilida, N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamida, sau 2-hidroxi-4,4'-diamino-benzanilida, primii doi compuși menționați fiind intermediari utilizați pe scară largă și la sinteza unor mase plastice. Aceste diamine îndeplinesc condițiile impuse unei componente centrale și nu prezintă toxicitate. Pe de altă parte, utilizarea 4,4'-diaminobenzanilidei ca și componentă centrală a condus la obținerea unor coloranți cu performanțe tinctoriale remarcabile.

Deoarece diaminele menționate (4,4'-diaminobenzanilida, 2-hidroxi-4,4'-diamino-benzanilida, respectiv N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamida) nu au putut fi procurați ca intermediari ai industriei românești de sinteză și nu sunt oferite de nici un catalog de reactivi, ele au trebuit să fie sintetizate în cadrul laboratorului. S-a încercat utilizarea în acest scop a cât mai multe materii prime existente în țară. Pe de altă parte, o serie de intermediari, chiar dacă sunt oferați, sunt prea scumpi și de aceea s-au obținut deasemenea prin sinteze directe.

S-a constatat că reproductibilitatea unora din rețeturile din literatură a lăsat destul de mult de dorit, fiind necesare în acest sens eforturi pentru găsirea unor parametri optimi de sinteză. Prin urmare, pornind de la materii prime uzuale, s-au obținut intermediarii necesari (componente centrale, respectiv componente de cuplare) pentru sinteza unor serii de coloranți direcți nebenzidiniici.

Datorită faptului că atât 4,4'-diaminobenzanilida cât și 2-hidroxi-4,4'-diamino-benzanilida sunt diamine asimetrice, după obținerea prin sinteză a acestora, a fost necesară efectuarea unui studiu experimental și cuantochimic al reactivității celor două grupe diazo (obținute în urma bis-diazotării celor două diamine) în reacția de azocuplare. Existența unei

diferențe de reactivitate între cele două grupe diazo are o importanță deosebită în sinteza unor coloranți azoici asimetrici, deoarece facilitează obținerea unor produși unitari, spre deosebire de diaminele simetrice, unde acest proces ridică mai multe probleme.

Un alt obiectiv urmărit a fost studiul mecanismului de adsorbție a coloranților direcți pe fibrele celulozice. Acest subiect, deși a fost studiat de-a lungul timpului de cercetători și personalități marcante, nu a fost încă pe deplin elucidat. Problema care a suscitat cele mai multe controverse se referă la adsorbția coloranților pe substratul textil supus procesului tinctorial (în cazul coloranților direcți substratul cel mai frecvent utilizat este de origine celulozică - nativă sau regenerată). Astfel, unii autori au susținut că adsorbția coloranților direcți pe substraturi celulozice ar avea loc în straturi multiple, conform modelului Freundlich, în timp ce alții au susținut ipoteza adsorbției în strat monomolecular, conform modelului Langmuir. Se pare că până în prezent nu a fost posibilă stabilirea unui model universal care, aplicat în sistemul coloranți direcți-fibre celulozice să conducă la elucidarea problemei adsorbției acestor coloranți. În acest sens, s-a studiat adsorbția unora din coloranții direcți nebenzidiniici obținuți atât conform modelelor clasice consacrate și prin prelucrarea statistică a datelor experimentale obținute, cât și prin aplicarea în premieră în cazul sistemului coloranți direcți-fibre celulozice, a unui nou model; modelul adsorbției multimodale, utilizat până în prezent doar în cazul sistemului coloranți de dispersie-fibre de Nylon 6.

II.1. SINTEZE DE INTERMEDIARI.

Prezentul capitol conține patru părți distincte ca finalitate:

1. Partea experimentală referitoare la sinteza și caracterizarea unor compuși intermediari, componente centrale, respectiv componente de cuplare, în condițiile în care un număr mare de astfel de intermediari nu este oferit de cataloagele de reactivi, iar literatura de brevete oferă puține informații în ceea ce privește modul de obținere și caracterizarea fizico-chimică a acestora.
2. Partea experimentală referitoare la diazotarea componentelor centrale sintetizate. S-a urmărit stabilirea parametrilor optimi ai acestui proces, în cazul 4,4'-diaminobenzanilidei, a 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilidei, respectiv a N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamidei. Datorită faptului că în literatura consultată nu s-au găsit referiri la diazotarea 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilidei, respectiv a N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamidei, a fost necesară efectuarea unui număr mare de experimente în vederea stabilirii parametrilor optimi ai acestei etape.
3. Elaborarea unei metode originale pentru studiul experimental și teoretic al reactivității componentelor centrale în reacția de azocuplare.
4. Partea experimentală referitoare la sinteza și caracterizarea unei serii de coloranți azoici direcți, având drept componentă centrală 4,4'-diaminobenzanilida, respectiv N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamida, în vederea lărgirii paletei de coloranți nebenzidiniici cu proprietăți tinctoriale cel puțin similare cu cele ale coloranților benzidiniici. S-a urmărit elaborarea și optimizarea unor procedee de sinteză, a unor metode de control a evoluției reacției, precum și a determinării sfârșitului reacției de cuplare.

II.1.1. Aparatură și reactivi.

Aparatura.

1. Determinările de spectre în infraroșu s-au efectuat în pastilă de KBr pe un aparat SPECORD M- 80 Karl Zeiss Jena.
2. Determinările de spectre UV-VIS s-au efectuat pe un spectrofotometru Specord M-40, Karl Zeiss Jena și pe un spectrofotometru Perkin Elmer X12 (domeniu 190-1100 nm).
3. Punctele de topire s-au efectuat pe un aparat BOETIUS PHMK 05.
4. Determinările spectrelor de masă s-au efectuat pe un spectrometru NERMAG R 10-10. Sursa de ionizare FABS, la "École Normale Supérieure" din Paris.
5. Analiza elementară s-a efectuat la "École Normale Supérieure" din Paris.
6. Analiza în cromatografie de strat subțire s-a efectuat în cuve CAMAG 20x20 și 10x10.

Principalii reactivi folosiți .

1. Solvenții folosiți au fost de proveniență Reactivul București, calitatea p.a.
2. Dimetilformamida, trietilamina, hexametilformamida, piridina, clorbenzenul, dioxanul anhidrida acetică , precum și p-nitroanilina, acidul 4-aminobenzoic, acidul tereftalic, acidul 5-nitroantranilic, acidul 4-aminosalicilic și acidul H provin de la firmele Fluka, Merck, Riedel de Haën, Carlo Erba respectiv Loba Chemie Fischamend, calitatea p.a.
3. Intermediarii acid I, acid Gamma, sare R, acid Schäffer, acid naftionic, β -naftol, acid sulfanilic, acid metanilic, p-aminofenol, 2-amino-4-nitro-fenol, rezorcina, etc. au fost de proveniență COLOROM Codlea.
4. Acizii (clorhidric și sulfuric), clorura de tionil au fost furnizați de I.C.P.A.O. Mediaș
5. Reactivul Ehrlich (1% 4-N,N'-dimetilaminobenzaldehidă într-un amestec format din etanol: soluție HCl 36 % = 95:5 în volume) s-a preparat în cadrul laboratorului.

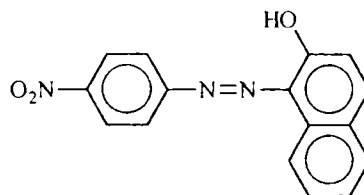
II.1.2 Notății și prescurtări folosite în lucrare.

Azoderivații aromatici sunt substanțe care conțin elementul structural: Ar-N=N-R, unde Ar reprezintă un rest aromatic, R un rest aromatic sau un alt rest capabil de conjugare cu grupa centrală azo (-N=N-). Denumirea azoderivaților aromatici nu este unitară și se disting următoarele cazuri:

a.) În cazul în care prin grupa azo se leagă două resturi de același fel, sunt uzuale denumiri ca azobenzen, 4,4'-azotoluen, etc. Dacă resturile legate prin grupa azo aparțin unor sisteme diferite atunci denumirea se formează legând numele acestora prin cuvântul azo (de exemplu: benzenazonaftalină).

b.) O altă modalitate de alcătuire a denumirii pornește de la considerentul că restul R-N=N- constituie el însuși substituentul structurii de bază Ar. În acest caz, denumirea compusului se formează conform exemplului de mai jos:

1-(4-nitrobenzenazo)-2-naftol



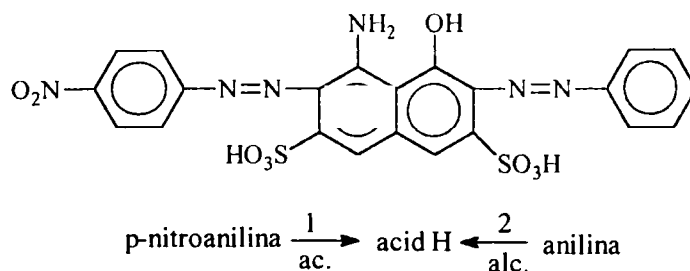
Acest mod de alcătuire a denumirii se poate păstra și în cazul derivaților cu două grupe azo. Pentru structurile complexe ale derivaților tris- și poliazoici, denumirile formate pe această bază rațională a “nomenclurii de la Geneva” devin atât de complicate încât nu mai sunt practice [29], [139-142].

Din acest motiv, s-a consacrat în uz o nomenclură “genetică” bazată pe faptul că marea majoritate a azoderivaților se obțin prin reacția de cuplare, aceasta fiind de mare utilitate în desemnarea constituției azoderivatului respectiv. Astfel, formula genetică a unui azoderivat se formează în modul indicat în cele ce urmează:

1.) A → B – Colorant monoazoic obținut prin cuplarea sării de diazoniu a compusului “A” cu o componentă de cuplare “B” ;

2.) A $\xleftarrow{\text{ac.,1}}$ B $\xrightarrow{\text{alc.,2}}$ C - Colorant disazoic (sau poliazoic) obținut prin cuplarea sării de bis-diazoniu a componentei centrale “B” cu componentele de cuplare “A” și “C”. Săgețile indică direcția cuplării (de la diazotantă la cuplantă). Cifrele arabe indică ordinea cuplărilor, iar “ac.” și “alc.” indică condițiile de reacție (cuplare acidă, respectiv cuplare alcalină).

Având în vedere considerentele de mai sus, în această teză denumirile compușilor monoazoici se vor alcătui conform punctului a.), iar în cazul structurilor mai complexe conform 2.), ca în exemplul de mai jos:



Pe de altă parte, pentru o serie de substanțe ce intervin în reacția de azocuplare, în practica tehnologică se utilizează denumiri convenționale scurte, denumiri care au fost adoptate și în literatura de specialitate. Asemenea denumiri sunt uzuale mai ales în cazul derivaților naftalinici, care intervin în mod frecvent drept componente în obținerea coloranților de sinteză.

Acid I : acid 2-amino-5-naftol-7-sulfonic;

Acid N-benzoil I : acid 2-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic;

Acid p-aminobenzoil I : acid 2-(4'-amino)-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic;

Acid γ : acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic;
Acid N-benzoil γ : acid 2-benzoilamino-8-naftol-6-sulfonic;
Acid naftionic : acid 1-amino-4-naftalinsulfonic;
Acid R : acid 2-hidroxi-3,6-naftalindisulfonic;
Acid Schaffer : acid 2-hidroxi-7-naftalinsulfonic;
Acid H : acid 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfonic.
Alte notații și prescurtări utilizate pe parcursul acestei lucrări sunt:
DABA - 4,4'-diaminobenzanilidă;
2HODABA - 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilida;
DATA - N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamida;
PNA- p-nitroanilina;
5NA- acid 5-nitroantranilic;
PAS – acid 4-aminosalicilic;
AS – acid salicilic;
DMF – dimetilformamidă;
IP – izopropanol;
HMPA – hexametilfosforamidă;
MEC – metiletilcetonă;
Py - piridină;
CSS – cromatografie în strat subțire;
SM - spectroscopie de masă.

II.1.3. Principalele procese unitare aplicate la sinteza intermediarilor.

Pentru obținerea intermediarilor, componente centrale respectiv componente de cuplare, s-au efectuat sinteze de cloruri acide, de amide, nitroderivați și amine, respectiv reacții de diazotare și de cuplare.

II.1.3.1. Sinteza de cloruri acide ale acizilor carboxilici.

Metoda cea mai importantă și generală de obținere a clorurilor de acil este reacția acizilor carboxilici cu cloruri de acizi anorganici, cum ar fi tricolorura de fosfor, pentaclorura de fosfor și clorura de tionil [143-146].

Pentaclorura de fosfor este reactivul cel mai energetic, dar această variantă de sinteză este de evitat atunci când există alte posibilități datorită formării oxiclurii de fosfor (toxică și inflamabilă) și este recomandabilă atunci când punctele de fierbere ale clorurii acide rezultate și a oxiclurii de fosfor sunt suficient de diferite.

Tricolorura de fosfor nu reacționează conform ecuației stoichiometrice deoarece se formează întotdeauna și puțină anhidridă mixtă și se scindează acid clorhidric [143]. Utilizarea acestui reactiv este limitată la obținerea clorurilor acide ale acizilor alifatici; în cazul celor aromatici obținându-se o serie de anhidride mixte [144].

Clorura de tionil este cea mai puțin reactivă și se folosește întotdeauna în exces. Utilizarea acestui reactiv este cea mai avantajoasă metodă de obținere a clorurilor acide solide deoarece produșii secundari de reacție sunt gazoși și se pot elimina continuu, iar excesul de clorură se poate îndepărta prin distilare la o ușoară depresiune (p.f.=78.8 °C/746 mm Hg) [147,148]. Eficacitatea clorurii de tionil crește în prezența unor cantități catalitice de DMF [143]. Reacția sărurilor alcaline ale acizilor carboxilici cu oxiclură de fosfor, clorură de tionil, tricolorură de fosfor sau pentaclorură de fosfor, prezintă importanță doar în cazuri particulare [143].

II.1.3.2. Sinteza amidelor.

Metoda cea mai generală pentru prepararea amidelor o constituie aminoliza (respectiv amonoliza) acizilor carboxilici și a derivaților acestora (anhidride, cloruri acide respectiv esteri) [143-145]. Aminoliza acizilor carboxilici are o importanță redusă, calea preferată pentru prepararea amidelor fiind aminoliza clorurilor și esterilor de acizi. În aceste cazuri, reacția are loc într-un solvent organic inert sau în apă, în prezența unui agent bazic necesar neutralizării acidului clorhidric format în reacție, care ar lega o parte din amina nereacționată sub formă de clorhidrat, ce nu reacționează cu clorura acidă. În cazul în care se conduce reacția la temperaturi ridicate, prezența agentului bazic în amestecul de reacție nu mai este necesară, deoarece acidul clorhidric se elimină sub formă gazoasă, pe măsură ce se formează [149-153].

II.1.3.3. Sinteza nitroderivaților prin nitrare.

În general, obținerea nitroderivaților aromatici se poate face prin trei metode: prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu grupa nitro, prin înlocuirea unui alt substituent cu grupa nitro, respectiv prin transformarea unei alte funcțiuni cu azot în grupă nitro [143,145], [154-157]. Dintre aceste trei metode, doar prima menționată se utilizează în mod curent în practică, celelalte fiind aplicate doar atunci când în poziția respectivă nu se poate face substituția directă a atomului de hidrogen cu grupa nitro sau când această substituție se realizează foarte greu.

În majoritatea cazurilor, nitrarea după primele două metode se efectuează cu acid azotic concentrat, singur sau în amestec cu alte substanțe capabile să lege apa care se formează în reacție. Acidul azotic are acțiune nitrantă numai peste o anumită concentrație a acestuia, dependentă de compusul aromatic supus nitrării. În cazul acidului azotic diluat, datorită tendinței de ionizare prin combinare cu apa se constată o scădere a proprietății acestuia de nitrare și creșterea proprietății de oxidare a acestuia. Pentru transformarea întregii cantități de substanță organică supusă reacției de nitrare și pentru legarea apei care rezultă în urma reacției, este necesară fie utilizarea unui exces de acid azotic, fie adăugarea în amestec a unei substanțe care să lege apa de reacție. Acest lucru se realizează de obicei prin adaos de acid sulfuric concentrat, astfel încât în amestecul celor doi acizi (denumit amestec sulfonitric) se poate lucra cu cantitatea aproape echimoleculară de HNO_3 , ceea ce este foarte important în cazul compușilor aromatici care se nitrează mai greu. Nitrarea compușilor aromatici este o reacție de substituție electrofilă [143,145], [154-156]. Nitrarea compușilor aromatici, prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu grupa nitro se efectuează în diverse condiții, care depind de substanța supusă nitrării și de agentul de nitrare utilizat.

Cei mai frecvent folosiți agenți de nitrare sunt: acidul azotic singur sau în amestec cu acid sulfuric, acid acetic, anhidridă acetică, acid fosforic sau acid percloric, cu sau fără solvent organic inert, anhidridele mixte între acidul azotic și acizi organici (de exemplu nitratul de acetil, nitratul de benzoil, etc.), de obicei în solvent organic inert (de obicei CCl_4) [145], halogenuri de nitroniu de tipul $[\text{NO}_2]\text{X}$ (unde X poate fi: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^-), în solvenți anhidri (CCl_4 , SO_2 , nitrobenzen, CS_2 , HF), de multe ori în prezență de acizi Lewis drept catalizatori (BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_5) [163], nitrați metalici (azotat de sodiu, potasiu, amoniu) și acid sulfuric concentrat [164], alchil nitrați (nitratul de metil sau etil) în mediu acid, neutru sau alcalin [165], nitroalcani (tetranitrometanul, trinitro-brommetanul), deseori cu adaos de piridină [145], respectiv oxizii de azot (NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5) în mediu anhidru [158].

Obținerea nitroderivaților prin oxidarea aminelor primare aromatice, respectiv a aririlhidroxiaminelor prezintă avantajul posibilității de introducere a grupei nitro într-o poziție unde substituția directă, cu agenții de nitrare uzuali nu este posibilă [154].

Practic, nitrarea cu amestec sulfonitric este cel mai frecvent utilizată și se poate efectua fie prin introducerea treptată de amestec sulfonitric în substanța lichidă supusă nitrării, fie prin introducerea substanței organice direct în amestecul sulfonitric atunci când aceasta

reacționează mai greu [154]. Temperaturile de lucru sunt cuprinse în cele mai multe cazuri în intervalul 0-10 °C, uneori chiar sub 0 °C. În cazul substanțelor care se nitrează mai greu, se poate ajunge însă și la 90–100 °C. Un aspect deosebit de important se referă la omogenizarea materială și termică a amestecului de reacție, pentru a se evita supraîncălzirile locale care pot conduce la reacții secundare sau la explozii. Acest lucru se realizează prin agitarea energetică a amestecului de reacție, în special atunci când substanța supusă nitrării este nemiscibilă cu amestecul sulfonitric.

II.1.3.4. Sinteza aminoderivaților prin reducere.

Aminoderivații aromatici se obțin uzual prin reacția de reducere a arilnitroderivaților. În unele cazuri aminoderivații se mai pot obține și prin reducerea arilnitrozoderivaților, a unor azoderivați aromatici, etc. [154]. Reducerea nitroderivaților la amine se realizează în condiții energice, cu hidrogen molecular gazos în prezență de catalizatori, precum și cu diverse substanțe reducătoare capabile să se oxideze pe seama oxigenului din grupa nitro și să cedeze hidrogen direct (hidrurile metalice) sau indirect (metale active cu apă, alcool sau acid; sulfuri și polisulfuri alcaline și apă, etc.). Reducerea arilnitroderivaților poate conduce deci la diverși compuși, rezultatul final fiind dependent de natura nitroderivatului și mai ales de condițiile generale de lucru: agent de reducere, mediu de reacție și pH.

Cei mai uzuali agenți de reducere sunt: hidrogenul molecular gazos în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd, Cu, etc.) [166], cupluri de substanțe ce pot furniza hidrogen în stare născândă (metale fin divizate (Zn, Fe, Sn, Al) și acizi (acid acetic, acid clorhidric, acid sulfuric); praf de fontă și apă în prezență de electroliți (clorură, sulfat, formiat, acetat feros, etc); praf de zinc și soluție alcoolic apoasă de clorură de amoniu; praf de zinc și soluție apoasă de hidroxid de sodiu, etc.) [167-171], respectiv o serie de substanțe ce se pot oxida pe seama oxigenului grupei nitro și a moleculelor de solvent (apă, alcool) care formează în acest fel hidrogenul necesar reducerii (sulfuri și polisulfuri alcaline, sulfură de amoniu, hidrogen sulfurat, sulfiți și bisulfiți alcalini, ditionit de sodiu, etc) [172-210]. Alți agenți de reducere utilizați sunt: metanol, glucoză, hidrazină sau sisteme catalitice de genul: $[\text{Fe}_3(\text{Co})_{12}$ - metanol [179-181], TiCl_3 [182], parafină topită [183], acid formic și Pd-C [184], LiAlH_4 în eter sau în amestec cu TiCl_4 sau VCl_3 [170], [185,186] etc. Se mai poate menționa și reactantul reducător dihidrotio (tritio) boratul de sodiu [173], precum și NaBH_4 (BH_3) și diverși catalizatori ca NiCl_2 (PAR_3)₂ sau CoCl_2 [187].

Drept mediu de reacție poate servi apa, alcoolul, acidul acetic, soluții de acid minerali, etc. În ceea ce privește pH-ul mediului de reacție, se pot efectua reduceri în toate domeniile scării de pH: acid, neutru și alcalin.

Din numărul mare de posibilități de reducere menționate anterior, se pot distinge unele metode mai importante de reducere, care diferă între ele după natura agentului reducător și a mediului în care are loc reacția. Cel mai frecvent utilizate sunt reducerea arilnitroderivaților cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori, în fază de vapori sau în fază lichidă; reducerea cu fier și apă în prezență de electroliți, în mediu apos sau solvent-apă, la pH neutru sau foarte slab acid (reducerea Bechamps) și reducerea cu sulfuri și polisulfuri în mediu apos, eventual cu solvenți miscibili cu apa, la pH alcalin. Reducerea cu metale în soluții apoase acide se utilizează mai rar în scopuri preparative, servind mai mult în scopuri analitice.

II.1.3.5. Diazotarea.

Diazotarea este procesul de transformare a aminelor (alifatică sau aromatică) în săruri de diazoniu, sub acțiunea acidului azotos, în prezență de acid mineral [29]. De obicei, reacția se realizează în mediu apos mineral-acid, dar în multe cazuri este necesară utilizarea de acizi concentrați (sulfuric, fosforic, azotic) sau amestecuri ale acestora cu acid acetic. Se poate recurge și la solvenți organici. Cel mai utilizat agent de diazotare este azotitul de sodiu, din care se formează acidul azotos chiar în mediul de reacție. Aminele alifatică sau aromatică sunt reactivi nucleofili relativ energici, chiar dacă bazicitatea acestora este redusă [188]. Pe de altă

parte, acidul azotos, chiar dacă este un agent electrofil slab, generează cu ușurință în medii chiar slab acide (de exemplu acid acetic) electrofili energici, capabili să reacționeze cu aminele [189-194].

Studii cinetice aprofundate au confirmat faptul că reacția de diazotare decurge prin atacul electrofil al agentului de nitrozare asupra aminei, care reacționează ca bază liberă și nu ca ion de amoniu [195-197]. În prima etapă agentul de nitrozare cedează aminei un cation de nitrozoniu. În continuare, în etapa a doua și cea de-a treia, prin scindarea unui proton și apoi a unui anion hidroxil din produsul de adiție, se formează cationul de diazoniu.

Cercetările legate de mecanismul diazotării se bazează pe prezumția formării N-nitrozarilaminei. În cazul N-nitrozării aminelor secundare, reacția se oprește la etapa de N-nitrozamină deoarece în acest caz nu este posibilă o protoliză. În cazul N-nitrozarilaminelor primare, în mediu moderat și puternic acid se formează rapid diazoderivații respectivi. Această transformare are loc probabil printr-o transpoziție prototropă în diazohidroxid, care disociază apoi într-un ion de hidroxil și un cation de diazoniu. În funcție de natura aminei supusă diazotării și de forma activă prin care reacționează acidul azotos, reacția de diazotare poate fi de ordinul II sau III. Odată cu creșterea acidității, se constată o trecere continuă de la ordinul II la ordinul III [198-200]. Studiul mecanismului reacției de diazotare în ansamblul ei a permis desprinderea unor concluzii importante referitoare la stabilirea condițiilor optime de lucru, aplicabile în tehnica curentă. Următoarele reguli [200] au valabilitate mai generală:

- Cu cât o amină este mai slab bazică, cu atât mai acid trebuie să fie mediul de reacție. Fiecărei amine îi corespunde un interval de pH optim, specific de diazotare. La aminele puternic bazice acesta este cuprins între 1-3, la celelalte se situează în mediu mai puternic acid.
- În mediu apos echilibrul de formare a anhidridei azotoase este mai puțin favorizat decât cel al clorurii nitrozil sau chiar a bromurii de nitrozil [201].
- Prin alegerea potrivită a acidității mediului, în cazul unor combinații cu două grupe amino este posibilă o nitrozare, respectiv o diazotare selectivă.
- Cunoașterea cineticii de diazotare s-a dovedit o bună bază de plecare pentru realizarea diazotărilor în flux continuu [29].

Practic, diazotarea se poate realiza în mediu apos, de acid mineral (acid clorhidric, acid sulfuric). Deși cel mai frecvent utilizat agent de diazotare este azotitul de sodiu, în literatură se mai menționează și posibilitatea utilizării azotitului de potasiu, de calciu sau de bariu în locul azotitului de sodiu [29]. În funcție de natura aminei supuse diazotării, se poate aplica atât metoda directă de diazotare cât și metoda indirectă. Temperatura de lucru este de obicei scăzută și acest lucru se impune din două motive: în primul rând datorită faptului că solubilitatea acidului azotos este maximă în aceste condiții, iar pe de altă parte datorită instabilității termice a majorității diazoderivaților. Atunci când amina supusă diazotării este foarte slab bazică, se poate realiza diazotarea în acizi concentrați (acid clorhidric, acid sulfuric, acid azotic, etc.), deși în multe situații apar complicații datorită unor reacții secundare. În cazul aminelor ușor oxidabile (de exemplu 2-amino-1-naftolul sau derivații ai acestuia), diazotarea nu se poate realiza în mediu apos prin procedeele obișnuite. În astfel de situații, diazotarea are loc fără dificultăți în mediu foarte slab acid, în prezența unei sări de metal greu. Se recomandă săruri de cupru, nichel, zinc, fier, staniu și mercur [202]. Diazotarea se mai poate realiza și în mediu de solvent organic, atunci când se urmărește izolarea sărurilor de diazoniu în stare uscată. Drept agenți de diazotare se utilizează în astfel de cazuri azotitul de etil sau de amil, trioxidul de azot, etc. Solventul cel mai frecvent utilizat este alcoolul etilic. Alți solvenți folosiți sunt acidul acetic, DMF, acetona, dioxanul, benzenul, cloroformul, etc. [29].

II.1.3.6. Azocuplarea.

Azocuplarea este reacția dintre un diazoderivat aromatic și o componentă de cuplare (aromatică sau alifatică), având drept rezultat formarea unui azoderivat.

Reacția decurge după modelul substituției electrofile, prin atacul diazoderivatului asupra unei poziții cu densitate mărită de electroni din molecula componentei de cuplare

nucleofile [29], [199,200], [202]. Practic, reacția decurge în două etape: în prima etapă (lentă, determinantă de viteză) are loc atacul ionului de diazoniu la molecula substanței aromatice, cu formarea unui intermediar cu caracter de cation. Acest intermediar nu reprezintă o stare de tranziție ci o specie distinctă care, deși este instabilă, corespunde din punct de vedere termodinamic unei situații de minim energetic [200], [203,204]. În cea de-a doua etapă (foarte rapidă) are loc transferul unui proton către o bază prezentă în sistem.

Cuplarea azoică poate avea loc în unele cazuri și prin substituirea altei grupe din molecula componentei de cuplare (în afară de hidrogen), mecanismul reacției fiind asemănător cu cel descris anterior. Deasemenea, cuplarea poate avea loc și prin substituția unui azot aminic (N-cuplare), a oxigenului (O-cuplare), a sulfului (S-cuplare) sau a fosforului (P-cuplare) [200].

Datorită faptului că viteza de reacție a substituției propriu-zise nu este influențată de obicei de variațiile de concentrație a bazei rezultă că la reacții de azocuplare aceste două trepte nu se desfășoară simultan. Acest fapt este în concordanță cu un mecanism bimolecular în două trepte [29], [143,144].

Reacția de cuplare, fiind o substituție electrofilă, decurge cu atât mai ușor cu cât componenta de cuplare este mai puternic nucleofilă iar componenta diazotată este mai puternic electrofilă [199,200].

Diazoderivații sunt reactanți electrofili relativ puțin energici în comparație cu cei obișnuiți, de aceea drept componente de cuplare pot servi numai reactanți nucleofili puternici [205,206]. Datorită acestui fapt, diazoderivații prezintă o selectivitate mai mare în atacul asupra reactanților nucleofili decât agenții energici. Bis-diazoderivații aromatici proveniți prin diazotarea unor diamine aromatice pot să cupleze cu doi echivalenți de componentă de cuplare și se comportă diferențiat, în funcție de natura lor, la cuplarea succesivă cu componente de cuplare diferite.

În soluție apoasă diazoderivatul reacționează întotdeauna sub forma cationului sării de diazoniu. Acesta se poate afla într-o proporție mai mare sau mai mică (dependentă de natura arilului și de pH, chiar și în mediu slab alcalin) în echilibru cu alte forme active (sin-diazotat, sin-diazosulfonat, etc). Acesta este motivul datorită căruia sunt posibile cuplări ale diazoderivaților cu unele componente în mediu alcalin în care există o tendință pronunțată de transformare a sării de diazoniu în sin-diazotat (care nu poate reacționa ca atare, deoarece nu este un agent electrofil). Pe măsură ce ionul sării de diazoniu se consumă în reacția de cuplare, în aceeași măsură are loc refacerea acestuia din celelalte forme, pentru menținerea echilibrului și așa mai departe până la epuizarea întregii cantități de diazoderivat.

Drept componente de cuplare se utilizează compuși alifatici, cicloalifatici și heterociclici care conțin o grupă metil sau metilenică activă în moleculă (acestea nu au o importanță prea mare pentru sinteze de coloranți azoici), hidroxiderivați aromatici și aminoderivați aromatici [29], [143,144], [199-201].

În cazul hidroxiderivaților aromatici, datorită conjugării electronilor neparticipanți (p) de la atomul de oxigen (grupa hidroxi) cu sistemul de electroni π al nucleului aromatic, densitatea de electroni la atomii de carbon din pozițiile orto și para față de grupa funcțională este mărită, ceea ce favorizează atacul ionului de diazoniu (agentul electrofil) în aceste poziții, cu eliminarea ulterioară a protonului, în acest fel având loc cuplarea azoică. Prin urmare, forma reactivă caracteristică hidroxiderivaților aromatici în reacția de cuplare azoică este cea anionică [200], [207].

În cazul aminoderivaților aromatici, azocuplarea are loc în soluții mai mult sau mai puțin acide, în care amina liberă se află în echilibru cu forma ei protonată. Sarea de amoniu nu poate să cupleze, deoarece electronii neparticipanți (p) ai azotului sunt blocați prin protonare, nefiind disponibili unui atac electrofil din partea ionului de diazoniu. În același timp, grupa cuaternară, exercită un efect puternic dezactivant (-I) asupra nucleului aromatic micșorând densitatea de electroni la atomii de carbon al acestuia, ceea ce exclude și posibilitatea cuplării la nucleu. În consecință, aminele aromatice în formă liberă sunt cele care cuplează [200].

II.1.4. SINTEZE DE INTERMEDIARI - COMPONENTE CENTRALE.

În cadrul acestui capitol s-au sintetizat și caracterizat trei componente centrale: DABA, DATA și 2HODABA. În cazul DABA și DATA s-au efectuat într-o primă instanță sinteze conform datelor din literatură. Datorită faptului că reproductibilitatea unora a lăsat de dorit, s-au efectuat variante ale acestor sinteze, în vederea măririi randamentelor de reacție și obținerea unor compuși de puritate corespunzătoare. Sinteza compusului 2HODABA, nemenționat în literatură, s-a realizat printr-un procedeu original și a necesitat prepararea și caracterizarea a patru intermediari, dintre care doi au fost compuși noi.

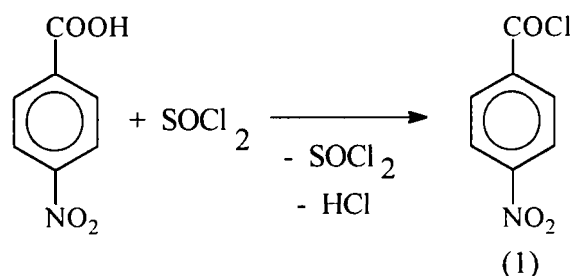
II.1.4.1. Sinteza 4,4'-diaminobenzanilidei.

Conform datelor din literatură, cea mai accesibilă cale de sinteză a DABA este condensarea acidului 4-nitrobenzoic cu PNA, urmată de reducerea grupelor nitro terminale [208-210]. Reacția de condensare se efectuează în clorbenzen. O altă cale de sinteză presupune condensarea acidului 4-nitrobenzoic cu PNA, în clorbenzen, în prezența PCl_3 , urmată de reducerea grupelor nitro terminale. Produsul se mai poate obține și prin condensarea p-fenilendiaminei cu acidul p-nitrobenzoic, urmată de reducerea grupei nitro a acidului 4-nitrobenzoic [210,211].

Obținerea DABA s-a efectuat conform metodelor din literatură, cu unele modificări, în vederea măririi randamentului de reacție.

II.1.4.1.1. Sinteza clorurii acidului 4-nitrobenzoic.

Sinteza clorurii acide a acidului 4-nitrobenzoic (1) s-a realizat clasic, pornind de la acid 4-nitrobenzoic și clorură de tionil, în prezența unor cantități catalitice de DMF.

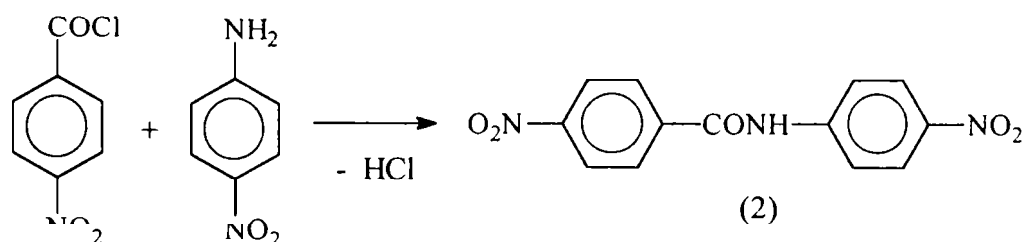


Mod de lucru: Într-un balon de reacție prevăzut cu agitare magnetică, termometru și un refrigerent ascendent conectat prin intermediul a două vase tampon la o instalație de absorbție a SO_2 și a HCl într-o soluție de NaOH 25 %, s-au introdus 34 g (0.2 moli) acid 4-nitrobenzoic 98 % uscat, fin mojarat, în 35.7 g (0.3 moli) clorură de tionil proaspăt distilată, după care s-au adăugat 1.6 ml (0.02 moli) DMF. Amestecul de reacție s-a încălzit ușor la 65-70 °C, timp de două ore. Masa de reacție s-a menținut sub agitare încă două ore la 65-70 °C, până când degajarea de SO_2 și a HCl a încetat. În final, masa de reacție s-a răcit la aproximativ 30 °C, după care s-a montat refrigerentul descendent și s-a racordat la trompa de vid (30-50 mm Hg) pentru îndepărtarea excesului de clorură de tionil. În continuare, pentru antrenarea urmelor de clorură de tionil din masa de reacție, s-au adăugat 30 ml tetraclorură de carbon și s-a continuat distilarea (deoarece clorura de tionil fierbe la 79 °C iar tetraclorura de carbon la 77 °C, aceasta din urmă antrenează aproape complet urmele de clorură de tionil). Conținutul balonului s-a turnat într-un vas Erlenmayer închis etanș, iar prin răcire lentă, clorura acidului p-nitrobenzoic a cristalizat. Precipitatul s-a separat prin filtrare la vid și spălare pe filtru, în porțiuni cu tetraclorură de carbon răcită la 0 °C. Pentru îndepărtarea urmelor de tetraclorură, spălarea s-a continuat cu mai multe porțiuni de eter de petrol (de la gheață). Precipitatul a fost uscat în exicator, peste hidroxid de potasiu. Au rezultat 36 g clorură acidă ($\eta=97\%$). După

recristalizare din eter de petrol, clorura acidă a acidului 4-nitrobenzoic s-a caracterizat prin punct de topire. P.t.(exp) = 72-73°C (73-74°C (lit) [144]).

II.1.4.1.2. Sinteza 4,4'-dinitrobenzanilidei prin aminoliza clorurii acidului 4-nitrobenzoic.

4,4'-dinitrobenzanilida (2) s-a obținut prin condensarea PNA cu clorura acidă a acidului 4-nitrobenzoic. Sinteza s-a realizat în următorii solvenți: clorbenzen, nitrobenzen, Py și HMPA. După caz, reacția s-a efectuat în prezența trietilaminei. În tabelul 2.1 sunt prezentate condițiile de reacție și rezultatele obținute.



Varianta 1.

Mod de lucru: Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, termometru și baie de încălzire s-au încălzit la 55-60 °C 30 g (0.162 moli) 4-nitrobenzoilclorură și 150 ml clorbenzen anhidru. Separat, în 60 ml clorbenzen anhidru s-au suspendat 16.4 g (0,162 moli) trietilamină anhidră și amestecului rezultat i s-a adăugat sub agitare 22.8 g (0.165 moli) PNA 98 % uscată, după care s-au adăugat suspensiei de 4-nitrobenzoilclorură în clorbenzen. Amestecul de reacție s-a încălzit lent la 90-95 °C în decurs de o oră și s-a menținut încă 3.5 ore sub agitare. S-a adăugat apoi masei de reacție 35 ml apă și o soluție de carbonat de sodiu 10% până la pH 7-7.5. Clorbenzenul în exces și trietilamina s-au antrenat cu vapori de apă, iar suspensia de 4,4'-dinitrobenzanilidă s-a filtrat, s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de apă, turta rezultată putând fi folosită ca atare la reducere. S-au obținut 40 g de produs ($\eta = 86.5\%$). După recristalizare din acid acetic, compusului obținut i s-a determinat punctul de topire: p.t.exp. = 272-273°C, p.t. lit. = 271-273 °C(AcOH) [208]; 266 °C (EtOH) [209].

Varianta 2.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție echipat cu agitator, termometru și instalație de încălzire electrică s-a încălzit sub agitare un amestec 14 g (0.1 moli) PNA în 120 g (100 ml) nitrobenzen. Soluției de culoare galbenă astfel obținute i s-au adăugat în porțiuni mici, în decurs de o oră 21 g (0.11 moli) de 4-nitrobenzoilclorură, la temperatura de 125 °C. Masa de reacție s-a menținut sub agitare, la aceeași temperatură timp de două ore. În continuare, amestecul s-a răcit la 20 °C, s-a filtrat precipitatul galben format și s-a spălat pe filtru cu 54 ml nitrobenzen în patru porțiuni. Turta obținută s-a suspendat în 500 ml apă fierbinte și s-au antrenat resturile de nitrobenzen cu vapori de apă, după care suspensia s-a filtrat, precipitatul obținut s-a spălat cu 100 ml apă fierbinte și s-a uscat la 120 °C. S-au obținut 26 g de 4,4'-dinitrobenzanilidă ($\eta = 80.2\%$). Compusul obținut s-a recristalizat din acid acetic și i s-a determinat punctul de topire: p.t.exp. = 272-274 °C

Varianta 3.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu patru gâturi prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, termometru, pâlnie de picurare și cuib de încălzire electric s-au suspendat 14 g (0.1 moli) PNA în 100 ml Py. Amestecul s-a menținut sub agitare și încălzire moderată timp de 30 minute. Separat s-au dizolvat 20 g (0.108 moli) de 4-nitrobenzoilclorură în 200 ml Py și la

temperatura de 50 °C s-a început picurarea soluției astfel obținute la PNA din balonul de reacție. Adăugarea 4-nitrobenzoilclorurii s-a realizat în decurs de o oră, iar amestecul de reacție s-a menținut la 50 °C, sub agitare timp de două ore pentru definitivarea reacției. La sfârșitul reacției, Py s-a antrenat cu vapori de apă, după care s-a turnat masa de reacție răcită la 20 °C peste un amestec de 200 g apă și gheață fin mărunțită. Precipitatul format s-a filtrat și s-a spălat pe filtru cu apă, cu o soluție 2 % de acid clorhidric și cu 50 ml etanol cald (70 °C). Produsul fin, de culoare galbenă s-a uscat la 120 °C timp de două ore. S-au obținut 24,6 g de 4,4'-dinitrobenzanilidă ($\eta = 76\%$).

Varianta 4.

Mod de lucru: Într-o instalație compusă dintr-un balon de reacție cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și baie de răcire, s-a tratat la 5 °C o soluție obținută prin dizolvarea a 30 g (0.217 moli) PNA în 300 ml Py, cu 40.8 g (0.22 moli) de 4-nitrobenzoilclorură. S-a observat aproape imediat apariția unui precipitat în masa de reacție. Amestecul s-a menținut sub agitare încă o oră pentru definitivarea reacției. Suspensia rezultată s-a picurat sub agitare manuală peste 200 g apă și gheață fin mărunțită, iar amestecul rezultat s-a filtrat. Precipitatul obținut s-a spălat pe filtru cu 50 ml soluție HCl 5 %, cu 200 ml apă în zece porțiuni și apoi cu etanol cald. S-au obținut 27 g de 4,4'-dinitrobenzanilidă ($\eta = 82\%$). Produsul obținut a fost recristalizat din acid acetic. P.t.exp. = 273- 274 °C.

Varianta 5.

Mod de lucru: Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, termometru și baie de răcire s-au introdus 167 ml HMPA anhidră și 31 g (0.22 moli) de PNA. S-a obținut, sub agitare o soluție perfectă de culoare galben intens. S-au introdus în amestecul de reacție 22.3 g (0.22 moli) trietilamină anhidră după care masa de reacție s-a răcit la 0 °C într-o baie de gheață. În continuare, sub agitare energetică, menținând temperatura sub 3 °C s-a adăugat în decurs de două ore, în porțiuni mici 40 g (0.22 moli) de 4-nitrobenzoilclorură. După terminarea adăugării 4-nitrobenzoilclorurii, s-a înlăturat baia de gheață și amestecul de reacție s-a menținut sub agitare până când a ajuns la temperatura camerei. După 3 ore s-a constatat apariția unui precipitat în masa de reacție. Precipitatul format s-a separat prin filtrare, s-a spălat cu metanol, cu apă și apoi din nou cu metanol, s-a uscat la 120 °C și s-a recristalizat din acid acetic. S-au obținut 29 g de 4,4'-dinitrobenzanilidă ($\eta = 88.9\%$). p.t.exp. = 273- 274 °C.

Caracterizare: p.t.exp.= 272-274 °C (după recristalizarea compusului din acid acetic) (p.t. lit.= 271-273 °C (AcOH) [208]; 266 °C (EtOH)[209]);

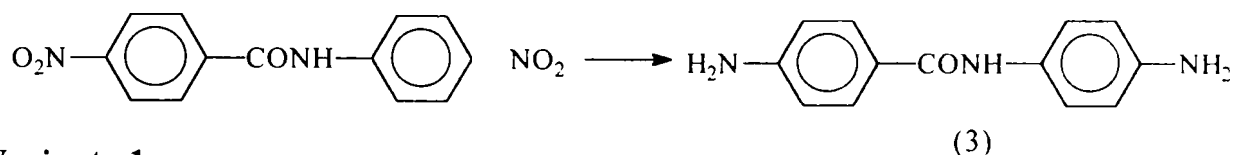
IR. $\gamma_{C-H} = 720$ (m.), 900 (i.), $\gamma_{C-N} = 876$ (s.), $\gamma_{NO_2} = (1350 \text{ f.i.})$, $\gamma_{CO} = 1650$ (f.i.), $\gamma_{CONH} = 3300$ (i).

Tabelul 2.1. Sinteza 4,4'-dinitrobenzanilidei; condiții de lucru și rezultate.

Nr. crt.	Raport molar Clorură acidă:PNA	Solvent	Agent de neutralizare	Temperatură [° C]	Timp [ore]	η [%]
1.	1:1	Clorbenzen	trietilamină	90-95	3.5	86.5
2.	1:1	Nitrobenzen	-	125	3	80.2
3.	1:1	Py	Py	50	3	76
4.	1:1	Py	Py	5	2	82
5.	1:1	HMPA	-	0-3	5	88

II.1.4.1.3. Sinteza DABA prin reducerea 4,4'-dinitrobenzanilidei.

Reducerea 4,4'-dinitrobenzanilidei s-a efectuat în mediu neutru conform procedurii de reducere Béchamps, cu metale în mediu acid și cu sulfură de sodiu în mediu apos. În tabelul 2.2 sunt prezentate condițiile de reacție și rezultatele obținute.



Varianta 1.

Mod de lucru: Într-o instalație de reducere compusă dintr-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent de reflux s-au introdus 65 g pilitură fină de fontă cenușie, 100 ml apă și 3.5 ml acid clorhidric 32 %. Amestecul s-a încălzit la 90 °C și s-a menținut sub agitare, la această temperatură timp de 30 minute. S-au adăugat apoi, în decurs 1-2 ore, menținând temperatura între 95-98 °C, 40 g (0.14 moli) 4,4'-dinitrobenzanilidă. Masa de reacție s-a menținut încă două ore la 95-98 °C, după care s-a alcalinizat cu o soluție de Na₂CO₃ 20 % până la pH 7.5-8. S-a menținut sub agitare timp de 30 minute, s-au adăugat 240 ml apă și s-a filtrat fierbinte. Filtratului i s-a adăugat o soluție de acid sulfuric 30% până la pH 1-1.5 când în masă a precipitat sulfatul DABA. Masa de reacție s-a răcit la 20-25 °C, s-a filtrat și s-a spălat pe filtru până la pH 3-4. S-a obținut o pastă care a conținut 41.35 g sulfat de DABA, din care, baza liberă se eliberează prin neutralizare la cald, răcirea masei și separare prin filtrare. În final s-au obținut 22 g bază liberă ($\eta = 69.54\%$). p.t.exp. = 203- 207 °C.

Varianta 2.

Mod de lucru: Într-o instalație identică cu cea utilizată anterior, s-au introdus 10 g de pilitură fină de fontă cenușie, 100 ml apă și 1.2 ml CH₃COOH 40 %. Amestecul s-a încălzit timp de 10- 15 minute la fierbere. Prezența (CH₃COO)₂Fe s-a verificat prin reacția în picături cu o soluție apoasă de Na₂S 10%. S-au adăugat apoi în decurs de 15 minute 14 g (0.048 moli) de 4,4'-dinitrobenzanilidă, în porțiuni, verificându-se de fiecare dată reducerea totală a porțiunii adăugate. În paralel, s-a verificat în permanență prezența în masa de reacție a (CH₃COO)₂Fe. După adăugarea întregii cantități de nitroderivat, masa de reacție s-a menținut încă două ore la reflux, pentru definitivarea reacției. S-a filtrat fierbinte, iar șlamul s-a spălat cu cinci porțiuni de acetonă. Prezența diaminei s-a verificat calitativ cu reactiv Ehrlich, care formează prin condensare cu DABA o azometină portocalie. Fără a se distruge combinațiile feroase, filtratul galben maroniu obținut s-a acidulat cu o soluție de H₂SO₄ 25%, când a precipitat sulfatul DABA. Separarea acestuia s-a realizat prin filtrare. În final s-au obținut 8.75 g de DABA, sub formă de bază liberă ($\eta = 79.6\%$). p.t.exp. = 203- 206 °C.

Varianta 3.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator, termometru și instalație de încălzire s-au suspendat 10 g (0.035 moli) de 4,4'-dinitrobenzanilidă în 160 ml acid acetic 80% și 80 ml acid clorhidric 36% și 20 g pulbere de zinc. Sub agitare energetică amestecul de reacție s-a încălzit la fierbere timp de 20 minute când s-a constatat o modificare a aspectului masei de reacție care a devenit mai deschisă la culoare. S-a menținut la fierbere, sub agitare încă 40 de minute, până când masa de reacție a devenit incoloră. Prin răcirea amestecului de reacție la 20 °C și filtrare s-a separat zincul în exces care s-a spălat pe filtru cu apă fierbinte. Filtratul și apele de spălare s-au colectat și s-au concentrat prin evaporare la un volum de aproximativ 60 ml. S-a neutralizat până la pH 6,5-7,5 cu o soluție de carbonat de sodiu 20%, când în masă a precipitat amina. După separare prin filtrare și spălare produsul obținut s-a uscat la 100 °C timp de 5 ore. S-au obținut 11 g de DABA ($\eta = 92.5\%$). p.t.exp. = 203-205 °C.

Varianta 4.

Mod de lucru: Într-o instalație similară cu cea precedentă s-au suspendat 10 g de (0.035 moli moli) de 4,4'-dinitrobenzanilidă în 75 ml etanol și 50 ml acid clorhidric 32%. La masa de reacție astfel obținută s-au adăugat 8 g de clorură stanoasă. Suspensia obținută a fost refluxată timp de 2 ore, după care s-a răcit la temperatura ambiantă, când clorura aminei a precipitat și a fost separată prin filtrare din masa de reacție. Pentru obținerea bazei libere din clorhidrat, turta gălbuie s-a suspendat în 200 ml apă, iar suspensia a fost tratată cu o soluție de NaOH 5% până la pH 7.5. DABA obținută s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu apă fierbinte și s-a uscat la 100 °C timp de 5 ore. S-au obținut 10 g de DABA ($\eta=90.5\%$). p.t.exp.= 203-205 °C.

Varianta 5.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri prevăzut cu agitator, refrigerent, termometru și baie de încălzire cu ulei s-au introdus 150 ml de apă încălzită la 85 °C în care s-au dizolvat 12.5 g (0.16 moli) de Na₂S, după care s-au adăugat, sub agitare, 19 g (0.05 moli) de 4,4'-dinitrobenzanilidă. Amestecul de reacție s-a încălzit sub agitare la 115 °C unde s-a menținut timp de 4 ore. În continuare masa de reacție s-a răcit la 80 °C, s-a transvazat într-un pahar, s-a răcit la 20 °C și i s-a adăugat apoi, lent și sub agitare o soluție de acid sulfuric 30%, până la atingerea pH-ului 9-10. Amestecul rezultat s-a filtrat, iar filtratul s-a picurat peste o suspensie rece formată din 200 g bicarbonat de sodiu și 400 ml apă. Amestecul s-a încălzit timp de o oră la 90 °C după care s-a răcit la 15-20 °C când a precipitat DABA. Produsul obținut s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 100 °C timp de 5 ore. Controlul evoluției reacției s-a efectuat prin CSS, prin verificarea dispariției nitroderivatului din masa de reacție. S-au prelevat probe din amestecul de reacție din 15 în 15 minute, s-au dizolvat în DMF, și s-au aplicat pe plăci de Silicagel Merck, faza mobilă fiind Dioxan: NH₃ 25 %=2:1. S-au obținut 6.6 g de DABA ($\eta=58.3\%$). p.t.exp.= 203-205 °C.

Tabelul 2.2. Sinteza DABA prin reducerea 4,4'-dinitrobenzanilidei.

Nr. crt.	Agent de reducere	Temperatura [°C]	pH	Timp [ore]	η [%]
1.	Fe/HCl	95-98	neutru	3.5	69.5
2.	Fe/CH ₃ COOH	Reflux	neutru	3	79.6
3.	Zn/HCl+ CH ₃ COOH	Reflux	acid	1	92.5
4.	SnCl ₂ /HCl+Etanol	Reflux	acid	2	90,5
5.	Na ₂ S	115	alcalin	4	58.3

Caracterizare:

Conținutul de DABA s-a determinat prin cifra de nitrit. Datorită faptului că nu s-a găsit în literatură o metodă pentru această substanță, analiza ce urmează s-a elaborat pe baza metodei de diazotare directă ținându-se seama că bazicitatea DABA este suficient de mare pentru a se bis-diazota direct, rapid și integral. Determinarea concentrației DABA s-a făcut sub forma bazei libere.

Mod de lucru: S-au cântărit la balanța analitică 0.24-0.26 g DABA, s-au suspendat într-un Erlenmayer în 25 ml apă, s-au adăugat 2 ml acid clorhidric concentrat și s-a menținut sub agitare timp de 10 minute. La amestec s-a adăugat gheață până la atingereunei temperaturii de 2-5 °C și s-a bis-diazotat cu o soluție de azotit de sodiu 0.1 N, controlându-se aciditatea cu hârtie Roșu de Congo și excesul de acid azotos cu hârtie iod-amidonată. Bis-diazotarea se consideră încheiată în momentul în care persistă peste 5 minute un exces slab de acid azotos. Conținutul de DABA exprimat în bază liberă s-a calculat cu formula (2.1):

$$\%P = \frac{1,135.F.(V - V_1)}{G} \quad (2.1)$$

unde: %P - conținutul de DABA din proba analizată [%];

F - factorul soluției de azotit de sodiu 0.1N;

V - volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la titrare [ml];

V₁ - volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la încercarea sensibilității hârtiei iod- amidonate [ml];

G - masa probei de DABA [g].

Caracteristicile DABA după recristalizare din DMF:apă (5:1):

%P = 98%;

p.t.exp.= 203-205 °C, p.t. lit.= 204-205 °C (DMF: apă (5:1) [243]; 199 °C (Etanol) [244];

IR: γ_{C-H} = 830 (i.), 900 (i.), γ_{C-N} = 870 (s.), γ_{CO} = 1690 (f.i.), γ_{CONH} = 2980 (i), 3320 (i);

MS - figura 2.1. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS. Picul molecular se află la 228.

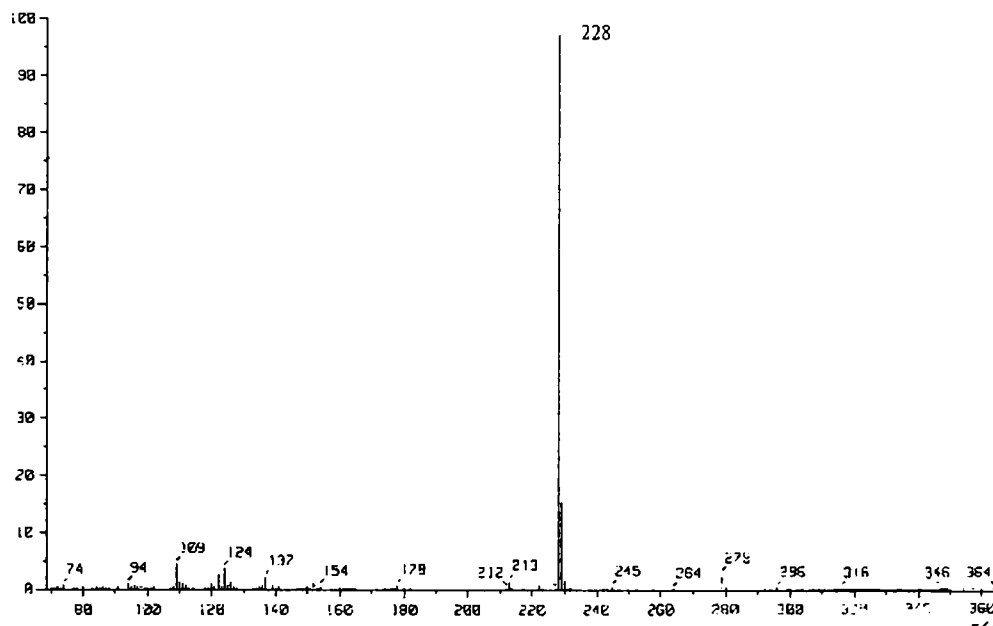


Figura 2.1. Spectrul de masa a DABA.

Concluzii

Sinteza DABA a necesitat prepararea și caracterizarea a doi intermediari: clorura acidului 4-nitrobenzoic și 4,4'-dinitrobenzanilida. S-au efectuat mai multe variante de sinteză în vederea optimizării acestor reacții. Astfel:

- În cazul sintezei clorurii acidului 4-nitrobenzoic, prelucrarea masei de reacție cu tetraclorură de carbon, a condus la un spor de randament de 2% față de literatură, fără a mai vorbi de simplitate și înlăturarea operației de distilare în vid cu pericolele pe care le implică.

- Obținerea 4,4'-dinitrobenzanilidei cu randamentul de reacție cel mai mare s-a realizat prin conducerea sintezei în HMPA. Sintezele efectuate în mediu de clorbenzen, respectiv Py (la 5 °C) au condus deasemenea la randamente de reacție satisfăcătoare. Față de varianta de sinteză indicată în literatură, obținerea 4,4'-dinitrobenzanilidei s-a realizat la temperaturi mai scăzute, într-un timp mai scurt, cu obținerea în final a unui compus de puritate corespunzătoare.

- Sinteza DABA prin reducerea 4,4'-dinitrobenzanilidei a decurs cu randamentele cele mai mari de reacție în cazul variantelor 3 și 4: η = 92.45 %, respectiv 90,45 %, când agenții de reducere au fost zincul și clorura stanoasă, în mediu acid. Datorită faptului că aceste metode se folosesc mai mult în scopuri analitice decât preparative, pentru sinteza DABA s-a preferat utilizarea în mod curent a reducerii Bechamps.

- S-a elaborat o metodă simplă și reproductibilă pentru determinarea cifrei de nitrit a DABA.

- Compusul foarte pur obținut în final, a fost caracterizat prin cifră de nitrit, punct de topire, IR și a fost confirmat prin SM.

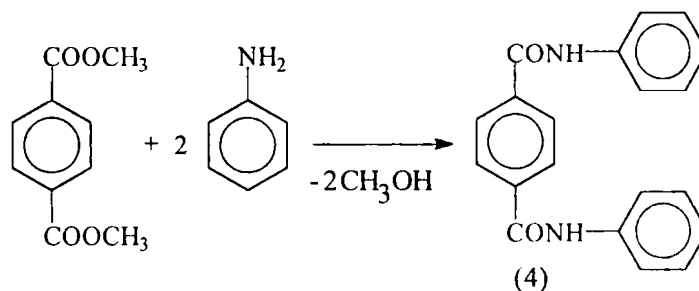
II.1.4.2. Sinteza N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamidei.

Conform datelor din literatură, DATA se poate obține prin di-nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei, urmată de reducerea grupelor nitro terminale [212]. DATA se mai poate obține și prin condensarea clorurii de tereftaloil cu PNA în eter etilic și reducerea grupelor nitro terminale [213]. O altă cale de sinteză presupune condensarea clorurii de tereftaloil cu N-acil-p-fenilendiamina și hidroliza grupelor amino protejate temporar [214].

Sinteza DATA s-a efectuat conform metodelor din literatură. Datorită faptului că reproductibilitatea unora din recepturi a lăsat destul de mult de dorit, a fost necesară găsirea unor parametri optimi de sinteză. S-a urmărit deasemenea și utilizarea a cât mai multe materii prime accesibile din țară. Într-o primă instanță s-a optat pentru varianta pornind de la dimetiltereftalat și anilină, cu obținerea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei, di-nitrare și reducerea grupelor nitro terminale [215,216]. Cea de-a doua abordare a acestei sinteze a fost condensarea clorurii de tereftaloil cu PNA, urmată de reducerea grupelor nitro terminale.

II.1.4.2.1. Sinteza N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei prin condensarea dimetiltereftalatului cu anilina.

Întrucât N,N'-bis-(fenil)-tereftalamida (4) nu a fost accesibilă ca reactiv de catalog, într-o primă etapă a fost necesară obținerea acesteia prin sinteză, pornind de la materii prime accesibile și anume, prin condensarea dimetiltereftalatului cu anilină în exces, în prezența sodiului metalic [212].



Întrucât reproductibilitatea recepturii din literatură nu a condus la rezultatele scontate, într-o a doua variantă a acestei sinteze s-au modificat condițiile de reacție, în vederea măririi randamentului de reacție.

Varianta 1.

Mod de lucru: Într-un reactor de 250 ml cu trei găuri, echipat cu agitator, termometru și cu un refrigerent de reflux ascendent, la al cărui capăt superior s-a montat un vas de colectare a metanolului, s-au introdus 100 g anilină (1.08 moli) și 20 g dimetiltereftalat (0.103 moli) fin mojarat. Suspensia portocalie obținută s-a menținut sub agitare și s-a început adăugarea treptată a 0.1 g sodiu metalic, curățat, uscat și tăiat în bucăți mici. Încălzirea a fost moderată. La 80 °C s-a terminat adăugarea sodiului metalic. Masa de reacție s-a menținut sub agitare energetică și încălzire până la 140 °C, moment în care a început condensarea metanolului. Masa de reacție a spumat puternic (practic și-a dublat volumul). Această temperatură a fost menținută timp de trei ore, perioadă în care s-au colectat 6.3 ml metanol. După încetarea spumării, s-a observat apariția în masa de reacție a unui precipitat fin, de culoare galbenă. Temperatura s-a ridicat la 174-175 °C și amestecul de reacție a fost menținut la această temperatură timp de încă trei ore. Masa de reacție s-a prezentat sub forma unei suspensii, de culoare galben pal. Excesul de anilină s-a antrenat cu vapori de apă. Amestecul de reacție s-a răcit la 5 °C, iar precipitatul rezultat s-a separat prin filtrare. Precipitatul galben-crem obținut s-a spălat pe filtru de cinci ori cu câte 20 ml metanol. După spălare, precipitatul de culoare alb-crem a fost uscat la 120 °C timp de trei ore. În această variantă de sinteză s-au obținut 23 g de N,N'-bis-(fenil)-tereftamidă ($\eta=71\%$). Produsul a sublimat la 310 °C (sublim. 310 °C [212]).

Varianta 2.

Mod de lucru: Într-o instalație identică cu cea utilizată în varianta 1, pornind de la aceleași cantități de reactanți, s-au adăugat mici cantități de metanol (0.2, 0.4, 0.6 și 0.8 ml) pentru amorsarea reacției. Mersul reacției a fost același, dar temperatura de lucru a fost mai scăzută, colectarea metanolului fiind încheiată la 110 °C. Definitivarea reacției s-a realizat la 140 °C. S-a constatat că spumarea masei de reacție a fost mult mai scăzută. Timpul de reacție a fost apropiat cu cel din prima variantă. S-a constatat că o mărire a acestuia (până la 6 ore) nu a condus la creșterea randamentului. Prelucrarea masei de reacție s-a făcut atât în mod identic cu cea prezentată în prima variantă, cât și într-o nouă variantă, când la sfârșitul reacției nu s-a mai antrenat cu vapori de apă excesul de anilină, ci s-a filtrat direct produsul de reacție (experimentele 2-5 din tabelul 2.3). Precipitatul obținut s-a spălat de opt ori pe filtru cu câte 20 ml metanol, iar din filtratul brun obținut s-a recuperat anilina. Precipitatul fin, alb-crem obținut s-a uscat la 120 °C. Randamentele de reacție au fost superioare celor obținute în prima variantă și sunt prezentate în tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Sinteza N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei.

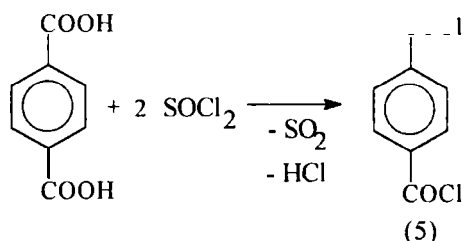
Nr. crt.	Raport molar ester:anilină	Metanol [ml]	Temperatura [°C]	Timp [ore]	η [%]
1.	1:10	0	140- 175	3	71
2.	1:10	0.2	110- 140	3	75
3.	1:10	0.4	110- 140	3	78
4.	1:10	0.6	110- 140	3	86.2
5.	1:10	0.8	110- 140	3	78.9

Caracterizare: Produsul obținut în final a fost foarte pur, nu s-a topit la 300 °C și a sublimat la 310 °C. (lit. sublim la 310 °C) [212];

I. R. γ_{C-H} = 716 (m.), 900 (i.), γ_{C-N} = 874 (s.), γ_{CO} = 1650 (f.i.), γ_{CONH} = 3300 (i).

II.1.4.2.2. Sinteza clorurii de tereftaloil.

Sinteza clorurii de tereftaloil (5), necesare în continuare pentru sinteza compusului intermediar (6), s-a realizat conform metodei cunoscute în literatură ca fiind cea mai avantajoasă: cu clorură de tionil, în prezența unor cantități catalitice de DMF [143].



Mod de lucru: Într-un balon de reacție prevăzut cu termometru și un refrigerent ascendent conectat la o instalație de absorbție a SO₂ și a HCl (într-o soluție de NaOH 25 %) s-au amestecat 17 g (0.1 mol) acid tereftalic, 36 g (0.3 moli) SOCl₂ proaspăt distilată și 0.4 ml (0.018 moli) DMF. Suspensia albă rezultată s-a încălzit lent la 75 °C. După 30 de minute, s-a observat începerea degajării de SO₂ și HCl. S-a continuat apoi foarte încet ridicarea temperaturii, astfel încât după două ore s-a ajuns la 95 °C. Reacția a fost considerată terminată atunci când masa de reacție s-a transformat într-o soluție clară, galben-brună și nu s-au mai degajat gaze.

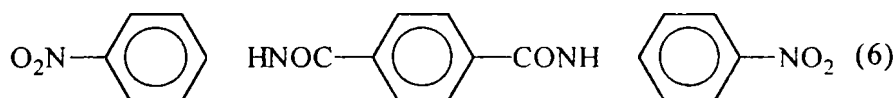
Prelucrarea masei de reacție s-a făcut atât în maniera clasică cât și într-o manieră originală. În maniera clasică, masa de reacție a fost supusă unei distilări în vid, pentru eliminarea resturilor de SO₂ și HCl și a excesului de SOCl₂. Operația s-a terminat la 125°C. Prin răcirea lentă a balonului de reacție, clorura de tereftaloil a cristalizat, sub formă de cristale aciculare mari. S-au obținut 20 g de produs, relativ pur. După recristalizare din eter de

petrol s-au obținut 16.6 g clorură de tereftaloil, care s-a topit în intervalul 78-82 °C (P.t. (lit)= 82 °C) [154]. Randamentul reacției a fost de 82%.

Prelucrarea masei de reacție într-o altă variantă a condus la rezultate superioare atât în ceea ce privește randamentul cât și din punct de vedere al intervalului mai îngust de topire al compusului obținut. Astfel, după terminarea reacției de obținere a clorurii de tereftaloil, la balonul de reacție s-a montat un refrigerent descendent, s-au adăugat 20 ml CCl₄ anhidru și excesul de SOCl₂ s-a distilat. Operația s-a terminat la 83° C. Balonul de reacție a fost lăsat să se răcească lent, iar după trei ore s-a putut constata că produsul de reacție dorit a cristalizat sub forma unor cristale aciculare mari, de culoare crem. S-a separat prin filtrare, precipitatul de pe filtru fiind spălat cu mai multe porțiuni de CCl₄ rece (de la gheață). Cristalele obținute au devenit mai albe, iar filtratul gălbui (CCl₄ a antrenat probabilul rest de SOCl₂ din masa de reacție). În continuare, precipitatul s-a spălat cu eter de petrol (tot de la gheață). Cristalele obținute, de culoare alb-crem au fost aproape uscate. S-au obținut 21 g produs ($\eta=91\%$), care s-a recristalizat din eter de petrol. În final, s-au obținut 18.4 g produs pur, care s-a topit în intervalul 81-82 °C.

II.1.4.2.3. Sinteza N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei.

N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamida (6) s-a obținut prin nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei, care s-a efectuat prin mai multe variante, cu amestec sulfonitric [212] și cu azotat de sodiu în amestec cu acid sulfuric concentrat.



O altă modalitate de obținere a N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei a fost condensarea PNA cu clorura de tereftaloil. Această metodă de sinteză prezintă avantajul obținerii produsului dorit într-o singură etapă, cu eliminarea etapei intermediare de obținere a N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei prezentate anterior. În plus se adaugă certitudinea obținerii doar a izomerului p,p'. În acest scop s-a realizat condensarea clorurii de tereftaloil cu PNA, în mai multe variante.

II.1.4.2.3.1. Sinteza N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei prin nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei

Nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei s-a realizat într-o primă variantă cu amestec sulfonitric, conform indicațiilor din literatură [212]. Într-o a doua variantă, nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei s-a realizat cu azotat de sodiu și acid sulfuric monohidrat, conform unei recepturi proprii. Condițiile de lucru și rezultatele sintezelor sunt prezentate în tabelul 2.4.

Varianta 1.

Mod de lucru: Într-un reactor de 500 ml, cu trei gături, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru s-au suspendat 20 g (0.0633 moli) N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidă fin mojarată în 150 g (1.53 moli) acid sulfuric 97 %, la temperatura ambiantă. Sub agitare energetică, temperatura amestecului de reacție s-a adus la 4-5°C cu ajutorul unei băi de gheață. Începând de la această temperatură s-a adăugat în decurs de două ore, în picături, un amestec sulfonitric cu compoziția : 11.4 g HNO₃ 70 % și 11.4 g H₂SO₄ 97 %. Aspectul masei de reacție s-a schimbat treptat, de la o suspensie fină crem la galben-oranj. La sfârșitul adăugării amestecului sulfonitric temperatura nitromasei a fost de 5 °C. S-a îndepărtat baia de răcire și s-a lăsat temperatura să crească până la temperatura camerei, amestecul de reacție menținându-se la această temperatură, sub agitare timp de două ore, până la definitivarea reacției. Evoluția reacției de nitrare și sfârșitul acesteia s-a determinat prin CSS (s-au luat 1-2

ml probă din masa de reacție, s-a turnat peste câteva bucățele de gheață, s-a filtrat precipitatul format, s-a spălat cu apă, s-a uscat și o mică porțiune din acesta s-a dizolvat în DMF. O picătură din soluția obținută s-a pus la startul unei plăci cromatografice de Silicagel G și s-a eluat în sistem ascendent folosind o serie de eluenți. Următorul eluent a condus la cele mai bune rezultate: $C_6H_5Cl:CH_3COOH:C_6H_5NO_2 = 9:1:10$. Din examinarea spoturilor rezultate s-a putut aprecia stadiul nitrării). Controlul evoluției reacției s-a mai realizat și cu ajutorul următorului test: o mică probă din masa de reacție s-a turnat peste câteva bucățele de gheață, produsul precipitat s-a filtrat și s-a uscat. S-a cântărit la balanța analitică și s-a redus cu praf de zinc și cu acid acetic, iar amina obținută a fost diazotată cu o soluție de azotit de sodiu 0.1 N. După consumul de nitrit a fost posibilă aprecierea gradului de nitrare al produsului. Când nitrarea a fost considerată terminată, nitromasa rezultată s-a turnat peste 200 g apă și gheață, fără a permite temperaturii să crească peste 10 °C. Suspensia rezultată s-a filtrat destul de greu, iar precipitatul obținut s-a spălat pe filtru cu apă până la pH neutru. Precipitatul galben rezultat s-a uscat timp de patru ore la 120 °C. S-au obținut 15 g produs ($\eta = 62.7\%$), care după 3 recristalizări din acid acetic și DMF:apă = 5:1 s-a topit în intervalul 315-358 °C.

Varianta 2.

În această variantă de nitrare s-a optat pentru generarea acidului azotic in situ, deoarece acidul azotic fumans folosit la nitrare este mai scump, iar compoziția lui se modifică în timp, la stocare. În plus, nitrarea cu amestec sulfonitric, conform recepturilor din literatură [212] nu a condus la randamente de reacție acceptabile.

Mod de lucru: Într-o instalație similară cu cea descrisă anterior (varianta 1), s-au încărcat 160 g acid sulfuric monohidrat (un amestec 1:1 de acid sulfuric $d=1.84$ și acid sulfuric oleum 20% SO_3). S-a coborât temperatura la 0 °C și s-au introdus sub agitare energetică, în 35 minute, 80 g (0.253 moli) N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidă în porțiuni mici. Soluția limpede, galben-brună rezultată a ajuns la temperatura de 3 °C. Amestecul astfel obținut s-a răcit din nou la 0 °C și sub agitare energetică s-au adăugat în decurs de două ore 43 g (0.51 moli) azotat de sodiu perfect anhidru, fin pulverizat. Aspectul masei de reacție s-a modificat, s-a deschis la culoare și s-a observat apariția unui precipitat. Temperatura s-a menținut în limitele 0-3 °C. Pe măsura avansării reacției, nu s-a observat apariția de vapori nitroși. Amestecul de reacție a devenit mai vâscos, de culoare galben-crem. Evoluția reacției de nitrare s-a realizat în mod identic cu cel utilizat în cazul metodei anterioare. După adăugarea azotatului de sodiu s-a îndepărtat baia de răcire și s-a permis temperaturii să crească, sub agitare energetică până la temperatura camerei. Pentru definitivarea reacției, s-a menținut la această temperatură două ore. Masa de reacție, o soluție limpede, de culoare portocaliu deschis s-a turnat peste 100 g de gheață fin mărunțită și s-a lăsat peste noapte. Precipitatul galben intens rezultat s-a separat prin filtrare, s-a spălat cu 200 ml apă distilată, în porțiuni mici (20 ml), apoi s-a suspendat într-o soluție de Na_2CO_3 5 %. S-a filtrat și s-a spălat cu încă 200 ml apă, până la un pH=6-6.5. Produsul rezultat s-a spălat apoi cu eter etilic și s-a uscat la 120 °C timp de opt ore. S-au obținut 84,5 g N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă brută, o pulbere fină de culoare galbenă ($\eta=80.3\%$). Produsul obținut s-a recristalizat din acid acetic și DMF:apă = 5:1 și s-a topit în intervalul 354-358 °C.

Tabelul 2.4. Nitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei.

Nr.	Agent de nitrare	Temperatură [°C]	Timp [ore]	η [%]
1.	HNO_3 70 %: H_2SO_4 97%	4-5	4	62.7
2.	$NaNO_3$ / H_2SO_4 100%	0-3	2-3	80.8

II.1.4.2.3.2. Sinteza N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei prin condensarea clorurii acide a acidului tereftalic cu PNA.

Pentru a găsi metoda optimă de sinteză a N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei s-au efectuat mai multe sinteze, în diverși solvenți (eter etilic [213], clorbenzen [212], toluen, nitrobenzen, HMPA și Py). În cazul Py respectiv al solvenților cu punct de fierbere ridicat nu s-a mai adăugat agent de neutralizare deoarece acidul clorhidric s-a eliminat sub formă gazoasă pe măsură ce s-a format. În cazul celorlalți solvenți s-a lucrat în prezența unui agent bazic (Na_2CO_3 , trietilamină), necesar neutralizării acidului clorhidric degajat în cursul reacției (care ar lega o parte din amina nereacționată sub formă de clorhidrat ce nu reacționează cu clorura acidă). Condițiile de lucru și principalele rezultate sunt redate în tabelul 2.5.

Varianta 1.

Mod de lucru: Într-un reactor cu trei găuri, prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 30 g (0.217 moli) PNA în 300 ml eter etilic anhidru. Balonul de reacție s-a introdus într-o baie de răcire și sub agitare energetică, la temperatura de 3 °C s-a obținut după 40 minute o soluție limpede, de culoare galbenă. S-au adăugat în continuare 30 ml (1.34 moli) trietilamină anhidră. Separat, s-au dizolvat 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil în 300 ml eter etilic anhidru, care s-a adăugat în picături, în flux continuu, în decurs de două ore, peste soluția de PNA din balonul de reacție. Aspectul masei de reacție s-a modificat foarte repede, culoarea a devenit mai intensă, agitarea fiind îngreunată datorită creșterii vâscozității, în special spre sfârșitul adăugării clorurii de tereftaloil. Pentru definitivarea reacției, s-a lăsat sub agitare la temperatura de 3 °C încă o oră. Evoluția reacției a fost verificată cromatografic (s-au utilizat plăci de Silicagel G, eluent NH_3 25 %: dioxan: eter etilic =3:6:2, probele aplicate pe plăci fiind dizolvate în DMF). În continuare, s-a îndepărtat baia de răcire și s-a lăsat temperatura să crească până la 20 °C. După două ore, amestecul de reacție era o suspensie fină, de culoare galben aprins. Pentru a ușura separarea compusului, suspensia rezultată s-a picurat, sub agitare lentă, peste 200 g de apă și gheață mărunțită fin, iar amestecul rezultat s-a filtrat. Precipitatul obținut s-a spălat pe filtru cu metanol, cu apă, cu soluție de Na_2CO_3 20 % și apoi iar cu apă până la pH = 6.5. Produsul obținut s-a uscat la 120 °C timp de șase ore. S-au obținut 29 g N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă ($\eta=77.87$ %). După recristalizare din DMF:apă = 5:1, s-au obținut 20 g produs pur. P.t.= 355-358 °C.

Varianta 2.

Mod de lucru: Într-un reactor cu trei găuri, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, termometru și baie de încălzire s-au introdus 30 g (0.217 moli) PNA și 400 ml clorbenzen. Suspensia galbenă rezultată s-a încălzit sub agitare timp de 30 minute. S-au adăugat 10 g Na_2CO_3 și s-a început adăugarea a 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil. Aspectul masei de reacție s-a modificat treptat, devenind mai închisă la culoare și cu o vâscozitate mărită. Adăugarea clorurii de tereftaloil s-a realizat în decurs de o oră. Temperatura s-a menținut la 130 °C. După adăugarea clorurii de tereftaloil masa de reacție s-a menținut sub agitare timp de patru ore, la 130 °C, pentru definitivarea reacției. Controlul evoluției reacției s-a realizat prin CSS. S-a antrenat cu vapori de apă clorbenzenul din amestecul de reacție, după care masa de reacție s-a răcit la temperatura camerei și s-a turnat peste 200 g apă și gheață fin mărunțită. Precipitatul format s-a filtrat și s-a spălat pe filtru în mod identic cu cel descris în cazul variantei 1 de sinteză. Produsul rezultat, după uscare la 120 °C timp de șase ore a fost o pulbere galbenă fină, asemănătoare cu cea precedentă. S-au obținut 28 g produs ($\eta=75$ %). După recristalizare din acid acetic și DMF:apă = 5:1, compusul s-a topit în intervalul 355-358 °C.

Varianta 3.

Modul de lucru a fost identic cu cel anterior. S-a utilizat toluenul drept mediu de reacție. S-au obținut 24.2 g produs ($\eta=65$ %). După recristalizare din acid acetic și DMF:apă = 5:1, p.t.=354-358 °C.

Varianta 4.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție echipat cu agitator, termometru și instalație de încălzire electrică s-a încălzit sub agitare un amestec de 30 g (0.217 moli) PNA și 150 ml nitrobenzen. La temperatura de 125 °C, soluției perfecte, de culoare galbenă i s-a adăugat în decurs de o oră 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil în porțiuni mici. Masa de reacție s-a menținut sub agitare, la aceeași temperatură timp de două ore. În continuare, amestecul s-a răcit la 20 °C, s-a filtrat precipitatul galben format și s-a spălat pe filtru cu 54 ml nitrobenzen în patru porțiuni. Turta obținută s-a suspendat în 500 ml apă fierbinte și s-au antrenat resturile de nitrobenzen cu vapori de apă, după care suspensia s-a filtrat, precipitatul obținut s-a spălat cu 100 ml apă fierbinte și s-a uscat la 120 °C. S-au obținut 26 g produs ($\eta=70\%$), care, după recristalizare din acid acetic și DMF:apă = 5:1, s-a topit în intervalul 355-358 °C.

Varianta 5.

Mod de lucru: Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, termometru și baie de răcire s-au introdus 167 ml HMPA anhidră și 30 g (0.217 moli) PNA. S-a obținut, sub agitare o soluție perfectă de culoare galben intens. Masa de reacție s-a răcit la 0 °C într-o baie de gheață. În continuare, sub agitare energetică, menținând temperatura sub 3 °C s-a adăugat în decurs de două ore, în porțiuni mici, 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil. După terminarea adăugării clorurii de tereftaloil, s-a înlăturat baia de gheață și amestecul de reacție s-a menținut sub agitare până când a ajuns la temperatura camerei. După 4 ore s-a constatat apariția unui precipitat în masa de reacție. Precipitatul format s-a separat prin filtrare, s-a spălat cu metanol, cu apă și apoi din nou cu metanol, s-a uscat la 120 °C și s-a recristalizat din acid acetic și DMF:apă = 5:1. S-au obținut 31.7 g produs ($\eta=89\%$), care s-a topit în intervalul 355-358 °C.

Varianta 6.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu patru găuri prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, termometru, pâlnie de picurare și cuib de încălzire electric s-au suspendat 30 g (0.217 moli) PNA în 80 ml Py. Amestecul s-a menținut sub agitare și încălzire moderată timp de 30 minute. Separat s-au dizolvat 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil în 100 ml Py și la temperatura de 50 °C s-a început picurarea soluției astfel obținute la PNA din balonul de reacție. Masa de reacție și-a modificat lejer aspectul, fiind o soluție tulbure de culoare galben-oranj. Adăugarea clorurii de tereftaloil s-a realizat în decurs de o oră, iar amestecul de reacție s-a menținut la 50 °C, sub agitare timp de două ore pentru definitivarea reacției. Evoluția reacției s-a controlat în mod identic cu cel utilizat în cazul celorlalte sinteze prezentate anterior. La sfârșitul reacției s-a antrenat cu vapori de apă Py, după care masa de reacție, răcită la 20 °C s-a turnat peste 200 g apă și gheață fin mărunțită. Precipitatul format s-a filtrat și s-a spălat pe filtru cu apă, cu o soluție 2 % de acid clorhidric și cu 50 ml etanol cald. Produsul fin, de culoare galbenă s-a uscat la 120 °C timp de șase ore. S-au obținut 24.6 g produs ($\eta=79.5\%$), care s-a topit în intervalul 355-358 °C.

Varianta 7.

N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei în mediu de Py, s-a obținut prin tratarea cu 20 g (0.103 moli) clorură de tereftaloil, la 5 °C, a unei soluții obținute prin dizolvarea a 30 g (0.217 moli) PNA în 300 ml Py. S-a observat aproape imediat apariția unui precipitat în masa de reacție. Suspensia rezultată s-a picurat sub agitare manuală peste 200 g apă și gheață fin mărunțită, iar amestecul rezultat s-a filtrat. Precipitatul obținut s-a spălat pe filtru cu 50 ml soluție HCl 5 %, cu 200 ml apă, în zece porțiuni și apoi cu etanol cald. S-au obținut 30.5 g produs ($\eta=87.6\%$), care, după recristalizare din acid acetic și DMF:apă = 5:1, s-a topit în intervalul 355-358 °C.

Caracterizare: p.t. = 352-354 °C, p.t. lit. = 369-371 °C [212], respectiv 353-355 °C [213];

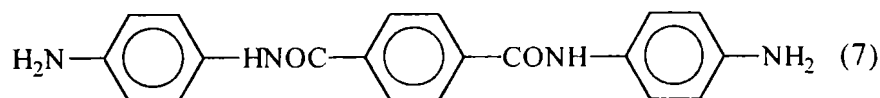
I.R. γ_{C-H} = 716 (m), 900 (i.), γ_{C-N} = 880 (s), γ_{NO_2} = 1348 (fi), γ_{CO} = 1670 (fi), γ_{CONH} = 3350 (i).

Tabelul 2.5. Sinteza N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei prin condensarea clorurii de tereftaloil cu PNA.

Nr. crt	Raport molar Clorură tereftaloil:PNA	Mediul de reacție	Agent de neutralizare	Temperatura [°C]	Timp [ore]	η [%]
1.	1:2	Eter etilic	Trietilamină	3	3.5	53.7
2.	1:2	Clorbenzen	Na ₂ CO ₃	130	5	85
3.	1:2	Toluen	Trietilamină	80	4	65
4.	1:2	Nitrobenzen	-	125	3	70
5.	1:2	HMPA	-	0-3	3-6	89
6.	1:2	Py	-	50	3	79.5
7.	1:2	Py	-	5	2	87.6

II.1.4.2.4. Sinteza DATA prin reducerea N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei.

DATA (7) s-a obținut prin reducerea N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei. Drept agenți de reducere s-au utilizat: praful de fontă în prezența clorurii feroase și a acetatului feros, praful de zinc în acid acetic și acid clorhidric, clorura stanoasă într-un amestec de acid acetic și acid clorhidric, precum și sulfura de sodiu. Reducerile s-au efectuat în mediu neutru și în mediu acid.



Condițiile de lucru și principalele rezultate sunt redată în tabelul 2.6.

Varianta 1.

Reducerea N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei s-a realizat cu fier și apă, în prezența clorurii feroase (Reducerea Béchamps).

Mod de lucru: Într-un reactor cu trei găuri, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent de reflux și instalație de încălzire, s-au introdus 100 ml apă, 20 g praf de fontă și 2 g (1.8 ml) soluție HCl 32 %. Amestecul de reacție s-a încălzit la fierbere timp de 30 minute, sub agitare, pentru formarea FeCl₂. Separat s-a pregătit o suspensie din 18 g (0.048 moli) N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă în 50 ml apă caldă, care s-a introdus în porțiuni mici, în decurs de trei ore, sub agitare și încălzire, în vasul de reducere conținând suspensia de fontă. Prezența clorurii feroase s-a controlat continuu, prin reacția în picături, pe hârtie de filtru, cu soluție de sulfură de sodiu. Evoluția reacției s-a urmărit prin observarea culorii aureolei unei picături luate din masa de reacție și pusă pe hârtie de filtru. Atunci când aureola era incoloră, se considera reducerea porțiunii respective de dinitroderivat încheiată și se adăuga o nouă porțiune de dinitroderivat. De asemenea s-au efectuat și cromatograme în strat subțire, urmărindu-se dispariția nitroderivatului din masa de reacție. După adăugarea întregii cantități de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă, masa de reacție s-a menținut sub agitare încă două ore, la temperatura de 95-98 °C, după care s-a alcalinizat cu o soluție de Na₂CO₃ 20% până la atingerea pH-ului de 7.5-8. S-a menținut timp de 30 minute sub agitare, s-au mai adăugat 100 ml apă și amestecul de reacție rezultat s-a încălzit sub agitare la 90-95 °C. S-a filtrat fierbinte, după care filtratului galben rezultat i s-a adăugat o soluție de acid sulfuric 30 % până la pH 1-1.5, când în masă a precipitat sulfatul DATA. Masa de reacție s-a răcit la 22-25 °C, s-a filtrat și s-a spălat pe filtru până la pH 3-4. Sulfatul DATA s-a suspendat în 100 ml apă și s-a neutralizat la cald cu o soluție de NaOH 30 %. Masa de reacție s-a răcit la 20 °C, când baza liberă, greu solubilă a precipitat în masă. Precipitatul galben-pal s-a separat prin filtrare și s-a

uscat la 80 °C timp de patru ore. S-au obținut 10.7 g produs ($\eta=70\%$), care s-a topit în intervalul 300-303 °C.

Varianta 2.

Mod de lucru: Într-o instalație similară cu cea descrisă anterior s-au introdus 20 g fontă (degresată în prealabil cu acetonă), 2.4 ml acid acetic 40 % și 200 ml apă. Amestecul brun roșcat obținut s-a încălzit timp de 15 minute la fierbere pentru obținerea acetatului feros (controlat prin reacție în picături cu soluție de Na_2S 10 %). În continuare s-a adăugat treptat, în porțiuni mici, sub agitare energetică 18 g (0.048 moli) N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă. Adăugarea s-a realizat în decurs de două ore, verificându-se de fiecare dată reducerea totală a porțiunii de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă adăugate, prin examinarea aureolei unei picături prelevate din masa de reacție. În paralel, s-a controlat în permanență prezența în amestecul de reacție a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$. Timpul de reacție a fost de patru ore. După terminarea reacției, amestecul de reacție s-a filtrat fierbinte. Șlamul s-a spălat pe filtru cu acetonă. În filtratul obținut s-a verificat prezența aminei (cromatografic și cu reactiv Erlich). Fără a se distruge combinațiile feroase, s-a acidulat filtratul galben-marونیu cu soluție de H_2SO_4 25 %. Instantaneu a precipitat DATA, sub formă de sulfat. Precipitatul roz pal obținut s-a separat prin filtrare. Obținerea bazei libere s-a realizat în mod identic cu cel prezentat anterior. Uscarea produsului de reacție s-a făcut la 100 °C timp de cinci ore. S-au obținut 12 g produs ($\eta=78\%$), care s-a topit în intervalul 301-303 °C.

Varianta 3.

Mod de lucru: Într-un reactor cu trei găuri prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator, termometru și instalație de încălzire s-au suspendat 10 g (0.027 moli) de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă în 160 ml acid acetic 80% și 80 ml acid clorhidric 36% și 20 g pulbere de zinc. Sub agitare energetică amestecul de reacție s-a încălzit la fierbere timp de 20 minute, când s-a constatat o modificare a aspectului masei de reacție care a devenit mai deschisă la culoare. S-a menținut sub agitare și încălzire timp de 40 minute, masa devenind incoloră. Prin răcirea amestecului de reacție la 20 °C și filtrare s-a separat zincul în exces care s-a spălat pe filtru cu apă fierbinte. Filtratul și apele de spălare s-au colectat și s-au concentrat prin evaporare. S-a neutralizat până la pH 6,5-7,5 cu o soluție de carbonat de sodiu 20% când în masă a precipitat amina. După separare prin filtrare și spălare produsul obținut s-a uscat la 100 °C timp de 5 h. S-au obținut 14.5 g produs ($\eta=94.5\%$), care s-a topit în intervalul 302-303 °C.

Varianta 4.

Mod de lucru: Într-o instalație similară cu cea precedentă s-au suspendat 10 g (0.027 moli) de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă în 75 ml etanol și 50 ml acid clorhidric 32%. La masa de reacție astfel obținută s-au adăugat 8 g de clorură stanoasă. Suspensia obținută a fost refluxată timp de 2 ore, după care s-a răcit la temperatura ambiantă, la care clorura aminei a precipitat și a fost separată prin filtrare din masa de reacție. Pentru obținerea bazei libere din clorhidratul obținut, turta galbenă s-a suspendat în 200 ml apă, iar suspensia a fost tratată cu o soluție de NaOH 5% până la pH 10. Amina astfel obținută s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu apă fierbinte și s-a uscat la 100 °C timp de 5 h. S-au obținut 15.3 g produs ($\eta=89\%$), care s-a topit în intervalul 302-303 °C.

Varianta 5.

Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru și baie de ulei s-au introdus 150 ml de apă în care s-au dizolvat 18 g de Na_2S . Apoi, s-au adăugat sub agitare 10 g (0.027 moli) N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă. Amestecul de reacție s-a încălzit sub agitare la 125 °C unde s-a menținut timp de 4 h. În continuare masa de reacție s-a răcit la 80 °C, s-a transvazat într-un pahar, s-a răcit la 20 °C și s-a tratat apoi lent, sub agitare, cu o soluție de acid sulfuric 30%, pentru neutralizarea hidroxidului de sodiu format în timpul

reacției, până la atingerea pH-ului 9-10. Amestecul rezultat s-a filtrat, iar filtratul s-a picurat pe o suspensie rece formată din 200 g bicarbonat de sodiu și 400 ml apă. Amestecul s-a încălzit timp de o oră la 90 °C după care s-a răcit la 15-20 °C când DATA a precipitat. Produsul obținut s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 100 °C timp de 5 ore. Controlul evoluției reacției s-a făcut cromatografic prin verificarea dispariției nitroderivatului din masa de reacție. S-au obținut 8.8 g produs ($\eta=58\%$), care s-a topit în intervalul 300-304 °C.

Varianta 6.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au introdus 100 ml apă și 10 g (0.027 moli) N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă. Suspensia rezultată s-a agitat puternic timp de 10-15 min după care i s-au adăugat 15 g acid sulfuric 96%. Separat, într-un balon de reacție cu trei găuri prevăzute cu agitator, termometru și baie de ulei s-au introdus 10 g praf de fontă, 200 ml apă și 15 g acid sulfuric 96%. S-a încălzit amestecul la 60 °C timp de 15 minute sub agitare pentru formarea FeSO₄. În continuare s-a picurat suspensia de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidă în film continuu, sub agitare, în decurs de două ore, temperatura ridicându-se de la sine la 90 °C. Pentru definitivarea reacției, masa de reacție s-a mai agitat încă o oră la 95 °C. Terminarea reducerii a putut fi constatată prin examinarea aureolei unei picături din masa de reacție aplicată pe hârtie de filtru și prin CSS. În final s-a adăugat lapte de var pentru transformarea sulfatului feros în sulfat de calciu insolubil și s-a agitat masa de reacție la 90-95 °C încă 15 minute. Amestecul de reacție s-a filtrat fierbinte, pe filtru rămânând oxizii de fer și sulfatul de calciu, care s-au spălat cu apă caldă. Filtratul rezultat, împreună cu apele de filtrare s-a concentrat prin evaporare, după care s-a tratat cu o soluție de HCl 18 %, la temperatura de 90 °C, până la un pH=2.5-4, când a avut loc formarea clorhidratului DATA. În continuare s-a neutralizat la 45 °C prin adăugare lentă de Na₂CO₃, până la reacție pozitivă pe hârtie de turnesol. DATA precipitată s-a filtrat, s-a spălat pe filtru cu apă, s-a tasat și s-a uscat la 100 °C timp de 5 ore. S-au obținut 12.4 g produs ($\eta=81\%$), care s-a topit în intervalul 300-303 °C.

Caracterizare:

Conținutul DATA s-a determinat prin cifra sa de nitrit. Datorită faptului că nu s-a găsit în literatură o metodă pentru această substanță, analiza ce urmează s-a elaborat pe baza metodei de diazotare directă, modul de lucru fiind similar cu cel de la analiza DABA. Conținutul de DATA exprimat în bază liberă s-a calculat cu formula (2.2):

$$\%P = \frac{0.0203 \cdot F \cdot (V_1 - V_1')}{G} \quad (2.2)$$

unde: %P - conținutul de DATA din proba analizată [%];

F - factorul soluției de azotit de sodiu 0.1N;

V₁' - volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la titrare [ml],

V₁ - volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la încercarea sensibilității hârtiei iod-amidonate [ml];

G - masa probei de DATA [g].

Conținutul de DATA din proba analizată a fost P %= 97.5 %.

P.t.exp. DATA (recristalizată din DMF: apă (4:1)) = 301-303°C; p.t. lit. = 303 °C (DMF: apă (4:1)) [213]; 310 °C (dimetilacetamidă) [212];

IR γ_{C-H} = 836 (i.), 900 (i.), γ_{C-N} = 874 (s.), γ_{CO} = 1660 (f.i.), γ_{CONH} = 3300 (i), 3325 (i);

Analiza elementară Teoretic: % C= 69.37, % H= 5.31, % N= 16.18; Găsit: % C= 69.24, % H= 5.23, % N= 16.24.

Tabelul 2.6. Sinteza DATA prin reducerea de N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei.

Nr. crt.	Agent de reducere	Temperatura [°C]	pH	Timp [ore]	η [%]
1.	Fe/FeCl ₂	90- 95	neutru	3.5	70
2.	Fe/Fe(CH ₃ COO) ₂	Reflux	neutru	4	78
3.	Zn/HCl+ CH ₃ COOH	Reflux	acid	1	94.5
4.	SnCl ₂ /HCl+Etanol	Reflux	acid	2	89
5.	Na ₂ S	125	alcalin	3.5	58
6.	Fe/FeSO ₄	95	neutru	3	81

Concluzii

Sinteza DATA s-a abordat în două variante, conform datelor din literatură. Datorită rezultatelor nesatisfăcătoare obținute s-a încercat optimizarea fiecărei etape, în vederea măririi randamentelor de reacție și a obținerii unor produși de puritate corespunzătoare.

Astfel, N,N'-bis-(fenil)-tereftalamida s-a obținut cu un spor de randament de 10 %, în condițiile amorsării reacției cu cantități catalitice de metanol și la o temperatură mult mai scăzută față de cea indicată în literatură. Deasemenea, izolarea produsului de reacție s-a realizat mai economic, prin renunțarea la antrenarea cu vapori de apă a excesului de anilină.

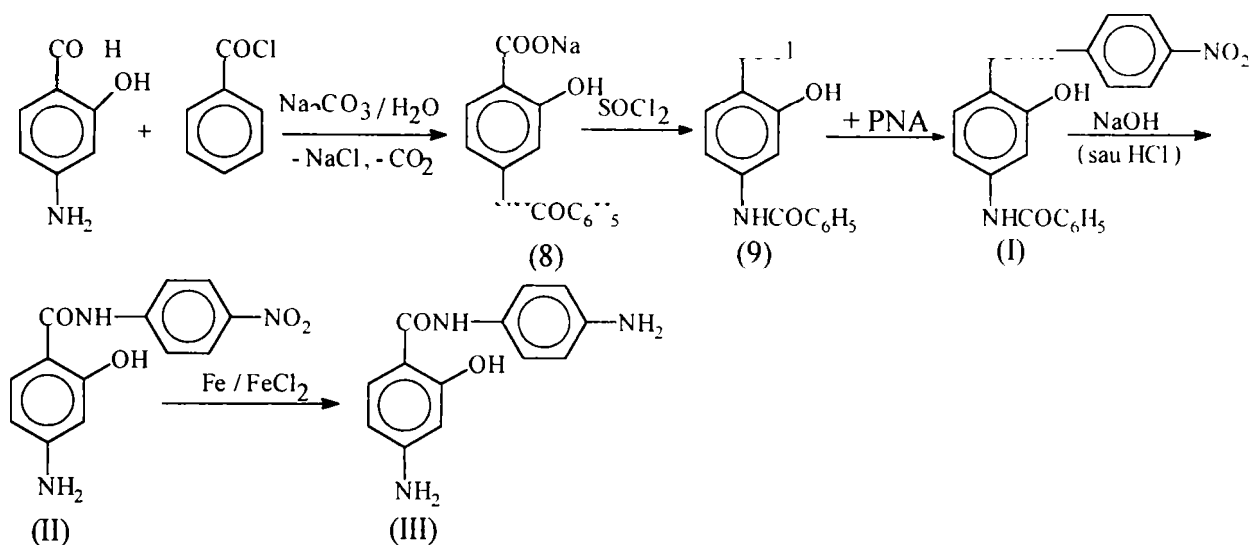
Sinteza N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei s-a realizat atât prin dinitrarea N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei cât și prin condensarea clorurii de tereftaloil cu PNA. Varianta optimizată de dinitrare a N,N'-bis-(fenil)-tereftalamidei a necesitat conducerea sintezei în acid sulfuric monohidrat și generarea in situ a acidului azotic. Această variantă de sinteză asigură o selectivitate mărită în obținerea izomerului p,p', decurge cu randamente mult mai mari față de varianta de nitrare cu amestec sulfonitric descrisă în literatură, iar produsul obținut este de puritate corespunzătoare după cel mult trei recristalizări. În urma experimentelor efectuate, cea mai avantajoasă cale de obținere a N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei o constituie aminoliza clorurii de tereftaloil cu PNA în mediu de HMPA, Py, respectiv clorbenzen.

În cazul sintezei clorurii de tereftaloil s-a aplicat o soluție practică de obținere a acestui compus cu randamente mărite și de puritate avansată, evitându-se faza de distilare în vid prin antrenarea clorurii de tionil excedentare cu tetraclorură de carbon, operație ce nu afectează randamentul global și care oferă posibilitatea folosirii în reacțiile de acilare ulterioare a unui produs fără urme de clorură de tionil.

În vederea stabilirii condițiilor optime de reacție pentru sinteza DATA prin reducerea N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei s-au efectuat o serie de sinteze în care s-au utilizat diverși agenți de reducere, în mediu neutru, acid, respectiv alcalin. Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelul 2.6. Conform acestor rezultate, varianta optimă de obținere a DATA a fost varianta 3 (reducerea în mediu acid cu praf de zinc). Cu toate acestea, această variantă de sinteză nu este utilizabilă în mod curent, servind mai mult în scopuri analitice. Din aceste motive, sinteza curentă a DATA s-a efectuat prin procedeul Béchamps. În scopul obținerii unor cantități mai mici de DATA, în vederea caracterizării acesteia, s-a utilizat varianta 3 de sinteză.

II.1.4.3. Sinteza 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilidei.

Întrucât în literatura consultată nu s-a găsit nici o rețetă de sinteză a 2HODABA, pentru obținerea acestui compus s-a optat pentru următoarea variantă de sinteză: acilarea PAS pentru protejarea temporară a grupei amino (8), obținerea clorurii acide a PAS benzoilat (9), condensarea clorurii acide astfel obținute cu PNA (I), hidroliza grupei amino protejate temporar (II) și reducerea grupei nitro a compusului rezultat în urma hidrolizei (III), conform următoarei succesiuni de reacții:



S-a optat pentru această variantă de sinteză, întrucât în cazul sintezei DATA printr-o succesiune asemănătoare de reacții s-au obținut randamente bune de reacție, timpul de lucru a fost mult mai scurt, iar produșii de reacție obținuți au fost de puritate corespunzătoare. Pe de altă parte, s-a ținut cont de accesibilitatea materiilor prime și de considerente de ordin economic [217]. Compușii (I)-(III) obținuți sunt compuși noi, nefiind menționați în literatură.

II.1.4.3.1. Sinteza acidului N-benzoil-PAS, prin acilarea PAS.

Acidul N-benzoil-PAS (8) s-a obținut prin acilarea PAS cu clorură de benzoil, conform procedurii clasice de protejare a grupelor amino, adaptat pentru PAS [144].

Mod de lucru: Într-un balon de reacție de 100 ml, cu trei găuri, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare, termometru și baie de apă s-au introdus 5.1 g (0.033 moli) PAS, 10 g Na₂CO₃ și 50 ml apă. Amestecul de reacție s-a încălzit pe baia de apă la fierbere. Masa de reacție a fost apoi răcită până la temperatura de 70 °C și s-a început adăugarea prin picurare a 5.5 ml (0.048 moli) clorură de benzoil. Adăugarea clorurii de benzoil s-a realizat în decurs de 30 minute. Amestecul de reacție a fost din nou încălzit la fierbere timp de 10-15 minute, după care s-a lăsat să se răcească. Masa de reacție a fost diluată cu 200 ml apă, aproape până la completa dizolvare și filtrată pe filtru cutat. S-a spălat cu 100 ml apă. Filtratul limpede, galben maroniu a fost acidulat cu HCl concentrat, când s-a obținut un precipitat alb-roz. S-a separat prin filtrare la vid și s-a uscat la 60 °C timp de trei ore. S-au obținut 5.8 g produs ($\eta = 68.4\%$), cu p.t.= 233- 236 °C.

II.1.4.3.2. Sinteza clorurii acide a acidului N-benzoil-PAS.

Mod de lucru: Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu un refrigerent ascendent conectat la un sistem de absorbție a SO₂ și HCl într-o soluție de NaOH 20%, pâlnie de picurare și termometru, s-au introdus 26 g (0.101 moli) acid N-benzoil-PAS, 50 ml (0.7 moli) SOCl₂ proaspăt distilată și 0.5 ml (0.02 moli) DMF. Suspensia alb-crem astfel obținută a fost încălzită moderat. După 20 minute, la 75°C a început degajarea de vapori de SO₂ și HCl. La 95°C, la 45 minute de la începerea reacției, masa de reacție a devenit limpede, de culoare

galben-brună, iar degajarea de SO₂ și HCl a încetat. La balonul de reacție s-a montat un refrigerent descendent, s-au adăugat 50 ml CCl₄ anhidru și s-a distilat excesul de clorură de tionil. Reziduul s-a turnat într-o capsulă și s-a lăsat să se răcească lent, la temperatura camerei. S-au obținut cristale aciculare mari de culoare crem-roz, care s-au separat prin filtrare. Cristalele s-au spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de tetraclorură de carbon de la gheață, după care s-au spălat cu eter de petrol (tot de la gheață). S-au obținut 24.5 g produs brut ($\eta=89\%$). După recristalizare din eter de petrol, s-au obținut 20.2 g produs pur cu p.t. = 100-104 °C.

II.1.4.3.3. Sinteza 2-hidroxi-4-benzoilamino-4'-nitro-benzanilidei prin acilarea clorurii acide a acidului N-benzoil-PAS.

Sinteza 2-hidroxi-4-benzoilamino-4'-nitro-benzanilidei (I) s-a realizat prin acilarea clorurii acide a acidului N-benzoil-PAS, similar cu obținerea N,N'-bis-(4-nitrofenil)-tereftalamidei (varianta 2). Drept mediu de reacție s-a ales clorbenzenul.

Mod de lucru: Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent de reflux și baie de ulei s-au introdus 100 ml clorbenzen anhidru, 3.8 ml (0.17 moli) trietilamină și 4 g (0.03 moli) PNA. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 20 minute, până la obținerea unei soluții galbene. S-a încălzit moderat, până la 45-50 °C, când s-au adăugat în porțiuni 8 g (0.029 moli) de clorură acidă a acidului N-benzoil-PAS, cu menținerea concomitentă a încălzirii. Agitarea a fost mult îngreunată datorită vâscozității masei de reacție. După o oră, când adăugarea clorurii acidului N-benzoil-4-aminosalicilic s-a încheiat, temperatura a fost de 95 °C. S-a menținut amestecul sub agitare, la această temperatură încă două ore, după care s-a tratat cu o soluție de NaOH 10 %, până la pH= 7-7.5. În continuare, la balonul de reacție s-a montat instalația de antrenare cu vapori de apă. S-a antrenat clorbenzenul, iar suspensia rămasă, de culoare galben-marونیu s-a filtrat. S-a spălat cu 5 porțiuni de apă și s-a uscat la etuvă la 80 °C timp de cinci ore. S-au obținut 8 g produs uscat ($\eta=74.2\%$). După recristalizare din DMF:apă (5:2), produsului s-a topit în intervalul 315-320 °C.

II.1.4.3.4. Sinteza 2-hidroxi-4-amino-4'-nitro-benzanilidei prin hidroliza 2-hidroxi-4-benzoilamino-4'-nitro-benzanilidei.

Sinteza 2-hidroxi-4-amino-4'-nitro-benzanilidei (II) s-a realizat prin hidroliza alcalină compusului (I).

Mod de lucru: Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent de reflux și cuib de încălzire s-au introdus 4 g (0.0106 moli) de (I), 4 g soluție NaOH 10% și 50 ml apă. Amestecul de reacție s-a încălzit la reflux timp de 30 minute, rezultând o suspensie fină brună. S-a diluat cu 30 ml apă și s-a separat prin filtrare. Filtratul galben pal s-a tratat cu HCl 2N, când s-a constatat apariția unui precipitat. S-a filtrat și s-a uscat timp de cinci ore la 60 °C. Precipitatul de la prima filtrare, care conține amina dezacilată, s-a spălat cu 30 ml tetraclorură de carbon în trei porțiuni, apoi cu 30 ml apă în trei porțiuni și în final cu 20 ml metanol. Puritatea aminei a fost controlată cromatografic pe plăci de Silicagel Merck, eluent IP:MEC:NH₃ 25% = 4:3:2, când s-a obținut un spot unic, de culoare galbenă, cu R_f= 0.56. Precipitatul obținut s-a uscat la 80 °C. S-au obținut 2.4 g produs ($\eta=84\%$), care s-a topit în intervalul 280-295 °C.

II.1.4.3.5. Sinteza 2HODABA prin reducerea 2-hidroxi-4-amino-4'-nitro-benzanilidei.

Sinteza 2HODABA (III) s-a realizat prin reducerea Béchamps a compusului (II).

Mod de lucru: Într-un reactor cu trei găuri, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent de reflux și instalație de încălzire, s-au introdus 100 ml apă, 20 g praf de fontă și 2 g (1.8 ml) soluție HCl 32 %. Amestecul de reacție s-a încălzit la fierbere timp de 30 minute, sub agitare, pentru formarea FeCl₂. Separat s-a pregătit o suspensie din 18 g (0.048 moli) de (II) în 50 ml apă caldă, care s-a introdus în porțiuni mici, în decurs de trei ore, sub agitare și încălzire, în vasul de reducere conținând suspensia de fontă. Prezența clorurii feroase s-a controlat

continuu, prin reacția în picături, pe hârtie de filtru, cu soluție de sulfură de sodiu. Evoluția reacției s-a urmărit prin observarea culorii aureolei unei picături luate din masa de reacție și pusă pe hârtie de filtru (adăugarea unei noi porțiuni de nitroderivat realizându-se doar atunci când aureola era incoloră). Reacția de reducere a fost urmărită prin CSS, urmărindu-se dispariția nitroderivatului din masa de reacție. După adăugarea întregii cantități de (II), masa de reacție s-a menținut la temperatura de 95-98 °C, sub agitare încă două ore, după care s-a alcalinizat cu o soluție de Na₂CO₃ 20% până la atingerea pH-ului de 7.5-8. S-a menținut timp de 30 minute sub agitare, s-au mai adăugat 100 ml apă și amestecul de reacție rezultat s-a încălzit la 90-95 °C și s-a filtrat fierbinte. Pasta de oxizi de fier s-a spălat cu mai multe porțiuni de apă fierbinte. Spălarea s-a considerat terminată atunci când o probă din filtrat acidulată cu acid sulfuric până la reacție pozitivă pe hârtie Roșu Congo, apoi răcită la 20 °C nu a mai format sulfat de 2-hidroxi-4-amino-4'-nitrobenzanilidă. Filtratele unite s-au răcit la 20 °C și s-au tratat cu o soluție de acid sulfuric 30 % până la pH 1-1.5, când în masă a precipitat sulfatul 2HODABA. Sulfatul 2HODABA s-a suspendat în 100 ml apă, s-a neutralizat la cald cu o soluție de NaOH 30 %. Masa de reacție s-a răcit la 20 °C, când baza liberă, greu solubilă la rece a precipitat în masă. Precipitatul galben-pal s-a separat prin filtrare, s-a uscat la 80 °C timp de patru ore. S-au obținut 12 g produs ($\eta = 75 \%$).

Caracterizare: Conținutul de 2HODABA din produsul obținut s-a determinat prin cifra sa de nitrit. Datorită faptului că nu s-a găsit în literatură o metodă pentru această substanță, analiza ce urmează s-a elaborat pe baza metodei de diazotare directă, modul de lucru fiind similar cu cel de la analiza DABA. Conținutul de 2HODABA exprimat în bază liberă s-a calculat cu formula (2.1), unde F este factorul soluției de azotit de sodiu 0.1N; V - volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la titrare [ml]; V₁ este volumul soluției de azotit de sodiu utilizat la încercarea sensibilității hârtiei iod- amidonate [ml] iar G este masa probei de 2HODABA [g]. În urma acestei analize s-a obținut P % = 98 %.

P.t.exp. a 2HODABA (după recristalizare din DMF: apă (5:2)) = 218- 223 °C;

IR: $\gamma_{C-H} = 860$ (i.), $\gamma_{C-N} = 900$ (s.), $\gamma_{CO} = 1700$ (f.i.), $\gamma_{CONH} = 3000$ (i), 3340 (i);

MS - figura 2.2. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS. Picul molecular se află la 244.

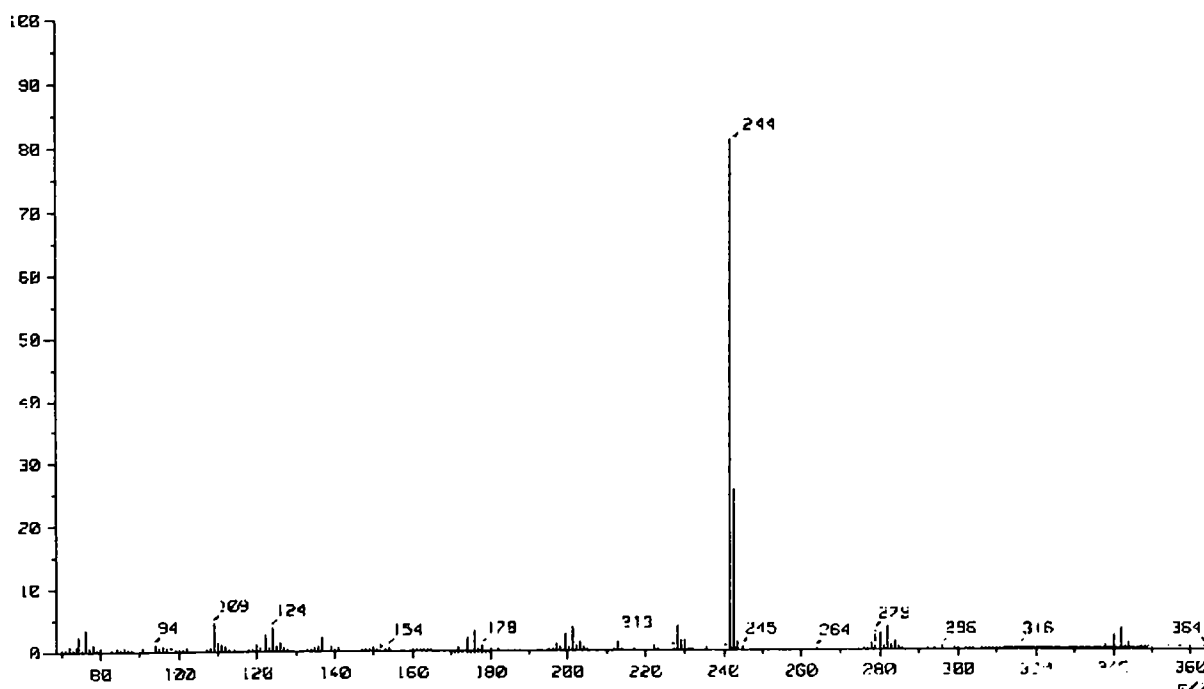


Figura 2.2. Spectrul de masa al 2HODABA.

Concluzii

S-a sintetizat printr-un procedeu original 2HODABA (III), compus care nu este menționat în literatură. Sinteza acestui compus a implicat următoarele etape: acilarea acidului PAS pentru protejarea temporară a grupei amino, obținerea clorurii acide a acidului PAS acilat (9), condensarea clorurii acide astfel obținute cu PNA, cu obținerea compusului (I), hidroliza grupei amino protejate temporar și reducerea grupei nitro a compusului (II) rezultat în urma hidrolizei. S-a optat pentru această variantă de sinteză, luând în considerare rezultatele experimentale obținute în cazul sintezei DATA. Pentru aceste etape s-au precizat condițiile de lucru și s-au obținut 5 intermediari, dintre care 3 sunt compuși noi, nementionați în literatură. Aceștia au fost caracterizați prin punct de topire. Compusul (III) a fost caracterizat prin cifră de nitrit, punct de topire, spectru IR și MS.

II.1.5. SINTEZE DE INTERMEDIARI - COMPONENTE DE CUPLARE.

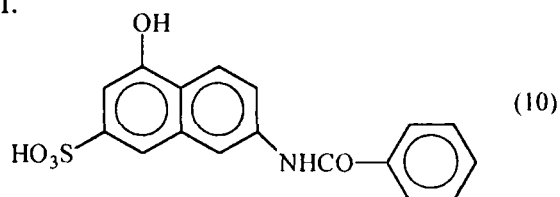
În cadrul acestui capitol s-a urmărit obținerea și caracterizarea a 22 de componente de cuplare (care nu sunt reactivi de catalog sau care nu au putut fi achiziționate) necesare sintezelor ulterioare de coloranți. Datorită faptului că în literatura de specialitate se indică destul de vag metoda de sinteză a unora dintre aceste componente și nu se fac referiri la proprietățile fizico-chimice individuale ale acestora [218-222], rezultatele obținute prin aplicarea acestor recepturi nu au fost satisfăcătoare. Din acest motiv s-au experimentat o serie de variante de sinteză la care s-au variat diverși parametri (de exemplu condițiile de diazotare, temperaturile de cuplare, debitul de introducere a diverșilor reactanți, raportul reactanților, etc.), care au condus la obținerea unor compuși unitari, cu randamente mari de reacție. În scopul obținerii unor compuși de puritate corespunzătoare și a unor randamente mari de reacție s-a acordat o atenție deosebită și la elaborarea unor metode simple, sensibile și reproductibile de control a evoluției reacției de cuplare precum și a determinării sfârșitului reacției. Aceasta s-a realizat cu succes prin aplicarea tehnicii CSS. S-au utilizat plăci de Silicagel G Merck iar ca fază mobilă, din multitudinea de eluenți testați, s-a ales eluentul cu următoarea compoziție: IP:MEC:NH₃ 25% =4:3:3. Datorită faptului că acest eluent a fost cel mai utilizat, pe parcursul prezentei teze se va utiliza notația: eluent A atunci când se vor face referiri la acesta. Alți eluenți utilizați în mod frecvent au fost eluentul B (IP:MEC:NH₃ 25% =4:3:4), respectiv eluentul C (IP:MEC:NH₃ 25% =4:3:2).

În prezenta teză se vor preciza condițiile de lucru doar pentru varianta de sinteză optimă, care a condus la obținerea unor produși de reacție de puritate corespunzătoare și cu randamentele cele mai mari.

Caracterizarea intermediarilor sintetizați s-a făcut prin cifră de nitrit și CSS în cazul intermediarilor (10)-(12), prin spectroscopie în vizibil și CSS (intermediarii (15)-(31)) și prin punct de topire pentru intermediarii (13) și (14).

II.1.5.1. Sinteza acidului 2-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic.

Sinteza acidului 2-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic (10) s-a realizat prin acilarea acidului I cu clorură de benzoil.



Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru s-au suspendat 24 g (0.1 moli) acid I 100 % în 200 ml apă. Peste suspensia gri

astfel obținută s-a adăugat o soluție apoasă de carbonat de sodiu până la atingerea pH-ului de 6-6.5 și 24 g (0.3 moli) de acetat de sodiu anhidru. Peste suspensia rezultată, s-au introdus continuu, sub agitare energetică, în decurs de o oră, 12.2 ml (0.105 moli) clorură de benzoil. Masa de reacție s-a răcit pentru ca temperatura să nu depășească 25 °C. Pentru controlul sfârșitului reacției de acilare s-a procedat în felul următor: s-au cântărit la balanța analitică 0.5-0.8 g pastă de acid N-benzoil I, s-au suspendat în 25 ml apă și s-au adăugat 2-3 ml HCl 16% și s-a tratat cu o soluție de azotit de sodiu 0.1 N. S-a calculat conținutul de acid I din pastă, în procente, considerând că tot azotitul de sodiu s-a consumat pentru diazotarea acidului I din acidul N-benzoil I. Acidul N-benzoil I rezultat în urma reacției s-a separat din amestecul de reacție prin filtrare, după o prealabilă salifiere cu 30 părți de NaCl. S-a uscat la 70°C. S-au obținut 29.7 g produs ($\eta = 86.64\%$).

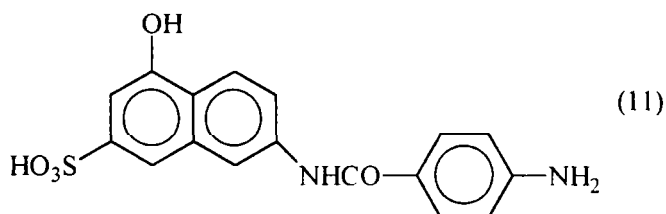
Caracterizare: P% = 98 % acid benzoil I;

CSS $R_f = 0.53$, eluent A;

I. R. $\gamma_{C-H} = 860$ (m.), 1620 (m.), $\gamma_{SO} = 1150$ (i.), $\gamma_{CO} = 1655$ (f.i.), $\gamma_{CONH} = 1670$ (f.i), 3400 (i), $\gamma_{C-OH} = 1180$ (m.).

II.1.5.2. Sinteza acidului 2-(4'-amino)-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic.

Sinteza acidului 2-(4'-amino)-benzoilamino-5-naftol-7-sulfonic (11) s-a realizat prin acilarea acidului I cu clorura acidă a acidului 4-aminobenzoic. Aceasta din urmă s-a sintetizat pornind de la acidul 4-aminobenzoic și clorură de tionil, în prezență de DMF.



Mod de lucru: Într-un balon cu trei găuri, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, termometru și baie de încălzire s-au încălzit la 55-60 °C 26 g (0.163 moli) 4-aminobenzoilclorură în 150 ml clorbenzen anhidru. În 60 ml clorbenzen anhidru s-au suspendat 16.4 g (0,162 moli) trietilamină anhidră și amestecului rezultat i s-a adăugat sub agitare 39 g (0.162 moli) acid I uscat, după care s-a adăugat suspensiei de 4-aminobenzoilclorură în clorbenzen la temperatura de 45-50 °C. Amestecul de reacție s-a încălzit la 90-95 °C în decurs de o oră și s-a menținut încă 3-4 ore sub agitare. S-a adăugat apoi masei de reacție 35 ml apă și o soluție de carbonat de sodiu 10% până la pH 7-7.5 și s-a antrenat clorbenzenul în exces și trietilamina cu vapori de apă. Suspensia de acid p-aminobenzoil I s-a filtrat și s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de apă. S-au obținut 40.6 g de acid p-aminobenzoil I ($\eta = 83.54\%$).

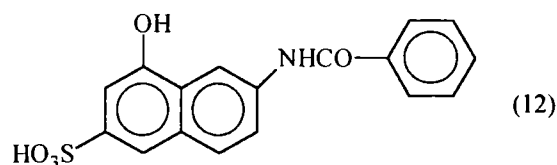
Caracterizare: P% = 98.3 % acid p-aminobenzoil I ;

CSS $R_f = 0.62$, eluent A;

I. R. $\gamma_{C-H} = 860$ (m.), 1620 (m.), $\gamma_{SO} = 1125$ (i.), $\gamma_{C-OH} = 1185$ (f.i.), $\gamma_{CONH} = 1655$ (f.i), $\gamma_{NH_2} = 3280$ (m.), $\gamma_{CO} = 1680$ (f.i).

II.1.5.3. Sinteza acidului 2-benzoilamino-8-naftol-6-sulfonic.

Sinteza acidului 2-benzoilamino-8-naftol-6-sulfonic (12) s-a realizat prin acilarea acidului γ cu clorură de benzoil.



Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru s-au suspendat 24 g (0.1 moli) acid γ în 200 ml apă. Peste suspensia astfel obținută s-a adăugat o soluție apoasă de carbonat de sodiu până la atingerea pH-ului de 6-6.5 și 24 g (0.3 moli) de acetat de sodiu anhidru. Peste suspensia rezultată, s-au introdus continuu, sub agitare energetică, în decurs de o oră, 12.2 ml (0.105 moli) clorură de benzoil. Masa de reacție s-a răcit pentru ca temperatura să nu depășească 25°C. Pentru controlul sfârșitului reacției de acilare s-a procedat în felul următor: s-au cântărit la balanța analitică 0.5-0.8 g pastă de acid benzoil γ , s-au suspendat în 25 ml apă și s-au adăugat 2-3 ml HCl 16% și s-a tratat cu o soluție de azotit de sodiu 0.1 N. S-a calculat conținutul de acid γ din pastă, în procente, considerând că tot azotitul de sodiu s-a consumat pentru diazotarea acidului γ din acidul benzoil γ . Acidul benzoil γ rezultat în urma reacției s-a separat din amestecul de reacție prin filtrare, după o prealabilă salifiere cu 30 părți de NaCl. S-a uscat la 70°C timp de patru ore. S-au obținut 30 g de acid N-benzoil γ ($\eta = 88.3\%$).

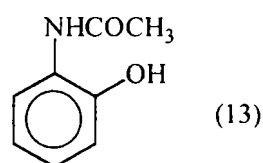
Caracterizare: P% = 96.8 % acid benzoil γ ;

CSS $R_f = 0.50$, eluent A;

I. R. $\gamma_{C-H} = 860$ (m.), 3010 (m.), $\gamma_{SO} = 1150$ (i.), $\gamma_{C-OH} = 1185$ (f.i.), $\gamma_{CONH} = 1555$ (f.i.), $\gamma_{NH} = 3500$ (m.).

II.1.5.4. Sinteza o-acetilaminofenolului.

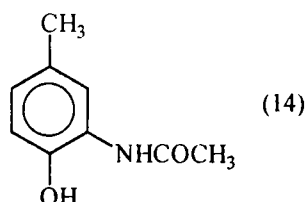
Sinteza o-acetilaminofenolului (13) s-a realizat prin acetilarea o-aminofenolului cu anhidridă acetică, conform indicațiilor din literatură [223].



Mod de lucru: Într-un balon de reacție cu trei găuri, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru s-au suspendat 11.5 g o-aminofenol 95% (0.1 moli) în 60 ml apă și amestecul de reacție astfel obținut s-a încălzit la 50-55 °C. La această temperatură, sub agitare s-au adăugat masei de reacție în decurs de 50 minute, 10.5 ml (11.2 g, 0.11 moli) anhidridă acetică. Amestecul de reacție s-a menținut la 50-65°C timp de două ore și jumătate. După 30 minute s-a colectat 1 ml probă, s-au adăugat 10 ml apă, 5 ml HCl concentrat și s-a diazotat cu o soluție de NaNO₂ 0.2%, când s-au consumat 3 ml soluție de azotit. Controlul reacției s-a efectuat din 30 în 30 minute. Timpul total de reacție a fost de 3 ore și jumătate, în amestecul de reacție rămânând 4.75% o-aminofenol nereacționat. Masa de reacție s-a filtrat la cald. Reziduul s-a spălat cu 300 ml apă. După uscare s-au obținut 14.65 g produs galben-brun ($\eta = 97\%$). După recristalizare dintr-o soluție apoasă etanolică, produsul obținut s-a topit total în intervalul de temperatură 203-207 °C, P.t. (lit) = 206 °C [223].

II.1.5.5. Sinteza o-acetamino-p-crezolului.

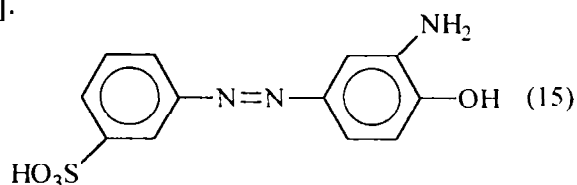
Sinteza o-acetamino-p-crezolului (14) s-a realizat prin acetilarea 4-metil-2-aminofenolului cu anhidridă acetică. Modul de lucru și controlul evoluției reacției s-au efectuat în mod asemănător cu sinteza II.1.5.4.



S-au obținut 16.7 g produs galben-brun ($\eta = 94 \%$). După recristalizare dintr-o soluție apoasă etanolică, produsul obținut s-a topit total în intervalul 218-223 °C, P.t.lit = 218-220 °C [223].

II.1.5.6. Sinteza 3-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului.

Sinteza 3-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului (15) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a acidului metanilic cu O-acetilaminofenolul obținut conform sintezei II.1.5.4. Această variantă de sinteză a implicat următoarele etape: diazotarea acidului metanilic prin metoda directă, în mediu apos de acid clorhidric cu azotit de sodiu, dar la o temperatură mai scăzută decât cea indicată în literatură [224]; cuplarea sării de diazoniu astfel obținute (fără izolarea sa) cu O-acetilaminofenolul și în final hidroliza alcalină a grupei amino acetilate. Intermediarul astfel obținut este un colorant monoazoic acid galben-brun. Sinteza acestuia este prezentată vag în literatură, fără a se preciza însă condițiile de reacție și caracteristicile colorantului obținut [218].



a. Diazotarea acidului metanilic.

Mod de lucru: 173 g (0.1 moli) acid metanilic 100% s-au suspendat în 29 ml (0.273 moli) HCl 30%. Suspensia brun-roșcat deschis obținută s-a diluat sub agitare cu 100 ml apă. Soluția astfel obținută s-a răcit la 1°C și s-a tratat cu 23 g (18.9 ml, 0.1 moli) NaNO₂ sub formă de soluție apoasă 30%, până la persistența unui exces slab de acid azotos. Inițial, viteza de diazotare a fost mare, scăzând apoi considerabil. Diazotarea s-a realizat în 90 minute, în intervalul de temperatură 0-2°C. Suspensia albă obținută s-a tratat cu 110 g soluție NaHCO₃ 20%.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului metanilic cu O-acetilaminofenolul.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 15.1 g (0.1 moli) o-acetilaminofenol în 100 ml apă. Suspensia brun-gălbuie astfel obținută s-a răcit la 0-2°C și s-a tratat cu 12 ml soluție Na₂CO₃ 20% până la atingerea unui pH de 10.5. Peste aceasta, s-a adăugat în decurs de două ore, masa de diazotare și soluția de NaHCO₃. După adăugarea întregii cantități de masă de diazotare, pH-ul a ajuns la valoarea de 8-8.5. Evoluția reacției a fost urmărită prin reacția în picături și prin CSS, când s-a urmărit prezența 2-aminofenolului acetilat (când s-a lucrat în prezența NaOH, viteza de cuplare a fost foarte mare, astfel încât reacția nu a putut fi controlată). S-a utilizat eluentul de tip A, când 2-aminofenolul trece în front și prin stropire cu reactiv Ehrlich dă o colorație galben-oranj. După trei ore reacția a fost practic încheiată. S-a constatat că în mediu alcalin colorantul este foarte solubil. Masa de reacție s-a adus la pH 5 prin tratare cu o soluție de acid clorhidric 16% și s-a separat prin filtrare. Eliminarea coloranților paraziți s-a realizat prin aducerea la pH 0.5 cu o soluție de acid clorhidric 32%. Colorantul a rămas relativ solubil (în filtrat s-au eliminat coloranții paraziți brun roșcat și un colorant galben, puși în evidență prin CSS în același sistem de eluenți ca și cel utilizat pentru controlul evoluției reacției). După uscare s-au obținut 25 g produs ($\eta=76.7 \%$).

c. Hidroliza alcalină a grupei amino acetilate.

Mod de lucru: Hidroliza s-a realizat la 60-70 °C prin tratarea unei soluții obținute din 10 g colorant în 50 ml apă (pH=5) cu o soluție de NaOH 10%. S-a menținut sub agitare, timp de patru ore, la 60-65 °C. Controlul reacției s-a realizat prin CSS, eluent B. Colorantul hidrolizat ($R_f = 0.35$) s-a departajat clar de cel nehidrolizat ($R_f = 0.41$), petele fiind diferite ca și culoare: produsul acetilat a fost galben, în timp ce produsul desacetilat a fost galben-brun. În același timp s-a urmărit variația cifrei de nitrit. Reacția de hidroliză a fost considerată încheiată atunci când cifra de nitrit s-a păstrat constantă. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH puternic acid, s-a salefiat și s-a filtrat. Precipitatul brun închis obținut s-a spălat cu soluție de NaCl 10% și s-a uscat la 60 °C. S-au obținut 20.2 g produs uscat negru-brun ($\eta= 69 \%$).

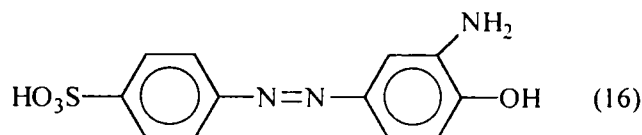
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 403 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 35.6$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 38.32$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.35$, eluent B.

II.1.5.7. Sinteza 4-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului.

Sinteza 4-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului (16) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic cu o-acetilaminofenolul obținut conform sintezei II.1.5.4. Sinteza a implicat următoarele etape: diazotarea acidului sulfanilic prin metoda directă, în mediu apos de acid clorhidric cu azotit de sodiu [224]; cuplarea sării de diazoniu astfel obținute (fără izolarea sa) cu o-acetilaminofenolul și în final hidroliza alcalină a grupei amino acetilate. Intermediarul astfel obținut este și un colorant monoazoic acid galben-brun. Acest colorant a fost revendicat în literatură [219], fără a se preciza însă condițiile de reacție și caracteristicile fizico-chimice ale acestuia.

**a. Diazotarea acidului sulfanilic.**

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 17.3 g (0.1 mol) acid sulfanilic 100% în 100 ml apă fierbinte după care s-au dizolvat prin adăugarea unei soluții de NaOH 30%. Amestecul s-a răcit prin adăugarea a 140 g gheață fin mărunțită și s-a tratat cu 27.5 ml (0.32 moli) HCl 32%. Amestecul de reacție obținut s-a adus la temperatura de 0-1°C și s-a diazotat picurând sub agitare o soluție de azotit de sodiu 30 % până la persistența unui exces slab de acid azotos. Evoluția reacției de diazotare s-a urmărit clasic. Diazotarea s-a realizat în 1,5 ore. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adaos de soluție de acid sulfamic. S-a obținut o suspensie de sare de diazoniu care s-a tratat cu 110 g soluție NaHCO_3 20 % și s-a utilizat ca atare la reacția de cuplare cu o-acetilaminofenolul.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic cu o-acetilaminofenolul.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 15.1 g (0.1 moli) o-acetilaminofenol în 100 ml apă. Suspensia brun-gălbuie astfel obținută s-a răcit la 0-2°C și s-a tratat cu 12 ml soluție Na_2CO_3 20 % până la atingerea unui pH de 10.5. Peste aceasta s-a adăugat în decurs de două ore masa de diazotare obținută anterior. După adăugarea masei de diazotare pH-ul a ajuns la valoarea de 8-8.5. Evoluția reacției de cuplare s-a urmărit prin reacția în picături și prin CSS, când s-a urmărit prezența 2-aminofenolului acetilat (spre deosebire de situația când s-a lucrat în prezența NaOH). S-a utilizat eluentul A. După trei ore s-a constatat că reacția de cuplare a fost practic încheiată. Masa de reacție s-a adus la pH 5 prin tratare cu o soluție de acid clorhidric 16% și s-a separat prin filtrare. Izolarea colorantului și îndepărtarea coloranților paraziți s-a realizat în mod identic cu cel descris la sinteza II.1.5.6.b, randamentul reacției fiind $\eta = 78 \%$.

c. Hidroliza alcalină a grupei amino acetilate.

Mod de lucru: Hidroliza s-a realizat la 60-70 °C cu o soluție de NaOH 3%, timp de patru ore. Controlul reacției s-a realizat prin CSS, pe plăci de Silicagel, eluent B, în mod identic cu II.2.5.6.c. Colorantul hidrolizat ($R_f = 0.43$) se departajează clar de cel nehidrolizat ($R_f = 0.61$), petele fiind diferite ca și culoare: produsul acetilat este mai galben decât produsul desacetilat. Reacția de hidroliză a fost considerată încheiată când cifra de nitrit s-a păstrat constantă. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH puternic acid, s-a salefiat, s-a filtrat, s-a spălat în porțiuni cu soluție de NaCl 10% și s-a uscat la 60 °C. Randamentul reacției a fost de 72%.

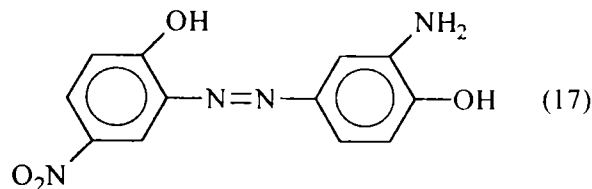
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 38.7$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 37.5$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.43$, eluent B.

II.1.5.8. Sinteza 2,4'-dihidroxi-5-nitro-3'-amino-azobenzenului.

Sinteza 2,4'-dihidroxi-5-nitro-3'-amino-azobenzenului (17) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a 2-amino-4-nitrofenolului cu o-acetilaminofenolul obținut conform sintezei II.1.5.4. Intermediarul astfel obținut este un colorant monoazoic acid galben-brun, a cărui sinteză este prezentată vag în literatură, fără a se preciza însă condițiile de reacție și caracteristicile colorantului obținut [220]. Diazotarea 2-amino-4-nitrofenolului s-a realizat conform literaturii [32]. Pentru celelalte două etape ale acestei sinteze s-au stabilit condițiile optime de lucru și metoda de control a evoluției reacției.



a. Diazotarea 2-amino-4-nitrofenolului.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius, s-au suspendat 15.9 g (0.1 moli) 2-amino-4-nitrofenol 97% în 100 ml apă. Suspensia rezultată s-a tratat cu 30 ml (0.27 moli) HCl 30 %, 50 g gheață fin mărunțită și s-a răcit la 0-2 °C. La soluția brun-roșcat astfel obținută s-au adăugat în decurs de 35 minute, 23 g (18.9 ml, 0.1 moli) NaNO₂ sub formă de soluție apoasă 30 %, până la persistența unui exces slab de acid azotos. Diazotarea s-a realizat în 60 de minute, controlul evoluției reacției efectuându-se clasic. În final, excesul de acid azotos s-a distrus prin adăugare de soluție de acid sulfamic până la reacție negativă pe hârtie iod-amidonată. S-a obținut o suspensie galbenă de sare de diazoniu care s-a tratat cu 110 g soluție NaHCO₃ 20 % și s-a utilizat ca atare la reacția de cuplare cu o-acetilaminofenolul.

b. Cuplarea sării de diazoniu a 2-amino-4-nitrofenolului cu o-acetilaminofenolul.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 15.1 g (0.1 moli) o-acetilaminofenol în 200 ml apă. Suspensiei astfel rezultate i s-au adăugat apoi, la temperatură ambiantă 16 ml soluție NaOH 20%, până la atingerea pH-ului de 10.5-11. Soluția de culoare brun închis obținută s-a răcit la 0-2 °C și s-a tratat cu 12 g NaHCO₃. A rezultat o suspensie brun gălbuie cu pH-ul 11, peste care s-a adăugat în decurs de 30 minute, la 0-2 °C, suspensia 2-amino-4-nitrofenolului diazotat obținută anterior. pH-ul final a fost de 8-8.5. A rezultat o suspensie galbenă. Controlul reacției de cuplare s-a realizat prin reacția în picături (sarea de diazoniu a 2-amino-4-nitrofenolului cuplează lent în mediu alcalin cu acidul H, rezultând un colorant albastru-cenușiu) și prin CSS (eluent C). După terminarea adăugării suspensiei de diazotat, masa de reacție s-a menținut încă o oră la pH 8-8.5, sub agitare, pentru definitivarea reacției. Suspensia rezultată s-a tratat cu acid clorhidric 16% până la pH 5 după care s-a separat prin filtrare. Compusul obținut s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de soluție NaCl de concentrație 10% și s-a uscat timp de șase ore la 80 °C. Randamentul a fost de 72 %.

c. Hidroliza alcalină a grupei amino acetilate.

Mod de lucru: Hidroliza s-a realizat la 60-70 °C cu o soluție de NaOH 3%, timp de patru ore, în mod identic cu II.1.5.6.c. Controlul reacției s-a realizat prin CSS, eluent A. Colorantul hidrolizat ($R_f = 0.394$) s-a departajat clar de cel nehidrolizat ($R_f = 0.516$), petele fiind diferite ca și culoare: produsul acetilat, galben-oranj, fiind mai intens colorat decât produsul desacetilat. Reacția de hidroliză a fost considerată încheiată atunci când cifra de nitrit s-a păstrat constantă. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH=1 și s-a filtrat. Precipitatul brun închis obținut s-a spălat cu soluție de NaCl 10% și s-a uscat la 60 °C timp de opt ore. În final s-au obținut 18 g produs uscat ($\eta=66\%$).

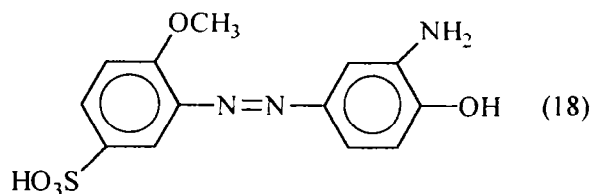
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{max} = 406$ nm, $E_{1cm}^{1\%} = 42.4$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{max} = 412$ nm, $E_{1cm}^{1\%} = 41.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.39$, eluent A.

II.1.5.9. Sinteza 2-metoxi-5-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului.

Sinteza 2-metoxi-5-sulfo-3'-amino-4'-hidroxi-azobenzenului (18) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a acidului 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic cu o-acetilaminofenolul. Intermediarul astfel obținut este un colorant monoazoic acid oranj-brun, a cărui structură a fost revendicată, fără a se indica condițiile de sinteză și nici proprietățile fizico-chimice ale acestuia [221]. Diazotarea acidului 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic s-a realizat prin metoda directă, în mediu apos de acid clorhidric cu azotit de sodiu [32]. S-au stabilit condițiile de lucru pentru cuplarea sării de diazoniu astfel obținute cu o-acetilaminofenolul și pentru hidroliza alcalină a grupei amino acetilate.



a. Diazotarea acidului 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 20.3 g (0.1 moli) acid 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic în 200 ml apă. Suspensia rezultată s-a tratat cu 30 ml (0.27 moli) HCl 30 %, 50 g gheață fin mărunțită și s-a răcit la 0-2 °C. La soluția brună astfel obținută s-au adăugat în decurs de 35 minute 18.9 ml soluție apoasă de NaNO₂ 30% (0.1 moli), până la persistența unui exces slab de acid azotos. Diazotarea s-a realizat în 60 de minute, controlul evoluției reacției efectuându-se clasic. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugarea de soluție de acid sulfamic. S-a obținut o suspensie galbenă de sare de diazoniu care s-a tratat cu 110 g soluție NaHCO₃ 20 % și s-a utilizat ca atare la reacția de cuplare cu O-acetilaminofenolul.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic cu o-acetilaminofenolul.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 15.1 g (0.1 moli) o-acetilaminofenol în 200 ml apă. Suspensiei astfel rezultate i s-au adăugat apoi, la temperatură ambiantă 16 ml soluție NaOH 20%, până la atingerea pH-ului de 10.5-11. Soluția de culoare brun închis obținută s-a răcit la 0-2 °C și s-a tratat cu 12 g NaHCO₃. A rezultat o suspensie brun gălbuie cu pH-ul 11, care s-a tratat în decurs de 30 minute, la 0-2 °C, cu suspensia de acid 3-amino-4-metoxi-benzensulfonic diazotat obținută anterior. pH-ul final a fost de 9. A rezultat o suspensie galben-portocalie. Controlul evoluției reacției de cuplare s-a realizat prin reacția în picături și prin CSS, eluent C. După terminarea adăugării suspensiei de diazotat, masa de reacție s-a menținut încă două ore la pH 9, sub agitare, pentru definitivarea reacției. Suspensia rezultată s-a tratat cu acid clorhidric 16% până la pH 5 după care s-a separat prin filtrare. Compusul obținut s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de soluție NaCl 10% și s-a uscat timp de șase ore la 80 °C. Randamentul a fost de 75.4 %.

c. Hidroliza alcalină a grupei amino acetilate.

Mod de lucru: Hidroliza s-a realizat la 60-70 °C cu o soluție de NaOH 3%, timp de patru ore, în mod identic cu II.1.5.6.c. Controlul reacției s-a realizat prin CSS, eluent C. Colorantul hidrolizat ($R_f = 0.268$) s-a departajat clar de cel nehidrolizat ($R_f = 0.462$). Produsul acetilat a fost mai intens colorat (galben-oranj) decât produsul desacetilat. Reacția de hidroliză a fost considerată încheiată atunci când cifra de nitrit s-a păstrat constantă. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH acid și s-a filtrat. Precipitatul brun obținut s-a spălat cu soluție de NaCl 10% și s-a uscat la 80 °C timp de opt ore. S-au obținut 24 g produs ($\eta = 74.3$ %).

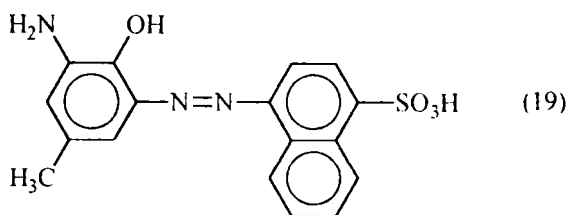
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 410$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 35.4$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 412$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 36.8$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.268$, eluent C.

II.1.5.10. Sinteza 2-hidroxi-3-amino-5-metil-4'-sulfo-benzen-azo-naftalinei.

Sinteza 2-hidroxi-3-amino-5-metil-4'-sulfo-benzen-azo-naftalinei (19) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a acidului 1-amino-4-naftalinsulfonic cu o-acetamino-p-crezolul. Intermediarul astfel obținut este un colorant monoazoic brun-gălbui, a cărui sinteză este prezentată vag în literatură, fără a se preciza însă condițiile de reacție și caracteristicile fizico-chimice ale acestuia [222]. Diazotarea acidului 1-amino-4-naftalinsulfonic s-a realizat conform literaturii [224]. Pentru celelalte două etape ale acestei sinteze s-au stabilit condițiile optime de lucru și metoda de control a evoluției reacției.



a. Diazotarea acidului 1-naftilamino-4-sulfonic.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-a preparat o soluție neutră din 22.3 g (0.1 moli) acid naftionic, 150 ml apă, 20 ml soluție de carbonat de sodiu 30 %. Suspensia rezultată s-a tratat cu 28.6 ml (0.27 moli) acid clorhidric 30 % și s-a diazotat picurând încet, sub agitare 19 ml (0.1 moli) soluție de azotit de sodiu 30 %. Temperatura s-a menținut la 30-35 °C. Diazotarea s-a realizat în 30 de minute. După adăugarea întregii cantități de azotit de sodiu, masa de reacție a fost menținută încă două ore sub agitare, pentru definitivarea reacției. S-a controlat în permanență pH-ul soluției (pH=1) și prezența acidului azotos. Pentru detectarea acidului naftionic nereacționat, la anumite intervale de timp s-a luat o mică probă din amestecul de reacție și s-a neutralizat cu acetat de sodiu. O picătură luată din această soluție nu trebuie să formeze o colorație la atingerea aureolei sale cu sare de diazoniu a PNA. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de soluție de acid sulfamic. Suspensia de sare de diazoniu obținută, greu solubilă, s-a utilizat ca atare la cuplarea cu o-acetamino-p-crezolul.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului 1-amino-4-naftalinsulfonic cu o-acetamino-p-crezolul.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 16.5 g (0.1 moli) o-acetamino-p-crezol în 120 ml apă. Suspensiei astfel rezultate i s-au adăugat apoi, la temperatură ambiantă, 16 ml soluție NaOH 20%, până la atingerea pH-ului de 10.5-11. Soluția obținută s-a răcit la 0-2 °C și s-a tratat cu 12 g NaHCO₃. La suspensia brun gălbuie cu pH-ul 10, s-a adăugat în decurs de 30 minute, la 0-2 °C suspensia de acid naftionic diazotat obținută anterior. pH-ul final a fost în jur de 9. A rezultat o suspensie galben-brună. Controlul reacției de cuplare s-a realizat prin reacția în picături cu o soluție alcalină de acid H și prin CSS, eluent B. După terminarea adăugării suspensiei de diazotat, masa de reacție s-a menținut încă două ore la pH 9, sub agitare, pentru definitivarea reacției. Suspensia rezultată s-a tratat cu acid clorhidric 16% până la pH 5 după care s-a separat prin filtrare. Compusul obținut s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de soluție NaCl 10% și s-a uscat timp de șase ore la 80 °C. (η =63.8 %).

c. Hidroliza alcalină a grupeii amino acetilate.

Mod de lucru: Hidroliza s-a realizat la 60-70 °C cu o soluție de NaOH 3%, timp de patru ore. Controlul reacției s-a realizat prin CSS, eluent A. Colorantul hidrolizat (R_f =0.31) s-a departajat clar de cel nehidrolizat (R_f =0.538), petele fiind diferite ca și culoare: produsul acetilat mai intens colorat decât produsul desacetilat. Reacția de hidroliză a fost considerată încheiată atunci când cifra de nitrit s-a păstrat constantă. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH acid și s-a filtrat. Precipitatul obținut s-a spălat cu soluție de NaCl 10% și s-a uscat la 80 °C timp de opt ore. S-au obținut 25.8 g produs (η =72.4 %).

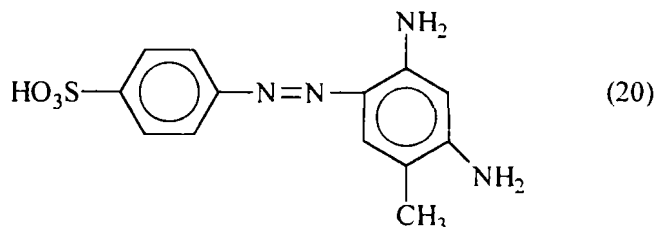
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 29.57$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 26.8$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.31$, eluent A.

II.1.5.11. Sinteza 4-sulfo-2',3'-diamino-4'-metil-azobenzenului.

Sinteza 4-sulfo-2',3'-diamino-4'-metil-azobenzenului (20) s-a realizat prin cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic cu m-toluilendiamina. Diazotarea acidului sulfanilic s-a realizat într-un mod identic cu cel descris la punctul al sintezei II.1.5.7.a.

**Cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic cu m-toluilendiamina .**

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 12.2 g (0.1 moli) m-toluilendiamină, într-o soluție formată din 40 ml apă, 2.2 ml HCl 32% și 10 g gheață fin mărunțită. Amestecul de reacție s-a răcit la 0 °C, s-a tratat cu o suspensie de sare de diazoniu a acidului sulfanilic (obținută prin diazotarea a 17.3 g (0.1 mol) acid sulfanilic 100%). Adăugarea suspensiei de sare de diazoniu s-a realizat în 30 minute, cu menținerea temperaturii în intervalul 0-3 °C. După amestecarea sării de diazoniu cu m-toluilendiamina pH-ul amestecului de reacție s-a adus la 5.5-6 prin adăugarea unei soluții de NaHCO_3 obținută din 65 g NaHCO_3 și 60 ml apă. După atingerea pH-ului de 5.5-6, amestecul de reacție s-a agitat încă 4-5 ore urmărindu-se dispariția sării de diazoniu prin reacția în picături cu soluție alcalină de acid H. S-a controlat prezența m-toluilendiaminei în masa de reacție prin reacția în picături cu o soluție de acid sulfanilic diazotat. Viteza reacției sării de diazoniu cu m-toluilendiamina a putut fi mărită prin aducerea pH-ului la 8-8.5, și agitarea amestecului încă 2 ore. Colorantul monoazoic acid sulfanilic → m-toluilendiamină s-a dizolvat relativ greu în apă (sidefiu), fiind necesară agitarea amestecului timp (1-2 ore) pentru ca acesta să treacă în soluție (prin încălzirea monoazoicului în mediu alcalin acesta se solubilizează și rămâne în soluție). Produsul s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu mai multe porțiuni de apă și s-a uscat la 80 °C timp de opt ore. S-au obținut 25.5 g produs ($\eta = 79.8 \%$).

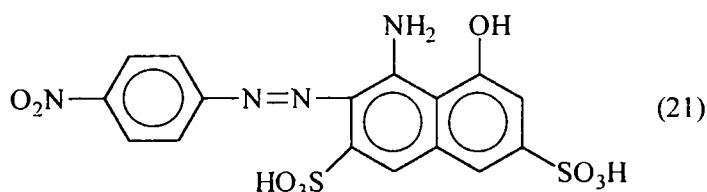
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 39.82$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 46.35$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.734$, eluent A.

II.1.5.12. Sinteza 4-nitro-1'-amino-8'-hidroxi-3'-6'-disulfo-1,2'-benzenazonaftalinei.

Sinteza 4-nitro-1'-amino-8'-hidroxi-3'-6'-disulfo-1,2'-benzenazonaftalinei (21) a implicat două etape: diazotarea PNA și cuplarea acidă a sării de diazoniu astfel obținute cu acidul H.



Deși literatura de specialitate indică rețete pentru sinteza acestui colorant [32], rezultatele obținute în laborator la aplicarea acestora nu au fost satisfăcătoare deoarece colorantul a fost neunitar, coloranții paraziți influențând negativ calitățile tinctoriale ale

coloranților tris-azoici obținuți ulterior prin utilizarea (PNA $\xrightarrow{\text{ac.}}$ acid H) ca și componentă de cuplare. Din acest motiv s-au experimentat o serie de variante de sinteză la care s-au variat următorii parametri: condițiile de diazotare, temperatura de cuplare, aciditatea masei de cuplare, debitul de introducere a acidului H și raportul reactanților (între 0.9-1.1 raport molar). Diazotarea PNA s-a realizat atât prin varianta directă cât și prin cea inversă. Datorită faptului că vitezele de reacție au fost comparabile, s-a optat în final pentru diazotarea directă.

a. Diazotarea PNA.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat 14.3 g (0.1 moli) PNA 98 % în 80 ml apă. Suspensiei rezultate i s-a adăugat 28.6 ml (0.27 moli) acid clorhidric 30 % și 45 g gheață fin mărunțită. Amestecul s-a răcit la 3-6 °C și s-a tratat în decurs de zece minute cu 20.2 ml (0.101 moli) soluție de azotit de sodiu 30 %. Masa de reacție s-a mai agitat încă 30 minute, cu menținerea temperaturii sub 6 °C, având loc limpezirea acesteia. Pe parcursul reacției s-a controlat în permanență aciditatea mediului și prezența acidului azotos cu hârtie iod-amidonată. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de acid sulfamic și s-a filtrat soluția galbenă de diazoniu pentru separarea de amestecul de insolubile eventual prezente.

b. Cuplarea acidă sării de diazoniu a PNA cu acidul H.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius, s-au dizolvat ca sare disodică 36.3 g (0.1 moli) acid H în 100 ml apă, cu adaos de 1 g carbonat de sodiu pentru obținerea unei soluții cu pH slab acid (pH=5.5-6). Soluția astfel preparată s-a adăugat continuu, sub agitare energetică, în decurs de două ore peste soluția galbenă de diazoniu obținută la punctul a.), răcită la 5 °C. Evoluția reacției de cuplare s-a urmărit prin CSS, pe plăci de Silicagel, în eluentul n-butanol:alcool etilic:NH₃ 25% = 6:2:0.5 (R_F-ul colorantului = 0.45) și eluentul C (R_F = 0.49), urmărindu-se formarea intermediarului. Pentru controlul sfârșitului reacției s-a efectuat următorul test: o mică probă din masa de reacție s-a salifiat cu clorură de sodiu, s-a pus pe hârtie de filtru și s-a atins aureola incoloră cu o soluție de sare de diazoniu a PNA. Atunci când nu s-a mai observat o colorație violet la intersecția aureolelor s-a considerat că întreaga cantitate de acid H a fost consumată la cuplarea în poziția orto față de grupa amino. Suspensia de monoazoic astfel obținută s-a izolat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu apă distilată și s-a uscat timp de patru ore la 80 °C. S-au obținut 44 g produs ($\eta = 94.3\%$).

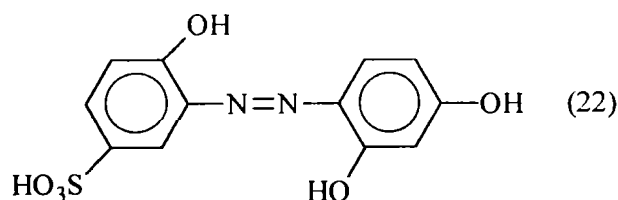
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 67.5$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 583 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 64.2$ (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.49, eluent C.

II.1.5.13. Sinteza 2-hidroxi-5-sulfo-2'-4'-dihidroxi-azobenzenului.

Sinteza 2-hidroxi-5-sulfo-2'-4'-dihidroxi-azobenzenului (22), s-a realizat conform metodelor din literatură, prin diazotarea acidului 2-aminofenol-4-sulfonic prin metoda directă și cuplarea sării de diazoniu astfel obținute cu rezorcina [32]. Compusul obținut a fost unitar, sinteza decurgând cu un spor de randament de 12 % față de cel indicat în literatură.



a. Diazotarea acidului 2-aminofenol-4-sulfonic.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius s-au suspendat în 125 ml apă, 32.5 g (0.171 moli) acid 2-aminofenol-4-sulfonic. Amestecul s-a agitat timp de 15 minute pentru dispersare, iar apoi i s-a adăugat 100 g gheață și 13 ml (0.4 moli) acid clorhidric 30 % și s-a adus la temperatura de 10 °C. Masa de reacție s-a tratat cu 33.2 ml (0.175 moli) soluție de azotit de sodiu 30 %, sub agitare, și cu menținerea temperaturii în intervalul 10-15 °C. Adăugarea soluției de azotit

s-a realizat în decurs de 20 minute. S-a controlat în permanență pH-ul masei de reacție și prezența acidului azotos (cu hârtie iod-amidonată). Pentru definitivarea reacției, după adăugarea înregii cantități de azotit, masa de reacție s-a menținut sub agitare încă o oră, apoi s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de uree. Sarea de diazoniu astfel rezultată s-a folosit în continuare la cuplarea cu rezorcina.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului 2-aminofenol-4-sulfonic cu rezorcina.

Mod de lucru: S-au dizolvat 20 g (0.182 moli) rezorcină în 100 ml apă rece (10 °C), iar soluția astfel obținută s-a adăugat în decurs de 20 minute, sub agitare peste suspensia de sare de diazoniu obținută anterior. Amestecul rezultat s-a picurat în două ore, sub agitare, peste 120 ml amestec rece (2 °C) preparat din 63.5 g (0.476 moli) soluție NaOH 30 %, apă și gheață. Temperatura masei de reacție s-a menținut în permanență sub 15 °C. Evoluția reacției de cuplare s-a realizat prin verificarea prezenței rezorcinei în mediul de reacție și în masa finală prin reacția în picături cu o soluție de sare de diazoniu și prin CSS. Astfel, din amestecul de reacție s-au prelevat la intervale de câte 10 minute probe și s-au aplicat pe plăcile cromatografice. Eluarea s-a realizat cu eluentul B. După dezvoltare, placa cromatografică a fost stropită cu o sare de diazoniu a acidului metanilic, cu care rezorcina formează un colorant portocaliu. Cuplarea a decurs cu viteză relativ mare, astfel încât după o oră s-a putut constata încheierea reacției de cuplare. În continuare s-a adăugat masei de reacție, sub agitare, în decurs de 20 minute 50 ml (0.472 moli) acid clorhidric 30 %, până la reacție slab pozitivă pe hârtie roșu Congo (pH în jur de 4) și NaCl (8 % la volum; volumul masei de reacție fiind estimat în jur de 800 ml). Amestecul de reacție s-a mai agitat o oră, după care s-a filtrat, și s-a spălat pe filtru cu soluție de NaCl 10 %. S-au obținut 113 g produs ($\eta = 92 \%$).

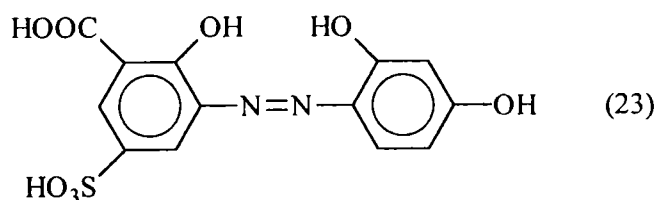
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 418 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 71.5$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 432 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 48.2$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.44$, eluent A.

II.1.5.14. Sinteza 2-hidroxi-3-carboxi-5-sulfo-2',4'-dihidroxi-azo benzenului.

Sinteza 2-hidroxi-3-carboxi-5-sulfo-2',4'-dihidroxi-azobenzenului (23), s-a realizat conform metodelor din literatură [32], prin diazotarea acidului 3-amino-5-sulfosalicilic prin metoda directă și cuplarea sării de diazoniu astfel obținute cu rezorcina. Controlul evoluției reacției prin CSS a permis stabilirea exactă a sfârșitului reacției, ceea ce a condus la reducerea timpului de lucru (6 ore față de 12 ore) și la obținerea unui produs de reacție de puritate corespunzătoare.



a. Diazotarea acidului 3-amino-5-sulfosalicilic.

Mod de lucru: S-au dizolvat 46.6 g (0.2 moli) acid 3-amino-5-sulfosalicilic într-o soluție formată din 21.2 g (0.2 moli) Na_2CO_3 în 550 ml apă caldă (50 °C), apoi s-au adăugat 57.3 ml (0.542 moli) acid clorhidric și 280 g gheață pentru răcirea masei de reacție la 0 °C. Peste amestecul astfel format s-a adăugat prin picurare, în decurs de 30 minute, sub agitare continuă, 38 ml (0.2 moli) soluție de azotit de sodiu 30 %. S-a controlat în permanență pH-ul masei de reacție și prezența acidului azotos. Masa de reacție s-a mai menținut sub agitare încă o oră, după care s-a distrus excesul de acid azotos cu o soluție de acid sulfamic și s-a răcit la 0 °C prin introducerea a 300 g gheață. Soluția de diazoderivat obținută s-a utilizat în continuare în reacția de cuplare cu rezorcina.

b. Cuplarea sării de diazoniu a acidului 3-amino-5-sulfosalicilic cu rezorcina.

Mod de lucru: S-au dizolvat 22 g (0.2moli) rezorcină în 200 ml apă rece (10 °C). Peste soluția astfel obținută s-a adăugat în decurs de 40 minute, sub agitare soluția de sare de diazoniu preparată anterior. Temperatura s-a menținut între 0-2 °C. Masei de reacție i s-a adăugat apoi, sub agitare 140 g NaCl, după care s-a neutralizat amestecul cu 61 ml (0.33 moli) soluție NaOH 18 %, menținând temperatura la 0 °C. Masa de reacție s-a agitat 6 ore, s-a acidulat cu 57.4 ml (0.544 moli) acid clorhidric 30 % până la pH 4, când produsul de reacție a precipitat în masă. S-a separat prin filtrare, și s-a uscat la 60 °C, timp de 8 ore. Evoluția reacției de cuplare s-a realizat prin verificarea în permanență a prezenței rezorcinei în mediul de reacție și în masa finală prin reacția în picături cu o soluție de sare de diazoniu și prin CSS, în mod similar cu sinteza II.1.5.13. S-au obținut 56 g colorant ($\eta = 79.2\%$).

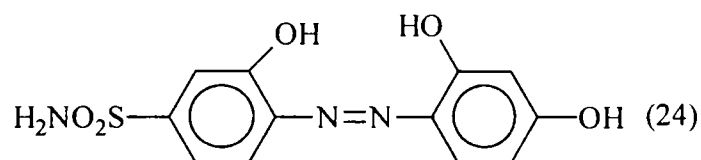
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 78.2$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 78.52$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.36$, eluent B.

II.1.5.15. Sinteza 2-hidroxi-4-sulfonamido-2',4'-dihidroxi-azobenzenului.

Sinteza 2-hidroxi-4-sulfoamido-2',4'-dihidroxi-azobenzenului (24) s-a realizat prin diazotarea 2-aminofenol-4-sulfonamidei și cuplarea sării de diazoniu astfel obținute cu rezorcina.



a. Diazotarea 2-aminofenol-4-sulfonamidei.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, s-au suspendat 18.8 g (0.1 mol) 2-aminofenol-4-sulfonamidă într-o soluție preparată din 15.4 ml (1.459 moli) acid clorhidric 30 % și 200 ml apă. Amestecul s-a menținut sub agitare timp de 25 minute pentru solubilizarea 2-aminofenol-4-sulfonamidei, după care s-a răcit la 5 °C și s-a diazotat prin adăugarea a 19.2 ml (1.014 moli) soluție de azotit de sodiu 30 % în decurs de 40 minute. Temperatura s-a menținut sub 5 °C, s-a controlat în permanență pH-ul masei de reacție și prezența acidului azotos. După definitivarea reacției (o oră), s-a distrus excesul de acid azotos cu acid sulfamic, iar masa de reacție s-a tratat cu o soluție de carbonat 20% până la pH4. Suspensia de diazoderivat s-a utilizat ca atare în etapa următoare, la cuplarea cu rezorcina.

b. Cuplarea sării de diazoniu a 2-aminofenol-4-sulfonamidei cu rezorcina.

Mod de lucru : S-au dizolvat 11g (0.1moli) rezorcină în 100 ml apă rece (10 °C). Peste soluția astfel obținută s-a adăugat în decurs de 40 minute, sub agitare suspensia de sare de diazoniu preparată anterior. Temperatura s-a menținut între 0-2 °C. Masei de reacție i s-a adăugat apoi, sub agitare 70 g NaCl, după care s-a neutralizat amestecul cu 30 ml (0.15 moli) soluție NaOH 18 %, menținând temperatura la 0 °C. Masa de reacție s-a agitat 2 ore, s-a acidulat cu 23.7 ml (0.27 moli) acid clorhidric 30 % până la pH 4, când produsul de reacție a precipitat în masă. S-a separat prin filtrare, și s-a uscat la 60 °C, timp de 6 ore. Evoluția reacției de cuplare s-a realizat prin verificarea în permanență a prezenței rezorcinei în mediul de reacție și în masa finală prin reacția în picături cu o soluție de sare de diazoniu și prin CSS, eluent B, în mod similar cu sinteza II.1.5.13. S-au obținut 27 g colorant ($\eta = 85.42\%$).

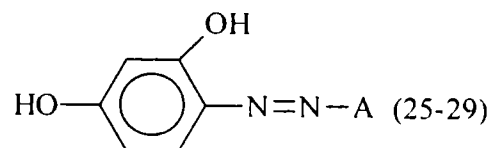
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 75$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 71.5$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.704$, eluent B.

II.1.5.16. Sinteza intermediarilor disazoici (25)-(29) prin cuplarea sării de diazoniu a intermediarilor (15)-(19) cu rezorcina.

Intermediarii (25)-(29), reprezentați prin următoarea formulă structurală :



unde A reprezintă intermediarii monoazoici (15)-(19), sunt coloranți disazoici, a căror structură a fost revendicată în literatură [218-222], fără a se preciza însă condițiile de sinteză și nici proprietățile fizico-chimice ale acestora.

Sinteza acestor intermediari a implicat într-o primă etapă diazotarea intermediarilor monoazoici (15)-(19), urmată imediat de cuplarea acestora cu rezorcina.

Diazotarea intermediarilor monoazoici (15)-(19) s-a realizat în prima instanță prin metoda directă. Întrucât viteza de reacție a fost relativ mică, ceea ce a condus implicit și la randamente mai mici (datorită descompunerii parțiale ale sărurilor de diazoniu), s-a optat în final pentru diazotarea acestor compuși prin metoda inversă. Diazotarea prin metoda inversă a intermediarilor (15)-(19) a decurs cu viteze mult mai mari și s-a realizat prin tratarea soluțiilor apoase de compuși monoazoici și azotit de sodiu (răcite în prealabil la 0 °C) cu acid clorhidric 30% [225,226]. În continuare se va indica doar modul de lucru general pentru diazotarea și cuplarea sărurilor de diazoniu cu rezorcina, deoarece modul de conducere a acestor sinteze și controlul acestora au fost comune.

a. Diazotarea intermediarilor (15)-(19) prin metoda inversă.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, s-au dizolvat 0.1 moli intermediar monoazoic de tipul (15)-(19) în 100 ml apă, prin adăugarea la 5-10 °C a cantității echivalente de Na₂CO₃. Peste amestecul astfel rezultat s-a introdus cantitatea necesară de azotit de sodiu (0.1 moli). Soluția obținută s-a picurat sub agitare energetică peste un amestec de apă, gheață (în cantitate suficientă pentru menținerea temperaturii optime de diazotare) și cantitatea necesară de acid clorhidric (0.27 moli). Diazotarea s-a realizat în 45-60 de minute, la 0-5 °C, controlul evoluției reacției efectuându-se clasic (s-a controlat în permanență pH-ul soluției, pH=1 și prezența acidului azotos). Pentru definitivarea reacției, amestecul s-a menținut sub agitare între 50-80 minute. În final, excesul de acid azotos s-a distrus prin adăugare de soluție de acid sulfamic. Suspensia de sare de diazoniu obținută s-a tratat cu 110g soluție NaHCO₃ 20 % și s-a utilizat ca atare la cuplarea cu rezorcina.

b. Cuplarea intermediarilor (15)-(19) diazotați cu rezorcina.

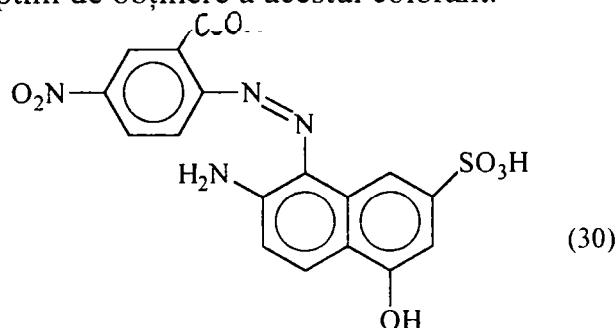
Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, s-au dizolvat 11 g (0.1 moli) rezorcină în 150 ml apă rece și s-a tratat cu soluțiile alcaline ale sărurilor de diazoniu ale intermediarilor monoazoici (15)-(19). Temperatura a fost menținută în intervalul 0-2 °C. Adăugarea sărurilor de diazoniu s-a realizat în decurs de 60-80 minute. În masa de reacție s-a asigurat un pH de 7.5-8.5 și s-a verificat în permanență prezența rezorcinei în mediul de reacție și în masa finală prin reacția în picături cu o soluție de sare de diazoniu și prin CSS. Astfel, s-au prelevat la intervale de câte 10 minute probe din amestecul de reacție și s-au aplicat pe plăcile cromatografice. Eluarea s-a realizat cu eluentul B. După dezvoltare, placa cromatografică a fost stropită cu o sare de diazoniu a acidului metanilic, cu care rezorcina formează un colorant portocaliu. Suspensia de colorant obținută în urma reacției de cuplare s-a adus la pH = 7 cu o soluție de acid clorhidric 16 %. Coloranții obținuți (25)-(29) s-au separat prin filtrare. S-au analizat prin CSS (eluent B) și spectroscopie VIS (NaOH). Condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Sinteza intermediarilor disazoici (25)- (29); condiții de lucru , rezultate.

Colorant	Timp [minute]	Temperatura [°C]	pH	η [%]	VIS λ_{\max} [nm]	$E_{1\%}^{1\text{cm}}$	CSS R_f
(25)	180	2-3	8	78	445	40.4	0.689
(26)	180	2	8	80	448	45.6	0.758
(27)	200	0-2	8.5	82	440	34.32	0.661
(28)	210	0-2	7.5	69	438	23.7	0.343
(29)	190	2-3	8	73	486	31.57	0.367

II.1.5.17. Sinteza 2-carboxi-4-nitro-2'-amino-5'-hidroxi-7'-sulfo-benzenazonaftalinei.

Sinteza 2-carboxi-4-nitro-2'-amino-5'-hidroxi-7'-sulfo-benzenazonaftalinei (30) s-a realizat prin cuplarea acidă a sării de diazoniu a acidului 5NA cu acidul I. Încercările de reproducere a sintezei unui colorant asemănător: ac. 5NA $\xrightarrow{\text{ac}}$ Acid N- fenil I din literatură [32], s-au dovedit nesatisfăcătoare. Dificultățile întâmpinate atât la diazotarea acidului 5NA cât și la reacția de cuplare cu acidul I au impus efectuarea unui număr mare de variante de sinteză în vederea elaborării unui procedeu optim de obținere a acestui colorant.

**a. Diazotarea acidului 5NA.**

Pentru stabilirea modului celui mai avantajos de diazotare a acidului 5NA s-au încercat procedeele de diazotare în mediu apos mineral acid (variante directă și cea inversă) datorită faptului că aceste procedee sunt de departe cele mai avantajoase din punct de vedere economic.

Practic, diazotarea directă a acidului 5NA s-a realizat prin adăugarea la o suspensie apoasă de acid 5NA a unei cantități variabile de acid clorhidric, ce a reprezentat un exces cuprins între 1-3 moli față de 1 mol componentă de diazotare și apoi, sub agitare, cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu, sub formă de soluție apoasă 30%. Diazotarea a fost condusă la temperaturi relativ ridicate, pentru a se obține o viteză de diazotare acceptabilă (având în vedere natura componentei de diazotare și prezența grupei nitro, cu un efect stabilizant cunoscut asupra sării de diazoniu). S-au încercat trei variante, la 20-25 °C, 25-30 °C și 30-35 °C. În toate cele trei cazuri viteza diazotării acidului 5NA a fost relativ mare la adăugarea primelor porțiuni de azotit de sodiu, dar a scăzut progresiv cu creșterea concentrației sării de diazoniu, pentru ca în final să fie extrem de lentă, încât nici după 28 ore la 20-22 °C nu s-a consumat cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu. Variațiile foarte mari ale vitezei de reacție în decursul diazotării au fost puse pe seama gradului necorespunzător de dispersare a acidului 5NA, cunoscută fiind influența apreciabilă a gradului de dispersare a componentei greu solubile în masa de reacție. În consecință, s-au încercat mai multe variante de dispersare care s-au realizat principial prin transformarea acidului 5NA în sare de sodiu, obținerea unei soluții perfecte de antranilat de sodiu la 70-90 °C și reprecipitare cu soluție diluată de acid clorhidric în prezența "Dispersilului" (un produs de condensare a unui acid naftalinsulfonic cu formaldehida). S-a constatat că prin conducerea dispersării în prezența a 3% "Dispersil" (față de solvent), în suspensia finală se obține o dispersie de acid 5NA ce poate fi diazotată la 15-18 °C în decurs de o oră, iar în prezența a 0.8% "Dispersil", durata diazotării este de

aproximativ două ore la 5-8 °C. Deoarece utilizarea unei cantități prea mari de "Dispersil" produce pe de o parte inconveniente la cuplare, iar pe de altă parte micșorează stabilitatea sării de diazoniu, s-a preferat conducerea procesului de diazotare într-un timp mai lung, de 2-3 ore, în intervalul de temperatură 5-8 °C (vezi modul de lucru).

În vederea măririi vitezei de diazotare a acidului 5NA, s-a încercat și metoda diazotării inverse. Diazotarea s-a condus la temperaturi mai ridicate decât în cazul precedent, procesul decurgând cu o viteză comparabilă cu cea de la diazotarea directă. Inconvenientul major al acestei metode constă în urmărirea evoluției reacției deoarece, în cazul dozării insuficient de exacte a azotitului de sodiu și a acidului 5NA, prezența unui exces relativ mic de azotit în soluția nitroantranilat-azotit de sodiu nu permite stabilirea punctului final al diazotării.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, s-au suspendat 18,8 g (0.1 moli) acid 5NA 97% în 150 ml apă. Suspensia rezultată s-a încălzit la 75 °C și s-a tratat, sub agitare cu 20 ml soluție apoasă de Na₂CO₃ 20 %. Soluția brun închis rezultată, cu un pH de 7.2 s-a adăugat continuu, în picături, la 75-80 °C, sub agitare foarte energetică peste o soluție de acid clorhidric obținută din 30 ml (0.28 moli) HCl 30% și 40 ml apă, la care s-a adăugat în prealabil 2 g "Dispersil". S-a obținut o dispersie fină de culoare galben deschis de acid 5NA. Dispersia astfel obținută s-a răcit la 5 °C, prin intermediul unei băi de răcire și s-a tratat intermitent, în picături și sub agitare cu 15 ml soluție apoasă de NaNO₂ 30 %, până la persistența în final a unui exces slab de acid azotos în masa de reacție. Temperatura s-a menținut în permanență în intervalul 5-8 °C, iar durata procesului a fost de două ore. Excesul de acid azotos s-a distrus cu uree. În final s-a obținut o suspensie fină, de culoare galben-brun deschis de sare de diazoniu a acidului 5NA.

b. Cuplarea acidă a sării de diazoniu a acidului 5NA cu acidul I.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 23.9 g (0.1 moli) acid I 100 % în 150 ml apă și 5 g "Dispersil". Amestecul s-a încălzit la 50 °C și după omogenizare s-a tratat cu 47 ml soluție apoasă de Na₂CO₃ 20 %, sub agitare energetică timp de 20 minute pentru transformarea acidului I în sare de sodiu. Masa de reacție, cu un pH de 7.2 s-a tratat în continuare în decurs de 20 minute, sub agitare foarte energetică cu 28 ml soluție HCl 16 %. În final, s-a obținut o dispersie uniformă, foarte fină, de culoare cenușie cu pH=1, care s-a răcit prin intermediul unei băi de gheață până la 0 °C. Dispersia astfel obținută s-a tratat cu o suspensie de sare de diazoniu a acidului 5NA. Adăugarea suspensiei de diazoderivat s-a realizat în decurs de 75 minute, cu menținerea temperaturii în intervalul 0-3 °C. După adăugarea întregii cantități de sare de diazoniu, masa de reacție s-a menținut sub agitare, la aceeași temperatură timp de trei ore, după care s-a mărit progresiv temperatura la 18 °C în decurs de 4,5 ore. După acest interval de timp, temperatura s-a mărit progresiv la 25 °C în decurs de o oră, când analiza spectrofotometrică a unei probe din masa de reacție a indicat sfârșitul cuplării. Evoluția reacției a fost urmărită prin spectrofotometrie în vizibil. Astfel, din 20 în 20 minute s-au colectat probe din masa de reacție, s-au filtrat, s-au uscat la greutate constantă și s-a determinat extincția specifică în vizibil, într-o soluție apoasă de acetat de amoniu 1 %. Valorile obținute s-au comparat cu valorile anterioare și cu o serie de valori preconizate (după amestecarea reactanților, extincția specifică a probei din masa de reacție a fost cuprinsă între 16-18, după care a crescut progresiv în următoarele ore cu 1.5-2 unități/oră. În final, creșterea a fost mai lentă și la un moment dat extincția specifică a rămas constantă- indiciu al sfârșitului reacției de cuplare). Masa de reacție, relativ vâscoasă s-a filtrat și s-a spălat pe filtru cu 100 ml apă. S-au obținut 56 g de colorant brut ($\eta=89.6\%$).

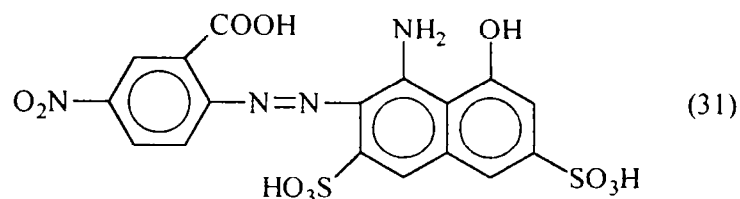
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max}=512\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}=38.3$ (CH₃COONH₄ 1%); $\lambda_{\max}=554\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}=33.4$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.65$, eluent A

II.1.5.18. Sinteza 2-carboxi-4-nitro-1'-amino-8'-hidroxi-3',5'-disulfo-1,2'-benzenazonaftalinei.

Sinteza 2-carboxi-4-nitro-1'-amino-8'-hidroxi-3',5'-disulfo-1,2'-benzenazonaftalinei (31) s-a realizat prin cuplarea acidă a sării de diazoniu a acidului 5NA cu acidul H.



Dificultățile întâmpinate la această sinteză au putut fi depășite având drept model sinteza colorantului acid 5NA $\xrightarrow{\text{ac}}$ acid I, descrisă anterior, la punctul II.1.5.17.

Cuplarea acidă a sării de diazoniu a acidului 5NA cu acidul H.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au transformat 32g (0.1 moli) acid H 100 % în sare disodică, modul de lucru fiind similar cu cel aplicat în cazul acidului I. Dispersia uniformă obținută, s-a răcit prin intermediul unei băi de gheață până la 0 °C și s-a tratat cu o suspensie de sare de diazoniu obținută în modul descris la (II.1.5.17.). Adăugarea suspensiei de diazoderivat s-a realizat în decurs de 75 minute, cu menținerea temperaturii în intervalul 0-3 °C și a pH-ului în intervalul 1-1.5. După adăugarea întregii cantități de sare de diazoniu, masa de reacție s-a menținut sub agitare, la aceeași temperatură timp de încă două ore, când s-a constatat dispariția sării de diazoniu din masa de reacție și existența unui exces acid H. Evoluția reacției a fost urmărită prin CSS, eluent A. Masa de reacție, s-a adus la pH 5.5-6, prin tratare cu o soluție de Na₂CO₃ 20% și alcool izoamilic, după care s-a adăugat 20 g clorură de sodiu pentru a determina o precipitare selectivă a colorantului monoazoic, cu eliminarea avansată a colorantului parazit care se formează în decursul procesului de cuplare (acid 5NA ← acid H → acid 5NA) și îndepărtarea concomitentă a impurităților. S-au obținut 62 g colorant ($\eta=87.4\%$).

VIS: $\lambda_{\max}=544\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=49.2$ (CH₃COONH₄ 1%); $\lambda_{\max}=558\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=38.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.23$, eluent A

Concluzii.

În cadrul acestui capitol s-au sintetizat 22 de compuși intermediari, necesari pentru sintezele ulterioare de coloranți azoici. Dintre aceștia, 12 compuși au fost coloranți monoazoici iar 5 au fost coloranți disazoici. Pentru sinteza acestor compuși s-au experimentat o serie de variante de sinteză la care s-au variat diverși parametri (de exemplu condițiile de diazotare, temperaturile de cuplare, debitul de introducere a diverșilor reactanți, raportul reactanților, etc.). Compușii obținuți au fost de puritate corespunzătoare, unitari, iar randamentele de reacție au fost mari, în condițiile respectării riguroase a condițiilor de reacție stabilite ca fiind optime pentru sinteza fiecărui compus în parte. S-a acordat o atenție deosebită la elaborarea unor metode simple, sensibile și reproductibile de control a evoluției reacției de cuplare precum și a determinării sfârșitului reacției.

Caracterizarea intermediarilor sintetizați s-a făcut prin punct de topire (intermediarii 13 și 14), cifră de nitrit, CSS și spectroscopie în vizibil, în condițiile în care, în literatură nu se oferă multe date referitoare la caracteristicile fizico-chimice ale acestor intermediari.

II.2. DIAZOTAREA COMPONENTELOR CENTRALE.

Modul în care este condusă diazotarea influențează randamentul de obținere și calitatea finală a coloranților azoici. Din acest motiv am acordat o atenție deosebită acestei etape, cu atât mai mult cu cât literatura consultată oferă relativ puține informații în acest sens pentru componentele centrale utilizate (nici o rețetă sau mențiune în literatura consultată în cazul DATA și HODABA).

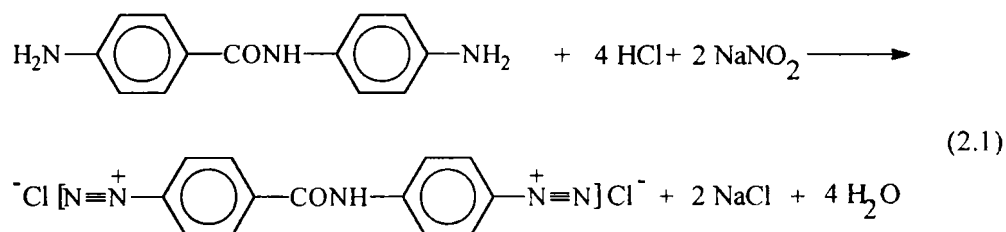
II.2.1. Bis-diazotarea DABA.

DABA este o diamină cu grupele amino în nuclee separate, asemănătoare cu benzidina sau cu 4,4'-diaminostilbenul, care se pot bis-diazota direct. Pentru stabilirea modului cel mai avantajos de diazotare a DABA s-au încercat procedee în mediu apos de acid mineral, în mediu de acid organic și în mediu de acid mineral-acid organic-apă. Sintezele au fost conduse în veselă de sticlă de capacitate variabilă, în funcție de cantitățile de reactanți utilizate și de condițiile de reacție. Agitarea s-a realizat mecanic iar domeniul de temperatură dorit s-a menținut constant prin intermediul unor băi de răcire. La bis-diazotare s-au folosit agitatoare de tip ancoră și elice, cu diametrul apropiat de diametrul vasului de reacție. Controlul pH-ului s-a făcut cu hârtie indicator Roșu Congo sau Merck Universal.

II.2.1.1. Bis-diazotarea DABA în mediu apos de acid mineral.

II.2.1.1.1. Bis-diazotarea directă a DABA.

Acest procedeu este cel mai frecvent utilizat și constă în adăugarea azotitului de sodiu în soluția de acid mineral a aminei (în speță acidul clorhidric), la temperaturi joase, cuprinse de obicei între 0-10 °C.



Practic, în scopul stabilirii condițiilor optime de bis-diazotare a DABA prin metoda directă, suspensiei apoase de DABA i s-a adăugat o cantitate variabilă de acid clorhidric ce a reprezentat un exces cuprins între 1-3 moli față de un mol de componentă de diazotare și apoi în picături, sub agitare, cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu, sub formă de soluție apoasă 30 %. Diazotarea a fost condusă la temperaturi scăzute. S-au încercat 3 variante de regimuri termice: 0-3 °C, 3-5 °C și 5-10 °C. În toate cele trei cazuri viteza diazotării DABA stabilită din timpul de dispariție a acidului azotos din masa de reacție (controlat cu hârtie iod-amidonată), a fost relativ mare la adăugarea primelor porțiuni de azotit de sodiu după care a scăzut progresiv cu creșterea conversiei componentei de diazotare. După circa o oră de la adăugarea cantității stoichiometrice de azotit de sodiu a mai fost necesar un exces de 2-3 %, bis-diazotarea fiind practic încheiată după cel mult trei ore.

În tabelul 2.8. sunt prezentate condițiile de lucru pentru bis-diazotarea DABA prin metoda directă, în condițiile utilizării unui exces de azotit de sodiu de 2 % peste cantitatea stoichiometrică necesară. Varianta optimă de bis-diazotare a DABA (cu un exces de 2% azotit de sodiu) a fost cea de la regimul termic cel mai scăzut și cu o durată de 90 minute și din acest motiv se va descrie doar modul de lucru pentru aceste condiții.

Tabelul 2.8. Bis-diazotarea directă a DABA.

Nr. sinteză	Raport molar DABA: HCl	Temperatura [°C]	Timp [minute]
1.	1:3	0-3	140
2.	1:4	0-3	90
3.	1:5	0-3	90
4.	1:3	3-5	140
5.	1:4	3-5	120
6.	1:5	3-5	100
7.	1:3	5-10	180
8.	1:4	5-10	160
9.	1:5	5-10	150

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 11,5 g DABA 98% (0.05 moli) peste 70 ml apă, 26 ml (0.27 moli) acid clorhidric concentrat și 50 g gheață. Vasul de reacție s-a introdus într-o baie de răcire și temperatura amestecului de reacție s-a adus la 0°C. Peste suspensia fină obținută s-a introdus continuu o soluție de azotit de sodiu obținută prin dizolvarea a 7.2 g (0.102 moli) NaNO₂ 98% în 30 ml apă. Adăugarea s-a realizat în decurs de 30 minute, astfel încât în masa de reacție să persiste tot timpul un exces slab de acid azotos, controlat prin reacția în picături cu hârtie iod-amidonată. S-a asigurat în permanență ca temperatura masei de reacție să nu depășească 2 °C (prin adăugare de gheață fin mărunțită și în porțiuni mici). De asemenea s-a verificat pH-ul masei de reacție, care a fost în permanență sub 1. Viteza de reacție a fost destul de mare, astfel încât după 45-60 minute de la adăugarea cantității stoichiometrice de azotit de sodiu plus un exces de 2%, bis-diazotarea a fost practic încheiată. Excesul de acid azotos s-a distrus prin adăugare de acid sulfamic (sau de uree), până la reacția negativă la hârtia iod-amidonată. S-a obținut o soluție limpede de culoare brun-gălbuie, puternic acidă.

II.2.1.1.2. Bis-diazotarea inversă a DABA .

Datorită faptului că DABA este o amină lipsită de grupe sulfonice s-a încercat și metoda de diazotare indirectă. În acest caz, suspensiei apoase de DABA i s-a adăugat cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu. Amestecul rezultat s-a turnat în picături sub agitare peste o soluție de acid clorhidric, controlându-se continuu prezența acidului azotos în masa de reacție cu hârtie iod-amidonată. Variantele de regim termic au fost apropiate de cele alese în cazul bis-diazotării directe. Amestecul de amină și azotit s-a adăugat în circa 20 de porțiuni, adăugarea unor noi cantități făcându-se după dispariția acidului azotos din masa de reacție. Reacția s-a considerat încheiată când persistența acidului azotos a depășit 15 minute. Prin mărirea ușoară a temperaturii masei de reacție până la 15-20 °C s-a realizat o mărire a vitezei diazotării, timpul de diazotare fiind de la 50 minute până la o oră și 15 minute, însă s-a constatat totodată o descompunere parțială a sărurilor de diazoniu. Descompunerea se datorează probabil temperaturilor locale considerabil mai ridicate la amestecarea reactanților. Datorită existenței acestui risc se preferă diazotarea directă.

II.2.1.2. Bis-diazotarea DABA în mediu de acid organic.

Această variantă de bis-diazotare se aplică în general aminelor cu bazicitate scăzută, în special derivaților heterociclici, în ipoteza unei cuplări avantajoase în mediul organic respectiv [28]. Deși dezavantajele economice nete ale diazotării în mediu de acid organic față de diazotarea în mediu de acid mineral sunt evidente, s-a încercat totuși și această variantă.

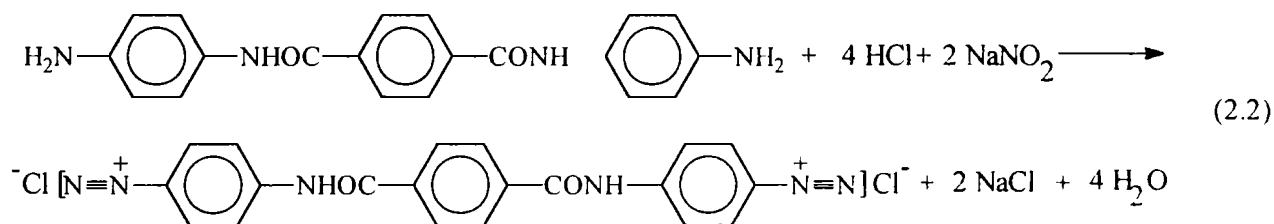
Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 11,5 g DABA 98% (0.05 moli) peste 100 ml acid acetic glacial. Peste suspensia fină obținută s-a introdus continuu, la temperatura ambiantă, sub agitare energetică cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu (7.04 g; 0.1 moli) fin mojarat. Adăugarea unei noi porțiuni de azotit s-a făcut după dispariția excesului de acid azotos din masa de reacție (verificat prin control cu hârtie iod-amidonată). Pentru a se evidenția acidul azotos a fost necesară o prealabilă diluare a unei picături din masa de reacție cu 2-3 picături de apă și adăugarea unei picături de acid clorhidric. Viteza reacției de bis-diazotare prin acest procedeu a fost ridicată iar bis-diazotarea a fost practic terminată în 30 minute. În final s-a obținut o suspensie fină brun-gălbuie de sare de bis-diazoniu.

II.2.1.3. Bis-diazotarea DABA în mediu de acid mineral-acid organic-apă.

În vederea măririi vitezei de diazotare, s-a efectuat bis-diazotarea DABA în mediu de acid clorhidric-acid acetic și acid clorhidric-acid formic, prin metoda directă precum și prin cea indirectă. Rezultatele obținute în acest tip de mediu de reacție nu au fost corespunzătoare, iar adăugarea de acizi organici acidului clorhidric nu a influențat substanțial viteza reacției de bis-diazotare.

II.2.2. Bis-diazotarea DATA.

DATA este o diamină simetrică, ce conține grupele amino în nuclee separate, la fel ca și benzidina, dar mult mai puțin bazică și în principiu se poate bis-diazota direct. Întrucât în literatură nu am întâlnit nici o rețetă de bis-diazotare a acesteia, a fost necesară stabilirea modului cel mai avantajos de diazotare a acesteia.



S-au încercat prin urmare, procedee de diazotare în mediu apos mineral acid, în mediu de acid organic și în mediu de acid mineral-acid organic-apă, folosind rezultatele obținute în cazul DABA.

II.2.2.1. Bis-diazotarea DATA în mediu apos mineral.

II.2.2.1.1. Bis-diazotarea directă a DATA.

Practic, s-a preparat o suspensie apoasă de DATA, căreia i s-a adăugat o cantitate variabilă de acid clorhidric care a reprezentat un exces cuprins între 1-3 moli față de un mol de componentă de diazotare și apoi în picături, sub agitare, cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu, sub formă de soluție apoasă 30 %. Diazotarea a fost condusă la temperaturi scăzute. S-au încercat 3 variante de regimuri termice: 0-5 °C, 5-10 °C și 10-15 °C. În primele două cazuri viteza diazotării DATA stabilită din timpul de dispariție a acidului azotos din masa de reacție (controlat cu hârtie iod-amidonată), a fost relativ mică. După circa o oră de la adăugarea cantității stoichiometrice de azotit de sodiu a mai fost necesară adăugarea unui exces de 2-4 %, bis-diazotarea fiind practic încheiată după patru ore. Varianta optimă a fost: temperatura de diazotare 10-15 °C, exces de 3% azotit de sodiu și o durată de patru ore.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 17.65 g DATA 97.5 % (0.05 moli) peste o soluție preparată din 150 ml apă și

26 ml (0.27 moli) acid clorhidric 30 %. Amestecul s-a agitat la o temperatură de 80 °C, timp de 45 minute pentru solubilizare. Soluția fierbinte astfel obținută s-a picurat sub agitare, în fir subțire, peste un amestec format din 100 ml apă și 100 g gheață fin mărunțită, rezultând o suspensie fină de clorhidrat a DATA. S-a adus temperatura la 10 °C, prin adăugare de gheață. Peste suspensie s-a introdus continuu, sub agitare, o soluție de azotit de sodiu obținută prin dizolvarea a 7.2 g NaNO₂ 98 % în 30 ml apă. Adăugarea soluției de azotit s-a realizat în decurs de 90 minute, astfel încât în masa de reacție să persiste tot timpul un exces slab de acid azotos, controlat prin reacția în picături cu hârtie iod-amidonată. Temperatura s-a menținut sub 15 °C. S-a verificat în permanență pH-ul masei de reacție, care a fost menținut în jur de 1. Viteza de reacție a fost relativ mare la adăugarea primelor porțiuni de azotit de sodiu după care a scăzut progresiv odată cu creșterea concentrației sării de diazoniu. După adăugarea cantității stoichiometrice de azotit de sodiu plus un exces de 3 %, temperatura masei de reacție a crescut până la 20 °C, constatându-se și o limpezire a acesteia în decurs de câteva minute. Pentru definitivarea reacției, masa s-a mai agitat încă 30 minute, urmărind în permanență pH-ul mediului și verificând prezența acidului azotos în masa de reacție. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de acid sulfamic până la reacția negativă la hârtia iod-amidonată și s-a filtrat amestecul de eventualele insolubile prezente.

II.2.2.1.2. Bis-diazotarea inversă a DATA.

Datorită faptului că DATA este o amină lipsită de grupe sulfonice și că bis-diazotarea directă a decurs mai greu, s-a încercat și metoda de diazotare prin metoda inversă. În acest caz, suspensiei apoase, fine de DATA i s-a adăugat cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu. Amestecul rezultat s-a turnat în picături sub agitare peste o soluție de acid clorhidric, controlându-se continuu prezența acidului azotos în masa de reacție cu hârtie iod-amidonată. Variantele de regim termic au fost apropiate de cele alese în cazul bis-diazotării directe. Reacția s-a considerat încheiată când persistența acidului azotos a depășit 15 minute de la ultima adăugare. Prin mărirea ușoară a temperaturii masei de reacție până la 15-20 °C s-a realizat o mărire a vitezei diazotării, timpul de diazotare fiind de la 180 minute până la 105 minute. Pentru conducerea diazotării prin această variantă a fost necesară dozarea exactă a reactanților, deoarece numai în aceste condiții s-a putut urmări mersul procesului. În cazul DATA această metodă de bis-diazotare a condus la reducerea timpului de lucru. Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 2.9.

Varianta optimă de bis-diazotare a DATA (cu un exces de 3 % azotit de sodiu) a fost cea de la regimul termic cel mai ridicat și cu o durată de 105-110 minute și din acest motiv se va descrie doar modul de lucru pentru aceste condiții.

Tabelul 2.9. Bis-diazotarea inversă a DATA.

Nr. sinteză	Raport molar DATA: HCl	Temperatura [°C]	Timp [minute]
1.	1:3	0-5	240
2.	1:4	0-5	240
3.	1:5	0-5	220
4.	1:3	5-10	180
5.	1:4	5-10	170
6.	1:5	5-10	165
7.	1:3	10-15	140
8.	1:4	10-15	110
9.	1:5	10-15	105

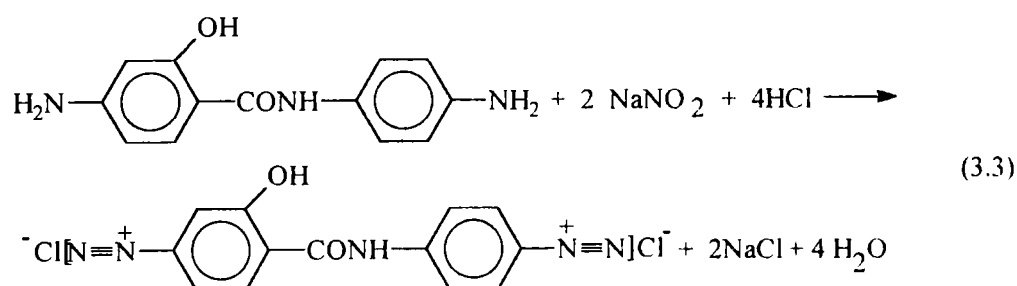
Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 17.65 g DATA 97.5 % (0.05 moli) în 150 ml apă. Suspensiei rezultate i s-au adăugat 7.2 g (0.1 moli) NaNO₂ 98 %. Amestecul s-a menținut sub agitare, timp de 30 minute, s-a adus la temperatura 10 °C prin adăugare de gheață și s-a picurat sub agitare, în film subțire, peste o soluție de 26 ml (0.27 moli) acid clorhidric 30 %. Adăugarea suspensiei de DATA și de azotit de sodiu s-a realizat în decurs de 90 minute, astfel încât în masa de reacție să persiste tot timpul un exces slab de acid azotos, controlat prin reacția în picături cu hârtie iod-amidonată. Temperatura s-a menținut sub 15-17 °C. S-a verificat în permanență pH-ul masei de reacție, care a fost menținut în jur de 1. Viteza de reacție a fost relativ mare la adăugarea primelor porțiuni de azotit de sodiu după care a scăzut progresiv odată cu creșterea concentrației sării de diazoniu. Pentru definitivarea reacției, masa s-a mai agitat încă 30 minute, la temperatura de 20 °C, urmărind în permanență pH-ul mediului și verificând prezența acidului azotos în masa de reacție. În final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de acid sulfamic până la reacția negativă la hârtia iod-amidonată și s-a filtrat amestecul de eventualele insolubile prezente.

II.2.2.2. Bis-diazotarea DATA în mediu de acid organic.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 17.65 g DATA (0.05 moli) peste 100 ml acid acetic glacial. Peste suspensia fină obținută s-a introdus continuu, la temperatura ambiantă, sub agitare energetică cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu (7.04 g; 0.1 moli), fin mojarat. Adăugarea unei noi porțiuni de azotit s-a făcut după dispariția excesului de acid azotos din masa de reacție. Pentru a se evidenția acidul azotos a fost necesară o prealabilă diluare a unei picături din masa de reacție cu 2-3 picături de apă și adăugarea unei picături de acid clorhidric. Reacția de bis-diazotare a fost practic încheiată în 120 minute. S-a obținut o suspensie fină gălbuie de sare de bis-diazoniu.

II.2.3. Bis-diazotarea 2HODABA.

2HODABA este o diamină asimetrică, cu grupele amino în nuclee separate, asemănătoare cu DABA. Datorită faptului că în literatura consultată nu am găsit nici o referire la această substanță, precum și la modul de diazotare a ei, s-au încercat aceleași procedee ca și în cazul DABA.



II.2.3. Bis-diazotarea 2HODABA în mediu apos de acid mineral.

II.2.3.1. Bis-diazotarea directă a 2HODABA.

În vederea stabilirii condițiilor optime de bis-diazotare a 2HODABA prin metoda directă s-a procedat în mod identic cu cel aplicat în cazul DABA. Diazotarea a fost condusă la temperaturi scăzute, cele trei 3 variante de regimuri termice fiind: 0-3 °C, 3-5 °C și 5-10 °C. Viteza diazotării 2HODABA a fost stabilită din timpul de dispariție a acidului azotos din masa de reacție (controlat cu hârtie iod-amidonată). S-a constatat că, după circa 70 minute de la adăugarea

cantității stoichiometrice de azotit de sodiu a mai fost necesar un exces de 2-3 %, bis-diazotarea fiind practic încheiată după cel mult trei ore, asemănător cu mersul reacției în cazul DABA.

În tabelul 2.10. sunt prezentate condițiile de lucru pentru bis-diazotarea 2HODABA prin metoda directă, în condițiile utilizării unui exces de azotit de sodiu de 2 % peste cantitatea stoichiometrică necesară.

Tabelul 2.10. Bis-diazotarea directă a 2HODABA.

Nr. sinteză	Raport molar 2HODABA: HCl	Temperatura [°C]	Timp [minute]
1.	1:3	0-3	140
2.	1:4	0-3	100
3.	1:5	0-3	100
4.	1:3	3-5	160
5.	1:4	3-5	135
6.	1:5	3-5	120
7.	1:3	5-10	200
8.	1:4	5-10	170
9.	1:5	5-10	160

Varianta optimă de bis-diazotare a 2HODABA (cu un exces de 2% azotit de sodiu) a fost cea de la regimul termic cel mai scăzut și cu o durată de 100 minute. În cele ce urmează, se va descrie doar modul de lucru pentru aceste condiții de reacție

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 12.4 g 2HODABA 98% (0.05 moli) peste 100 ml apă, 26 ml (0.27 moli) acid clorhidric concentrat și 50 g gheață. Vasul de reacție s-a introdus într-o baie de răcire și temperatura amestecului de reacție s-a adus la 0°C. Peste suspensia fină obținută s-a introdus continuu o soluție de azotit de sodiu obținută prin dizolvarea a 7.2 g (0.102 moli) NaNO₂ 98% în 30 ml apă. Adăugarea s-a realizat în decurs de 50 minute, astfel încât în masa de reacție să persiste tot timpul un exces slab de acid azotos, controlat prin reacția în picături cu hârtie iod-amidonată. S-a asigurat ca temperatura masei de reacție să nu depășească 2 °C (prin adăugare de gheață fin mărunțită și în porțiuni mici). De asemenea s-a verificat pH-ul masei de reacție, care a fost în permanență sub 2. Viteza de reacție a fost destul de mare, astfel încât după 70 minute de la adăugarea cantității stoichiometrice de azotit de sodiu plus un exces de 2%, bis-diazotarea a fost practic încheiată. Excesul de acid azotos s-a distrus prin adăugare de acid sulfamic (sau de uree), până la reacția negativă la hârtia iod-amidonată. S-a obținut o soluție perfectă de culoare brun-gălbuie, puternic acidă.

II.2.3.2. Bis-diazotarea inversă a 2HODABA.

Datorită faptului că 2HODABA este o amină lipsită de grupe sulfonice s-a încercat și metoda de diazotare indirectă. În acest caz, suspensiei apoase, fine de 2HODABA i s-a adăugat cantitatea stoichiometrică de azotit de sodiu. Amestecul rezultat s-a turnat în picături sub agitare peste o soluție de acid clorhidric, controlându-se continuu prezența acidului azotos în masa de reacție cu hârtie iod-amidonată. Variantele de regim termic au fost apropiate de cele alese în cazul bis-diazotării directe. Adăugarea amestecului de amină și azotit s-a făcut în porțiuni, adăugarea unor noi cantități făcându-se după dispariția acidului azotos din masa de reacție. Reacția s-a considerat încheiată când persistența acidului azotos a depășit 15 minute. Timpul de diazotare a fost de 60-120 minute, însă s-a constatat totodată o descompunere parțială a sărurilor de diazoniu. După cum s-a mai precizat, conducerea diazotării prin această variantă implică dozarea exactă a reactanților, deoarece numai în aceste condiții se poate

urmări mersul procesului. Ținând seama și de faptul că există riscul descompunerii parțiale a sării de bis-diazoniu, s-a preferat și în cazul 2HODABA diazotarea directă.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare s-au suspendat 12.4 g 2HODABA 98% (0.05 moli) în 150 ml apă. Suspensiei rezultate i s-au adăugat 7.2 g (0.1 moli) NaNO_2 98 %. Adăugarea suspensiei de 2HODABA și de azotit de sodiu s-a realizat în decurs de 90 minute, astfel încât în masa de reacție să persiste tot timpul un exces slab de acid azotos, controlat prin reacția în picături cu hârtie iod-amidonată. Temperatura s-a menținut între 5-8 °C. pH-ul masei de reacție a fost menținut în jur de 1. Viteza de reacție a fost relativ mare la adăugarea primelor porțiuni de azotit de sodiu după care a scăzut progresiv cu creșterea conversiei componentei de diazotare. Pentru definitivarea reacției, masa s-a mai agitat încă 30 minute, urmărind în permanență pH-ul mediului și verificând prezența acidului azotos în masa de reacție. Final, s-a distrus excesul de acid azotos prin adăugare de acid sulfamic și s-a filtrat amestecul de eventualele insolubile prezente.

Concluzii.

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru bis-diazotarea componentelor centrale DABA, DATA și 2HODABA. S-au încercat procedee de bis-diazotare în mediu apos de acid mineral, în mediu de acid organic și în mediu de acid mineral-acid organic-apă, atât prin metoda directă, cât și prin cea indirectă.

În urma sintezelor efectuate, s-a remarcat că bis-diazotarea prin metoda directă, în mediu apos de acid clorhidric, condusă la un regim termic scăzut (0-3 °C), cu un exces de azotit de sodiu de 2 % față de cantitatea stoichiometrică poate fi considerată metoda optimă aplicabilă în cazul DABA. Deși bis-diazotarea efectuată prin metoda inversă s-a realizat cu viteze mai mari, în timp relativ scurt, descompunerea parțială a sărurilor de diazoniu din masa de reacție, precum și necesitatea dozării foarte riguroase a reactanților ne-au îndreptățit să preferăm metoda de bis-diazotare directă. Diazotarea DABA în mediu de acid organic decurge cu viteză mare, în timp relativ scurt și este avantajoasă atunci când se urmărește efectuarea reacției de cuplare în mediu de acid organic.

În cazul DATA, o amină slab bazică, s-a ajuns la concluzia că metoda optimă de diazotare este bis-diazotarea prin metoda indirectă, în mediu apos de acid clorhidric, condusă la 15-20°C, cu un exces de azotit de sodiu de 3 % față de cantitatea stoichiometrică. Deasemenea, s-a constatat că și bis-diazotarea DATA în mediu de acid organic decurge cu viteză mare, într-un timp relativ scurt. Deși metoda inversă de bis-diazotare, spre deosebire de cea directă, necesită dozarea exactă a reactanților, iar pe de altă parte există riscul descompunerii parțiale a sărurilor de diazoniu, viteza mult mai mare și timpul mai scurt de reacție indică această metodă ca fiind cea optimă pentru bis-diazotarea DATA.

În urma sintezelor efectuate în cazul 2HODABA, s-a remarcat că bis-diazotarea prin metoda directă, în mediu apos de acid clorhidric, condusă la un regim termic scăzut (0-3 °C), cu un exces de azotit de sodiu de 2 % față de cantitatea stoichiometrică poate fi considerată metoda optimă de bis-diazotare aplicabilă în cazul 2HODABA. Bis-diazotarea efectuată prin metoda inversă s-a realizat cu viteze mai mari, în timp relativ scurt, cu descompunerea parțială a sărurilor de diazoniu din masa de reacție. Sintezele în mediu de acid organic și în mediu de acid mineral-acid organic-apă nu s-au mai încercat, întrucât metoda de bis-diazotare directă în mediu apos de acid clorhidric a condus la rezultate mulțumitoare.

II.3. REACTIVITATEA COMPONENTELOR DE DIAZOTARE ÎN REACȚIA DE AZOCUPLARE.

Prin bis-diazotarea DABA, respectiv a 2HODABA s-au obținut bis-diazo derivați cu moleculă asimetrică, datorită prezenței în moleculă a grupării amidice centrale. Această grupare centrală influențează în mod cert capacitatea electrofilă a uneia dintre grupările diazo, astfel încât este de așteptat apariția unei diferențe de reactivitate între cele două grupări diazo. Acest aspect are o importanță mare atunci când se urmărește obținerea unor disazocompuși asimetrici unitari de forma $C_1 \rightarrow D \leftarrow C_2$ (D - componentă diazotată; C - componentă de cuplare) [188].

Componenta de cuplare poate reacționa în principiu (în funcție și de condițiile de lucru) cu ambele grupări diazo. În cazul în care vitezele de cuplare succesive ale celor două grupe diazo sunt asemănătoare, dacă se încearcă cuplarea succesivă a bis-diazoderivatului cu două componente de cuplare diferite, se poate obține un amestec de disazocompuși (doi simetrici și unul asimetric). Dacă produsul de monocuplare este însă foarte greu solubil și precipită imediat ce se formează, iar pe de altă parte se alege în așa fel condițiile de reacție (pH, temperatură, alegerea primei componente de cuplare mai slab nucleofilă) încât prima cuplare să nu decurgă prea rapid, ar fi posibil să se realizeze cuplări asimetrice. În cazurile în care cuplarea decurge prea rapid este favorizată formarea la cuplare a bis-diazoderivatului, care este ușor solubil în masa de reacție în comparație cu compusul monoazoic precipitat. După ce întreaga cantitate de bis-diazoderivat a monocuplat, se modifică condițiile de lucru pentru realizarea cuplării cu cea de-a doua componentă de cuplare în scopul formării unui compus disazoic asimetric [178].

Din aceste considerente, s-a efectuat un studiu experimental pentru a stabili ordinea în care reacționează grupele diazo în reacția de cuplare în cazul concret al DABA, respectiv 2HODABA. Acest studiu a implicat următoarele etape:

- Bis-diazotarea directă în mediu apos de acid clorhidric a DABA respectiv a 2HODABA;
- Monocuplarea sărurilor de diazoniu astfel obținute cu AS;
- Descompunerea grupei azo rămasă necuplată;
- Hidroliza grupei amidice centrale;
- Identificarea produșilor de reacție obținuți în urma hidrolizei prin CSS;

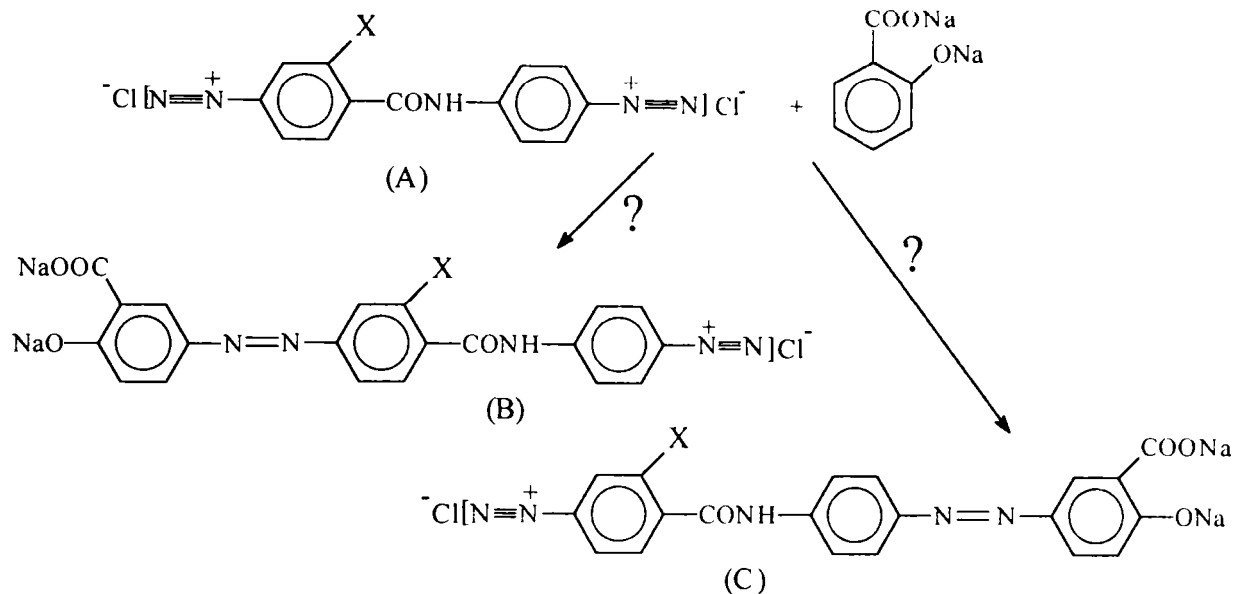
Alegerea AS s-a făcut deoarece este o componentă de cuplare prezentă în structura multor coloranți valoroși. Pe de altă parte, AS este considerat o componentă de cuplare mai puțin energetică datorită faptului că aciditatea grupei hidroxilice și implicit protoliza acesteia este micșorată datorită unei legături de hidrogen pe care o stabilește cu carbonilul grupei carboxilice. Acesta cuplează în poziția para față de grupa hidroxilică. Pentru identificarea produșilor de reacție obținuți în urma reacției de hidroliză a grupei amidice s-a efectuat un studiu de CSS.

Investigarea reactivității grupelor diazo ale DABA, respectiv 2HODABA s-a realizat și prin calcule cuantochimice. Aceste calculele s-au efectuat cu pachetul de programe MOPAC 6.0 folosind metoda PM3 [227].

II.3.1. Studiul experimental al reactivității grupelor diazo ale DABA și 2HODABA.

II.3.1.1. Reacția de monocuplare cu AS.

Sărurile de diazoniu ale DABA respectiv 2HODABA obținute conform II.2.1.1 și II.2.3.1. s-au utilizat direct, în reacția de monocuplare cu AS. În principiu, AS ar putea cupla fie cu grupa azo din poziția 4, fie cu cea din poziția 4' (figura 2.3), compușii probabili de reacție fiind (B) sau (C).



unde X=H în cazul DABA, respectiv OH în cazul 2HODABA.

Figura 2.3. Monocuplarea sării de bis-diazoniu a DABA, respectiv a 2HODABA cu AS.

Reacția de monocuplare cu AS a DABA bis-diazotate, respectiv a 2HODABA s-a realizat conform unui mod de lucru general, valabil pentru ambele componente de diazotare.

Mod de lucru: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu un agitator de sticlă de tip paletă, termometru și pâlnie de picurare, s-au suspendat 7g (0.05 moli) AS 98% (exces 3% față de cantitatea stoichiometrică strict necesară) în 65 ml apă, s-au tratat cu o soluție de formată din 3 g (0.28 moli) Na_2CO_3 și 50 ml apă, apoi s-au mai adăugat 15 ml soluție NaOH 30% până la pH 8-8.5. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 30 minute până la completa dizolvare a AS, după care s-au adăugat 45 g gheață pentru a se atinge temperatura de 0-2°C. Soluția de salicilat de sodiu s-a adăugat prin picurare și agitare energetică, în decurs de 60-70 minute peste o sare de bis-diazoniu obținută prin bis-diazotarea a 0.05 moli de DABA (respectiv de 2HODABA). La sfârșitul adăugării soluției de salicilat de sodiu, pH-ul masei de reacție a fost 7.5-8. S-a mai adăugat încă 10 ml de soluție de carbonat de sodiu 20% pentru menținerea pH-ului în intervalul 8.4-8.7. După menținerea sub agitare a amestecului de reacție timp de 2 ore, în intervalul de temperatură de 0-3°C s-a constatat practic absența sării de bis-diazoniu din masa de reacție. Verificarea dispariției sării de bis-diazoniu din masa de reacție s-a realizat prin reacția în picături cu o soluție alcalină 1% de acid H, când la intersecția aureolelor se formează instantaneu o colorație violetă. Prin menținerea nejustificată sub agitare a masei de monocuplare poate avea loc hidroliza parțială a sării de bis-diazoniu pe de o parte, pe de altă parte se poate forma un colorant galben prin cuplarea simetrică a DABA (respectiv a 2HODABA) cu AS. Pe tot parcursul reacției a fost obligatorie respectarea riguroasă a temperaturii și a pH-ului precum și verificarea prezenței permanente a AS în masa de reacție. Aceasta s-a realizat prin reacția de culoare cu o soluție apoasă de FeCl_3 1% cu care se obține o colorație violetă. S-a preferat determinarea semicantitativă a prezenței AS în masa de reacție prin impregnarea unor fâșii de hârtie de filtru cu soluții de concentrație 0.5%, 1% și 2% FeCl_3 și uscare, după stoarcere între două baghete de sticlă. Prin prepararea unor soluții etalon de salicilat de sodiu de concentrații cuprinse între 0.01% și 3% se poate estima suficient de precis excesul existent de salicilat de sodiu în masa de cuplare. Amestecul de reacție s-a prezentat sub forma unei suspensii galbene vâscoase (respectiv galben-brun).

II.3.1.2. Descompunerea grupei azo necuplate și hidroliza grupei amidice.

Stabilitatea soluțiilor sărurilor de diazoniu este de o mare importanță pentru valorificarea lor tehnică. Astfel, randamentul de obținere a azoderivaților aromatici, în speță a coloranților azoici, depinde în primul rând de raportul vitezelor de cuplare și de descompunere a diazoderivaților.

În soluție apoasă diluată, acidă, ionul de diazoniu se descompune termic eliminând o moleculă de azot. Din reacție rezultă fenoli. Cinetica acestei reacții este de ordinul I. Viteza de reacție nu depinde de natura și concentrația anionului sării de diazoniu, chiar dacă aceasta participă la formarea produsului de reacție. Aceste argumente pledează pentru un mecanism heterolitic în care etapa lentă, determinantă de viteză, este formarea unui cation aril prin ruperea unei covalențe. În etapa următoare, cationul aril se combină cu dizolvantul [29]. Mecanismul acesta corespunde celui din substituțiile nucleofile unimoleculare ale compușilor saturați.

Descompunerea heterolitică a sărurilor de diazoniu se semnalează în unele cazuri chiar la 0 °C. Intensitatea ei crește pe măsura ridicării temperaturii, iar la fierbere are loc cantitativ, obținerea fenolilor pe această cale fiind o însemnată metodă preparativă. În orice caz, evitarea acestei reacții este motivul pentru care la fiecare diazotare în parte se recomandă respectarea întocmai a prescripțiilor specifice referitoare la temperatura maximă admisă [29].

În cazul nostru, în urma descompunerii heterolitice a sării de diazoniu a DABA, respectiv a 2HODABA (structurile (B) sau (C) din figura 2.3), se pot obține teoretic compușii (D) și (E) conform figurii 2.4.

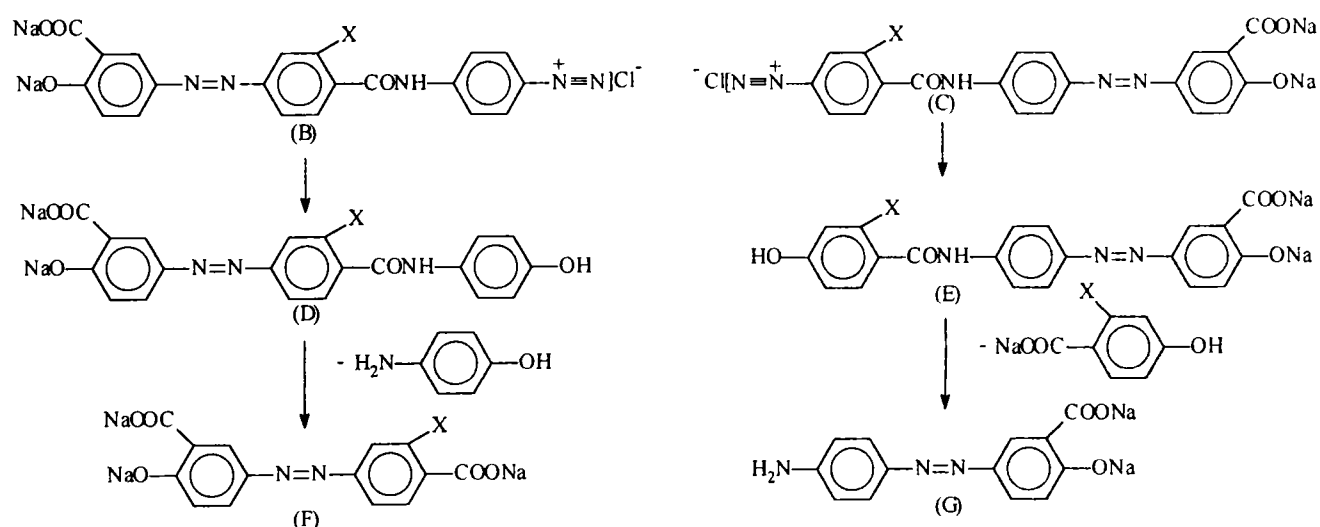


Figura 2.4. Descompunerea grupei azo necuplate și hidroliza grupei carboxilamidice.

Mod de lucru: 30 ml din compusul monoazoic de tip (B) sau (C) s-a suspendat într-o soluție preparată din 20 ml alcool etilic și 30 ml apă și s-a acidulat cu o soluție de acid clorhidric 10% până la pH 5. Suspensia vâscoasă, de culoare galben-murdar s-a încălzit la fierbere timp de 45 minute. În timpul fierberii s-a constatat o spumare intensă datorată descompunerii grupei azo necuplate și eliminării unei molecule de azot. Suspensia rezultată s-a filtrat, iar precipitatul brun-gălbui obținut s-a spălat pe filtru în trei porțiuni cu câte 15 ml apă rece.

Precipitatul obținut a fost supus în continuare unei reacții de hidroliză a grupării amidice centrale. Produșii probabili de reacție: (F) și (G) sunt indicați în figura 2.4.

În vederea stabilirii condițiilor optime de hidroliză (și pentru a avea certitudinea că în urma hidrolizei a avut loc doar scindarea grupei amidice centrale) s-a realizat atât hidroliza alcalină cât și cea acidă [228].

Hidroliza alcalină s-a realizat prin încălzirea la reflux într-un balon prevăzut cu termometru și refrigerent de reflux a unei cantități de precipitat echivalentă cu 0.1 mol amidă cu 0.2 moli hidroxid de sodiu sub formă de soluție apoasă de concentrație 10%, respectiv 25% într-o altă variantă. Timpul de reacție a variat de la 30 minute la o oră.

Hidroliza acidă: într-o instalație similară cu cea utilizată în cazul hidrolizei alcaline s-a încălzit la reflux 0.1 mol amidă, obținută prin descompunerea grupei azo necuplate a compusului (B) sau (C) cu 0.20 moli de soluție apoasă de acid clorhidric 20%. Timpul de reacție a variat de la jumătate de oră la două ore. Amestecul de reacție supus hidrolizei acide s-a diluat cu 20 ml apă și s-a răcit într-o baie cu gheață. Astfel, din suspensia obținută a fost posibilă izolarea compușilor de tip (F) sau (G). Pentru izolarea aminei formate în masa de reacție, filtratul obținut s-a tratat cu o soluție de hidroxid de sodiu 10% în exces.

Mod de lucru: Într-un balon prevăzut cu termometru, refrigerent de reflux și cuib de încălzire s-a introdus o cantitate de 0.1 moli de amidă, 0.2 moli hidroxid de sodiu sub formă de soluție apoasă de concentrație 25 % și 50 ml apă. Amestecul de reacție s-a încălzit la reflux timp de 45 minute, rezultând o suspensie fină brună. S-a diluat cu 40 ml apă și s-a filtrat. Filtratul galben obținut s-a tratat cu HCl 2N, când s-a constatat apariția unui precipitat, care s-a separat prin filtrare. Compușii obținuți au fost analizați prin CSS.

Dintre cele două metode de hidroliză efectuate, cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul hidrolizei alcaline.

II.3.1.3. Analiza cromatografică în strat subțire a compușilor din amestecul de reacție rezultat în urma hidrolizei grupării carboxilamidice.

Pentru identificarea produșilor de reacție rezultați în urma hidrolizei grupei carboxilamidice centrale s-a efectuat un studiu CSS. S-au utilizat plăci cromatografice de silicagel cu fluorescență de tip Merck 60 F-254. Developarea s-a realizat pe o distanță de 11.5 cm, vizualizarea realizându-se prin iradiere cu o lampă CAMAG de tip TL-900 (254-352 nm). Din multitudinea de eluenți testați, s-a constatat că eluentul cel mai potrivit a fost IP:MEC:NH₃ 25% = 4:3:2. Produșii de reacție rezultați în urma hidrolizei au putut fi identificați prin compararea spoturilor obținute cu cele ale unor compuși martor aleși dintre posibila produși ai hidrolizei.

Compușii martor utilizați în cazul studiului CSS efectuat pentru DABA au fost următorii: acid benzoic, acid p-hidroxibenzoic, acid p-aminobenzoic, acid p-clorbenzoic, clorhidrat de p-aminofenol, AS, un colorant disazoic (a) galben obținut prin cuplarea simetrică a DABA cu AS, un colorant monoazoic de tip (F) obținut prin cuplarea acidului p-aminobenzoic diazotat cu AS (F.a) și un colorant monoazoic de tip (G) obținut prin cuplarea PNA diazotate cu AS urmată de reducerea grupei nitro (G.a). Acești ultimi doi compuși sunt decisivi în identificarea fără echivoc a poziției de cuplare a AS.

Compușii (a), (F.a) și (G.a), prezentați în figura 2.5, au fost obținuți prin sinteză directă. Ceilalți compuși martor enumerați au fost reactivi de puritate analitică.

În urma analizei CSS și a vizualizării plăcilor cromatografice, prin compararea spoturilor compușilor analizați cu cele ale compușilor martor, s-a identificat prezența în amestecul de reacție analizat doar a compusului (F.a) și a p-aminofenolului. Valorile R_f obținute sunt prezentate în tabelul 2.11. Deasemenea s-a remarcat și prezența (în urme) a colorantului disazoic (a). Prin urmare s-a putut concluziona fără echivoc că AS a preferat în

reacția de cuplare gruparea diazo aflată pe fenilul din vecinătatea grupării carbonil, monocuplarea conducând exclusiv la compusul (B) din figura 2.4 și nu la compusul (C) [229].

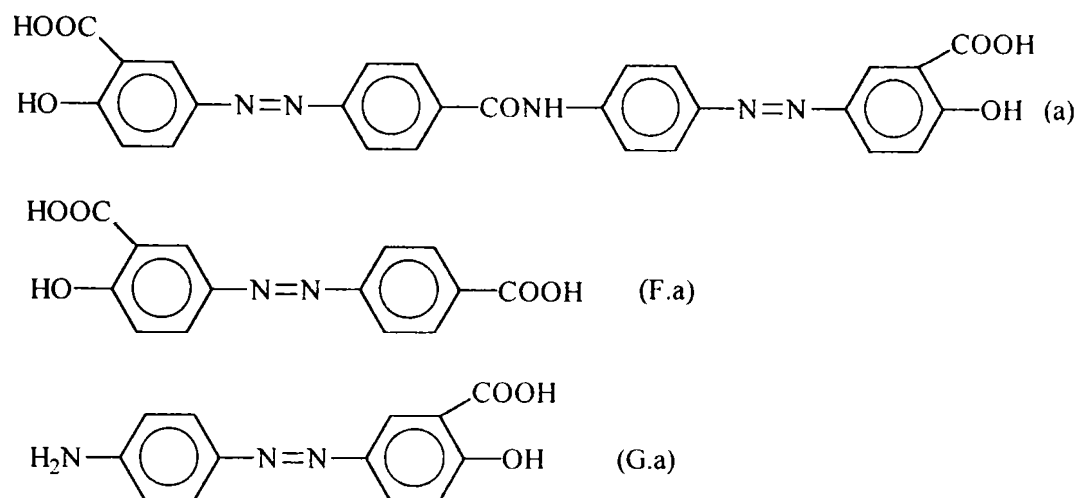


Figura 2.5. Structurile compușilor martor "a" utilizați în studiul cromatografic al produșilor reacției de hidroliză a DABA.

Tabel 2.11. Valorile R_f obținute pentru compușii martor și pentru produșii reacției de hidroliză a DABA.

Nr. crt.	Compus	R_f	Culoare spot principal
1.	Acid benzoic	0.60	Albastru-ciclam (UV)
2.	Acid p-hidroxibenzoic	0.71	Albastru-ciclam (UV)
3.	Acid p-aminobenzoic	0.78	Albastru-ciclam (UV)
4.	p-aminofenol	0.69	Ciclam (UV)
5.	Acid salicilic	0.66	Albastru-deschis (UV)
6.	(a) (DABA \Rightarrow AS)	0.88	Galben-portocaliu
7.	(F.a)	0.78	Portocaliu
8.	(G.a)	0.83	Roșu-portocaliu
9.	Sare de bis-diazoniu a DABA (A)	0.92	Portocaliu-brun
10.	Monocuplat (de tip (B) sau (C))	0.90	Portocaliu-brun
11.	Masă de reacție (hidroliză)	0.78; 0.69	Portocaliu Ciclam (UV)

S-a efectuat un studiu similar și pentru 2HODABA folosind compușii martor din "seria b", prezentați în figura 2.6. Acești compuși au fost următorii: acid benzoic, p-aminofenol, PAS, un colorant disazoic galben obținut prin cuplarea simetrică a 2HODABA cu AS (b), un colorant monoazoic de tip (F) obținut prin cuplarea PAS diazotat cu AS (F.b) și un colorant monoazoic de tip (G) obținut prin cuplarea PNA diazotate cu AS urmată de reducerea grupei nitro (G.a).

Compușii (b), (F.b.) și (G.a) au fost obținuți prin sinteză directă, ceilalți compuși martor enumerați fiind reactivi de puritate analitică.

În urma analizei CSS și a vizualizării plăcilor cromatografice, prin compararea spoturilor compușilor analizați cu cele ale compușilor martor, s-a identificat prezența în amestecul de reacție analizat doar a compusului caracterizat prin structura (F.b) și a p-aminofenolului. Valorile R_f obținute sunt prezentate în tabelul 2.12.

Astfel, la fel ca și în cazul DABA, AS a preferat în reacția de cuplare gruparea diazo aflată pe fenilul din vecinătatea grupării carbonil, monocuplarea conducând exclusiv la compusul (B) din figura 2.4 și nu la compusul (C) [230].

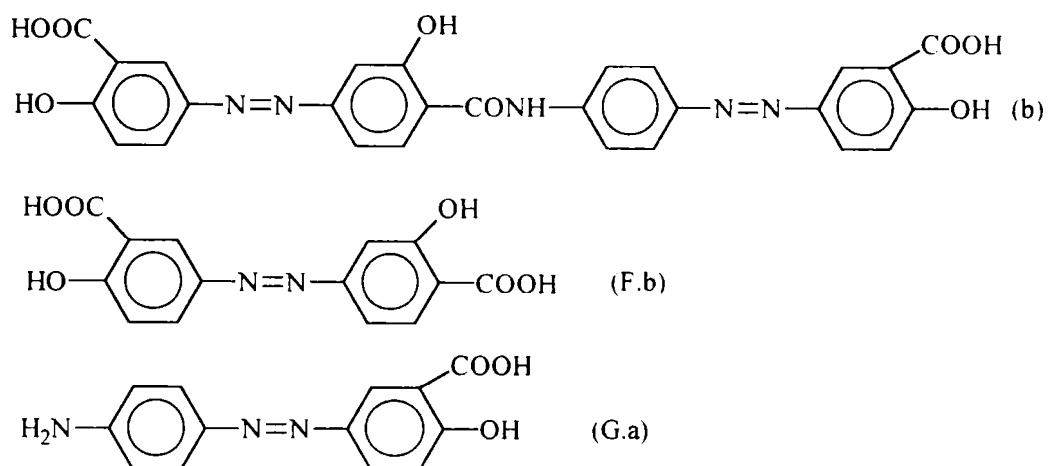


Figura 2.6. Structurile compușilor martor "b" utilizați în studiul cromatografic al produșilor reacției de hidroliză a 2HODABA.

Tabel 2.12. Valorile R_f obținute pentru compușii martor "b" și pentru produșii reacției de hidroliză a 2HODABA.

Nr. crt.	Compus	R_f	Culoare spot principal
1.	Acid benzoic	0.60	Albastru-ciclam (UV)
2.	p-aminofenol	0.69	Ciclam (UV)
3.	PAS	0.52	Albastru-deschis (UV)
4.	(b) (2HODABA \Rightarrow AS)	0.66	Galben-portocaliu
5.	(F.b)	0.72	Portocaliu
6.	(G.a)	0.83	Roșu-portocaliu
7.	Sare de bis-diazoniu a 2HODABA (A)	0.95	Portocaliu-brun
8.	Monocuplat (de tip (B) sau (C))	0.90	Portocaliu-brun
9.	Masă de reacție (hidroliză)	0.72; 0.69	Portocaliu-brun Ciclam (UV)

II.3.2. Studiul cuantochimic al reactivității grupelor azo ale DABA și 2HODABA.

În continuare, s-a cercetat prin metode cuantochimice semiempirice motivele selectivității componentei de cuplare pentru grupele diazo din sarea de bis-diazoniu a DABA, respectiv a 2HODABA. În scopul alegerii metodei cuantice adecvate, s-a investigat reproducerea structurii experimentale a unui compus cu scheletul de bază benzanilidic (prezent în compușii noștri) prin metodele AM1 și PM3.

Având în vedere că în compușii studiați apare gruparea amidică și toate metodele cuantice semiempirice subestimează bariera de rotație în jurul legăturii (O=C-N(H)) pentru această grupare, în pachetul de programe utilizat în calculele executate (MOPAC 6.0 [227]), există posibilitatea optării pentru cuvântul cheie (MMOK) care forțează adăugarea unei corecții, care mărește valoarea energetică a acestei bariere în timpul optimizării geometriei moleculare. Deoarece această barieră de rotație înaltă (care este de aproximativ 60 kJ/mol în

N-metilacetamidă) este în special apanajul grupării amidice din peptide, iar în compușii studiați de noi gruparea amidică este legată de două grupări fenilice, este firesc că s-a testat și varianta de calcul fără această corecție, care corespunde folosirii cuvântului cheie NOMM [231].

Din structurile existente în baza de date Cambridge Crystallographical Data Center, criteriul de căutare fiind regăsirea scheletului benzanilidic, s-a ales 4,4'-dinitrobenzanilida ca moleculă test. Structura cristalografică a acesteia a fost determinată de Hariharan și Srinivasan și notațiile folosite în analizarea ei sunt prezentate în figura 2.7. De la început trebuie remarcat că interacțiunile intermoleculare în cristalul ales pentru testări nu sunt foarte importante. Conform studiului dedicat structurii cristalografice a 4,4'-dinitrobenzanilidei [232], se remarcă doar două asemenea interacțiuni slabe:

(a) gruparea nitro (care lipsește în compușii studiați de noi) cu unul dintre hidrogenii aromatici ai unei molecule vecine (H făcând parte din inelul (nucleul 1) vecin grupării C=O);

(b) gruparea carbonil cu unul din hidrogenii inelului aromatic ai unei molecule vecine (H făcând parte din inelul aromatic (nucleul 2) dinspre azotul amidic).

Într-o primă aproximație, efectul acestor interacțiuni intermoleculare în prezentul studiu este neglijat, deoarece distanțele H...O sunt estimate la aproximativ 2.5 Å în cristal (adică chiar suma razelor van der Waals [233]).

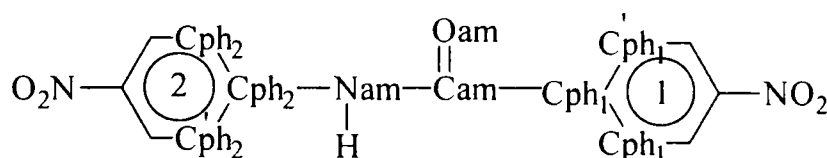


Figura 2.7. Notații pentru analiza reproducerii structurii RX experimentale a 4,4'-dinitrobenzanilidei.

Prin urmare, compararea caracteristicilor structurilor calculate cu cele experimentale se va realiza în mai multe etape, folosind notațiile din figura 2.7.

În prima instanță se compară în tabelul 2.13 caracteristici geometrice generale: unghiul dintre planul amidic (format de nucleele $N_{am}C_{am}O_{am}$) și planul inelelor benzenice (1 și 2), precum și unghiul format de cele două plane 1 și 2. Este de remarcat că și în alți compuși conținând nucleul aromatic și grupa amidică, unghiul găsit experimental între nucleu și planul grupei amidice este comparabil cu cel găsit 4,4'-dinitrobenzanilidă: 17.6° în clorhidratul de procaină [234], 17.9° în p-clorbenzamidă [235] și 19.0° în N,N'-etilendibenzamidă [236].

Tabelul 2.13. Unghiuri dintre diverse plane pentru 4,4'-dinitrobenzanilidă.

Structura	Unghi plan1- amidă	Unghi plan 2- amidă	Unghi plan1- 2
Exp (Crist [232])	16.4°	17.5°	3.0°
AM1- MMOK	44.2°	5.7°	49.7°
AM1- NOMM	43.6°	6.9°	50.4°
PM3- MMOK	15.5°	1.0°	14.9°
PM3- NOMM	25.0°	10.7°	20.2°

După cum se constată consultând valorile prezentate în tabelul 2.13, metoda PM3 se comportă mai asemănător cu experimentul.

Deoarece ne putem aștepta ca unghiurile din tabelul 2.13 să fie determinate de repulsiile sterice dintre hidrogenii orto și hidrogenul imino, respectiv oxigenul amidic, în tabelul 2.14 se compară unghiurile de valență din și în jurul fragmentului amidic.

Tabelul 2.14. Unghiuri de valență a 4,4'-dinitrobenzanilidei.

Structura	$N_{am}C_{am}O_{am}$ (1)	$N_{am}C_{am}C_{ph1}$ (2)	$O_{am}C_{am}C_{ph1}$ (3)	1+2+3
Exp (Crist [232])	125.0°	114.1°	120.9°	360.0°
AM1- MMOK	123.4°	115.7°	120.9°	360.0°
AM1- NOMM	123.2°	115.8°	121.0°	360.0°
PM3- MMOK	119.5°	117.1°	123.3°	359.9°
PM3- NOMM	120.0°	116.7°	123.3°	360.0°

Structura	$C_{ph2}N_{am}C_{am}$ (1')	$C_{ph2}N_{am}H$ (2')	$C_{am}N_{am}H$ (3')	1'+2'+3'
Exp (Crist [232])	122.7°	-	-	-
AM1- MMOK	127.3°	115.7°	116.9°	359.9°
AM1- NOMM	127.3°	115.5°	116.9°	359.7°
PM3- MMOK	126.0°	116.8°	117.0°	359.8°
PM3- NOMM	124.4°	114.8°	114.7°	353.9°

Structura	$C_{ph1}C_{ph1}C_{am}$	$C'_{ph1}C_{ph1}C_{am}$	$C_{ph2}C_{ph2}N_{am}$	$C'_{ph2}C_{ph2}N_{am}$
Exp (Crist [232])	126.7°	114.1°	125.7°	114.5°
AM1- MMOK	121.6°	118.0°	123.3°	118.1°
AM1- NOMM	121.6°	118.0°	123.3°	118.2°
PM3- MMOK	121.7°	118.9°	121.4°	118.6°
PM3- NOMM	121.3°	119.1°	121.5°	118.6°

Nu se pot sesiza diferențe majore în comportarea metodelor teoretice testate comparativ cu datele experimentale, sesizându-se poate un ușor avantaj în favoarea metodelor AM1 în geometria în jurul carbonului C_{am} , iar pentru azotul amidic, N_{am} , în favoarea celor PM3. Se constată o ușoară piramidalizare a azotului pentru metoda PM3-NOMM (vezi suma $1'+2'+3' = 353.9^\circ$), care însă nu se poate confirma experimental, deoarece pozițiile hidrogenilor în datele structurale RX nu sunt determinate exact.

În sfârșit, merită să se analizeze unghiurile de torsiune din anturajul grupei amidice, care împreună cu datele din tabelul 2.13, ar putea să fie argumente hotărâtoare în alegerea metodei teoretice aplicate în continuare. În acest sens în tabelul 2.15 sunt redate principalele unghiuri de torsiune care se vor compara cu datele experimentale pentru 4,4'-dinitrobenzanilidă.

Tabelul 2.15. Unghiuri de torsiune a 4,4'-dinitrobenzanilidei.

Structura	$C_{ph1}C_{ph1}C_{am}N_{am}$	$C'_{ph1}C_{ph1}C_{am}O_{am}$	$C_{ph1}C_{am}N_{am}C_{ph2}$	$C_{ph2}C_{ph2}N_{am}C_{am}$
Exp (Crist [232])	- 17.8°	- 14.9°	175.7°	20.2°
AM1- MMOK	- 45.3°	- 42.8°	- 178.9°	- 5.9°
AM1- NOMM	- 44.7°	- 42.3°	- 178.8°	- 7.5°
PM3- MMOK	- 16.2°	- 14.8°	179.3°	1.7°
PM3- NOMM	- 26.7°	- 22.7°	168.2°	14.2°

Tabelul 2.15 conduce la concluzia că se reproduce cel mai corect structura experimentală prin metoda PM3-MMOK.

Cele trei tipuri de teste efectuate conduc la concluzia că dintre metodele de calcul teoretice analizate, folosirea hamiltonianului PM3 și a corecției barierei de rotație în jurul legăturii (O=C)C-N(H) asigurate de cuvântul cheie MMOK, reproduc mulțumitor datele experimentale.

Având în vedere că dicationul bis-diazoderivatului (A) (vezi figura 2.3) este agentul electrophil din reacția de monocuplare, s-au studiat prin metoda semiempirică folosind

hamiltonianul PM3 două molecule: una cu X=H (dicationul DABA) și una cu X=OH (dicationul 2HODABA).

Programul MOPAC s-a rulat pentru structurile de mai sus folosind următoarele cuvinte cheie:

- **PM3** : asigură utilizarea în calcule a hamiltonianului PM3 și în plus pornirea modului de optimizare geometrică (la terminarea unei rulări, se obțin structuri geometrice corespunzătoare unui minim de conținut de energie);
- **MMOK** : semnificația acestui cuvânt cheie s-a discutat mai sus;
- **NOINTER** : anulează scrierea distanțelor interatomice în fișierele output (prin aceasta se micșorează aceste fișiere);
- **CHARGE=+2** : comunică programului că este vorba despre un dication;
- **PRECISE** : criteriile de stop pentru modulul de optimizare geometrică asigură structuri de calitate publicabile;

Uneori, ultimul cuvânt cheie a fost înlocuit în ultima fază a optimizării geometrice ("end game") cu **EF**, care asigură atingerea mai rapidă a geometriei corespunzătoare stării de energie minimă.

Primii parametri studiați au fost sarcinile Mulliken de pe atomii de azot din grupele diazo. Figura 2.8. prezintă distribuția de sarcină Mulliken pentru dicationul DABA.

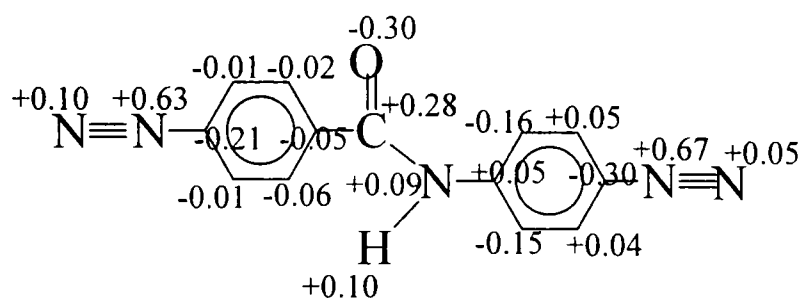


Figura 2.8. Distribuția de sarcină **PM3** obținută pentru dicationul (A) al DABA.

Sarcinile pozitive de pe atomii de azot marginali din grupele diazo arată că azotul cel mai electrophil aparține grupării diazo grefată pe fenilul din vecinătatea grupării carbonil. Sarcina pozitivă, dublă ca valoare pe acest atom de azot față de cel corespunzător de pe celălalt nucleu fenilic, poate constitui o explicație a selectivității cuplării cu componenta de cuplare luată în studiu (în speță AS) [229].

Această concluzie are o importanță deosebită datorită faptului că în cursul sintezelor următoare s-a urmărit obținerea unor coloranți disazoici, trisazoici și tetrakisazoici având componenta centrală DABA, coloranți direcți cu structuri simetrice și asimetrice. În acești coloranți, prezența compusului (B) din figura 2.3 va fi frecventă, iar descrierea corectă a structurilor acestor coloranți se va baza pe această demonstrație.

În cazul dicationului 2HODABA s-au identificat patru conformeri posibili. Cei patru conformeri au diferit în esență prin poziția grupei OH față de carbonilul grupei amidice centrale și prin unghiurile de rotație ale planelor inelelor aromatice față de planul grupei amido. În schimb distribuțiile de sarcină Mulliken pentru cei patru conformeri au fost foarte similare. Caracteristica observată în cazul DABA bis-diazotate, și anume dezechilibrul sarcinilor pozitive ale atomilor de azot electrophili din moleculă în favoarea azotului rezidului benzoic s-au reprodus și de această dată. Astfel, în figura 2.9 este prezentată distribuția de sarcini Mulliken pentru conformerul (Aa) al 2HODABA, care conform entalpiei de formare ($\Delta H_f = 457.08$ kcal/mol), este cel mai stabil din punct de vedere termodinamic. Valorile ΔH_f pentru ceilalți trei conformeri (Ab), (Ac) și (Ad) sunt prezentate în tabelul 2.16 [237].

În figura 2.9 se poate remarca faptul că, pentru conformerul (Aa) al 2HODABA, sarcina pozitivă de pe atomul de azot aparținând grupării diazo grefată pe fenilul din vecinătatea grupării carbonil (0.106) este dublă ca valoare față de cea de pe atomul de azot corespunzător de pe celălalt nucleu fenilic (0.053).

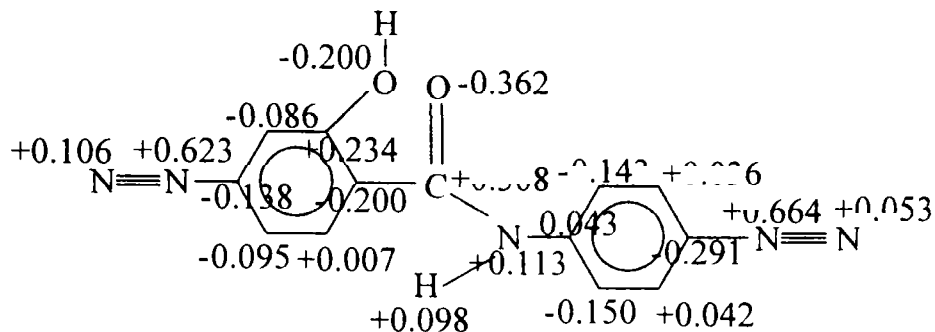


Figura 2.9. Distribuția de sarcină PM3 obținută pentru conformerul (Aa) al 2HODABA bis-diazotate.

În tabelul 2.16 sunt prezentate și valorile calculate ale sarcinilor pozitive de pe atomii de azot marginali din grupele diazo din pozițiile 4, respectiv 4' pentru conformerul (Aa), respectiv pentru ceilalți trei conformeri posibili ai sării de diazoniu a 2HODABA.

Tabelul 2.16. Valorile entalpiei de formare și a sarcinilor pozitive de pe atomii de azot marginali din grupele diazo din pozițiile 4, respectiv 4' pentru cei patru conformeri ai sării de diazoniu a 2HODABA.

Conformer	ΔH_f [kcal/mol]	Sarcini pe N, poziția 4	Sarcini pe N, poziția 4'
(Aa)	457.08	0.106	0.053
(Ab)	458.91	0.103	0.040
(Ac)	459.97	0.105	0.050
(Ad)	460.19	0.106	0.037

Pentru prima treaptă a reacției de cuplare (apropierea în “spațiu” a reactanților), comportarea electrostatică a partenerilor poate constitui un factor important. Din acest motiv în figura 2.10 se prezintă contururile 2D ale hărții potențialului electrostatic pentru conformerul (Aa) al 2HODABA bis-diazotate, reprezentate în planul moleculei.

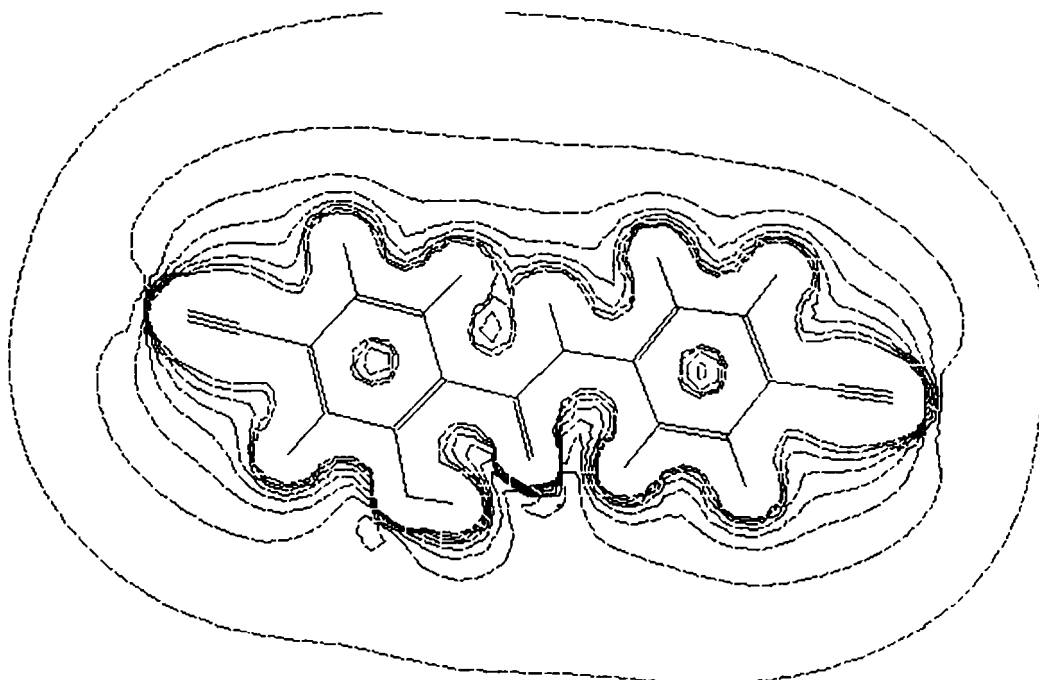


Figura 2.10. Harta potențialului electrostatic pentru conformerul (Aa) al 2HODABA bis-diazotate reprezentat în planul moleculei. Valoarea de start pentru potențialul electrostatic este 0.081, s-au reprezentat 9 linii contur cu un increment de 0.05 unități.

Analiza figurii demonstrează că poziția de atac inițială pare să nu aibă o importanță deosebită. La această concluzie se poate ajunge constatând că, deși azotul "reactiv electrofil" din poziția 4 poartă sarcină pozitivă mai mare decât cel din poziția 4', efectul cumulativ al sarcinilor pozitive adiacente nivelează valoarea potențialului electrostatic în spațiu și cele două grupări azo prezintă contururi care nu diferă foarte mult.

În schimb, un motiv întemeiat care să explice reactivitatea mărită a grupării azoice din poziția 4 poate fi găsit prin reprezentarea contribuției diversilor atomi ai moleculei la LUMO (orbitala moleculară neocupată cu energia cea mai scăzută). În metoda semiempirică utilizată, un orbital molecular (Ψ_i) este combinația liniară a tuturor orbitalilor atomici din moleculă (ψ_j), conform relației (2.3). Cu cât coeficientul c_{ij} este mai mare, cu atât contribuția orbitalului atomic j este mai importantă pentru construcția orbitalului molecular.

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \cdot \psi_j \quad (2.3)$$

Este evident că molecula analizată este partenerul electrofil în reacția de cuplare. Din acest motiv este de așteptat ca ea să participe la formarea noii legături chimice, formate la reacția de cuplare, cu orbitalul molecular LUMO ca "acceptor" de electroni. Prin urmare analiza contribuției fiecărui atom al moleculei la acest orbital ar putea arăta care dintre grupele azo prezente în moleculă ar fi mai reactivă în reacția de cuplare cu acidul salicilic (sau cu altă componentă de cuplare).

Astfel, în figurile 2.11 și 2.12 s-a reprezentat izosuprafața 3D LUMO, valoarea de contur a orbitalului fiind 0.04 (rezonabilă, nici prea mare, nici prea mică), pentru conformerul cel mai stabil (Aa), respectiv pentru cel mai instabil (Ad).

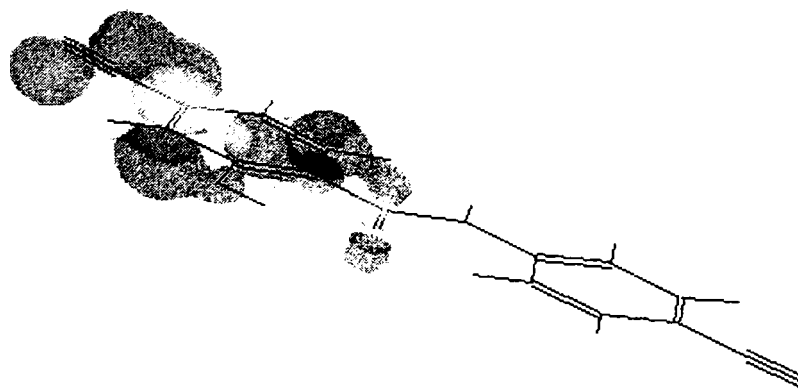


Figura 2.11. Izosuprafața 3D LUMO pentru cel mai stabil conformer (Aa).

Interpretând figurile, apare evident faptul că doar nucleul acidului benzoic al moleculei și gruparea azo legată de acesta contribuie la valoarea de 0.04 a nivelului de contur al orbitalei LUMO. Astfel, fiind partenerul electrofil în reacția de cuplare, molecula 2HODABA bis-diazotate participă la reacție punând la dispoziția substratului această orbitală LUMO [238]. Reprezentarea grafică a izosuprafețelor 3D LUMO corespunzând moleculei DABA bis-diazotate, precum și conformerilor (Ab) și (Ac) este similară cu cele prezentate în figurile 2.11 și 2.12.

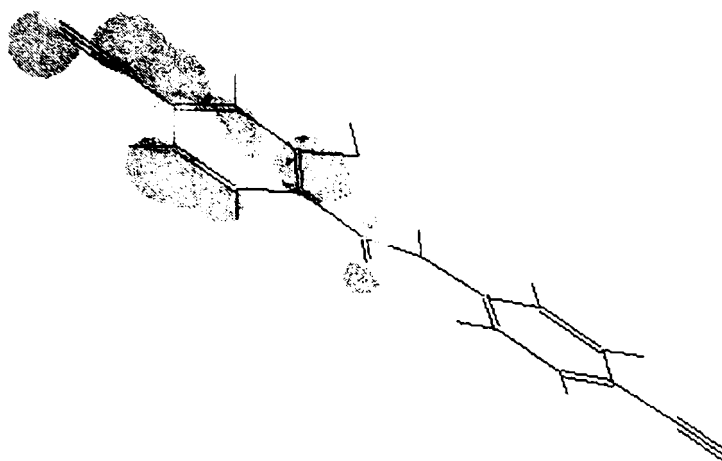


Figura 2.12. Izosuprafața 3D LUMO pentru cel mai instabil conformer (Ad).

Concluzii.

Puterea de cuplare diferită a celor două grupe diazo pentru DABA bis-diazotată și chiar pentru derivații sulfonați ai acestora a fost semnalată în literatură [88], dar nu au fost oferite explicații teoretice pentru această comportare.

În prezentul capitol s-au adus dovezi experimentale incontestabile privind puterea de cuplare diferită a celor două grupe diazo ale DABA, respectiv ale 2HODABA.

Tehnicile de lucru experimentale folosite în acest scop au fost următoarele: hidroliza grupei amidice a compusului monocuplat de tip D și identificarea prin CSS a entităților moleculare rezultate în urma hidrolizei.

Evaluarea rezultatelor experimentale efectuate a condus la concluzia că reacția de monocuplare a sării de bis-diazoniu a DABA (respectiv a 2HODABA) cu AS are loc preferențial la grupa diazo grefată pe fenilul din vecinătatea grupei carbonil.

Selectivitatea reacției de monocuplare constată experimental a putut fi explicată prin rezultatele obținute în urma calculelor cuantochimice semiempirice efectuate. Astfel, sarcina pozitivă de pe atomul de azot a grupei diazo grefată pe nucleul fenilic din vecinătatea grupei carbonil este dublă ca valoare față de cea a atomului de azot corespunzător de pe celălalt nucleu fenilic. Harta potențialului electrostatic corespunzătoare dicationilor cercetați, arată că sarcina pozitivă mai mare de pe una dintre grupările diazo ale compușilor studiați nu poate influența selectivitatea constatată în etapa inițială de atac al reactantului asupra substratului. În schimb, un argument hotărâtor care explică reactivitatea mărită a grupării azoice din poziția 4 față de cea din 4', oferă examinarea izosuprafețelor 3D corespunzătoare LUMO. În acestea apare evident că doar restul benzoic al moleculei contribuie la construcția acestui orbital. Dicationul reprezentând reactantul electrophil în reacția de cuplare, reacționează punând la dispoziția substratului acești orbitali.

II.4. SINTEZE DE COLORANȚI DIRECTI.

În cadrul acestui capitol s-au sintetizat și caracterizat 43 coloranți direcți având drept componentă centrală DABA și 4 coloranți direcți cu componenta centrală DATA. Compușii (1)-(3) și (IV)-(XII) sunt coloranți disazoici simetrici. Compușii (4)-(8) respectiv (XIII)-(XXIII) sunt coloranți disazoici asimetrici, (9)-(12) și (XXIV)-(XXIX) sunt trisazoici iar, coloranții (13)-(17) au o structură tetrakisazoică. Sinteza acestora a implicat bis-diazotarea DABA, respectiv DATA (conform metodelor optime pentru fiecare componentă centrală în parte, descrise în cadrul capitolului II.2.), urmată imediat de cuplarea sării de bis-diazoniu astfel obținute cu o serie de componente de cuplare uzuale (AS, salicilanilida, acid naftionic, acid R, acid Schäffer, acid H, acid γ), respectiv cu componentele de cuplare ale căror sinteze au fost descrise la capitolul II.1.5. Dintre acești coloranți 26 sunt produși noi, nementionați în literatură. Structurile acestora au fost desemnate cu cifre romane, începând de la (IV). Restul de coloranți, indicați prin cifre arabe, sunt coloranți cunoscuți, pentru a căror sinteză au fost necesare o serie de modificări la rețetele originale sau s-au elaborat recepturi de sinteze proprii, fie datorită faptului că acestea nu erau indicate în literatură, fie deoarece reproductibilitatea acestora a lăsat mult de dorit. S-au depus eforturi pentru găsirea condițiilor optime de sinteză pentru fiecare colorant în parte, precum și modalități de control a evoluției acestor reacții, care să permită de fiecare dată obținerea unor produși de reacție unitari și a unor randamente de reacție superioare.

Componenta de cuplare cel mai frecvent utilizată a fost AS. Acesta este prezent în structura a 21 de coloranți și din motive lesne de înțeles, nu se va mai prezenta modul de lucru pentru sinteza compusului de monocuplare a sării de bis-diazoniu a DABA cu AS, deoarece acest subiect a fost amplu tratat în cadrul II.3. Pe parcursul acestui capitol compusul monoazoic obținut prin cuplarea sării de bis-diazoniu cu AS descris prin structura (A) din figura 2.3, unde X reprezintă un atom de hidrogen va fi denumit simbolic **intermediarul A**. O altă notație care se va utiliza pe parcursul acestui capitol va fi **intermediarul AA**, care simbolizează compusul obținut prin monocuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu salicilanilida.

II.4.1. Sinteze de coloranți dis-azoici simetrici.

În prezentul capitol s-au sintetizat două serii de coloranți disazoici simetrici utilizând drept componente centrale DABA, respectiv DATA. Sinteza acestor compuși a implicat bis-diazotarea componentelor centrale, prin procedeul stabilit ca fiind cel optim în cazul celor două componente centrale alese, urmată de bis-cuplarea simetrică a sărurilor de bis-diazoniu astfel obținute cu următoarele componente de cuplare: AS, acid naftionic, acid R, acid Schäffer, acid H, acid I, acid γ , 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona și salicilanilidă (în cazul DABA), respectiv cu AS, acid naftionic, acid Schäffer și acid I în cazul DATA. Sintezele au fost conduse conform unui mod de lucru general, care a fost ales (dintre variantele de sinteză efectuate) datorită faptului că a permis obținerea unor produși de puritate corespunzătoare și randamente mari de reacție. Controlul evoluției reacției de cuplare a fost efectuat prin reacția în picături și prin CSS. Eluenții cei mai frecvent utilizați au fost cei de tip A, B respectiv C.

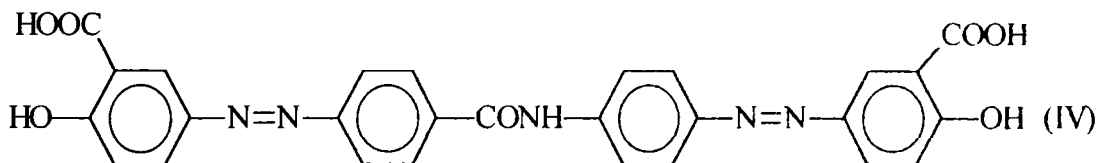
Mod de lucru general: Într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru s-a pregătit cuplanta, prin suspendarea a 0.2 moli (plus un exces de 3 %) componentă de cuplare în apă, încălzire la 50-60 °C și tratare cu o soluție alcalină de carbonat de sodiu sau de hidroxid de sodiu. În continuare, la soluția rezultată s-a mai adăugat carbonat de sodiu (o cantitate diferită, pentru fiecare sinteză în parte, astfel încât, după neutralizarea

acidității la monocuplarea cu soluția bis-diazoderivatului DABA (respectiv DATA), masa rezultată să rămână alcalină). Prin adăugare de gheață, masa de reacție s-a adus la o temperatură în jur de 3 °C. La soluția de cuplantă astfel obținută s-a adăugat apoi în decurs de 45-120 minute, sub agitare energetică, o soluție rece (0 °C) de bis-diazoderivat preparată din 0.1 moli DABA (respectiv DATA), tratată în prealabil cu o soluție de carbonat de sodiu 20 % (sau cu o soluție de NaOH 10 %) până la un pH în jur de 8. Masa de reacție s-a menținut sub agitare până când s-a constatat definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare și determinarea sfârșitului reacției s-a realizat prin reacția în picături și prin CSS. În final s-a neutralizat parțial alcalinitatea masei de reacție cu acid clorhidric, până la un pH în jur de 7-7.5. Izolarea coloranților s-a realizat prin precipitare și filtrare, uneori după o salefieră prealabilă.

Coloranții sintetizați au fost caracterizați prin metodele specifice acestei clase de coloranți: spectroscopie în vizibil și CSS, în condițiile în care, în literatura consultată s-au întâlnit relativ puține referiri la caracteristicile fizico-chimice ale coloranților sintetizați. Compușii (3), (IV-VIII) au fost caracterizați și prin spectroscopie de masă, tehnică care nu a putut fi aplicată până în prezent acestei clase de coloranți. S-a urmărit punerea în evidență a picului molecular fie în cazul coloranților separați sub formă de acid liber, fie a sării lor de sodiu.

II.4.1.1. Sinteza colorantului (IV) prin cuplarea intermediarului (A) cu AS.

S-a elaborat o metodă de sinteză pentru obținerea colorantului galben cu structura (IV). Acest compus s-a obținut prin bis-cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu AS.



Mod de lucru: S-au dizolvat 7.5 g (0.054 moli) AS într-o soluție caldă (40°C) obținută din 3g (0.0283 mol) Na₂CO₃ în 45 ml apă, apoi s-au mai adăugat încă 19.5 g (0.15 moli) soluție NaOH 30% și gheață pentru răcire la 5°C. Amestecul astfel obținut s-a introdus în decurs de 45 minute, sub agitare, peste o suspensie rece, slab alcalină, de intermediar A, preparat din 0.05 moli DABA și 0.054 moli AS, conform II.3.1.1. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de trei ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS. Prezența AS în masa de reacție s-a verificat în mod similar cu cel descris la II.3.1.1. În final, masa de reacție s-a adus la pH 7-7.5, cu o soluție de HCl 30%, când colorantul din amestec a precipitat complet în masă. Produsul s-a separat prin filtrare, fără o salefieră prealabilă și s-a uscat la 80°C, timp de 12 ore. S-au obținut 26 g colorant galben ($\eta = 82\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 62.4$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 441 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 62.8$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.88$, eluent A

SM: - figura 2.13. Compusul, reprecipitat sub formă de acid liber a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 524.38.

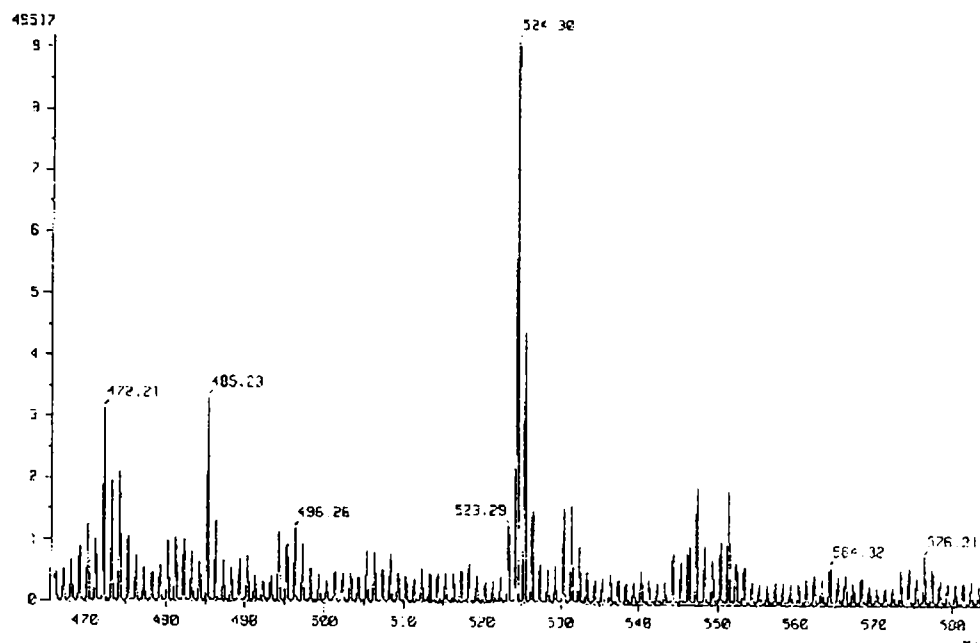
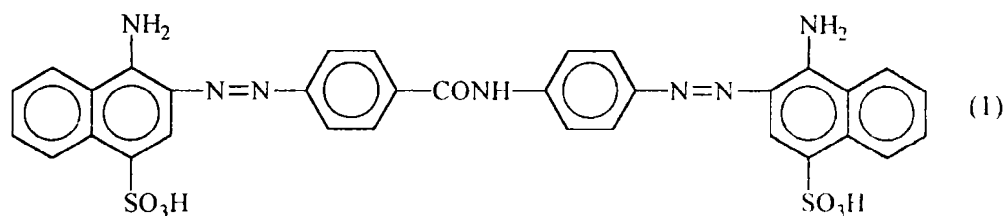


Figura 2.13. Spectrul de masă al colorantului (IV).

II.4.1.2. Sinteza colorantului (1) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul naftionic.

Colorantul cu structura (1) este cunoscut în literatură, dar procedeul de sinteză al acestuia nu este precizat [88]. În prezenta teză, acest compus s-a obținut prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul naftionic. Colorantul obținut, este un colorant de culoare roșu-portocaliu.



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 49 g (0.2 moli) naftionat de sodiu în 100 ml apă și 1 g CH_3COONa . Peste amestecul rezultat s-a introdus în decurs de 90 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DABA. S-au adăugat și 57.5 g (47.6 ml, 0.109 moli) soluție de Na_2CO_3 20% pentru menținerea pH-ului în jur de 8. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de trei ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de acid naftionic, decelabil prin dozare cu o soluție de bis-diazoderivat a o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DABA. Masa de reacție s-a salefiat cu NaCl , iar colorantul s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 60°C . S-au obținut 44 g colorant ($\eta = 89\%$).

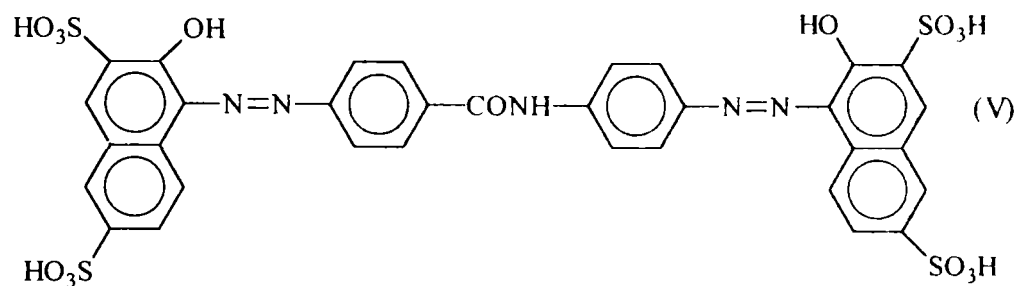
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 56.3$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 58.2$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.42$, eluent A.

II.4.1.3. Sinteza colorantului (V) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul R.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul R s-a obținut un colorant roșu cu structura (V), nemenționat în literatură.



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 70 g (0.2 moli) sare R purificată în 100 ml apă și 1 g CH₃COONa. La amestecul astfel obținut s-a introdus în decurs de 45 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DABA. Concomitent, s-au adăugat și 57.5 g (47.6 ml, 0.109 moli) soluție de Na₂CO₃ 20% pentru menținerea pH-ului în jur de 8. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de trei ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS, eluent A. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de sare R, decelabilă prin dozare cu soluție de bis-diazoderivat al o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DABA. Masa de reacție s-a salefiat cu NaCl, iar colorantul s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 60°C timp de 8 ore. S-au obținut 75 g colorant ($\eta = 87.5\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 490$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 56.4$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 495$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 55.7$ (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.56, eluent A.

SM: - figura 2.14. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS. Picul molecular principal se află la 856. Celelalte picuri evidențiate corespund aceluiași compus, sub formă de săruri de sodiu.

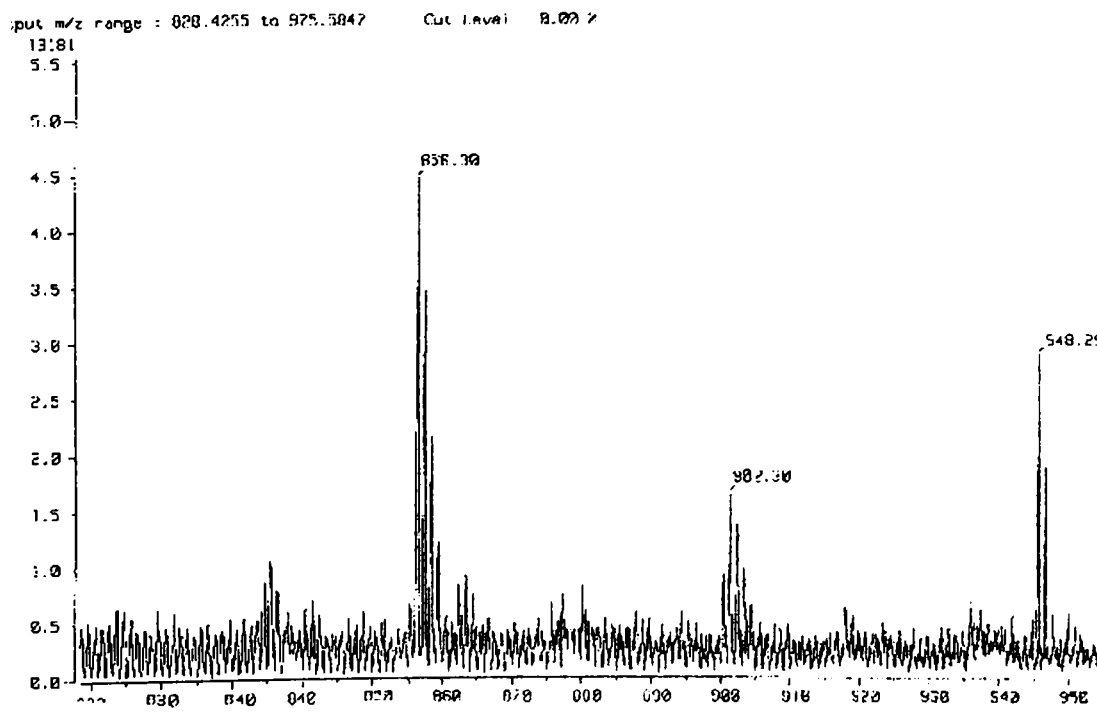
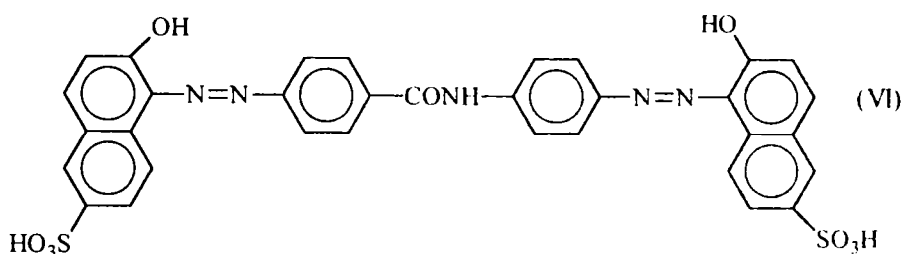


Figura 2.14. Spectrul de masa al colorantului (V).

II.4.1.4. Sinteza colorantului (VI) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul Schäffer.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul Schäffer s-a obținut un colorant roșu cu structura (VI):



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 60 g (0.2 moli) sare Schäffer purificată în 200 ml apă și 57.5 g (48 ml) soluție de Na_2CO_3 20% (0.109 moli Na_2CO_3) pentru aducerea pH-ului în jur de 8. Peste soluția cuplantei s-a introdus în decurs de 50 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DABA. S-a menținut sub agitare timp de patru ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS. eluent A. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de sare Schäffer, decelabilă prin dozare cu soluție de bis-diazoderivat al o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DABA, fie prin CSS (eluent C, când după vizualizare la lampa CAMAG TL-900, prezintă un spot fluorescent de culoare mov cu $R_f = 0.45$). Masa de reacție s-a salefiat cu NaCl, iar colorantul s-a separat prin filtrare. După uscarea la 60°C , s-au obținut 33 g colorant ($\eta = 82\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 59.3$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 60.06$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.40$, eluent A

SM: - figura 2.15. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS. Picul molecular se află la 696.34.

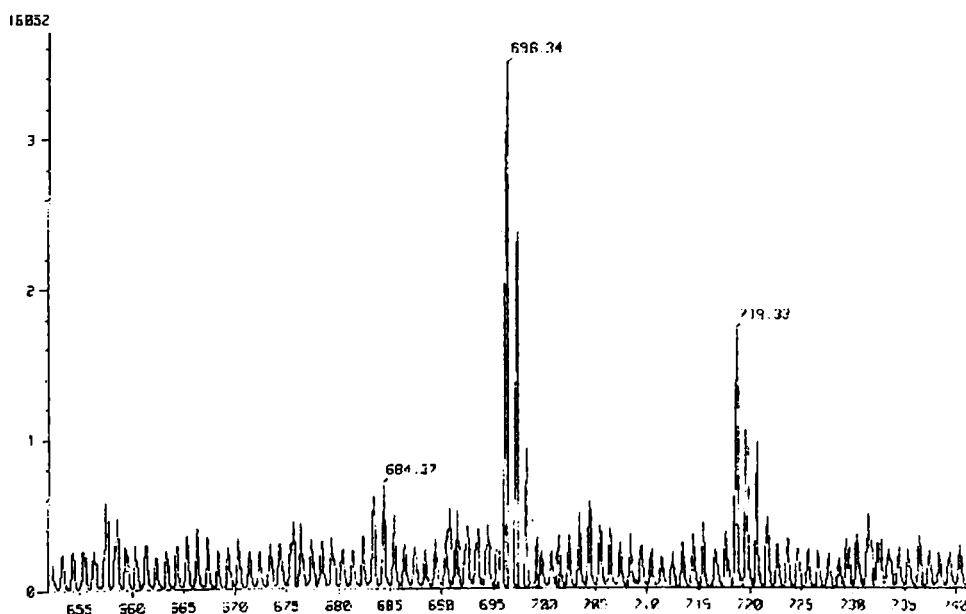
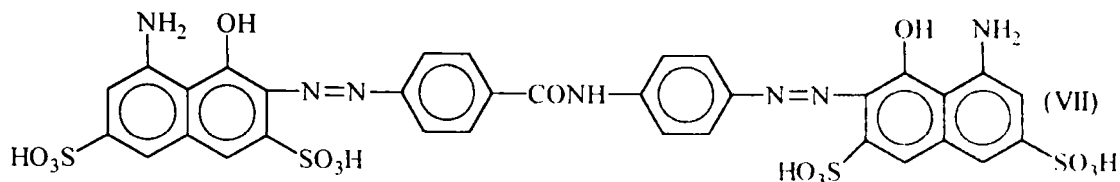


Figura 2.15. Spectrul de masă al colorantului (VI).

II.4.1.5. Sinteza colorantului (VII) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H s-a obținut un colorant albastru cu structura (VII):



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 71.6 g (0.21 moli) sare monosodică a acidului H în 200 ml apă cu adaos de soluție de Na_2CO_3 20% pentru aducerea pH-ului în jur de 7. Amestecul s-a tratat în continuare cu 17 g (0.156 moli) Na_2CO_3 și cu 60 g gheață pentru răcire la 10°C . Peste cuplanta astfel pregătită, s-a picurat în decurs de 50 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DABA. Concomitent s-a adăugat și clorură de sodiu (77 g) în mai multe porțiuni. Amestecul de reacție s-a menținut la temperatura de 10°C , sub agitare, timp de patru ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături și prin CSS, eluent A. pH-ul final a fost în jur de 8.5-9. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de acid H. Masa de reacție s-a tratat cu o soluție de acid clorhidric concentrat până la pH slab acid după care s-a filtrat. Colorantul obținut s-a uscat la 80°C . S-au obținut 78.5 g colorant ($\eta = 88.5\%$).

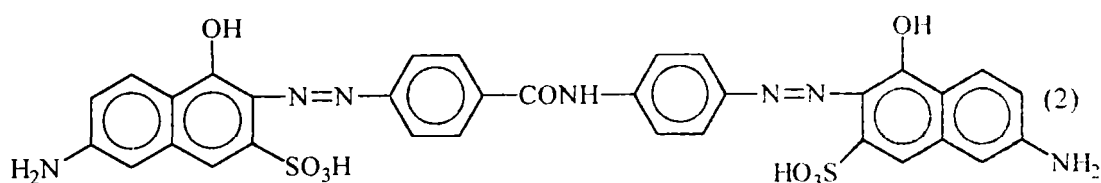
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 50.7$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 518\text{-}521 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 52$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.46$, eluent A

II.4.1.6. Sinteza colorantului (2) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul I.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul I s-a obținut un colorant roșu cu structura generală (2):



Mod de lucru: S-au suspendat 30.6 g acid I (0.1 moli) în 150 ml apă, la 40°C cu adaos de Na_2CO_3 pentru a rezulta o soluție neutră. După agitare timp de 30 minute, s-a adus la un pH în jur de 8-8.5, cu o soluție de Na_2CO_3 20 % și s-a răcit la 3°C prin adăugare de gheață. Pentru evitarea spumării s-a utilizat alcool izoamilic. Peste soluția obținută s-a adăugat lent, în 90 minute o soluție rece de bis-diazoderivat a DABA obținută din 11.6 g (0.05 moli). S-a menținut temperatura în intervalul $4\text{-}6^\circ\text{C}$. După două ore, cuplarea a fost practic încheiată. Verificarea prezenței cuplantei s-a realizat prin reacția în picături cu acid sulfanilic diazotat. În final, suspensia roșie obținută a avut o filtrabilitate extrem de scăzută. Prin reducerea pH-ului la 7-7.5, prin adaos în picături de HCl concentrat (2.5-4 ml), aspectul masei de reacție nu s-a modificat foarte mult, în schimb prin salefieri, masa de reacție a devenit relativ ușor filtrabilă. După uscare la $70\text{-}80^\circ\text{C}$ timp de patru ore s-au obținut 40 g colorant ($\eta = 79.67\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 501 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 36.5$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 503 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 36.46$ (NaOH 0.1 N);

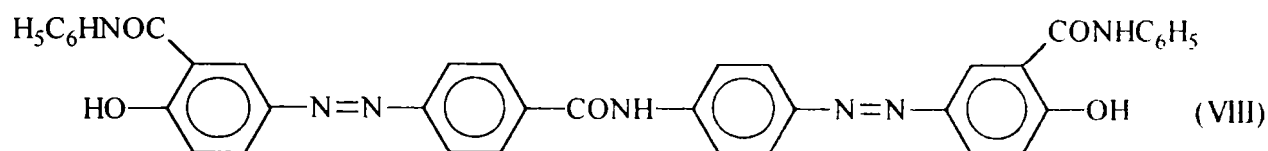
CSS: $R_f = 0.65$, eluent A

II.4.1.7. Sinteza colorantului (3) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona s-a obținut colorantul portocaliu cu structura (3):

II.4.1.8. Sinteza colorantului (VIII) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu salicilanilida.

În urma cuplării simetrice a sării de bis-diazoniu a DABA cu salicilanilida s-a obținut un colorant galben cu structura (VIII).



Mod de lucru: S-au suspendat 22.2 g (0.104 moli) salicilanilidă într-o soluție caldă (40°C) formată din 3g (0.0283 mol) Na₂CO₃ în 45 ml apă. S-au adăugat 19.5 g (0.15 moli) soluție NaOH 30% și gheață pentru răcire la 5°C. La amestecul obținut s-a introdus în decurs de 60 minute, sub agitare, o suspensie rece, slab alcalină, de sare de bis-diazoniu preparată din 0.05 moli DABA. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de trei ore, la temperatura de 5 °C pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS, eluent butanol:acetonă:apă= 5:5:3. În final s-a neutralizat parțial alcalinitatea masei de reacție cu o soluție de HCl 30% până la pH 7-7.5. La acest pH s-a constatat că în masă a precipitat complet colorantul din amestec, care s-a putut astfel separa prin filtrare, fără o safiere prealabilă. După uscarea colorantului la 80°C, timp de 12 ore, s-au obținut 30 g colorant galben ($\eta = 87\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 444.25$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 29.31$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 444$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 31.14$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.287$, eluent A.

SM: figura 2.17. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS. Picul molecular se află la 674.34.

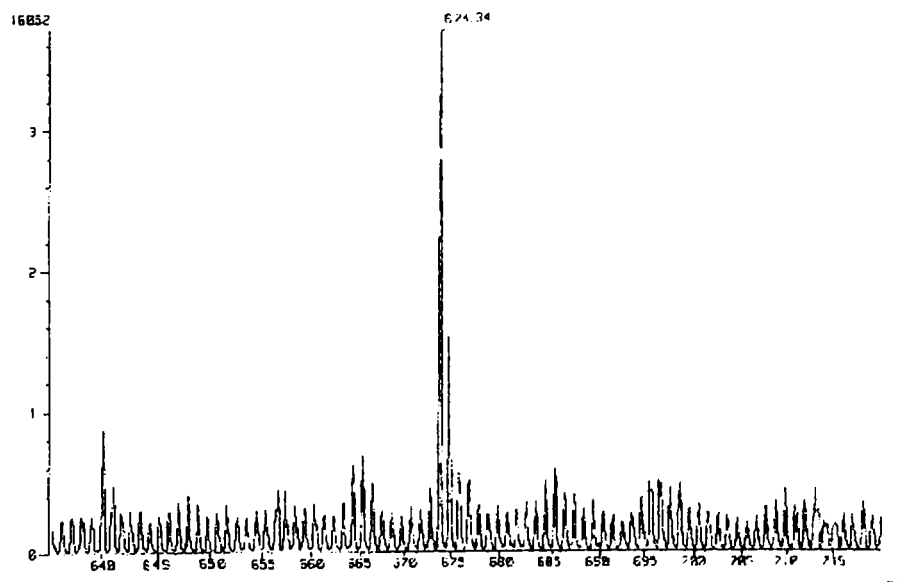
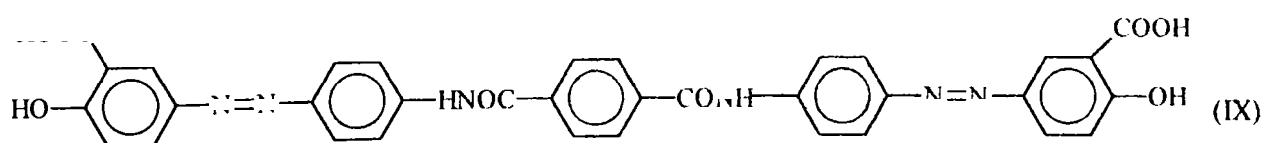


Figura 2.17. Spectrul de masă al colorantului (VIII).

II.4.1.9. Sinteza colorantului (IX) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu AS.

Colorantul galben cu structura (IX) s-a obținut printr-un procedeu original de sinteză,



care a constat în bis-cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu AS.

Mod de lucru: S-au dizolvat 14.2 g (0.103 moli) AS într-o soluție caldă (40°C) obținută din 11 g (0.1 mol) Na₂CO₃ în 100 ml apă, s-au mai adăugat încă 40 g (0.1 mol) soluție NaOH 30% și gheață pentru răcire la 10 °C. Peste amestecul astfel obținut s-a introdus în decurs de 60 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.05 moli DATA. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de cinci ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS. Prezența AS în masa de reacție s-a verificat în mod similar cu cel descris la II.3.1.1. În final, masa de reacție s-a adus la pH 7-7.5. cu o soluție de HCl 30%, când colorantul din amestec a precipitat complet în masă. Produsul s-a separat prin filtrare, fără o salefieră prealabilă și s-a uscat la 80°C, timp de 6 ore. S-au obținut 27 g colorant galben ($\eta = 83.9\%$).

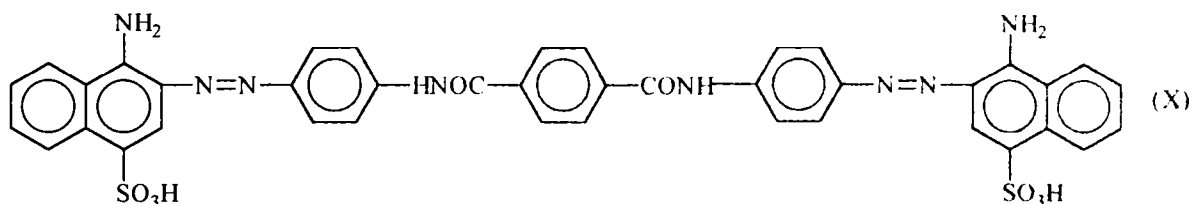
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 425$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 43.2$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 426$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 44.5$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.52$, eluent A.

II.4.1.10. Sinteza colorantului (X) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul naftionic.

S-a elaborat un procedeu original de sinteză a unui colorantului de culoare roșu-portocaliu cu structura (X). Acest compus s-a obținut prin bis-cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul naftionic.



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 49 g (0.2 moli) naftionat de sodiu în 200 ml apă și 1 g CH₃COONa. Peste acest amestec s-a introdus în decurs de 60 minute, sub agitare, o soluție rece de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DATA. S-au adăugat 57.5 g (47.6 ml, 0.109 moli) soluție de Na₂CO₃ 20% pentru menținerea pH-ului în jur de 8. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare patru ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a p-nitroanilinei) și prin CSS. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de acid naftionic, decelabil prin dozare cu o soluție de bis-diazoderivat a o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DATA. Masa de reacție s-a adus la pH 7-7.5 iar colorantul s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 60°C. S-au obținut 36 g colorant galben brut ($\eta = 88.2\%$).

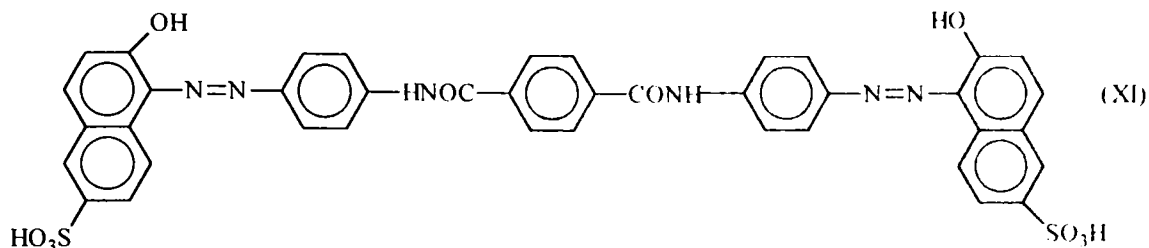
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 465$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 29.8$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 475$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 32.8$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.38$, eluent A.

II.4.1.11. Sinteza colorantului (XI) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul Schäffer.

S-a elaborat un procedeu original de sinteză a unui colorantului de culoare roșu-portocaliu cu structura (XI). Acest compus s-a obținut prin bis-cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul Schäffer.



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 60 g (0.2 moli) sare Schäffer purificată în 200 ml apă și 57.5 g (47.6 ml, 0.109 moli) soluție de Na₂CO₃ 20% pentru aducerea pH-ului în jur de 7. Peste cuplanta astfel preparată s-a introdus în decurs de 60 minute, sub agitare, o soluție de sare de bis-diazoniu, obținută din 0.1 moli DATA. S-a menținut sub agitare timp de patru ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS, eluent A. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de sare Schäffer, decelabilă prin dozare cu soluție de bis-diazoderivat al o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DATA, fie prin CSS (eluent C, când după vizualizare la lampa CAMAG TL-900, prezintă un spot fluorescent de culoare mov cu R_f = 0.45). În final, s-a adus pH-ul la 7-7.5, când colorantul, greu solubil a precipitat în masă și s-a separat prin filtrare. După uscarea la 60°C, s-au obținut 32 g produs (η = 78.6 %).

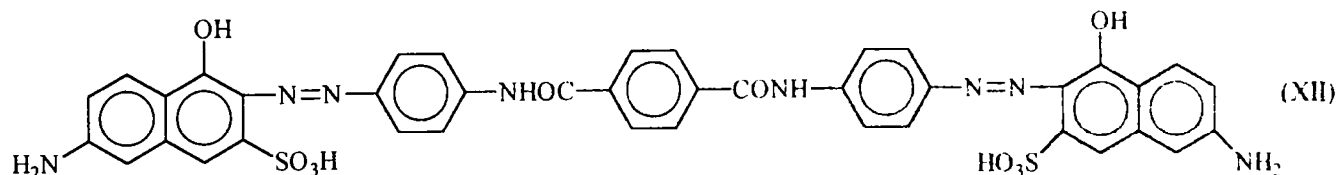
Caracterizare:

VIS: λ_{max} = 468 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 36.25 (CH₃COONa 1%); λ_{max} = 470 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 35.7 (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.36, eluent A.

II.4.1.12. Sinteza colorantului (XII) prin cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul I.

S-a elaborat un procedeu original de sinteză a colorantului de culoare roșie cu structura (XII). Acest compus s-a obținut prin bis-cuplarea simetrică a sării de bis-diazoniu a DATA cu acidul I.



Mod de lucru: S-au suspendat 30.6 g acid I (0.1 moli) în 150 ml apă. După agitare timp de 30 minute, s-a adus la pH 8.5-9, cu o soluție de Na₂CO₃ 20 %, în prezență de alcool izoamilic. Peste soluția obținută s-a adăugat lent, în 120 minute o soluție rece de bis-diazoderivat obținută din 11.6 g (0.05 moli) DATA. S-a menținut temperatura în intervalul 6-10 °C. După două ore, cuplarea a fost practic încheiată. Verificarea prezenței cuplantei s-a realizat prin reacția în picături cu acid sulfanilic diazotat. S-a menținut în masa de reacție un exces slab de componentă de cuplare (excesul nu a depășit 3 %). În final, suspensia roșie obținută s-a adus la pH 7 prin adaos în picături de HCl concentrat (2.5-4 ml). Produsul, foarte puțin solubil, a precipitat în masă și s-a separat prin filtrare, fără o salefieră prealabilă. După uscare timp de patru ore la 70-80 °C s-au obținut 37 g colorant (η = 87.5 %).

Caracterizare:

VIS: λ_{max} = 485 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 31.2 (CH₃COONa 1%); λ_{max} = 494 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 32.5 (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.32, eluent A.

II.4.2. SINTEZE DE COLORANȚI DIS-AZOICI ASIMETRICI.

S-au sintetizat și caracterizat două serii de coloranți disazoici asimetrici prin monocoplarea intermediarului A cu următoarele componente de cuplare: acid I, acid N-benzoil I, acid p-aminobenzoil I, acid γ , acid N-benzoil γ , acid naftionic, acid R, acid Schäffer, acid H și salicilanilidă, respectiv prin cuplarea intermediarului AA (sintetizat prin monocoplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu salicilanilida), cu acid γ , acid I, acid naftionic, acid R și acid Schäffer. Dintre acești coloranți, 11 sunt compuși noi. În cazul coloranților menționați în literatură, s-au adus îmbunătățiri rețetelor originale, în vederea obținerii unor compuși unitari, cu randamente mărite de reacție. S-au depus eforturi pentru elaborarea unor metode simple și sensibile de control a evoluției reacției de cuplare și de determinarea a sfârșitului acesteia, știut fiind faptul că prin prelungirea nejustificată a timpului de reacție, calitatea colorantului final este serios afectată.

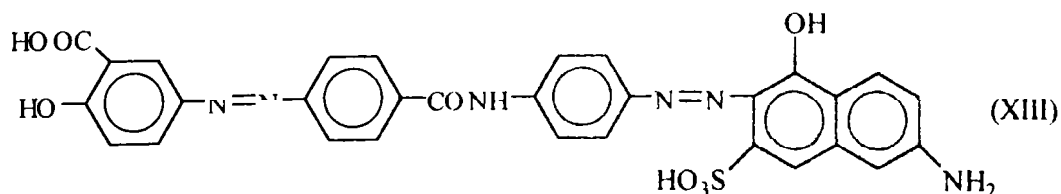
Nu se va mai prezenta modul de lucru pentru sinteza intermediarului A deoarece acest subiect a fost amplu tratat în cadrul II.3. Un argument în favoarea utilizării AS drept componentă de cuplare este faptul că gruparea salicilică este capabilă să formeze cu ioni de metal tranzițional (de exemplu cuprul) un chelat de șase atomi [29]. Astfel, prin tratarea cu săruri de cupru ale vopsirilor cu astfel de coloranți direcți, rezistențele vopsirilor (mai ales rezistența la lumină) înregistrează creșteri considerabile. Aceasta face ca performanțele tinctoriale ale coloranților direcți să devină similare cu cele ale coloranților de cromare pe fibrele poliamidice.

Coloranții sintetizați s-au analizat prin CSS și spectrofotometrie în domeniul vizibil. Compușii (4)-(6), (8), (XIII)-(XVII) au fost caracterizați și prin spectroscopie de masă, metodă de analiză aplicată în premieră pentru acest tip de compuși.

În cazul compușilor (4)-(8), după stabilirea purității, aceștia au fost supuși analizei tinctoriale, care este în măsură să evalueze performanțele tinctoriale ale acestora. Analiza tinctorială s-a realizat la Centrul de Cercetări pentru Materii Prime, Auxiliare și Ape Reziduale pentru Industria Ușoară București precum și la diferite întreprinderi textile. S-au determinat caracteristicile fizico-chimice proprii fiecărui colorant (aspect, intensitatea tip de vopsire, nuanța vopsirii neretrate, randamentul coloristic și capacitatea de migrare), s-au efectuat teste de vopsire și tratamente finale. Intensitatea tip de vopsire s-a determinat conform normei ISO pe țesătură de bumbac, iar randamentul coloristic s-a determinat prin citirea la lungimea de undă maximă a absorbțiilor flotelor inițiale și epuizate, concentrația de vopsire inițială fiind considerată 100%. Capacitatea de migrare s-a determinat prin vopsire în flotă oarbă, la 98 °C, timp de 60 minute a două bucăți de material, egale în greutate, vopsită și nevopsită, apreciindu-se contrastul cu scara de gri între cele două probe. Cu cât diferența dintre cele două mostre a fost mai mică, s-a considerat că migrarea a fost mai bună și colorantul a prezentat o egalizare mai bună. Determinarea rezistențelor coloristice s-a efectuat conform metodelor standardizate aflate în vigoare.

II.4.2.1. Sinteza colorantului (XIII) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul I.

S-au stabilit condițiile de sinteză pentru colorantul roșu cu structura (XIII):



Mod de lucru: S-au suspendat 13 g acid I (0.054 moli) în 150 ml apă. Suspensia s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. S-a tratat cu o soluție de Na_2CO_3 20 % până la pH 8-8.5. Pentru evitarea spumării s-a utilizat alcool izoamilic. Peste soluția de acid I s-a picurat lent, în decurs de 90 minute o suspensie de intermediar A, obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA bis-diazotată și monocuplată cu 7.4 g (0.05 moli) AS. Temperatura a fost menținută în intervalul 9-12 °C. După două ore cuplarea a fost încheiată. S-a verificat în permanență cuplantei în masa de reacție, prin reacția în picături cu acid sulfanilic diazotat. Pe tot parcursul cuplării s-a menținut în masa de reacție un exces slab de componentă de cuplare (excesul nu a depășit 5 %). Pentru estimarea sfârșitului reacției de cuplare s-a elaborat o metodă sensibilă și simplă, care a constatat în cuplarea sării de bis-diazoniu nereacționate cu acidul H, cu care a format un colorant roșu-violet, ușor separabil cromatografic de colorantul roșu care s-a obținut în urma cuplării cu acidul I. Astfel, la circa 2 g suspensie prelevată din masa de reacție s-au adăugat 0.2-0.3 g acid H sub formă de soluție saturată cu pH 8.5-9, s-a agitat timp de 5 minute, după care s-a cromatografiat pe silicagel G, folosindu-se eluentul A. Pentru o eventuală apreciere cantitativă, din această soluție s-au aplicat trei spoturi de concentrații diferite și în paralel 2-3 spoturi din masa de reacție. În cazul prezenței în masa de reacție a unei cantități de sare de bis-diazoniu necuplată a apărut în plus față de spoturile vizualizate la proba din masa de cuplare o pată de culoare roșie-violetă. În acest caz, s-a mai adăugat soluție de cuplantă. În final, suspensia roșie-violetă obținută s-a filtrat foarte greu chiar și după acidulare la pH 7-7.5. Prin salefieri, masa de reacție a devenit relativ ușor filtrabilă. După uscare la 70-80 °C timp de patru ore s-au obținut 40 g colorant ($\eta=85.32$ %).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}}=502$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}=42$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}}=504$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}=45.2$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.61$, eluent A.

SM: - figura 2.18. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 625.23.

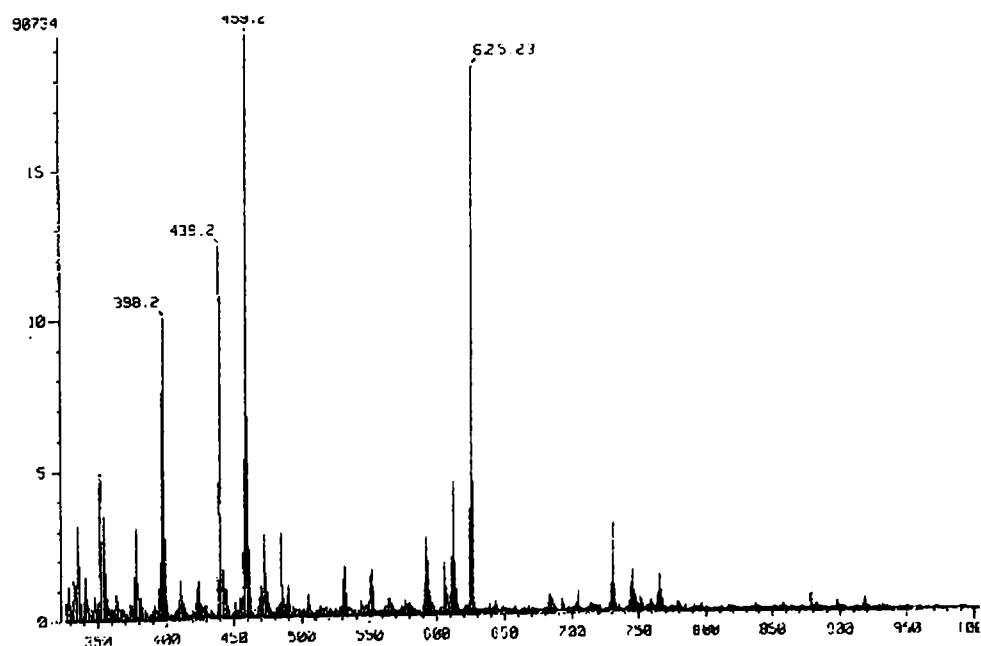
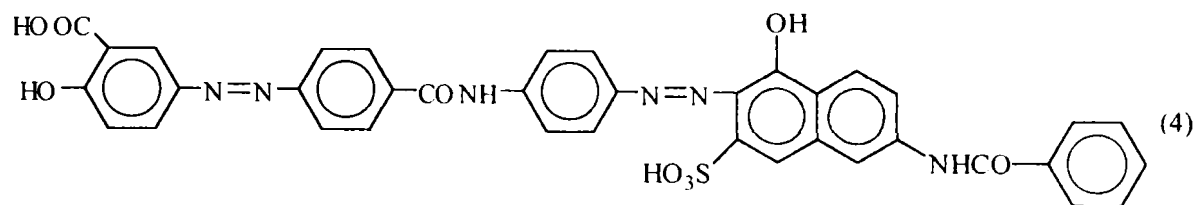


Figura 2.18. Spectrul de masă al colorantului (XIII).

II.4.2.2. Sinteza colorantului (4) prin cuplarea intermediarului A cu acidul N-benzoil I.

În literatură se cunoaște un procedeu de obținere a unui colorant asemănător, prin cuplarea PNA cu AS, reducerea selectivă a grupei nitro din colorantul monoazoic, tratarea acestuia cu clorură de 4-nitrobenzoil, reducere selectivă a grupei nitro, diazotare și cuplare alcalină cu acidul N-benzoil I. Acest procedeu prezintă dezavantajul unei mari complexități și

a unei reproductibilități slabe cu influențe negative asupra calității colorantului final [239]. Sinteza colorantului (4) s-a realizat prin cuplarea asimetrică a sării de bis-diazoniu a DABA cu AS, urmată de cuplarea intermediarului A cu acidul N-benzoil I [82].



În prezenta teză s-au stabilit parametrii optimi ai sintezei acestui colorant și s-au determinat proprietățile fizico-chimice și tinctoriale ale acestuia.

Mod de lucru: S-au suspendat 17.8 g (0.051 moli) acid N-benzoil I în 150 ml apă. Suspensia s-a menținut sub agitare timp de 30 minute, după care s-a tratat cu o soluție de Na_2CO_3 20 % până la pH 8-8.5. Pentru evitarea spumării s-a utilizat alcool izoamilic. Soluția de acid N-benzoil I s-a picurat cu atenție (astfel încât să nu se producă îngroșării ale masei de reacție), în decurs de 90 minute, peste o suspensie galbenă de intermediar A obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA bis-diazotată și monocuplată cu 7.4 g (0.05 moli) AS. Temperatura masei de reacție a fost menținută în intervalul 9-12 °C. După două ore, cuplarea a fost practic încheiată. La sfârșitul adăugării de acid N-benzoil I s-a verificat prezența cuplantei prin reacția în picături cu acidul sulfanilic diazotat. Pentru estimarea sfârșitului reacției de cuplare s-a elaborat o metodă sensibilă și simplă, care a constatat în cuplarea sării de bis-diazoniu nereacționate cu acidul H, procedând ca la II.4.2.1. Suspensia roșie obținută s-a adus la pH 6.5-7 cu o soluție de acid clorhidric concentrat, s-a tratat cu NaCl pentru obținerea unei forme ușor filtrabile și s-a separat colorantul prin filtrare. După uscare la 80 °C, s-au obținut 46 g colorant ($\eta=89.17\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 43.4$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 59.1$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.54$, eluent A.

SM: - figura 2.19. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 729.28.

Analiza tinctorială:

1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = roșu albastrui;
3. Randamentul coloristic = 95 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.17.

Tabelul 2.17. Rezistențele coloristice ale colorantului (4) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la	Neretratat	Retratat cu CuSO_4	Retratat cu Aniofix
Lumină	3-4	4	3
Apă rece	4-5	4-5	4-5
Spălat 40 °C	4	3-4	4-5
Transp. Alcalină	4	4	4-5
Transp. Acidă	4	4	4-5
Frecare	4	4	4-5
Călcat	4-5	4-5	4-5

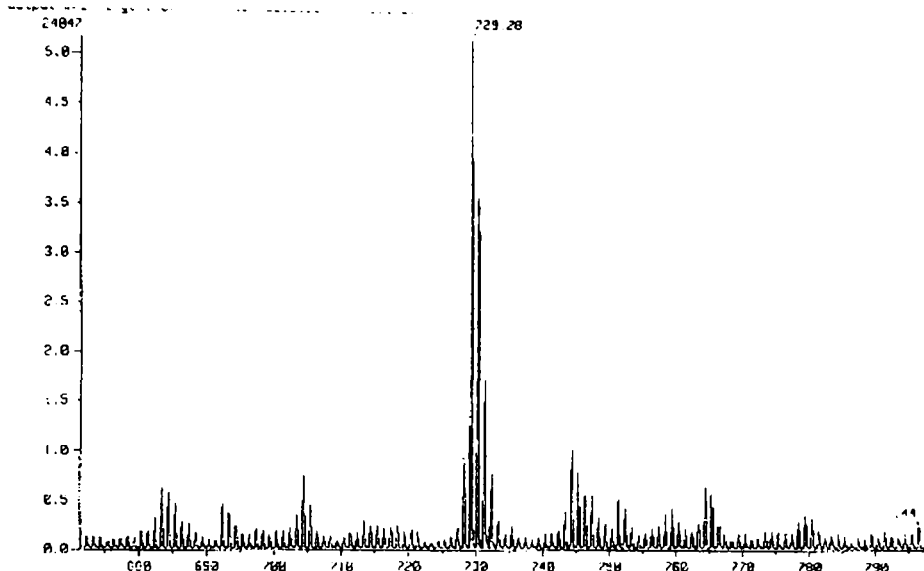
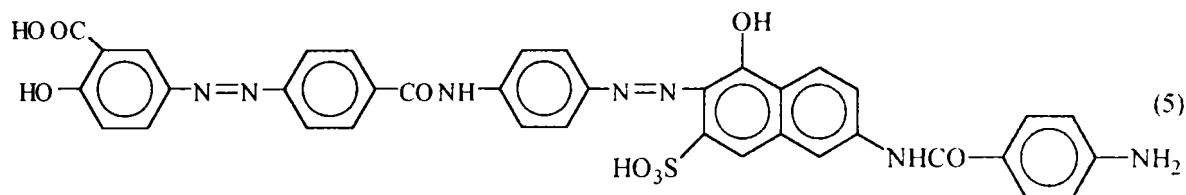


Figura 2.19. Spectrul de masă al colorantului (4).

II.4.2.3. Sinteza colorantului (5) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul N-p-aminobenzoil I.

Procedeul de sinteză a unui colorant asemănător implică parcurgerea aceluiași etape ca și în cazul colorantului (4), cu excepția ultimei etape când, cuplarea se face cu acidul N-p-aminobenzoil I [239]. Sinteza acestui colorant se poate realiza prin cuplarea asimetrică a sării de bis-diazoniu [81] cu AS și cu acidul N-p-aminobenzoil I. În prezenta teză s-au stabilit parametrii optimi ai sintezei colorantului roșu cu structura (5) și s-au determinat proprietățile fizico-chimice și tinctoriale ale acestuia.



Mod de lucru: S-au suspendat 18.4 g (0.052 moli) acid p-aminobenzoil I în 150 ml apă. Suspensia s-a menținut sub agitare timp de 30 minute și s-a tratat cu 35 ml soluție de Na_2CO_3 20 % până la pH 8-8.5. S-a utilizat un antispumant eficient: alcoolul izoamilic pentru a preîntâmpina pericolul de deversare (deversarea poate conduce la erori în verificarea pH-ului și la dificultăți la dozarea reactanților). Soluția brună de acid N-p-aminobenzoil I s-a picurat lent, sub agitare energetică (pentru a nu se produce o îngroșare pronunțată a masei de reacție), în decurs de 90 minute peste o suspensie galbenă de intermediar A obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS. Temperatura masei de reacție a fost menținută în intervalul 9-12 °C. Viteza reacției de cuplare a fost atât de mare încât după o oră și jumătate cuplarea a fost încheiată. La sfârșitul adăugării de acid p-aminobenzoil I peste suspensia de monocuplat a fost necesară verificarea prezenței cuplantei prin reacția în picături cu o-dianisidina bis-diazotată. Estimarea sfârșitului reacției de cuplare s-a efectuat în mod similar cu cel descris la sinteza II.4.2.2. Pe lângă spoturile probelor indicate anterior s-a adăugat și o probă de colorant cu structura: acid salicilic←DABA→acid H. Acest colorant s-a obținut astfel: la 50 g suspensie de monocuplat galben s-au adăugat 10 g de acid H 100% sub formă de soluție apoasă 10% cu pH=8.5-9 și s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. În final, s-a controlat prezența acidului H prin reacția în picături cu PNA diazotată. Colorantul s-a separat prin filtrare, după o prealabilă salifiere. S-a constatat că este foarte importantă dispariția intermediarului disazoic din masa de reacție deoarece în caz contrar nu numai că

randamentul procesului de cuplare este mai mic, dar și calitatea colorantului final este serios afectată prin mărirea considerabilă a cantității de insolubile. Pe de altă parte, existența la sfârșitul cuplării a unui mic exces de acid p-aminobenzoil I nu afectează calitățile colorantului final deoarece se elimină în filtrat, dar scade randamentul procesului în raport cu acest intermediar. Suspensia roșie-violetă obținută în final, a avut o filtrabilitate extrem de scăzută. S-a redus pH-ul la 6.5-7 prin tratarea masei de reacție cu 4 ml HCl concentrat. După salefieri, masa de reacție a devenit relativ ușor filtrabilă. După uscare la temperatura de 70-80 °C timp de patru ore, s-au obținut 51 g colorant roșu. ($\eta=92.36\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max}=506\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=43.1$ ($\text{CH}_3\text{COONa } 1\%$); $\lambda_{\max}=508\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=60$ ($\text{NaOH } 0.1\text{ N}$);

CSS: $R_f=0.5$, eluent A.

SM: - figura 2.20. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 744.33.

Analiza tinctorială:

1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = roșu închis;
3. Randamentul coloristic = 98 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.18.

Tabelul 2.18. Rezistențele coloristice ale colorantului (5) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la	Neretratat	Diazotat	Retratat cu CuSO_4	Retratat cu Aniofix
Lumină	3-4	4	4	3
Apă rece	4-5	4-5	4-5	4-5
Spălat 40 °C	3-4	4-5	3	4-5
Transp. Alcalină	4	4	4	4-5
Frecare	4	3-4	4	4-5
Călcat	3-4	4-5	4-5	4-5

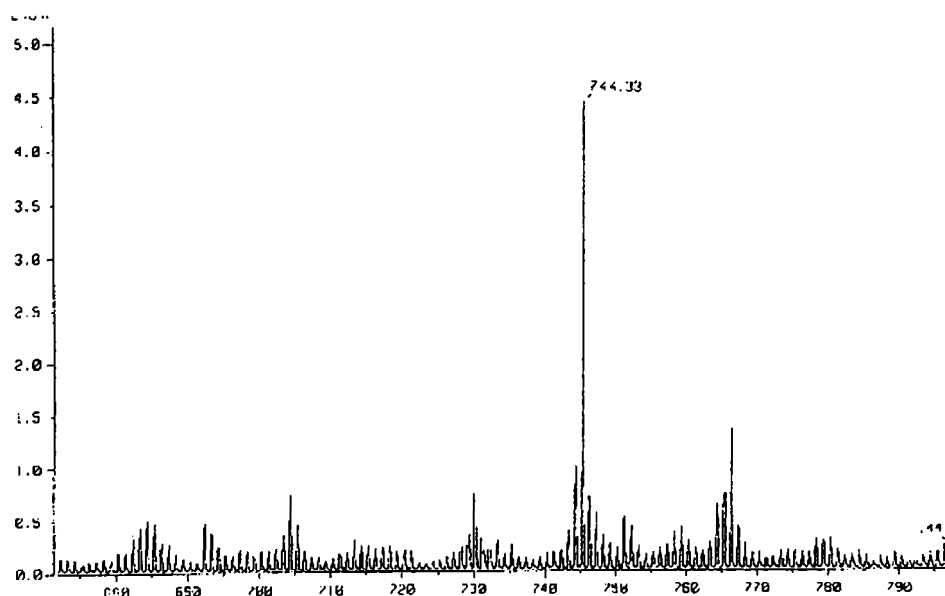
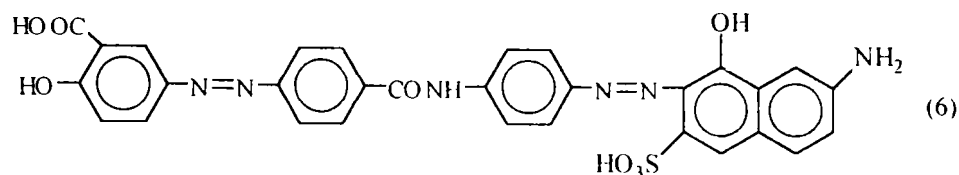


Figura 2.20. Spectrul de masă al colorantului (5).

II.4.2.4. Sinteza colorantului (6) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul γ .

Sinteza colorantului brun cu structura (6) s-a realizat prin cuplarea asimetrică a sării de diazoniu a DABA cu AS, urmată de cea de-a doua cuplare, cu acid γ . În prezenta teză s-au

stabilit parametrii optimi ai acestei sinteze și s-au determinat proprietățile fizico-chimice și tinctoriale ale colorantului (6).



Mod de lucru: S-au suspendat 30.5 g pastă acid γ 38 % (12.7 g (0.053 moli) acid γ) peste 100 ml apă; s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Concomitent, s-a adăugat și alcool izoamilic pentru spargerea spumei formate. Amestecului i s-au adăugat 30 g gheață pentru coborârea temperaturii la 6-8 °C. Peste soluția brună astfel obținută s-a introdus în decurs de 60 minute, o suspensie galbenă alcalină de intermediar A, obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. Viteza de cuplare a fost atât de mare încât după trei ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului, ceea ce ar determina formarea unui colorant galben parazit, a fost obligatorie prezența (pe tot parcursul reacției de cuplare) a unui exces de acid γ , exces care în finalul cuplării a fost de 2-3% față de colorantul brun. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru (alături de o picătură din masa de cuplare finală s-a aplicat o picătură dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație albastră). Pentru definitivarea reacției de cuplare, amestecul de reacție s-a menținut sub agitare încă o oră, la temperatura de 5-6 °C, asigurând un exces slab de acid γ . Deoarece prezența în colorantul brun a intermediarului diazoazoic deviază nuanța colorantului final și crește procentul de insolubile a fost obligatorie verificarea dispariției sale totale din masa de reacție, prin CSS. Final, masa de cuplare s-a acidulat, menținând temperatura la 6 °C, cu 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. La acest pH, s-a constatat că în masă a precipitat complet colorantul din amestec, care s-a separat prin filtrare, fără o salefieră prealabilă. După uscarea colorantului la 70-80 °C, s-au obținut 32.5 g colorant ($\eta=89.7\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max}=453\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=47.2$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max}=482\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=75.1$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.67$, eluent A.

SM: - figura 2.21. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 625.39.

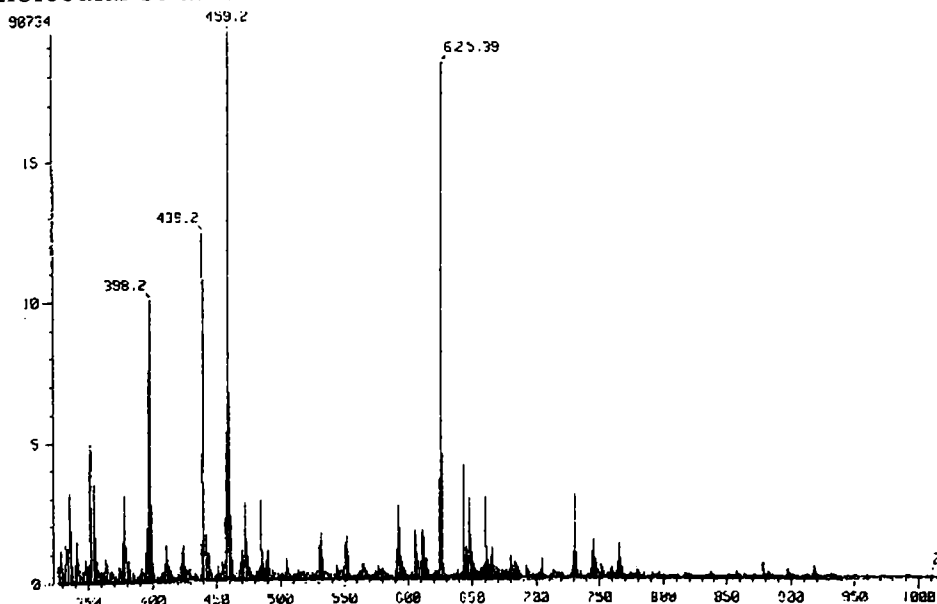


Figura 2.21. Spectrul de masă al colorantului (6).

Analiza tinctorială:

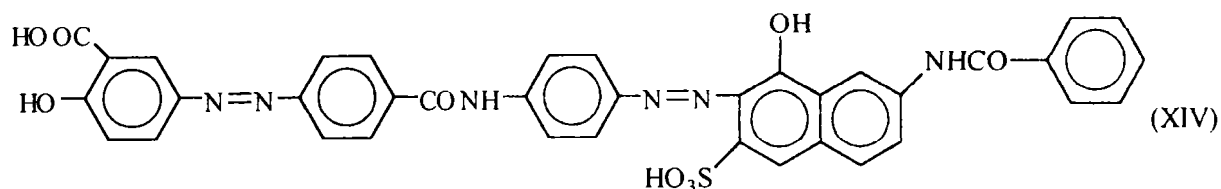
1. Intensitatea tip de vopsire = 2,5 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun-albăstrui;
3. Randamentul coloristic = 84 %;
4. Capacitatea de migrare = bună
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.19.

Tabelul 2.19. Rezistențele coloristice ale colorantului (6) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	2-3	2-3
Apă rece	4-5	4-5
Spălat 40 °C	4	4
Transp. Alcalină	4	4-5
Transp. Acidă	4	4-5
Frecare	4	4-5
Călcat	4-5	4-5

II.4.2.5. Sinteza colorantului (XIV) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul N- benzoil γ .

S-au stabilit condițiile de sinteză a colorantului (XIV), pe baza rezultatelor obținute în cadrul sintezelor anterioare.



Mod de lucru: S-au suspendat 17.9 g (0.052 moli) acid N-benzoil γ în 100 ml apă și s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Concomitent, s-a adăugat și alcool izoamilic pentru spargerea spumei formate. Amestecul s-a adus la temperatura de 4-6 °C prin adaos de 50 g gheață. Soluția brună astfel obținută s-a introdus în decurs de o oră peste o suspensie alcalină de intermediar A (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS). Masa de reacție s-a colorat rapid în brun. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. După trei ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului, a fost obligatorie prezența pe tot parcursul reacției de cuplare, precum și în final, a unui exces de acid benzoil γ . Prezența excesului s-a controlat în mod similar cu cel descris la sinteza II.4.2.4. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare la aceeași temperatură încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Controlul dispariției totale a intermediarului diazoazoic din masa de reacție s-a realizat prin CSS. În final, la masa de cuplare, cu temperatura de 6 °C s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. La acest pH, s-a constatat că în masă a precipitat complet colorantul din amestec, care s-a separat prin filtrare și s-a uscat la temperatura de 70-80 °C. S-au obținut 32.5 g colorant pur (η = 90.2 %).

Caracterizare:

VIS: λ_{\max} = 460 nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}$ = 50.1 (CH₃COONa 1%); λ_{\max} = 491 nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}}$ = 58.3 (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.54, eluent A.

SM: - figura 2.22. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 729.35.

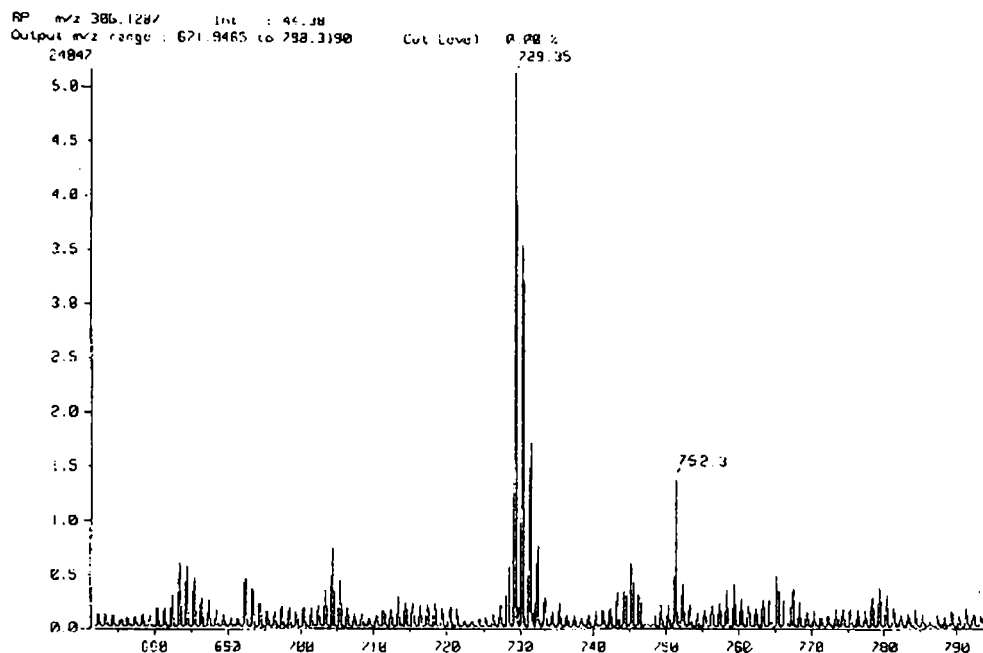
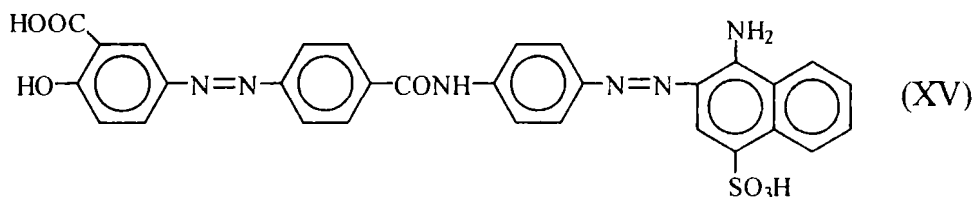


Figura 2.22. Spectrul de masă al colorantului (XIV).

II.4.2.6. Sinteza colorantului (XV) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul naftionic.

În urma cuplării alcaline a intermediarului A cu acidul naftionic s-a obținut un colorant roșu cu structura (XV). Condițiile optime de realizare a acestui procedeu s-au stabilit prin efectuarea a mai multe variante de sinteză și ținând seama de observațiile făcute la conducerea sintezelor efectuate anterior.



Mod de lucru: S-au introdus 11.8 g (0.052 moli) acid naftionic peste 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na_2CO_3 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Concomitent, s-a adăugat și alcool izoamilic pentru spargerea spumei formate. Amestecului i s-a adăugat și 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția brună s-a introdus în decurs de o oră peste suspensia galbenă alcalină de intermediar A (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS). Masa de reacție s-a colorat foarte rapid în roșu. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. După trei ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului a fost obligatorie asigurarea, pe tot parcursul reacției de cuplare, unui exces de acid naftionic. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație roșie. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare, la 6-8 °C și un exces slab de acid naftionic încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Controlul dispariției totale a intermediarului diazoazotic din masa de reacție s-a realizat prin CSS. În final, la masa de cuplare, s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. La acest pH, s-a constatat că în masă a precipitat complet colorantul din amestec, care s-a separat prin filtrare și s-a uscat la temperatura de 70-80 °C. S-au obținut 32.5 g colorant ($\eta = 89.4\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 45.2$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 49.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.52$, eluent A.

SM: - figura 2.23. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 609.43.

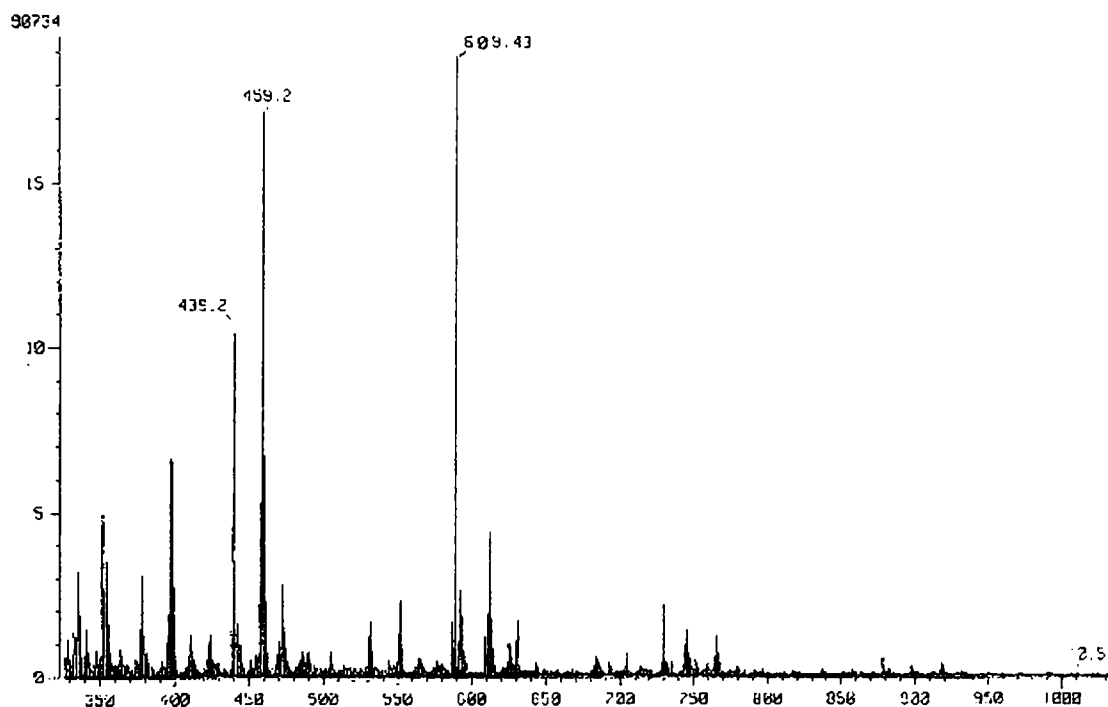
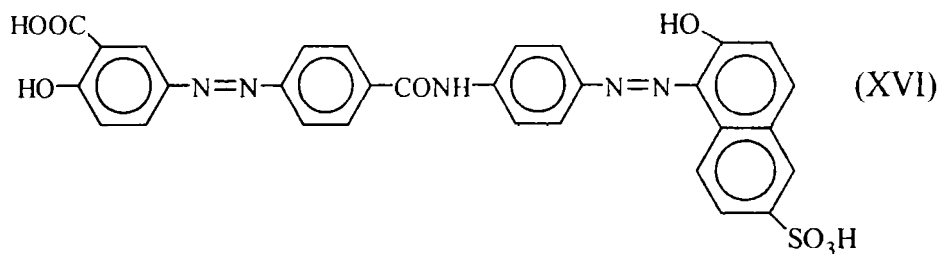


Figura 2.23. Spectrul de masă al colorantului (XV).

II.4.2.7. Sinteza colorantului (XVI) prin cuplarea intermediarului A cu acidul Schäffer.

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant roșu, cu structura (XVI) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul Schäffer.



Mod de lucru: S-au introdus 11.8 g (0.052 moli) acid Schäffer peste 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na_2CO_3 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Amestecului i s-a adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția brună s-a introdus în decurs de o oră peste suspensia alcalină de intermediar A, obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS. Masa de reacție s-a colorat foarte rapid în roșu. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. După patru ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului a fost obligatorie prezența (pe tot parcursul reacției de cuplare) a unui exces de acid Schäffer. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație roșie-vioacee. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare, la temperatura 4-6 °C și un exces slab de acid Schäffer încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Controlul dispariției totale a intermediarului diazoazoc din masa de reacție s-a realizat cromatografic. În final, la masa de

cuplare, cu temperatura de 10 °C s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. Colorantul din amestec a precipitat complet, după care s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 70°C. S-au obținut 30 g colorant ($\eta = 86.4\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 500$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 42.1$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 502$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 48.3$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.46$, eluent A.

SM: - figura 2.24. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 610.32.

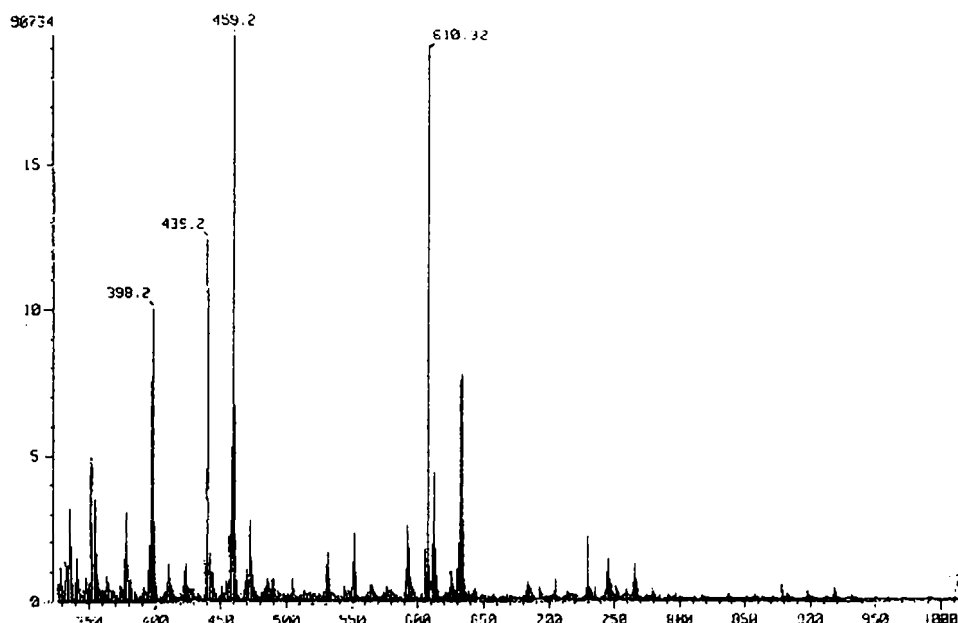
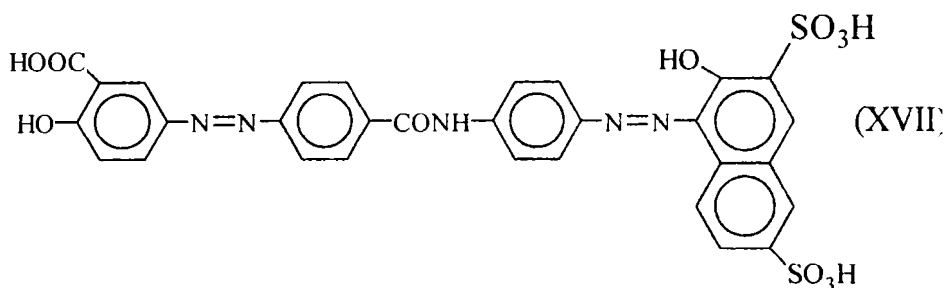


Figura 2.24. Spectrul de masă al colorantului (XVI).

II.4.2.8. Sinteza colorantului (XVII) prin cuplarea intermediarului A cu acidul R.

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant roșu, cu structura (XVII) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul R.



Mod de lucru: S-au introdus 18.2 g (0.052 moli) sare R peste 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na_2CO_3 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Amestecului i s-a adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția astfel obținută s-a introdus în decurs de 45 minute peste suspensia alcalină de intermediar A (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS). Masa de reacție s-a colorat în roșu. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 6-8 °C. După două ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului a fost obligatorie prezența (pe tot parcursul reacției de cuplare) a unui exces de sare R. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație roșu rubiniu. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare, în intervalul de temperatură menționat și un exces slab de sare R încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Controlul dispariției totale a

intermediarului diazoazoic din masa de reacție s-a realizat cromatografic, eluent A. În final, la masa de cuplare, cu temperatura de 10 °C s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. După salifiere cu NaCl, colorantul din amestec s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 70°C. S-au obținut 34 g colorant pur ($\eta = 90.2\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 502\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 48.9$ ($\text{CH}_3\text{COONa } 1\%$); $\lambda_{\max} = 503\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 49.5$ ($\text{NaOH } 0.1\text{ N}$);

CSS: $R_f = 0.41$, eluent A.

SM: - figura 2.25. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 691.34.

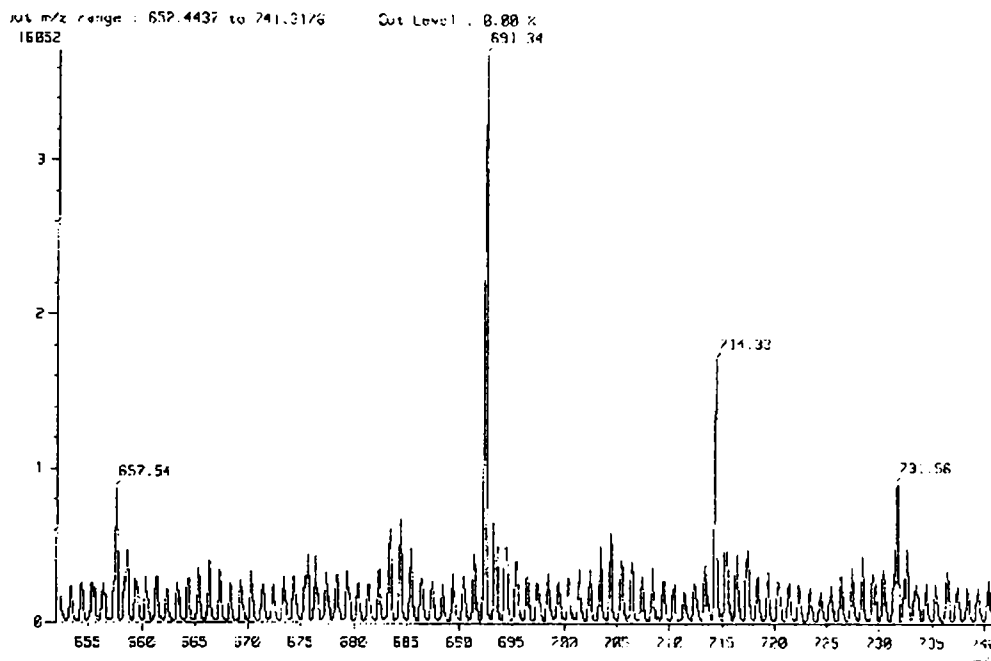
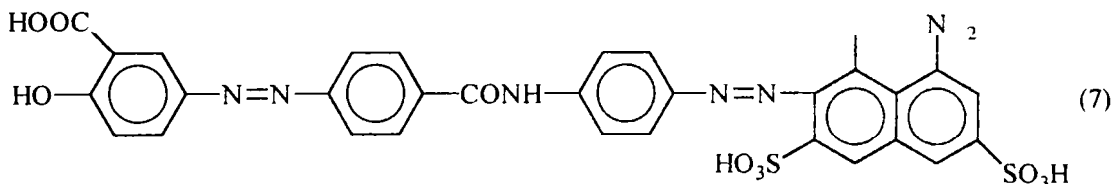


Figura 2.25. Spectrul de masă al colorantului (XVII).

II.4.2.9. Sinteza colorantului (7) prin cuplarea intermediarului A cu acidul H.

S-au stabilit parametri optimi ai sintezei unui colorant roșu-violet prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu acidul H.



Mod de lucru: S-au introdus 16.6 g (0.052 moli) acid H 100 % peste 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na_2CO_3 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Amestecului i s-a adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția brună s-a introdus în decurs de o oră peste o suspensie alcalină de intermediar A (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS). Masa de reacție s-a colorat foarte rapid în roșu. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. După două ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pe tot parcursul reacției de cuplare a fost obligatorie prezența unui exces slab de acid H, care s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație violetă. Pentru definitivarea reacției de cuplare, amestecul de reacție s-a menținut încă o oră sub agitare, la 6-8 °C, asigurând exces slab de acid H. Controlul dispariției totale a

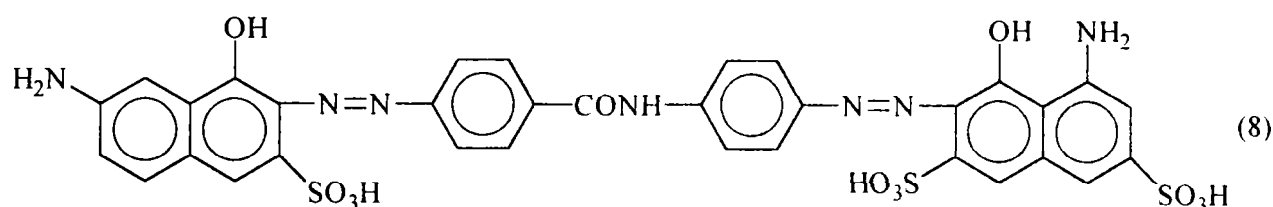
intermediarului diazoazoic din masa de reacție s-a realizat cromatografic. În final, la masa de cuplare s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. Colorantul din amestec a precipitat complet, după care s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 70°C. S-au obținut 32.5 g colorant pur ($\eta = 89.5\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 518$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 27.2$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 520$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 32.8$ (NaOH 0.1 N);
CSS: $R_f = 0.88$, eluent A.

II.4.2.10. Sinteza colorantului (8) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul γ și cu acidul H.

Prin reacția de cuplare a sării de bis diazoniu a DABA cu acidul γ și cu acidul H se obține un colorant violet cu structura (8) [84]. S-au stabilit parametrii optimi ai acestei sinteze și s-a caracterizat colorantul obținut.



Mod de lucru: S-au suspendat în 100 ml apă, 11.6 g (0.05 moli) acid γ , s-au adăugat 20 g gheață până la temperatura de 10-12°C și 110 ml soluție de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 3.5-4. Amestecul s-a introdus în decurs de 45-60 minute peste o soluție de sare de bis-diazoniu obținută din 0.05 moli DABA (trată în prealabil, la temperatura de 0°C cu 52 ml soluție de acetat de sodiu 20 %, până la atingerea unui pH =3). Viteza de cuplare a fost mare, constatându-se formarea instantanee a monocuplatului roșu-violet, greu solubil. Pentru menținerea pH-ului în intervalul 3.5-4, a fost necesară adăugarea pe parcursul reacției a încă 5 g acetat de sodiu anhidru (sub formă de soluție 20 %). Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare timp de 3-4 ore, până la dispariția DABA bis-diazotate din masa de cuplare. Dispariția sării de tetrazoniu din masa de cuplare s-a verificat prin reacția în picături pe hârtie de filtru cu o suspensie apoasă de acid H, deci prin urmărirea formării următorului colorant: acid H ←DABA→acid H, care deși este tot violet, are o nuanță mai ternă. Pentru controlul prezenței acidului γ în masa de reacție, s-a utilizat tot reacția în picături pe hârtie de filtru. S-a utilizat o soluție acidă de PNA diazotată, cu care acidul γ cuplat acid formează un colorant violet-brun, intersecția aureolelor fiind de culoare violet pal. La suspensia de monocuplat rezultată, având temperatura de 3-5 °C, s-au adăugat 25 ml soluție apoasă de acetat de sodiu 20 % până la atingerea unui pH de 5-5.5 și 20 g gheață până la temperatura de 0 °C.

Separat, s-au suspendat în 100 ml apă 15.5 g (0.05 moli) de acid H și suspensia astfel obținută a fost tratată cu 120 ml soluție apoasă de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 9-9.2 și 150 g gheață, pentru răcirea amestecului până la 2-5 °C. Peste soluția alcalină de sare disodică a acidului H s-a introdus suspensia de monocuplat (acid γ ←DABA) obținută anterior, în paralel cu 100 ml soluție apoasă de Na₂CO₃ 20 % (răcită la 10-12 °C), astfel încât pH-ul să se mențină permanent în masa de cuplare finală în intervalul 8.7-9. Temperatura masei finale de reacție a fost cuprinsă între 2 și 5 °C. Controlul reacției de cuplare s-a făcut în prima instanță prin urmărirea excesului de sare disodică a acidului H, prin reacția în picături pe hârtie de filtru cu soluție de PNA diazotată. Un exces constant de acid H în masa de reacție a constituit un prim indiciu că reacția de cuplare s-a încheiat. Un control mai concludent al procesului de cuplare a fost controlul cromatografic: la o probă din masa de reacție s-a adăugat rezorcină, s-a alcalinizat sub agitare câteva minute, după care s-a cromatografiat pe plăci de Silicagel G, cu eluentul C. La prezența în masa de reacție a intermediarului: acid

γ -DABA, pe cromatogramă s-a constatat apariția unui spot roșu-oranj. Reacția de cuplare finală s-a încheiat după trei ore, iar masa de reacție a fost tratată cu 8 ml HCl 30% până la pH 7-7.2, cu adăugarea concomitentă de alcool izoamilic. Datorită solubilității pronunțate în mediu apos neutru a colorantului violet, pentru separarea sa din masa de reacție a fost necesară salifierea amestecului, prin adăos de clorură de sodiu. Adăugarea s-a realizat în porțiuni de 10 g, la interval de 20 minute, pentru a se permite dizolvarea totală a sării. După filtrarea colorantului și uscarea sa la temperatura de 80 °C, s-au obținut 40 g de colorant violet ($\eta = 86.13\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 524\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 52.4$ ($\text{CH}_3\text{COONa } 1\%$); $\lambda_{\max} = 524\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 52.4$ ($\text{NaOH } 0.1\text{ N}$);

CSS: $R_f = 0.73$, eluent A.

SM: - figura 2.26. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 806.28.

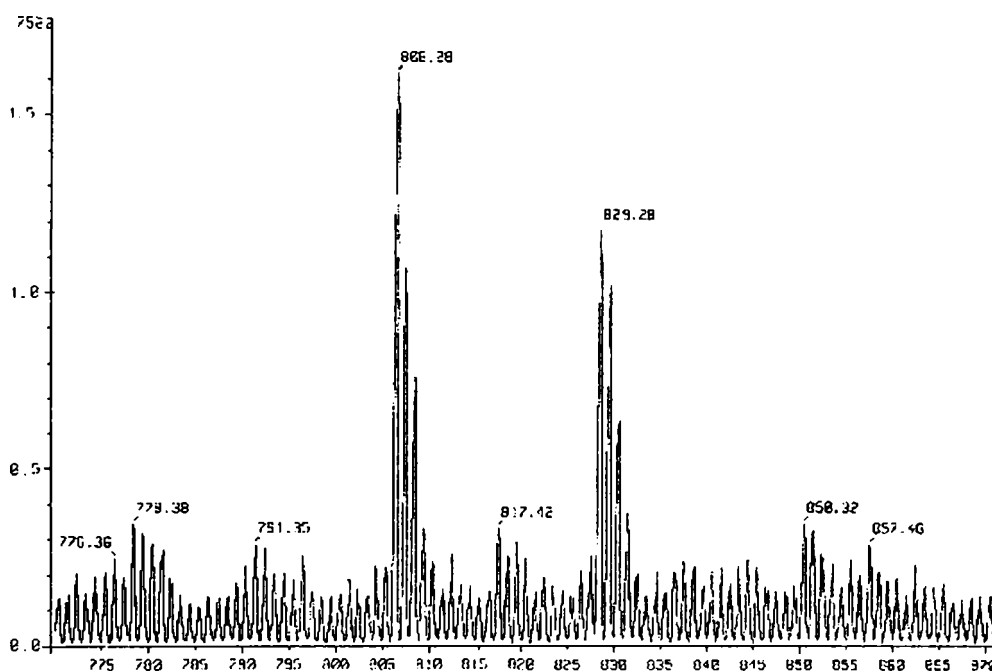


Figura 2.26. Spectrul de masă al colorantului (8).

Analiza tinctorială:

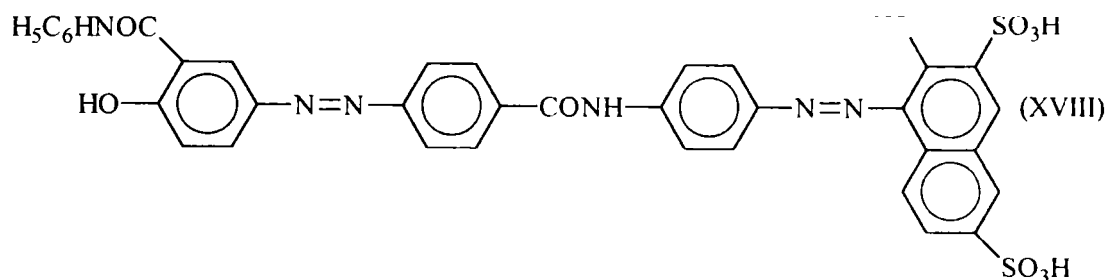
1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = roșu albăstrui;
3. Randamentul coloristic = 95 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.20.

Tabelul 2.20. Rezistențele coloristice ale colorantului (8) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la	Neretratat
Lumină	3-4
Apă rece	3-4
Spălat 40 °C	4
Transp. Alcalină	4
Transp. Acidă	3-4
Frecare	3-4
Călcat	4-5

II.4.2.11. Sinteza colorantului (XVIII) prin cuplarea intermediarului AA cu acidul R.

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant roșu-portocaliu cu structura (XVIII), prin reacția de cuplare a intermediarului AA cu acidul R.



a. Sinteza intermediarului AA prin monocuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu salicilanilida.

Mod de lucru: S-au suspendat 11.1 g (0.051 moli) salicilanilidă într-o soluție caldă (40°C) formată din 1.5 g (0.0141 moli) Na₂CO₃ în 45 ml apă, apoi s-au mai adăugat încă 10 ml soluție NaOH 30% și gheață pentru răcire la 5°C. Amestecul s-a introdus în decurs de 45 minute, sub agitare, într-o suspensie rece, slab alcalină, de sare de bis-diazoniu preparată din 0.1 moli DABA. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de două ore, la temperatura de 5 °C pentru definitivarea monocuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS, eluent butanol:acetona:apă= 5:5:3). S-a obținut o suspensie portocalie, slab alcalină, având un pH=7-7.5, care s-a utilizat imediat la cea de-a doua cuplare.

b. Cuplarea cu acidul R.

Mod de lucru: S-au suspendat 18.2 g (0.052 moli) sare R în 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Amestecului astfel obținut i s-a adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția astfel obținută s-a introdus în decurs de 60 minute peste suspensia alcalină obținută anterior. Masa de reacție s-a colorat în roșu. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 6-8 °C. După trei ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea diazocolorantului a fost obligatorie prezența (pe tot parcursul reacției de cuplare) a unui exces de sare R. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație roșu rubiniu. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare, în intervalul de temperatură menționat și un exces slab de sare R încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Controlul dispariției totale a intermediarului diazoazoic din masa de reacție s-a realizat cromatografic, eluent A. În final, la masa de cuplare, cu temperatura de 10 °C s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. După salifiere cu NaCl, colorantul din amestec s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 70°C. S-au obținut 33 g de colorant ($\eta = 83.8\%$).

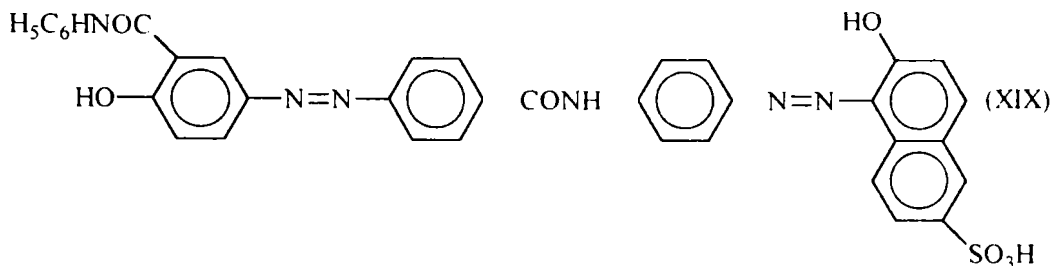
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 430$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 44.47$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 449$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 45.4$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.53$, eluent A.

II.4.2.12. Sinteza colorantului (XIX) prin cuplarea intermediarului AA cu acidul Schäffer.

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant roșu-portocaliu cu structura (XIX), prin reacția de cuplare a intermediarului AA cu acidul Schäffer.



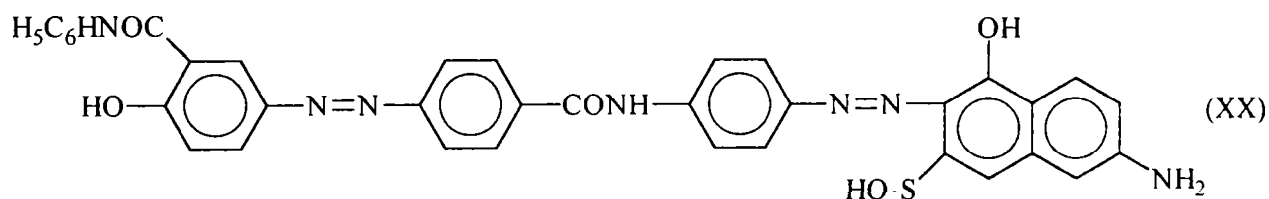
Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 13.6 g (0.051 moli) sare Schäffer purificată în 100 ml apă și 28 g (24 ml, 0.054 moli) soluție de Na₂CO₃ 20% pentru aducerea pH-ului în jur de 9. Amestecului astfel obținut i s-a adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 3-5 °C. Soluția s-a introdus în decurs de 60 minute peste o suspensie alcalină obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 11.5 g (0.054 moli) salicilanilidă. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de patru ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a PNA) și prin CSS în același sistem ca la II.4.2.11. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de sare Schäffer, decelabilă prin dozare cu soluție de bis-diazodivat al o- dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DABA. Masa de reacție s-a salefiat cu NaCl, iar colorantul s-a putut separa prin filtrare și s-a uscat la 60°C. S-au obținut 25 g de colorant (η= 80.3 %).

Caracterizare:

VIS: λ_{max}= 412 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 42.3 (CH₃COONa 1%); λ_{max}= 442 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 42.6 (NaOH 0.1 N);
CSS: R_f= 0.675, eluent A

II.4.2.13. Sinteza colorantului (XX) prin cuplarea intermediarului AA cu acidul I.

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant roșu cu structura (XX), prin reacția de cuplare a intermediarului AA cu acidul I.



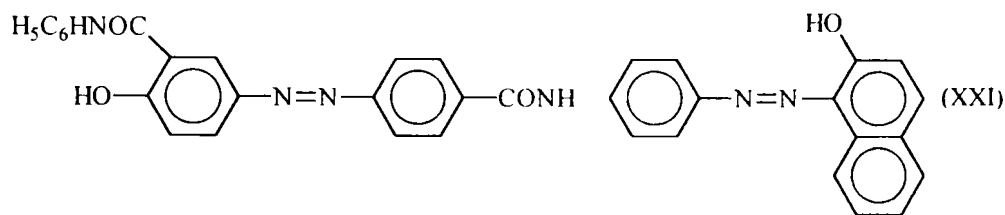
Mod de lucru: S-au suspendat 12 g acid I 100 % (0.051 moli) în 150 ml apă. Suspensia s-a agitat timp de 30 minute, după care s-a tratat cu o soluție de Na₂CO₃ 20 % până la pH 8-8.5. Pentru evitarea spumării s-a utilizat alcool izoamilic. Soluția s-a introdus în decurs de 60 minute peste o suspensie alcalină de intermediar AA (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA monocuplată cu 11.5 g (0.05 moli) salicilanilidă). Temperatura masei de reacție a fost menținută în intervalul 4-6 °C. După două ore, cuplarea a fost practic încheiată. La sfârșitul adăugării acidului I peste suspensia de monocuplat, a fost necesară verificarea prezenței cuplantei prin reacția în picături cu acidul sulfanilic diazotat. Pe tot parcursul cuplării s-a menținut în masa de reacție un exces slab de componentă de cuplare (în jur de 5 %). Controlul evoluției reacției și estimarea sfârșitului reacție de cuplare s-a realizat cromatografic, similar cu modul descris la II.4.2.1. S-a adus pH-ul la 7-7.5 prin tratarea masei de reacție cu 2 ml HCl concentrat, s-a salefiat cu 20 g NaCl și s-a filtrat. Colorantul s-a uscat la 70-80 °C timp de patru ore. S-au obținut 23 g de colorant (η= 79.67 %).

Caracterizare:

VIS: λ_{max}= 450 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 45.7 (CH₃COONa 1%); λ_{max}= 452 nm, E_{1cm}^{1g/l} = 46.03 (NaOH 0.1 N);
CSS: R_f= 0.57, eluent A.

II.4.2.14. Sinteza colorantului (XXI) prin intermediarului AA cu 2-naftol.

Colorant roșu cu structura (XXI), este un compus nou, nementionat în literatură și s-a sintetizat prin cuplarea intermediarului AA cu 2-naftolul.



Mod de lucru: S-au suspendat 5.9 g 2-naftol în 60 ml apă, și 2 g NaOH. Amestecul s-a încălzit la 60 °C și s-a menținut sub agitare la această temperatură timp de o oră, pentru obținerea 2-naftolatului de sodiu. Soluția limpede, de 2-naftolat de sodiu s-a răcit la 25 °C cu 50 g gheață și s-a adăugat peste o suspensie alcalină de intermediar AA (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA bis-diazotată, monocuplată cu 11.5 g (0.05 moli) salicilanilidă). Adăugarea soluției de 2-naftolat s-a realizat în ritm alert, timp de 30 minute. În continuare, amestecul de reacție s-a tratat cu o soluție 25 ml Na₂CO₃ de concentrație 20 %, și menținând temperatura în intervalul 12-15 °C, masa de reacție s-a mai agitat timp de trei ore, după care s-au introdus în decurs de 30 minute 15 ml soluție apoasă de NaOH 10 % și s-a menținut încă 4 ore sub agitare. Definitivarea reacției de cuplare s-a verificat prin CSS. Astfel, din 20 în 20 minute s-au prelevat probe din masa de reacție, s-au aplicat pe plăci de silicagel G, care s-au dezvoltat, utilizând eluentul A. S-a urmărit dispariția spotului cromatografic al intermediarului DABA→salicilanilidă, precum și formarea colorantului final. Suspensia de colorant obținută s-a adus la pH=6.5, prin adăugarea unei soluții de HCl 16 %. Colorantul s-a filtrat și s-a uscat la 70-80°C. S-au obținut 26 g de colorant ($\eta = 72.5\%$).

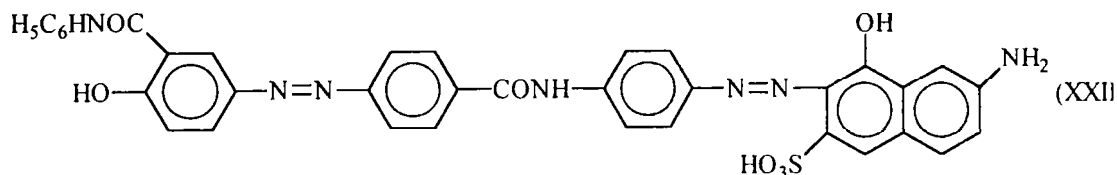
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 455$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 27.5$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 453$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 26.4$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.48$, eluent A.

II.4.2.15. Sinteza colorantului (XXII) prin cuplarea intermediarului AA cu acid γ .

S-a elaborat o procedură de sinteză a colorantului brun (XXII), prin cuplarea intermediarului AA cu acidul γ .



Mod de lucru: S-au suspendat 30.5 g pastă acid γ 38 % (12.7 g, (0.053 moli) acid γ 100 %) peste 100 ml apă, s-au adăugat 12.5 ml soluție de Na₂CO₃ 20 % până la atingerea unui pH de 8.2-8.5. Concomitent, s-a adăugat și alcool izoamilic pentru spargerea spumei formate. Amestecului i s-au adăugat 30 g gheață pentru atingerea temperaturii de 6-8 °C. Soluția brună s-a introdus în decurs de o oră peste o suspensie alcalină de intermediar AA (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA bis-diazotată, monocuplată cu 11.5 g (0.05 moli) salicilanilidă). Masa de reacție s-a colorat foarte rapid în brun, aureola unei picături din masă, aplicată pe hârtie de filtru a fost brună, dar în scurt timp a devenit incoloră datorită precipitării colorantului brun. Temperatura de reacție s-a menținut în intervalul 4-6 °C. Viteza de cuplare a fost atât de mare încât după trei ore, reacția de cuplare a fost practic încheiată. Pentru a se evita descompunerea

diazocolorantului, ceea ce ar determina formarea unui colorant galben parazit, a fost obligatorie prezența (pe tot parcursul reacției de cuplare) a unui exces de acid γ , exces care în finalul cuplării a fost de 2-3% față de colorantul brun. Prezența excesului s-a controlat prin reacția în picături pe hârtie de filtru, prin aplicarea alături de o picătură din masa de cuplare finală a unei picături dintr-o soluție de o-dianisidină bis-diazotată alcalinizată, când la intersecția aureolelor s-a observat o colorație albastră. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare, la temperatura de 5-6 °C și un exces slab de acid γ încă o oră pentru definitivarea reacției de cuplare. Deoarece prezența în colorantul brun a intermediarului diazoazoic deviază nuanța colorantului final și crește procentul de insolubile a fost obligatorie stabilirea dispariției sale totale din masa de reacție prin CSS, eluent A. În final, la masa de cuplare, cu temperatura de 6 °C s-au adăugat 2.5 ml HCl concentrat, până la atingerea pH-ului de 7-7.2. La acest pH, s-a constatat că în masă a precipitat complet colorantul din amestec, care s-a separat prin filtrare, fără o salefieră prealabilă. După uscarea colorantului la 70-80 °C, s-au obținut 32.5 g colorant ($\eta = 79.67\%$).

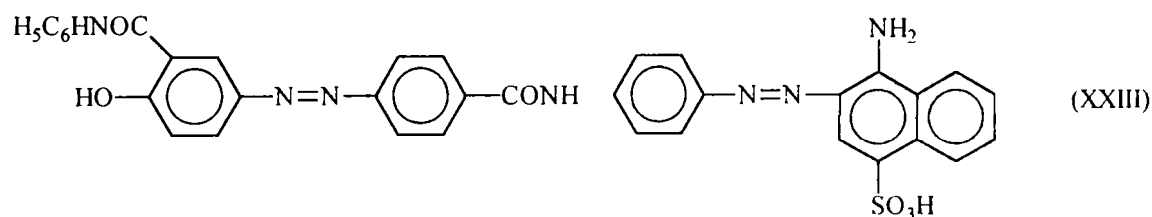
Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 450$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 40.4$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 450.75$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 40.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.88$, eluent A.

II.4.2.16. Sinteza colorantului (XXIII) prin cuplarea intermediarului AA cu acid naftionic.

Colorantul roșu-portocaliu (XXIII) s-a obținut printr-un procedeu propriu de sinteză, prin cuplarea intermediarului AA cu acidul naftionic.



Mod de lucru: S-au suspendat sub agitare 11.2 g (0.051 moli) naftionat de sodiu în 100 ml apă și 1 g CH_3COONa . Amestecul s-a introdus în decurs de 45 minute, sub agitare, peste o suspensie alcalină de intermediar AA (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA bis-diazotată, monocuplată cu 11.5 g (0.05 moli) salicilanilidă. Concomitent, s-au adăugat și 24 ml soluție de Na_2CO_3 20% pentru menținerea pH-ului în jur de 8. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de trei ore pentru definitivarea cuplării. Evoluția reacției de cuplare a fost urmărită prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a p-nitroanilinei) și prin CSS. S-a urmărit ca în final, în masa de reacție să existe un exces (cca 3%) de acid naftionic, decelabil prin dozare cu o soluție de bis-diazoderivat a o-dianisidinei, cu care formează un colorant roșu cu R_f diferit de cel al colorantului cu DABA. Produsul obținut s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 60°C. S-au obținut 30 g colorant ($\eta = 78.7\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 465$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 36.1$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 465$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 36.2$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.76$, eluent A.

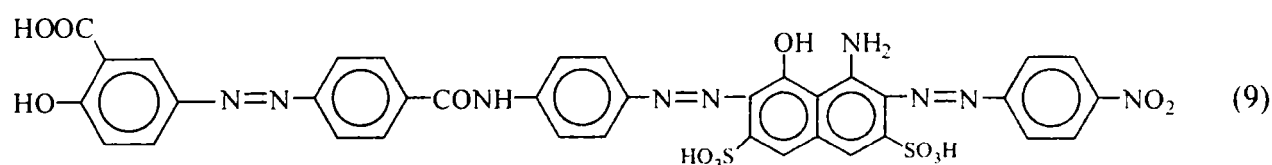
II.4.3. SINTEZE DE COLORANȚI TRIS-AZOICI.

S-au sintetizat 10 coloranți trisazoici de nuanță verde, brună și neagră, dintre care 6 sunt compuși noi. Sinteza coloranților cu structurile (9), (10), (12), (XXIV) și (XXVIII) s-a realizat prin cuplarea intermediarului A cu compușii (20), (21), (23), (24) și (30) a căror sinteză a fost descrisă în capitolul II.1.2. În ceea ce privește sinteza coloranților de nuanță neagră cu structurile (11), (XXV) și (XXVI), sinteza acestora a implicat într-o primă etapă cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu compusul monoazoic obținut prin cuplarea alcalină a sării de diazoniu a anilinei cu acidul H, urmată de cuplarea compusului disazoic astfel obținut cu următoarele componente de cuplare: m-fenilendiamina, rezorcina și m-toluiden-diamina.

Coloranții sintetizați s-au analizat prin CSS și spectrofotometrie în domeniul vizibil. Compușii (9), (XXIV)-(XXVIII) au fost caracterizați și prin spectroscopie de masă. În cazul coloranților (9)-(12), s-a efectuat și analiza tinctorială.

II.4.3.1. Sinteza colorantului (9) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (21).

Prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (21) (acid H cuplat cu PNA) s-a obținut colorantul verde cu structura (9). Acest colorant este cunoscut în literatură [92] și s-a sintetizat în scopul lărgirii paletii de nuanțe a coloranților având DABA drept componentă centrală și pentru a fi utilizat în studii termodinamice ale vopsirii.



Mod de lucru: În 100 ml apă s-au suspendat 23 g (0.0512 moli) colorant monoazoic (21) purificat, sub formă de sare disodică, reprezentând un exces de 5% față de cantitatea stoichiometrică. S-au introdus apoi 20 ml soluție de Na₂CO₃ 20% până la atingerea pH-ului de 8.8-9 și 60 g gheață, când s-a ajuns la temperatura de 5°C. După agitarea masei de reacție timp de 30 minute, peste soluția astfel obținută s-a introdus rapid o suspensie alcalină de intermediar A, obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS. Pentru definitivarea cuplării, amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 4-5 ore, la 4-5 °C. S-a urmărit în permanență existența în masa de reacție a unui exces de componentă de cuplare deoarece s-a observat că în caz contrar colorantul final obținut s-a depreciat, ceea ce a avut drept efect devierea nuanței colorantului verde spre galben, apariția unor cantități apreciabile de insolubile în colorantul final datorită solubității scăzute a produsului de descompunere a intermediarului diazoazoic și scăderea rezistențelor coloristice. Datorită faptului că colorantul monoazoic este foarte solubil în apă în mediu alcalin, prezența sa în masa s-a vizualizat simplu, prin urmărirea aureolei unei picături aplicate pe hârtie de filtru, care este albastru-violetă în prezența monoazoicului. După o oră de la amestecarea reactanților s-a cromatografiat o probă din masa de cuplare pe plăci de Silicagel G cu eluentul A. S-au aplicat soluții cu concentrații de aproximativ 0.1, 0.3 și 0.5 %. S-a constatat că la o dozare corectă a reactanților, în cazul prezenței unei cantități mari de colorant diazoazoic galben a existat și un exces mare de colorant albastru monoazoic. Această situație s-a menținut timp de cca. 2 ore de la începutul cuplării după care s-a sesizat o scădere a intensității petelor corespunzătoare. Pata corespunzătoare intermediarului galben a fost plasată deasupra colorantului verde, uneori sub formă de coadă dar distinct față de colorantul verde. Pata corespunzătoare colorantului monoazoic a fost situată sub pata colorantului verde în

eluentul mai sus menționat. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat tot cromatografic, prin cromatografierea unei probe din masa de cuplare în paralel cu o probă de colorant obținut prin cuplarea unei mici cantități de colorant galben disazoic cu acid H (colorant de culoare albastru violet în mediu amoniacal). Atunci când proba prelevată din masa de cuplare nu a mai prezentat pata corespunzătoare colorantului albastru-violet, cuplarea s-a considerat încheiată. După constatarea dispariției intermediarului A, masa de cuplare s-a adus la pH 7-7.2 prin tratare cu 6 ml HCl concentrat, iar colorantul verde obținut s-a separat prin filtrare. În scopul eliminării totale a colorantului monoazoic în exces, după filtrare, colorantul s-a spălat cu o soluție de NaCl 10%. După uscare la 80°C, s-au obținut 42 g colorant ($\eta = 91.13\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max}^1 = 650\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 29.7$; $\lambda_{\max}^2 = 705\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 28.9$ ($\text{CH}_3\text{COONa } 1\%$); $\lambda_{\max} = 640\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 35.1$ ($\text{NaOH } 0.1\text{ N}$);

CSS: $R_f = 0.77$, eluent A;

SM: - figura 2.27. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 854.34.

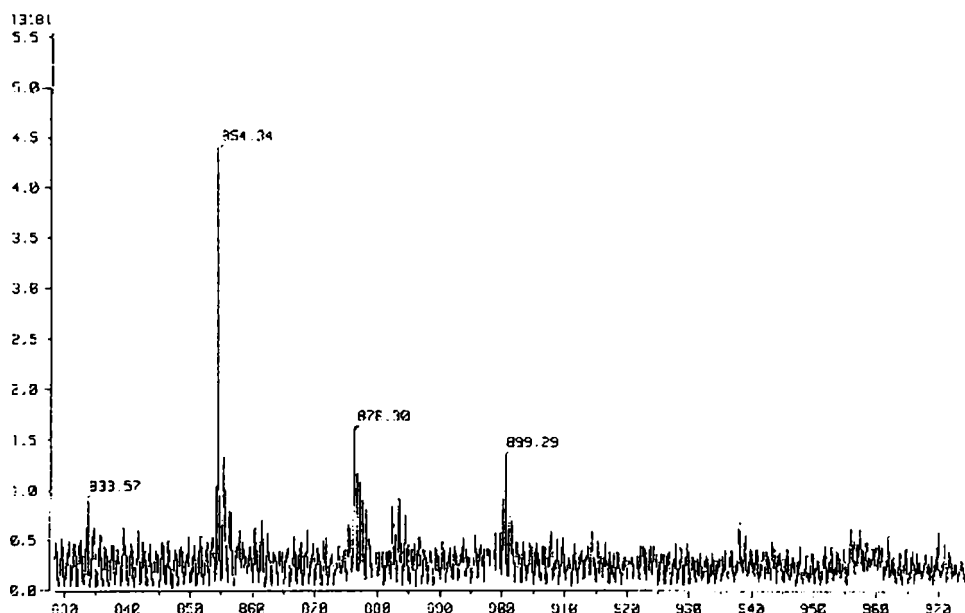


Figura 2.27. Spectrul de masă al colorantului (9).

Analiza tinctorială:

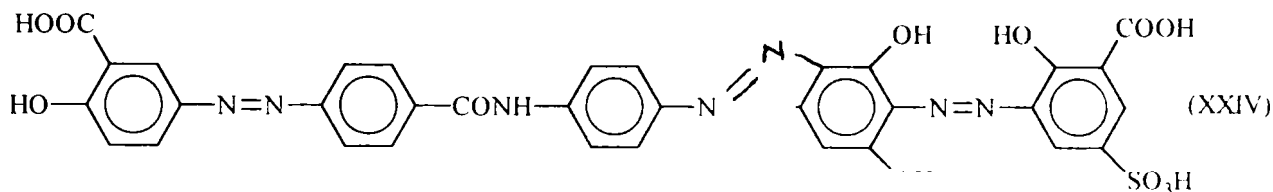
1. Intensitatea tip de vopsire = 3 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = verde albastrui;
3. Randamentul coloristic = 78.5 %;
4. Capacitatea de migrare = medie
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.21.

Tabelul 2.21. Rezistențele coloristice ale colorantului (9) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu Aniofix
Lumină	3-4	4
Apă rece	3-4	4-5
Spălat 40 °C	4	4-5
Transp. Alcalină	3-4	4
Transp. Acidă	2-3	4
Frecare	5	5
Călcat	4-5	5

II.4.3.2. Sinteza colorantului (XXIV) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (23).

S-a elaborat un procedeu de sinteză a unui colorant brun (XXIV) prin cuplarea intermediarului A cu intermediarul (23) (rezorcină←acid 3-amino-5-sulfosalicilic).



Mod de lucru: S-au suspendat 16.3 g (0.0512 moli) colorant monoazoic (23) purificat, sub formă de sare disodică, reprezentând un exces de 5% față de cantitatea stoichiometrică în 100 ml apă. S-au introdus apoi 20 ml soluție de Na_2CO_3 20% până la atingerea pH-ului de 10-11.5 și 60 g gheață, când s-a ajuns la temperatura de 5°C. După agitarea masei de reacție timp de 30 minute, peste soluția astfel obținută s-a introdus rapid o suspensie alcalină de intermediar A (obținută din 11.6 g (0.05 moli) DABA și monocuplată cu 7.4 g (0.054 moli) AS). Pentru definitivarea cuplării, amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 6 ore, la 4-5 °C. S-a urmărit în permanență existența în masa de reacție a unui exces de componentă de cuplare deoarece s-a observat că în caz contrar colorantul final obținut s-a depreciat, ceea ce a avut drept efect apariția unor cantități apreciabile de insolubile în colorantul final și scăderea rezistențelor coloristice. pH-ul masei de reacție s-a menținut în permanență în intervalul 8.5-8.7. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat cromatografic, cu eluentul C, urmărindu-se totodată și dispariția intermediarului A prin reacția în picături. După constatarea dispariției intermediarului A, masa de cuplare, s-a încălzit la 90 °C iar colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. În scopul eliminării totale a colorantului monoazoic în exces, după filtrare, colorantul s-a spălat cu o soluție de NaCl 10%. După uscarea la 80°C, s-au obținut 32 g colorant ($\eta=86.44\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\text{max}}=514\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=31.6$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\text{max}}=518\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=32.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.84$, eluent A;

SM: - figura 2.28. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 740.44.

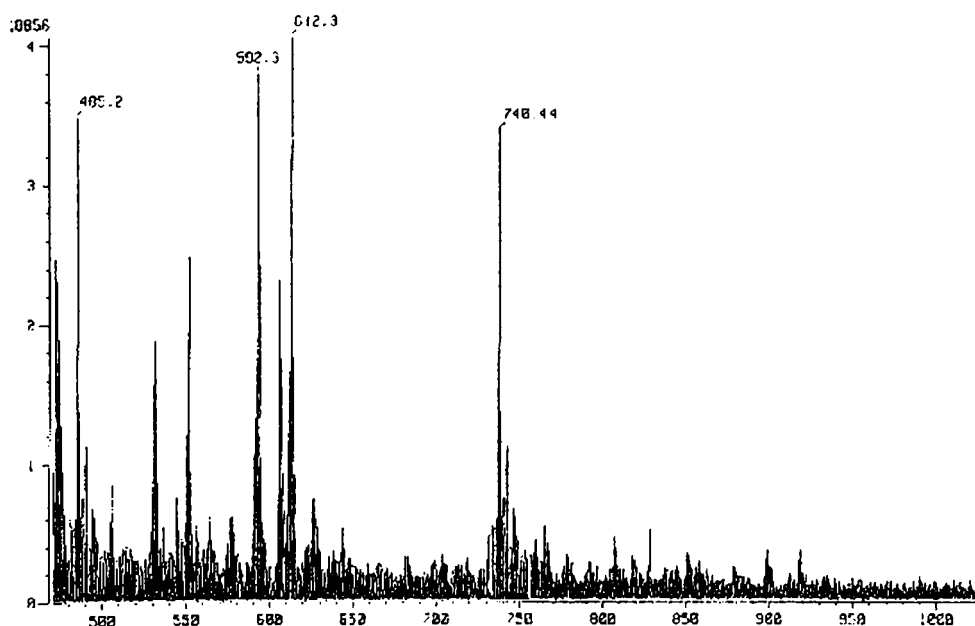
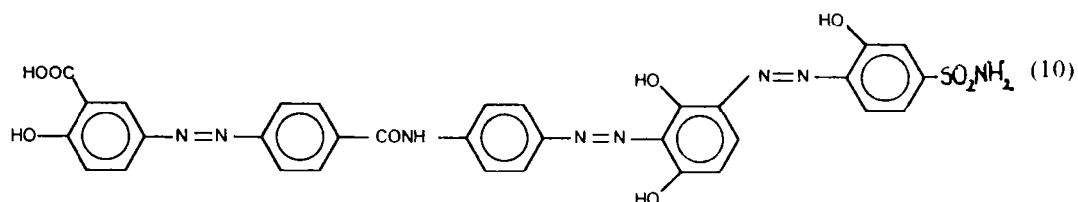


Figura 2.28. Spectrul de masă al colorantului (XXIV).

II.4.3.3. Sinteza colorantului (10) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (24).

Prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (24) (rezorcină←2-aminofenol-4-sulfonamidă) [98] s-a obținut un colorant brun cu structura (10) :



Mod de lucru: S-au suspendat 15.1 g (0.0512 moli) colorant monoazoic (24) purificat în 100 ml apă și s-au tratat cu 10 ml soluție de Na₂CO₃ 20% până la pH 8.5. Peste soluția brună de colorant monoazoic s-au adăugat 50 g gheață și s-a agitat timp de 30 minute. Soluția obținută s-a introdus în decurs de 45 minute peste o suspensie de intermediar A (obținută din 0.5 moli DABA și 0.502 moli de AS). Evoluția reacției de cuplare s-a urmărit cromatografic, verificând dispariția din masa de reacție a intermediarului A (eluent A). În paralel, s-a efectuat și următoarea analiză: la aproximativ 20 g suspensie din masa de cuplare s-au adăugat 3-4 g acid H dizolvat în 10 ml apă și alcalinizat la pH 9- 9.5 cu soluție apoasă de Na₂CO₃ 20%. Amestecul, s-a agitat 5 minute și s-a cromatografiat în paralel cu colorantul AS ← DABA→ acid H. Absența colorantului roșu-violet cu structura de mai sus în proba din masa de cuplare tratată cu acid H constituie un indiciu sigur al sfârșitului cuplării cu colorantul monoazoic. Pentru obținerea unui colorant corespunzător din punct de vedere tinctorial este obligatoriu ca în tot timpul cuplării finale să existe un exces de monoazoic, care în final nu trebuie să depășească 2-3%. După menținerea sub agitare a amestecului de reacție timp de 4.5 ore, la temperatura de 2°C, cuplarea s-a considerat încheiată. La suspensia de colorant obținută s-au adăugat 5 ml HCl 16% până la pH 6.5, spărgându-se intermitent și spuma formată. Colorantul s-a separat prin filtrare. După uscare la 70- 80 °C s-au obținut 44.7 g colorant ($\eta = 92.56\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 518$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 58.3$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 520$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 59.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.48$, eluent A;

Analiza tinctorială:

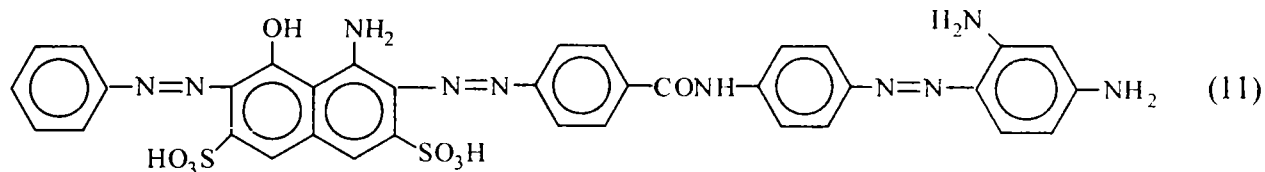
1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun roșcat;
3. Randamentul coloristic = 70 %;
4. Capacitatea de migrare = medie
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.22.

Tabelul 2.22. Rezistențele coloristice ale colorantului (10) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄	Retratat cu Aniofix
Lumină	3-4	4	4
Apă rece	4-5	4-5	4-5
Spălat 40 °C	3-4	4	4
Transp. Alcalină	3-4	4	4
Transp. Acidă	2-3	3-4	4
Frecare	4	4-5	4-5
Călcat	4-5	4-5	5

II.4.3.4. Sinteza colorantului (11) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acid H, anilină și cu m-fenilen diamina.

Sinteza acestui colorant a implicat următoarele etape: cuplarea acidă a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H, cuplarea alcalină a diazoderivatului astfel format cu sarea de diazoniu a anilinei și în final cuplarea diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA cu m-fenilendiamina.



Mod de lucru: S-au dizolvat 16.4 g (0.05 moli) de sare monosodică a acidului H în 100 ml apă caldă (40 °C) cu adaos de 2.2 g (0.02 moli) carbonat de sodiu astfel încât să rezulte o soluție foarte slab acidă, pH= 6-6.5. Soluția s-a picurat foarte lent, în decurs de trei ore, în fir subțire, sub agitare, peste o soluție de bis-diazoderivat obținută din 0.05 moli DABA la care s-au adăugat în prealabil 70 g de gheață. Amestecul de reacție s-a agitat încă trei ore, la 0-5 °C, după care s-a redus turația agitatorului și s-a presărat în amestec 0.7 g pulbere de CaCO₃. Masa de reacție s-a menținut în permanență la un pH apropiat de 4, deoarece la pH neutru este posibil ca bis-diazoderivatul DABA încă nereacționat, să cupleze în orto față de grupa OH a colorantului monoazoic DABA→acid H format, rezultând în acest fel un colorant parazit. Excesul de bis-diazoderivat al DABA s-a verificat prin reacția în picături cu o soluție alcalină a acidului H, iar excesul de acid H prin reacția în picături a unei probe din amestec cu o soluție de sare de diazoniu a PNA.

Separat, s-au diazotat la 5 °C, 4.65 ml (0.05 moli) anilină în 100 ml apă și 13 ml (0.12 moli) HCl 30% cu 11.5 g (0.05 moli) soluție de azotit de sodiu 30 %, care s-a adăugat sub agitare la masa de reacție anterioară, răcită în prealabil la 0-2 °C prin adăugare de gheață. Peste masa de reacție astfel formată s-a introdus rapid 18 g (0.176 moli) de carbonat de sodiu. Menținând pH-ul amestecului între 8-9, temperatura între 0-5 °C și o agitare energetică, după două ore s-a decelat doar o mică cantitate de exces de anilină diazotată (test cu soluție alcalină de acid H, colorație foarte slabă). S-a ajustat pH-ul la 7 prin adăugare de HCl 16%, după care, la amestecul de reacție obținut s-au adăugat 5.4 g (0.05 moli) m-fenilendiamină dizolvată în 130 ml apă. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de încă două ore la 5-10 °C, și o oră la 25 °C pentru definitivarea reacției de cuplare. În continuare s-a încălzit la 80 °C, s-a salefiat cu NaCl, s-a răcit la 40 °C, sub agitare continuă și s-a separat colorantul precipitat prin filtrare. S-au obținut 58 g de colorant ($\eta = 91.34 \%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 45.3$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 53.2$ (NaOH 0.1 N);
CSS: $R_f = 0.52$, eluent A;

Analiza tinctorială:

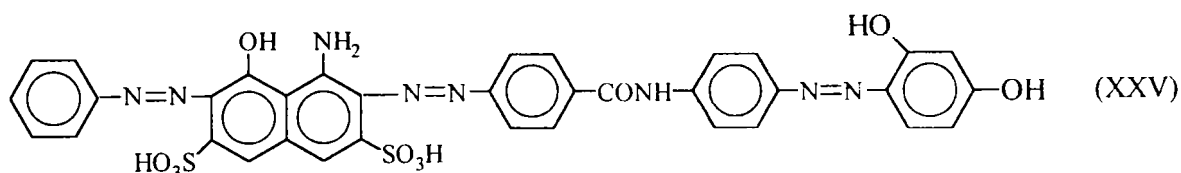
1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = negru roșcat;
3. Randamentul coloristic = 83.4 %;
4. Capacitatea de migrare = medie
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.23.

Tabelul 2.23. Rezistențele coloristice ale colorantului (11) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat
Lumină	2
Apă rece	3-4
Spălat 40 °C	3
Transp. Alcalină	3-4
Transp. Acidă	3
Frecare	4
Călcat	3-4

II.4.3.5. Sinteza colorantului (XXV) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acid H, anilină și cu rezorcină.

Sinteza acestui colorant a implicat următoarele etape: cuplarea acidă a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H, cuplarea alcalină a diazoderivatului astfel format cu sarea de diazoniu a anilinei și în final cuplarea diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA cu rezorcina.



Cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H și cu anilina s-a efectuat în mod identic cu cel prezentat în sinteza precedentă II.4.3.4. Se va indica doar modul de lucru pentru cuplarea diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA cu rezorcina.

Mod de lucru: La masa diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA obținută anterior (vezi II.4.3.4) de reacție s-a ajustat pH-ul la 7 prin adăugare de HCl 16% s-a ajustat pH-ul la 7 prin adăugare de HCl 16%, după care, la amestecul de reacție obținut s-au adăugat 5.5 g (0.05 moli) rezorcină dizolvată în 130 ml apă. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de încă două ore la 5- 10 °C, și o oră la 25 °C pentru definitivarea reacției de cuplare. În continuare s-a încălzit la 80 °C, s-a salefiat cu 90 grame NaCl, s-a răcit la 40 °C, sub agitare continuă și s-a separat colorantul precipitat prin filtrare. S-au obținut 47 g de colorant ($\eta = 89.78\%$).

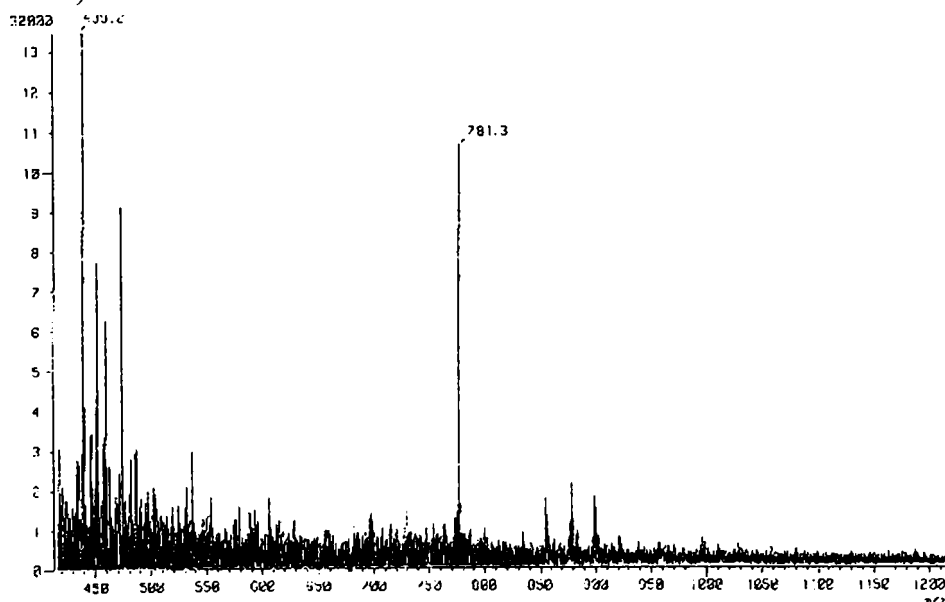


Figura 2.29. Spectrul de masă al colorantului (XXV).

Caracterizare:

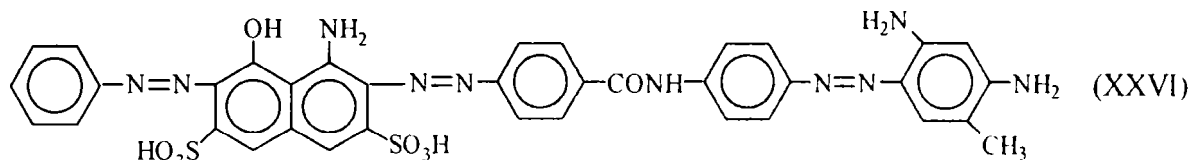
VIS: $\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 46.1$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 52$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.49$, eluent A;

SM: - figura 2.29 . Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 781.3.

II.4.3.6. Sinteza colorantului (XXVI) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acid H, anilină și cu m-toluilendiamina.

Sinteza acestui colorant a implicat următoarele etape: cuplarea acidă a sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H, cuplarea alcalină a diazoderivatului astfel format cu sarea de diazoniu a anilinei și în final cuplarea diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA cu m-toluilendiamina.



Cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul H și cu anilina s-a efectuat în mod identic cu cel prezentat în sinteza precedentă II.4.3.4. Se va descrie doar ultima etapă a acestei sinteze (cuplarea diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA cu m-toluilendiamina).

Mod de lucru: La masa diazoderivatului colorantului disazoic Anilină → acid H ← DABA obținută anterior (vezi II.4.3.4) de reacție s-a ajustat pH-ul la 7 prin adăugare de HCl 16% după care s-au adăugat 5.35 g (0.05 moli) m-toluilendiamină dizolvată în 130 ml apă. Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de încă două ore la 5-10 °C, și o oră la 25 °C pentru definitivarea reacției de cuplare. În continuare s-a încălzit la 80 °C, s-a salefiat cu NaCl, s-a răcit la 40 °C, sub agitare continuă și s-a separat colorantul precipitat prin filtrare. În final s-au obținut 50 g de colorant ($\eta = 90.46 \%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 46.3$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 562 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 52.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.36$, eluent A

SM: - figura 2.30. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 793.38.

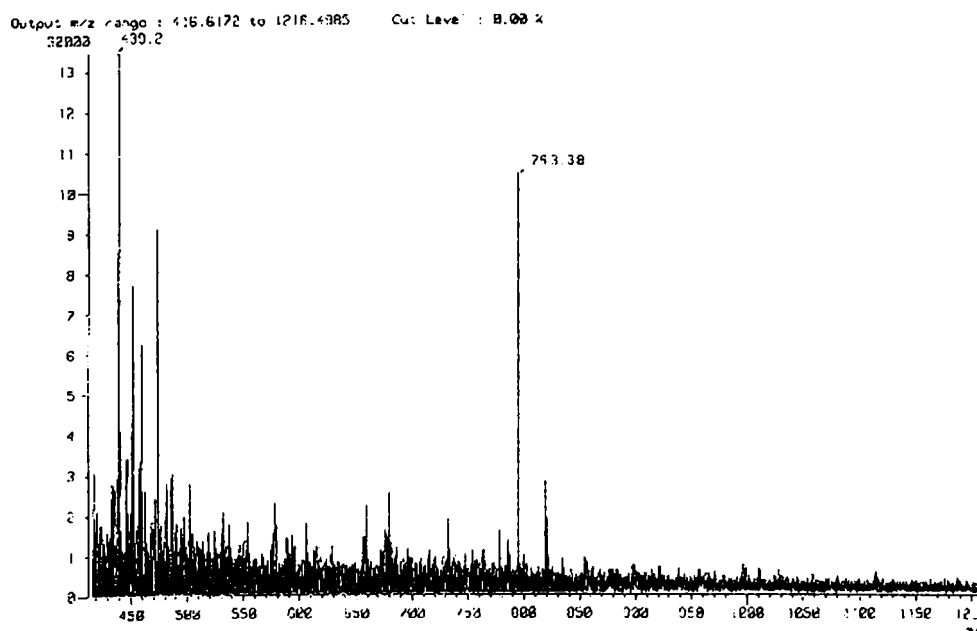
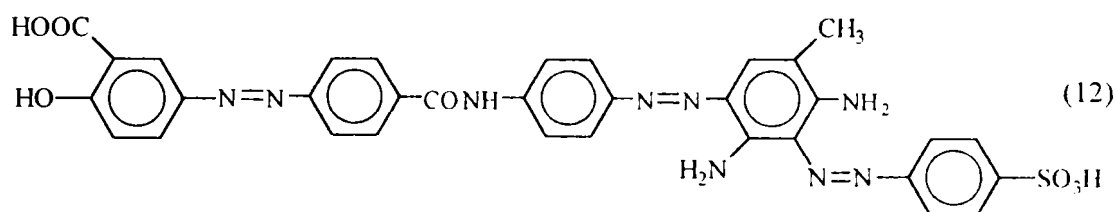


Figura 2.30. Spectrul de masă al colorantului (XXVI).

II.4.3.7. Sinteza colorantului (12) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (20).

Prin optimizarea sintezei acestui colorant s-a obținut un spor de randament de 6% față de literatură [91].



Mod de lucru: S-au suspendat 22 g (0.0512 moli) colorant disazoic (20) în 250 ml apă. Peste suspensia brună s-a introdus 30 ml soluție Na₂CO₃ 20%, s-a încălzit la 60-65°C pentru dizolvare, iar apoi s-a răcit la 0 °C. Peste soluția răcită de colorant, cu un pH-ul în jur de 9-9.2, s-a adăugat în decurs de 45 minute o suspensie de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA și 0.05 moli AS), menținând temperatura în intervalul 0-5 °C. După circa 3 ore, reacția de cuplare a fost încheiată. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat cromatografic prin verificarea dispariției intermediarului diazoazoic A. Astfel, din 15 în 15 minute s-au prelevat probe din masa de reacție și s-au aplicat pe plăci de silicagel G, eluent A. Plăcile s-au stropit cu o soluție alcalină de acid H, urmărindu-se apariția colorantului violet AS←DABA→acid H. Apariția acestui colorant indică faptul că intermediarul A este încă prezent în masa de reacție. În continuare, masa de cuplare s-a încălzit la 40-45 °C, s-a adus la pH 7-7.5 prin tratare cu 8 ml HCl 16%, s-a tratat cu NaCl și s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. Colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. După uscare timp de patru ore la 70°C, s-au obținut 68.9 g colorant ($\eta = 83.05\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 440$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 42.8$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 475$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 47.7$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.25$, eluent A

Analiza tinctorială:

1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun gălbui;
3. Randamentul coloristic = 75 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.24.

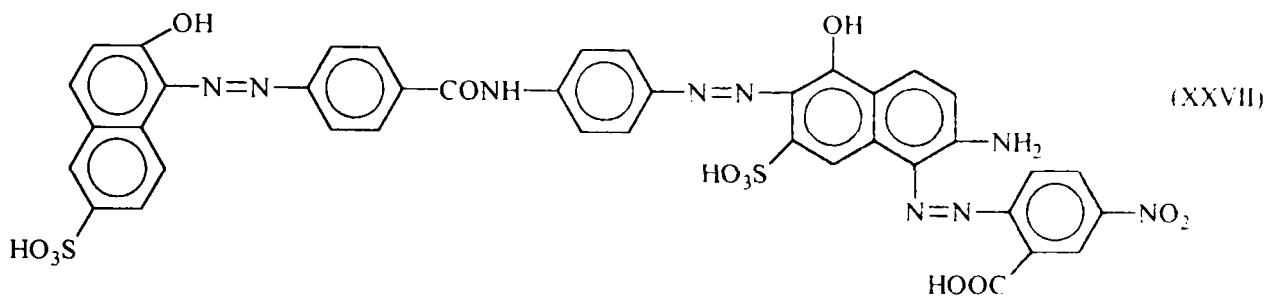
Tabelul 2.24. Rezistențele coloristice ale colorantului (12) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	1-2	2-3
Apă rece	3-4	4
Spălat 40 °C	3-4	4
Transp. Alcalină	3	3-4
Transp. Acidă	2-3	3-4
Frecare	4-5	5
Călcat	4	4

II.4.3.8. Sinteza colorantului (XXVII) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acid Schäffer și cu intermediarul (30).

Sinteza colorantului (XXVII) a implicat cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul Schäffer, urmată de cuplarea monocuplatului astfel obținut cu intermediarul (30). Acest

colorant, de nuanță albastru închis, nu este menționat în literatură și din acest motiv, pentru sinteza acestuia s-a elaborat un procedeu original, bazat pe experiențele anterioare.



a. Monocuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu acidul Schäffer.

Mod de lucru: S-au suspendat 11.8 g (0.05 moli) de acid Schäffer purificat în 250 ml apă. Amestecul s-a tratat cu 4.46 g NaHCO_3 și s-a încălzit la 50-60 °C, sub agitare continuă, până la completa dizolvare a acidului, probată prin vizualizarea unei probe, după care s-a adus la temperatura de 10-15 °C prin intermediul unei băi de răcire. Amestecul s-a introdus în picături, sub agitare, peste o soluție de sare de bis-diazoniu preparată din 0.1 moli DABA, răcită la 0 °C. Adăugarea cuplantei s-a realizat într-un interval de o oră și 30 minute. Controlul reacției de cuplare s-a efectuat cu hârtie de filtru impregnată cu o soluție de NaHCO_3 și apoi uscată. O picătură din masa de reacție pusă pe această hârtie prezintă o zonă centrală cu precipitatul rezultat din reacția de cuplare DABA → acid Schäffer și o aureolă maro ce provine de la sarea de bis-diazoniu nereacționată. S-a urmărit modificarea în timp a intensității și a dimensiunii aureolei până la o irizație slabă ce apare la un interval de 2-3 secunde după așezarea picăturii pe hârtie. Irizația dovedește existența unui mic exces de sare de bis-diazoniu (aproximativ 2-3 %) ce va reacționa total cu acidul Schäffer abia la mărirea pH-ului, la cuplarea cu intermediarul (30). Suspensia de monocuplat obținută se va utiliza ca atare în cea de-a doua cuplare.

b. Cuplarea cu intermediarul (30).

Mod de lucru: Peste suspensia de monocuplat obținută la punctul a., s-au adăugat 22 g (0.051 moli) intermediar (30) sub formă de acid liber și 3 g de "Dispersil". Pentru aducerea pH-ului la valoarea 9, s-au introdus 6 ml amoniac 25 % în patru porțiuni. Adăugarea intermediarului s-a efectuat în decurs de patru ore, controlându-se în permanență prin CSS și probe în picături pe hârtie de filtru atât evoluția reacției de cuplare cât și raportul reactanților. Astfel, din 20 în 20 minute s-a luat din masa de reacție o probă în jur de 1 ml, s-a dizolvat în 4 ml soluție de $\text{Py}:\text{NH}_3$ 25 % (3:1) și s-a agitat timp de 2-3 minute. S-a cromatografiat pe plăci de silicagel Merck în comparație cu o soluție de concentrație 0.1 g/l de intermediar (30) în acid acetic 80% și cu o soluție de monocuplat DABA → acid Schäffer de concentrație 0.1 g/l. S-au aplicat pe plăcile cromatografice câte trei picături cu diametre egale, de concentrații diferite, din fiecare din cele două soluții etalon precum și trei picături din proba prelevată din masa de reacție. Eluentul utilizat a fost IP:Metanol:Acid acetic:Dioxan:apă = 2:1:1:1:1. Plăcile s-au eluat pe o distanță de 15 cm de la start, când s-a observat antrenarea selectivă a intermediarului (30) și a monocuplatului în front, în timp ce colorantul albastru care se formează, rămâne în start nemodificat. Placa cromatografică s-a scos apoi din cuvă, s-a uscat și s-a introdus în eluentul IP:MEC: NH_3 25%=6:8:1, care are rolul de a separa monocuplatul (în partea superioară) de intermediarul (30) (cu un R_f mai mic). Atunci când pata corespunzătoare intermediarului (30) din masa de reacție este mai mică (atât ca mărime cât și ca intensitate) decât pata soluției etalon de 0.1 g/l, se mai adaugă intermediar în masa de reacție. După circa 8 ore de la adăugarea ultimei cantități de amoniac, s-a constatat că reacția de cuplare a fost încheiată. În continuare, masa de reacție s-a adus la pH 6-6.5, s-a încălzit la 50 °C și colorantul obținut s-a salefiat și s-a separat prin filtrare. S-a spălat cu 100 ml apă distilată și 100 ml soluție NaCl 20 % și s-a uscat la 70 °C timp de șase ore. S-au obținut 38 g colorant ($\eta = 79.4$ %).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 565 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 42$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 54$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.46$, eluent A;

SM: - figura 2.31. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 784.3.

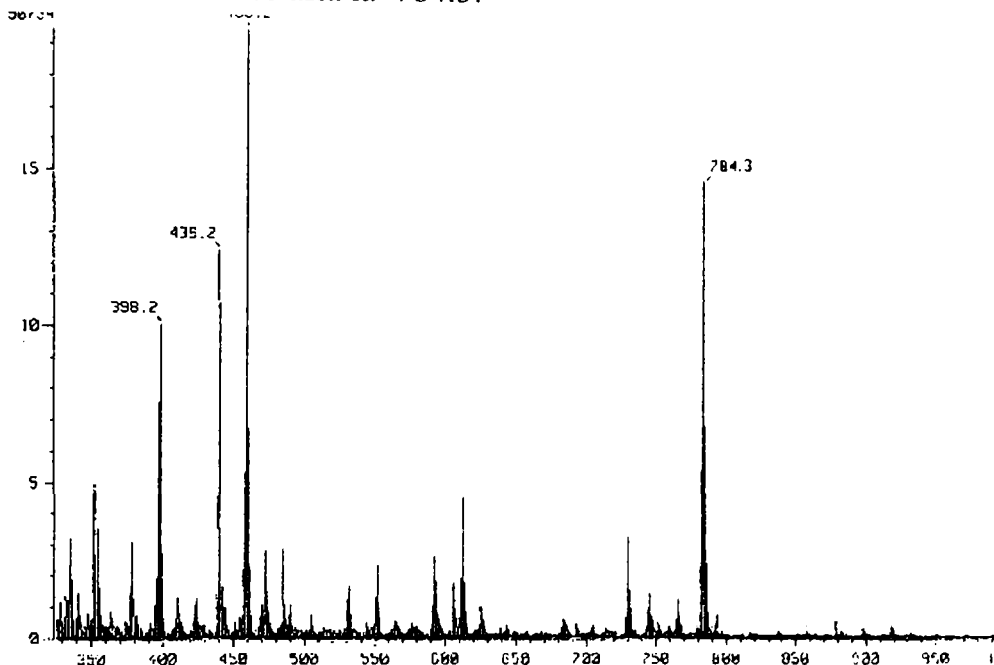
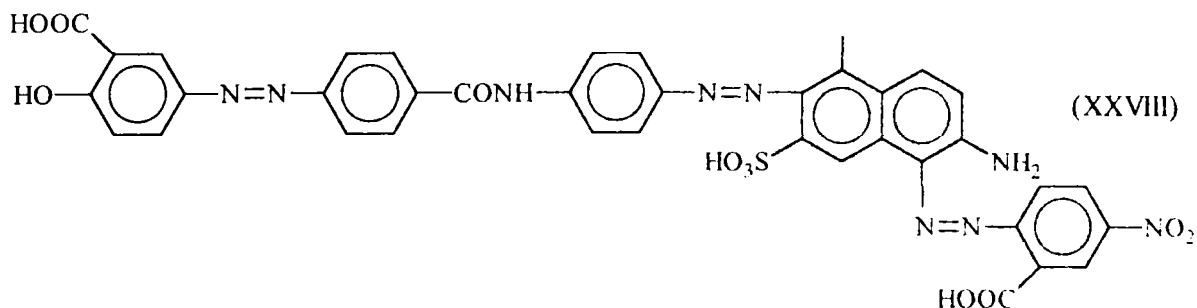


Figura 2.31. Spectrul de masă al colorantului (XXVII).

II.4.3.9. Sinteza colorantului (XXVIII) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (30).

Sinteza colorantului (XXVIII) a implicat cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (30). S-a obținut un colorant de nuanță neagră, nementionat în literatură, pentru a cărui sinteză s-a elaborat un procedeu original.



Mod de lucru: S-au suspendat 22 g (0.051 moli) de intermediar (30) sub formă de acid liber în 150 ml apă și 30 ml soluție Na_2CO_3 de concentrație 20 %. Soluția obținută, având un $\text{pH} = 7$ s-a răcit la 5°C și s-a adăugat sub agitare, în decurs de 30 minute peste o suspensie de intermediar A, răcită la 0°C . După adăugarea soluției de intermediar (30), masei de reacție i s-au adăugat încă 25 ml soluție Na_2CO_3 20 %, până când s-a atins un pH de 9.5-10. S-a menținut sub agitare încă două ore la 10°C , adăugându-se intermitent, pentru menținerea pH -ului, o soluție de Na_2CO_3 20 %. Controlul evoluției reacției s-a realizat prin CSS, prin aplicarea în paralel pe plăci de silicagel G a unor probe din masa de reacție și a unei soluții de intermediar (30). Eluenții utilizați au fost piridină:IP:n-butanol: NH_3 25 % = 1:1:1:1 sau IP:MEC: NH_3 25 % = 4:2:3. Sfârșitul reacției de cuplare s-a constatat prin dispariția din masa de reacție a intermediarului (30). La sfârșitul cuplării, masa de reacție s-a salefiat, s-a

menținut sub agitare până la dizolvarea completă a sării și s-a separat colorantul prin filtrare. Pasta de colorant obținută s-a uscat la 115 °C. S-au obținut 32 g colorant ($\eta = 74.6\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 532\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 67$ ($\text{CH}_3\text{COONa } 1\%$); $\lambda_{\max} = 557\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 59$ ($\text{NaOH } 0.1\text{ N}$):

CSS: $R_f = 0.80$, eluent A;

SM: - figura 2.32. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 818.28.

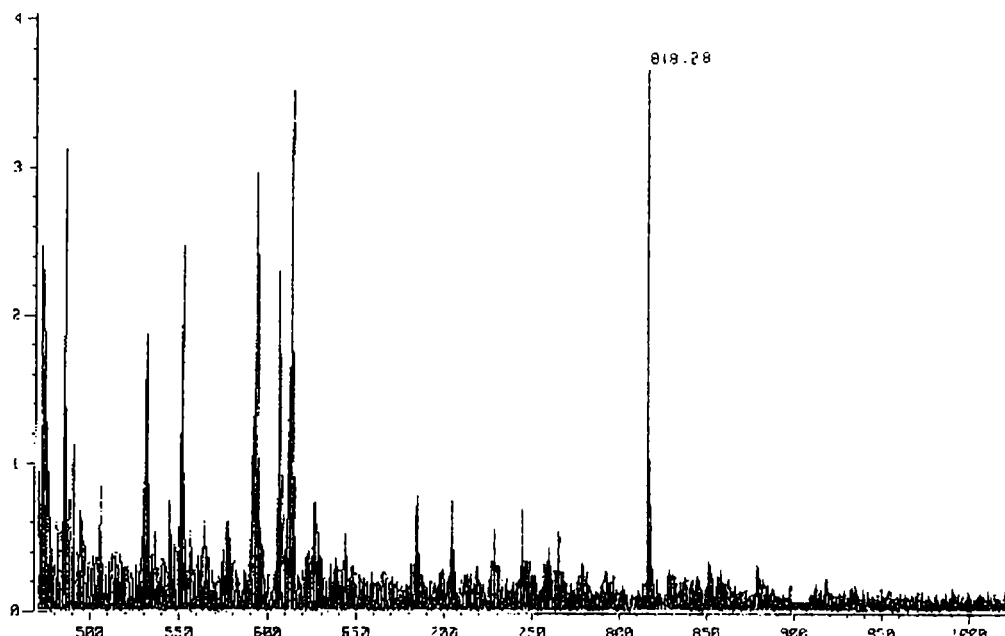
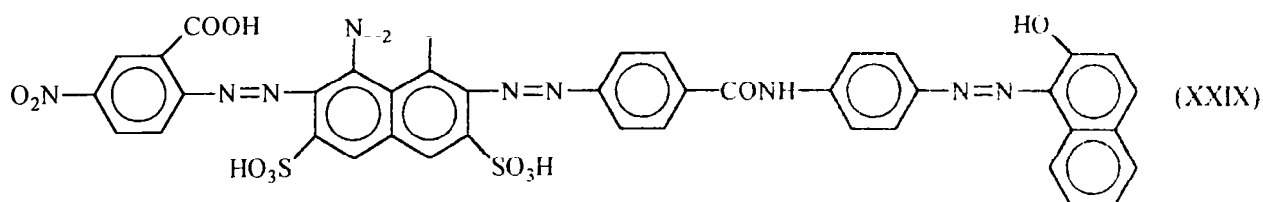


Figura 2.32. Spectrul de masă al colorantului (XXVIII).

II.4.3.10. Sinteza colorantului (XXIX) prin cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu intermediarul (31) și cu 2-naftolul.

Sinteza colorantului (XXIX) a implicat cuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu intermediarul (31), urmată de cuplarea monocuplatului astfel obținut cu 2-naftolul. Acest colorant, de nuanță albastru cenușiu, nu este menționat în literatură și din acest motiv, pentru sinteza acestuia s-a elaborat un procedeu original, bazat pe experiențele anterioare.



a. Monocuplarea sării de bis-diazoniu a DABA cu intermediarul (31).

Mod de lucru: S-au suspendat în 250 ml apă, 27.5 g (0.051 moli) intermediar (31) sub formă de sare disodică. Suspensia rezultată s-a tratat cu 20 ml soluție de Na_2CO_3 20 %, până la atingerea pH-ului de 7-7.5 și s-a încălzit la 40 °C, sub agitare continuă. În continuare s-au mai introdus 30 ml soluție de Na_2CO_3 20 %, 4 g uree, 1.5 g "Dispersil" și 50 g gheață, până când s-a ajuns la temperatura de 5 °C. Amestecul astfel obținut s-a introdus, sub agitare, peste o soluție de sare de bis-diazoniu preparată din 0.1 moli DABA, răcită la 0 °C. Adăugarea cuplantei s-a realizat într-un interval de trei ore, cu menținerea temperaturii între 0-3 °C și a pH-ului în jur de 8.5. Pentru perfectarea reacției, amestecul s-a menținut sub agitare încă o oră

după adăugarea întregii cantități de cuplantă. Controlul reacției s-a efectuat prin CSS și prin reacția în picături cu sare alcalină a acidului H (verificarea dispariției din masa de reacție a sării de diazoniu). Astfel, din 20 în 20 minute s-au prelevat probe din masa de reacție, s-au aplicat pe plăci de silicagel G și s-au dezvoltat, utilizând eluentul A. Examinarea plăcilor indică perfect atât prezența intermediarului PNA→acid H cât și prezența compusului de monocuplare. R_f -urile caracteristice a celor doi compuși ($R_f=0.43$ pentru monocuplat față de $R_f=0.23$ pentru intermediar PNA→acid H) se separă net. O altă modalitate de control a fost observarea dispariției colorației albastre a aureolei unei picături din masa de reacție pe hârtie de filtru, dispariție cauzată de scăderea pronunțată a concentrației intermediarului (31) din masa de cuplare.

b. Cuplarea monocuplatului DABA→(31) cu 2-naftolul.

Mod de lucru: Peste suspensia de monocuplat obținută la punctul a., s-a adăugat o soluție limpede, răcită la 25 °C cu 50 g gheață, preparată din 8.5 g (0.051 moli) 2-naftolat de sodiu (2-naftolatul de sodiu s-a obținut prin suspendarea a 5.9 g 2-naftol 99 % în 60 ml apă, și 2 g NaOH 100 %, încălzirea amestecului la 60 °C și menținerea sub agitare la această temperatură timp de o oră). Adăugarea 2-naftolului s-a realizat în ritm alert, timp de 30 minute. În continuare, amestecul de reacție s-a tratat cu o soluție 25 ml Na_2CO_3 de concentrație 20 %, și menținând temperatura în intervalul 12-15 °C, masa de reacție s-a mai agitat timp de opt ore, după care s-au introdus în decurs de 30 minute 15 ml soluție apoasă de NaOH 10 % și s-a menținut încă 4 ore sub agitare. Definitivarea reacției de cuplare s-a verificat prin CSS. S-au prelevat probe din masa de reacție din 20 în 20 minute, s-au aplicat pe plăci de silicagel G, care s-au dezvoltat, utilizând eluentul A. S-a urmărit dispariția spotului cromatografic cu $R_f=0.43$ verde-albăstrui al intermediarului DABA→intermediar (31), precum și formarea colorantului final). Suspensia de colorant obținută s-a adus la pH=6.5, prin adăugarea unei soluții de HCl 16 %. Masei de reacție s-a salefiat, s-a menținut sub agitare încă o oră și s-a filtrat. Colorantul obținut s-a uscat la 70- 80°C. S-au obținut 24g colorant ($\eta=78.3\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max}=587\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=40.2$ (CH_3COONa 1%); $\lambda_{\max}=680\text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\%}=45.6$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f=0.5$, eluent A;

SM: - figura 2.33. Compusul a fost confirmat prin SM folosind MS-FABS, în matrice de triglicerol. Picul molecular se află la 784.6.

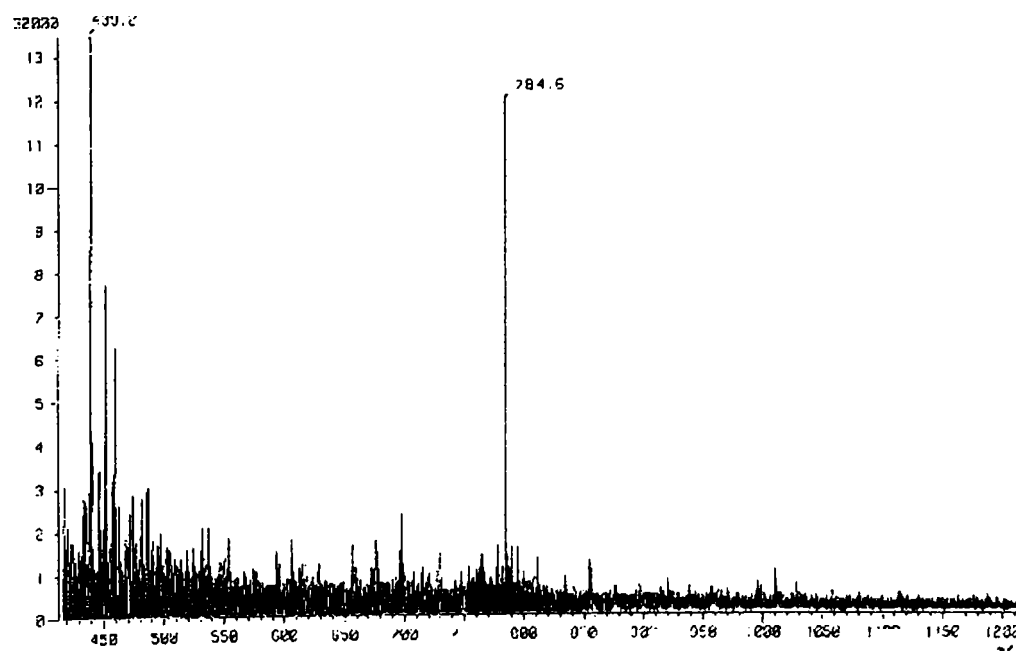
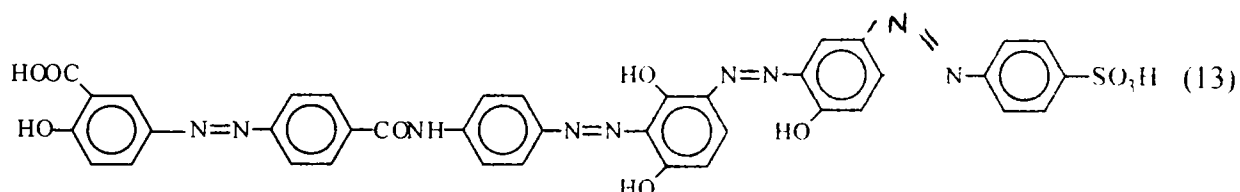


Figura 2.33. Spectrul de masă al colorantului (XXIX).

II.4.4. COLORANȚI TETRAKIS-AZOICI.

S-au sintetizat 5 coloranți tetrakisazoici, de nuanță brună. Sinteza acestor coloranți s-a realizat prin cuplarea intermediarului A cu compușii (25-29) a căror sinteză a fost descrisă în capitolul II.1.2. Deși acești compuși sunt menționați în literatura de brevete, procedeul de obținere a acestora este descris în termeni foarte vagi, iar caracteristicile și performanțele tinctoriale ale acestora nu sunt specificate [218-222]. Din aceste motive s-au efectuat o serie de sinteze în scopul stabilirii parametrilor optimi de obținere a acestor compuși. S-au depus eforturi și la găsirea unor metode de control a evoluției reacției de cuplare și a determinării sfârșitului de reacție. Compușii obținuți au fost destul de unitari și s-au obținut cu randamente satisfăcătoare [225,226], [240,241]. Datorită prezenței AS în structura acestora, coloranții (13)-(17) sunt coloranți direcți cuprabili. rezistențele vopsirilor efectuate cu aceștia putând fi îmbunătățite apreciabil prin retratarea cu sulfat de cupru. Coloranții sintetizați s-au analizat prin CSS, spectrofotometrie în domeniul vizibil, și coloristic.

II.4.4.1. Sinteza colorantului (13) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (26).



Mod de lucru: S-au suspendat 20.7 g (0.05 moli) de colorant disazoic (26) în 250 ml apă. Peste suspensia brună s-a introdus 30 ml soluție Na₂CO₃ 20%, s-a încălzit la 60- 65°C pentru dizolvare, iar apoi s-a răcit la 10°C. Peste soluția răcită de colorant s-a adăugat în decurs de 45 minute o suspensie de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA și 0.05 moli AS), menținând temperatura în intervalul 8-12°C. După circa 5 ore, reacția de cuplare a fost încheiată. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat prin CSS, prin cromatografierea unei probe din masa de cuplare în paralel cu o probă de colorant obținut prin cuplarea unei mici cantități de intermediar A cu acid H (colorant de culoare albastru violetă în mediu amoniacal). Atunci când proba prelevată din masa de cuplare nu a mai prezentat pata corespunzătoare colorantului albastru-violet, cuplarea s-a considerat încheiată. După constatarea dispariției intermediarului diazoazoic A, masa de cuplare s-a adus la un pH în jur de 7 prin tratare cu 6 ml HCl 16%, după care s-a tratat cu 38 g NaCl și s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. Colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. După uscare timp de patru ore la 70°C, s-au obținut 68.9 g colorant ($\eta = 83.05\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 450$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 67.5$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 473$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 69.3$ (NaOH 0.1 N);

CSS: R_f = 0.61, eluent A;

Analiza tinctorială:

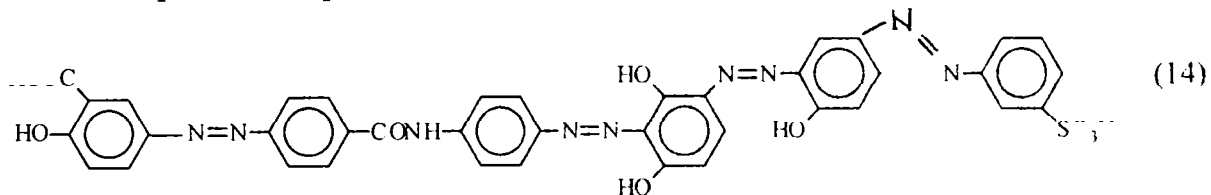
1. Intensitatea tip de vopsire = 3 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun gălbui;
3. Randamentul coloristic = 78 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.25.

Tabelul 2.25. Rezistențele coloristice ale colorantului (13) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	4	4-5
Apă rece	3-4	4
Spălat 40 °C	3-4	4
Transp. Alcalină	3	3-4
Transp. Acidă	2-3	3
Frecare	3-4	3-4
Călcat	3-4	4

II.4.4.2. Sinteza colorantului (14) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (25).

S-au stabilit parametri optimi ai sintezei colorantului cu structura (14).



Mod de lucru: S-au suspendat 20.7 g (0.05 moli) de colorant disazoic (25) în 250 ml apă. Peste suspensia brună s-au introdus 30 ml soluție Na₂CO₃ 20%, s-a încălzit la 60-65°C pentru dizolvare, iar apoi s-a răcit la 10°C. Peste soluția răcită de colorant s-a adăugat în decurs de 45 minute o suspensie de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA și 0.05 moli AS), menținând temperatura în intervalul 8-12°C. După circa 5 ore, reacția de cuplare a fost încheiată. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat prin CSS, prin cromatografierea unei probe din masa de cuplare în paralel cu o probă de colorant obținut prin cuplarea unei mici cantități de intermediar A cu acid H (colorant de culoare albastru violet în mediu amoniacal). Atunci când proba prelevată din masa de cuplare nu a mai prezentat pata corespunzătoare colorantului albastru-violet, cuplarea s-a considerat încheiată. După constatarea dispariției intermediarului diazoazoic A, masa de cuplare s-a adus la pH 7-7.2 prin tratare cu 6 ml HCl 16%, s-a tratat cu 38 g NaCl și s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. Colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. După uscare timp de patru ore la 70°C, s-au obținut 72 g colorant ($\eta = 87.35\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 60.6$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 61.3$ (NaOH 0.1 N):

CSS: $R_f = 0.68$, eluent A

Analiza tinctorială:

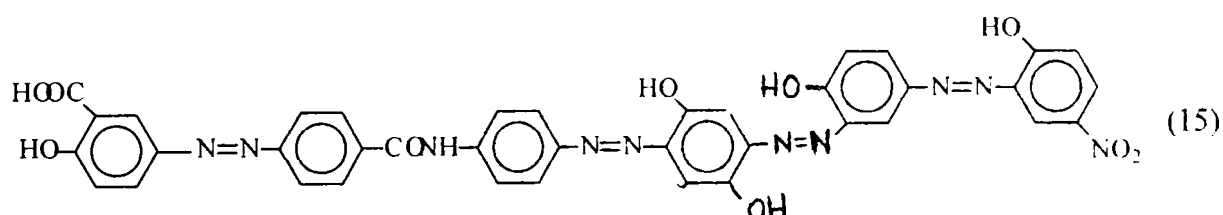
1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun gălbui;
3. Randamentul coloristic = 78 % %;
4. Capacitatea de migrare = medie
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.26.

Tabelul 2.26. Rezistențele coloristice ale colorantului (14) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	4-5	4-5
Apă rece	3-4	4
Spălat 40 °C	3-4	4
Transp. Alcalină	3-4	3-4
Transp. Acidă	2-3	3
Frecare	4	4-5
Călcat	3-4	4

II.4.4.3. Sinteza colorantului (15) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (27).

Colorantul astfel obținut are următoarea structură:



Mod de lucru: S-au suspendat 20 g (0.051 moli) de colorant disazoic (27) purificat în 250 ml apă, s-a adăugat 30 ml soluție Na₂CO₃ 20% și s-a încălzit la 50- 60 °C pentru dizolvare. Soluția de colorant obținută s-a răcit apoi până la temperatura de 20°C. După verificarea pH-ului (8- 8.5), soluția de colorant disazoic s-a răcit în continuare până la temperatura de 5-8 °C. După agitare timp de 30 minute s-a introdus în decurs de 45 minute peste suspensia galbenă de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA bis-diazotată și 0.051 moli AS). Evoluția reacției de cuplare s-a realizat prin CSS, prin urmărirea dispariției intermediarului A, pe plăci de Silicagel G, eluent A. Pe tot parcursul cuplării s-a verificat și prezența colorantului disazoic (27), care în final trebuie să fie în exces (2-3%). Cuplarea s-a încheiat după 5 ore. Temperatura finală a fost de 5°C. La suspensia de colorant obținută s-a adăugat o soluție de HCl 16% până la un pH neutru, spărgându-se intermitent spuma formată cu alcool izoamilic. Colorantul brun s-a separat prin filtrare. După uscare la 70-80°C s-au obținut 39 g de colorant ($\eta = 88\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 465$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 60.3$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 475$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/l}} = 69.3$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.62$, eluent A;

Analiza tinctorială:

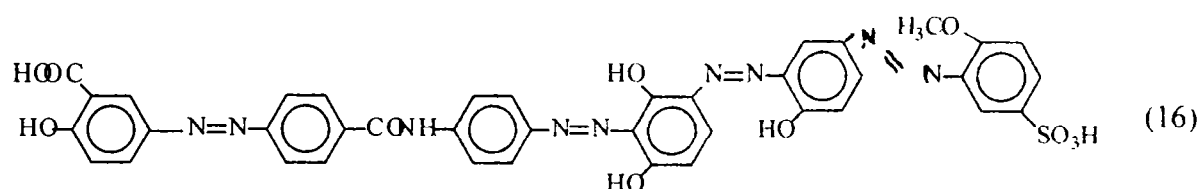
1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun roșcat;
3. Randamentul coloristic = 85 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.27.

Tabelul 2.27. Rezistențele coloristice ale colorantului (15) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	1-2	3
Apă rece	3-4	4
Spălat 40 °C	3-4	4
Transp. Alcalină	3	3
Transp. Acidă	3-4	4
Frecare	4-5	4-5
Călcat	4	4-5

II.4.4.4. Sinteza colorantului (16) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (26).

Colorantul obținut are următoarea structură:



Mod de lucru: S-au suspendat 18.2 g (0.05 moli) de colorant disazoic (26) în 250 ml apă. Peste suspensia brună s-a introdus 30 ml soluție Na₂CO₃ 20%, s-a încălzit la 60- 65°C pentru dizolvare, iar apoi s-a răcit la 10°C. Peste soluția răcită de colorant s-a adăugat în decurs de 45 minute o suspensie de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA și 0.052 moli AS), menținând temperatura în intervalul 8-12°C. După circa 5 ore, reacția de cuplare a fost încheiată. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat cromatografic, în mod similar cu sinteza II.4.4.4. După constatarea dispariției intermediarului diazoazoic A, masa de cuplare s-a adus la pH 7-7.2 prin tratare cu 6 ml HCl 16%, s-a salefia și s-a menținut sub agitare timp de 40 minute. Colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. După uscare timp de patru ore la 70°C, s-au obținut 36 g colorant ($\eta = 82.84\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 455$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 56.6$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 475$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 60.1$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.77$, eluent A

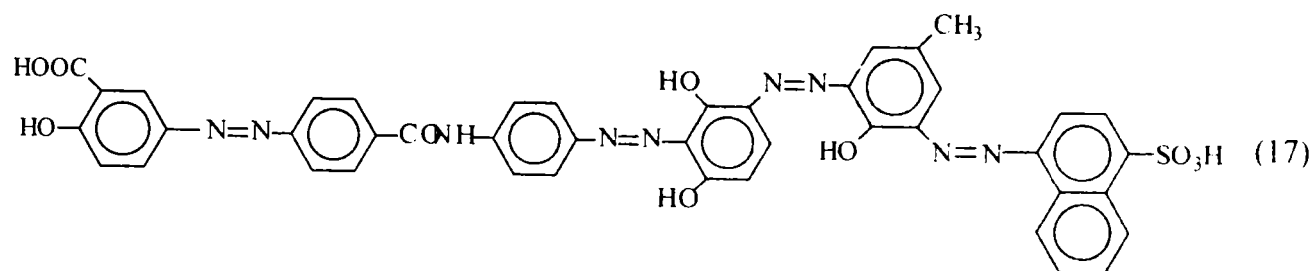
Analiza tinctorială:

1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun-albăstrui;
3. Randamentul coloristic = 77.5 %;
4. Capacitatea de migrare = slabă
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.28.

Tabelul 2.28. Rezistențele coloristice ale colorantului (16) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	2	3
Apă rece	3	3-4
Spălat 40 °C	3-4	4
Transp. Alcalină	2-3	3
Transp. Acidă	3	3-4
Frecare	4	4-5
Călcat	4	4-5

II.4.4.5. Sinteza colorantului (17) prin cuplarea alcalină a intermediarului A cu intermediarul (29).



Mod de lucru: S-au suspendat 15 g (0.05 moli) de colorant disazoic (29) în 250 ml apă. Peste suspensia brună obținută s-a introdus 30 ml soluție Na₂CO₃ 20%, s-a încălzit la 60-65°C pentru dizolvare, iar apoi s-a răcit la 10°C. Peste soluția răcită de colorant s-a adăugat în decurs de 45 minute o suspensie de intermediar A (obținută din 0.05 moli DABA și 0.052 moli AS), menținând temperatura în intervalul 8-12°C. După circa 5 ore, reacția de cuplare a fost încheiată. Constatarea sfârșitului reacției de cuplare s-a realizat cromatografic, prin cromatografierea unei probe din masa de cuplare în paralel cu o probă de colorant obținut prin cuplarea unei mici cantități de A cu acid H (colorant de culoare albastru violetă în mediu amoniacal). Atunci când proba prelevată din masa de cuplare nu a mai prezentat pata corespunzătoare colorantului albastru-violet, cuplarea s-a considerat încheiată. După dispariția intermediarului A, masa de cuplare s-a adus la pH 6 prin tratare cu HCl 16%, s-a salefiat și s-a menținut sub agitare timp de 30 minute. Colorantul brun obținut s-a separat prin filtrare. După uscare timp de patru ore la 70°C, s-au obținut 36 g colorant ($\eta = 80.23\%$).

Caracterizare:

VIS: $\lambda_{\max} = 465$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 61.2$ (CH₃COONa 1%); $\lambda_{\max} = 485$ nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 62$ (NaOH 0.1 N);

CSS: $R_f = 0.82$, eluent A;

Analiza tinctorială:

1. Intensitatea tip de vopsire = 2 %;
2. Nuanța vopsirii neretratate = brun roșcat;
3. Randamentul coloristic = 73.6 %;
4. Capacitatea de migrare = medie
5. Rezistențele coloristice - tabelul 2.29.

Tabelul 2.29. Rezistențele coloristice ale colorantului (17) pe țesătură de bumbac.

Rezistența la:	Neretratat	Retratat cu CuSO ₄
Lumină	2-3	3
Apă rece	3	3-4
Spălat 40 °C	2-3	3
Transp. Alcalină	3	3
Transp. Acidă	3	3-4
Frecare	3-4	4
Călcat	3-4	4

Concluzii

În cadrul acestui capitol s-au sintetizat și caracterizat 43 de coloranți azoici, având drept componente centrale DABA, respectiv DATA.

Utilizarea acestor componente ca înlocuitori ai benzidinei, prezintă avantajul că sunt netoxice și accesibile.

Coloranții sintetizați acoperă toată paleta de nuanțe și au avut structuri disazoice (simetrice și asimetrice), trisazoice și tetrakisazoice.

Dintre aceștia, 26 sunt compuși noi, pentru care s-au realizat procedee proprii de sinteză și s-au caracterizat prin CSS, spectroscopie în vizibil și spectroscopie de masă, tehnică de analiză aplicată în premieră în cadrul acestei clase de compuși.

În cazul compușilor menționați în literatură, s-au adus modificări recepturilor menționate sau, în cazul în care modul de obținere al acestora nu a fost specificat, s-au precizat condițiile de sinteză, metodele de control a evoluției reacției și au fost caracterizați atât prin CSS și spectroscopie în vizibil, cât și prin analiza tinctorială. În urma testelor efectuate, s-a constatat că rezistențele coloristice ale coloranților analizați sunt îmbunătățite sensibil în urma retratării cu sulfat de cupru a mostrelor vopsite. Acest aspect evidențiază încă o dată importanța AS în compoziția coloranților și ne-a permis extinderea paletelor de coloranți direcți retratabili, a căror performanțe tinctoriale sunt superioare celor ale coloranților direcți clasici.

APLICAȚII TINCTORIALE ALE COLORANȚILOR DIRECTI AVÂND DREPT COMPONENTĂ CENTRALĂ 4,4'-DIAMINOBENZANILIDA.

III.1. Considerații teoretice privind termodinamica vopsirii fibrelor celulozice cu coloranții direcți.

Primele lucrări referitoare la teoria tinctorială sunt atribuite autorilor Réaumur, Macquer și Hellot, citați de Ruggli, precum și Le Pilleur d'Apligny, care au elaborat teoria porilor. Bolley a elaborat pentru prima oară teoria depunerii coloranților pe suprafața exterioară a fibrelor, teorie fundamentată în special pe numeroase cercetări microscopice. Crumm a elaborat teoria după care vopsirea ar putea fi comparată cu adsorbția gazelor de către cărbunele de lemn, colorantul pătrunzând în fibră prin capilaritate. Otto Witt, autorul teoriei cromoforilor și auxocromilor este și autorul teoriei solvirii coloranților în fibrele textile. Witt a considerat procesul tinctorial ca repartitia unui solvit între doi solvenți nemiscibili: fibra și apa; raportul dintre concentrația colorantului în fibră și cea din soluție, constant, iar izoterma de adsorbție o linie dreaptă, conform legii lui Henry. Această teorie a fost elaborată pentru sistemele tinctoriale cunoscute la acea vreme (fibre proteice-coloranți acizi, respectiv fibre celulozice-coloranți direcți). Combătută și respinsă ulterior, această teorie și-a dovedit aplicabilitatea pentru sistemele tinctoriale de tip fibre sintetice-coloranți de dispersie.

Teoria coloidală a vopsirii, reprezentată de Krafft și Biltz constituie o altă variantă a teoriei solvirii coloranților în fibrele textile. Krafft a considerat că soluțiile de colorant ar fi coloidale iar vopsirea reprezintă o separare de săruri coloidale, în timp ce Biltz, a emis teoria conform căreia vopsirea ar reprezenta solvirea unui coloid (colorantul), în alt coloid (fibra).

Tot în aceeași perioadă, von Georgievics, Biltz și Freundlich au elaborat teoria sorbției. Georgievics a stabilit din studiul sorbției colorantului Indigocarmin pe mătase naturală, că repartitia se face conform relației (3.1):

$$c_1 = K \cdot c^n \quad (3.1)$$

în care n este mai mic decât 1, ceea ce reprezintă o izotermă de sorbție parabolică.

Deși fenomenul tinctorial a fost îndelung studiat, nici până la ora actuală nu s-a ajuns la o teorie unanim acceptată, existând diverse interpretări ale acestui fenomen.

Conform teoriilor clasice, confirmate și de cele actuale, prin vopsire se înțelege procesul prin care materialele textile capătă proprietatea de substanțe colorate prin aplicarea de coloranți. Procesul de vopsire constă în introducerea și fixarea de molecule sau ioni coloranți în spațiile intermoleculare ale fibrelor textile și se desfășoară în anumite condiții, în timp [3], [26], [29-32], [119], [242-245].

Se consideră că colorarea materialului se produce prin adsorbția colorantului de către fibră, vopsirea fiind deci un proces de sorbție. Odată cu adsorbția are loc și un proces invers, de trecere a colorantului de pe fibră în soluție, numit desorbție, care are loc cu viteză diferită. Vopsirea se produce atât timp cât viteza de sorbție este mai mare decât cea de desorbție, încetând în momentul în care cele două viteze devin egale. Deși simplu în aparență, vopsirea este în realitate un proces deosebit de complex. Dacă vopsirea se efectuează într-o durată scurtă și apoi se examinează la microscop secțiunea transversală a unor fibre extrase din soluția de colorant, se observă existența unui inel colorat în jurul secțiunii. O asemenea vopsire superficială, la suprafața exterioară a fibrei este numită vopsire inelară. Pe măsură ce durată vopsirii crește, zona colorată devine din ce în ce mai mare iar în final se poate observa o colorare uniformă a secțiunii fibrei. Această creștere a secțiunii colorate până la colorarea completă a secțiunii se datorează unui proces de difuziune a colorantului de la suprafața

exterioară a fibrei spre interiorul ei. Prin urmare, transferul colorantului din soluție se poate face pe și în fibră.

Mediul purtător al colorantului poate fi apa, diferiți solvenți organici, amoniacul lichid, uleiul mineral, sau metale [26], [246-257]. Cea mai importantă și mai utilizată metodă de vopsire este la ora actuală, cea din mediul apos.

Un proces tinctorial implică următoarele etape [31]: difuziunea colorantului din soluție spre suprafața exterioară a fibrei textile; adsorbția colorantului pe suprafața exterioară a fibrei; difuziunea colorantului de pe suprafața exterioară a fibrei în interiorul fibrei și adsorbția colorantului pe suprafața interioară a fibrei. Această ultimă etapă este un proces condiționat de natura și mărimea forțelor ce se pot stabili între colorant și fibră, deci de afinitatea colorant-fibră.

III.1.1. Echilibrul tinctorial.

Studiul distribuției colorantului între fibră și soluție atunci când se consideră că sistemul tinctorial a ajuns la echilibru are o deosebită importanță pentru descrierea corectă a procesului tinctorial. În consecință, echilibrul tinctorial a fost și este foarte mult studiat, existând în acest sens o literatură vastă de articole, precum și de tratate care sintetizează toate aceste informații pentru diferite intervale de timp [3], [26], [29-31], [257,258]. Echilibrul tinctorial poate fi considerat stabilit atunci când difuziunea colorantului s-a făcut în toată masa fibrei supusă vopsirii și când prin examinarea la microscop a unei secțiuni transversale a fibrei vopsite se constată o colorare uniformă a acesteia.

Echilibrul tinctorial poate fi atins prin sorbție (prin tratarea unei epruvete de material nevopsit cu o soluție (sau cu o dispersie) de colorant), prin desorbție (prin tratarea unei epruvete de material vopsit în prealabil cu apă distilată sau cu o soluție oarbă care reprezintă baia de vopsire însă fără colorant) sau prin difuziune.

Atingerea echilibrului prin adsorbție este considerată a fi cea mai simplă și mai evidentă metodă. În principiu se prepară soluția de colorant, se adaugă fibra textilă respectivă și se vopsește într-o anumită durată de timp, indicată de o serie de experimente preliminare ca fiind suficientă pentru atingerea echilibrului. Aparatura necesară nu este complicată, primele experimente de acest gen fiind atribuite lui Georgievics, Schaposchnikoff, Neale, Lemin, Vickers și Vickerstaff [3], [258-260]. Un factor foarte important în acest gen de experimente este raportul de flotă, vopsirile fiind astfel clasificate în funcție de acesta în vopsiri în băi finite (când raportul colorant:fibră poate fi de ordinul 5:1 până la 100:1) și vopsiri în băi infinite (când raportul colorant:fibră este foarte mare, concentrația soluției de colorant fiind considerată practic constantă).

În cazul vopsirilor în băi finite concentrația colorantului în soluție scade pe măsură ce procesul tinctorial avansează, adică odată cu creșterea concentrației colorantului în fibră. În finalul vopsirii nu se cunoaște nici concentrația colorantului în fibră și nici cea din soluție. Acestea se estimează direct, prin diferite metode descrise în literatură.

Pentru vopsirile în băi infinite (Neale) se consideră că cantitatea de colorant adsorbită pe fibră este neglijabilă în comparație cu cantitatea totală de colorant din sistem [259]. Estimarea cantității totale de colorant adsorbită se face în acest caz prin cântărirea unei probe și uscarea la greutate constantă.

Atingerea echilibrului tinctorial prin desorbție a fost mai puțin utilizată, primele încercări de acest gen fiind atribuite cercetătorului britanic Gilbert (care a dezvoltat ulterior această metodă pentru studiul vopsirii lânii cu coloranți acizi). Această metodă poate fi aplicată în cazul oricărui sistem tinctorial [3].

O metodă mai puțin utilizată pentru atingerea echilibrului tinctorial este difuziunea, metodă propusă de Barrer [261]. Aceasta se limitează doar la acele substraturi care se pot obține sub formă de film (de exemplu peliculele de celofan), oferind pentru acestea avantaje

considerabile în ceea ce privește rapiditatea și pe de altă parte prin faptul că este determinată concomitent și viteza de difuziune a colorantului prin substratul analizat.

Dovedirea experimentală a reversibilității vopsirii cu coloranți direcți a fibrelor celulozice este anevoiasă, fiind necesară alegerea unor condiții adecvate de temperatură, adaos de electrolit, pH, hidromodul, etc. Boulton, Delph, Fothergill, Morton au demonstrat reversibilitatea vopsirilor cu Crisofenină G, Albastru Direct FF și Benzopurpurină 4B pe mătase cupro-amoniacală [308-309]. Neale a folosit ca substrat celofan și colorantul Albastru Direct FF și a remarcat faptul că ultimele porțiuni de colorant sunt puternic reținute de substrat, desorbția acestora nefiind totală [262]. La aceleași concluzii au ajuns și Gnehm și Kauffler, utilizând ca substrat bumbacul [3]. Weltzien și Schultze au demonstrat la rândul lor reversibilitatea vopsirii cu coloranții Direct Blue 6G și Direct Red 3R pe mătase cupro-amoniacală și pe bumbac, lista fiind departe de a fi încheiată [3].

III.1.2. Interacțiuni colorant-fibră.

Studiul fenomenului tinctorial implică în esență elucidarea a două probleme și anume: stabilirea modului de repartizare a colorantului între cele două faze ale sistemului: soluție și fibră, precum și determinarea vitezei cu care se atinge echilibrul.

Din punct de vedere practic, în cazul vopsirilor în băi finite, aspectul cel mai interesant al fenomenului tinctorial constă în descreșterea concentrației colorantului în soluție concomitent cu creșterea concentrației acestuia în fibră. În momentul atingerii echilibrului concentrația colorantului în fibră este în mod evident mai mare decât în soluție, ordinul său de mărime micșorându-se de câteva ori, putând deveni chiar nul, la epuizare totală.

Utilizarea metodelor termodinamice poate furniza o explicație pentru această diferență între concentrațiile menționate. Pornind de la repartiția colorantului între cele două faze implicate în procesul tinctorial, diferența dintre concentrația colorantului în fibră și în soluție poate fi atribuită unor forțe de atracție, de adsorbție și a unor posibilități de formare a unor legături intermoleculare între colorant și fibră. Mărimea energiei ansamblului de legături colorant-fibră reprezintă afinitatea colorantului pentru fibră.

Forțele polare și cele nepolare au fost tratate anterior (cap. I) și se referă la legăturile de hidrogen care se pot stabili între colorant și fibră, la forțele de inducție, forțele dipolice și forțele de dispersie Van der Waals.

De o deosebită importanță în studiul fenomenului tinctorial sunt forțele electrostatice care stabilesc electrovalențe între macroionii din substratul fibros și anionii de colorant. În cazul sistemului fibre celulozice-coloranți direcți, aceste forțe electrostatice sunt de respingere datorită încărcării negative a fibrei celulozice imersate în apă. Se consideră că între primul strat de apă adsorbit la suprafața fibrei și restul lichidului se stabilește un potențial electrocinetic ζ (zeta), a cărui mărime poate fi determinată prin diferite metode (cataforeză, electroosmoză, potențial de curgere) [3], [31], [263,264]. Potențialul electrocinetic are o deosebită importanță în mecanismul proceselor tinctoriale, acestea putând fi dirijate în sensul dorit prin modificarea potențialului electrocinetic prin adăugare de electroliți în soluție [128], [265-268]. În cazul sistemului fibre celulozice-coloranți direcți, potențialul electrocinetic este negativ și constituie o frână pentru desfășurarea vopsirii (între particulele de colorant încărcate electronegativ și fibră -încărcată tot electronegativ- apărând forțe electrice de respingere).

III.1.3. Izoterme de adsorbție.

Studiul echilibrului tinctorial are o importanță deosebită, cu atât mai mult cu cât se consideră că este indispensabil pentru înțelegerea mecanismului de vopsire.

Rezultatele determinărilor experimentale care se fac la echilibru se exprimă în mod obișnuit sub forma izotermelor de adsorbție. Acestea se trasează în coordonate concentrație de

colorant în fibră $[C]_f$ - concentrație de colorant în soluție $[C]_s$, ambele concentrații fiind cele de echilibru.

În cazul vopsirii fibrelor celulozice cu coloranți direcți s-au obținut izoterme corespunzătoare relațiilor Freundlich și Langmuir (vezi fig. 3.1).[25,26], [269-291].

Relația empirică Freundlich pentru procesul de vopsire se poate scrie:

$$[C]_f = K \cdot [C]_s^x \quad (3.2)$$

unde: $[C]_f$ - concentrația colorantului în fibră;

$[C]_s$ - concentrația colorantului în soluție;

K, x - constante.

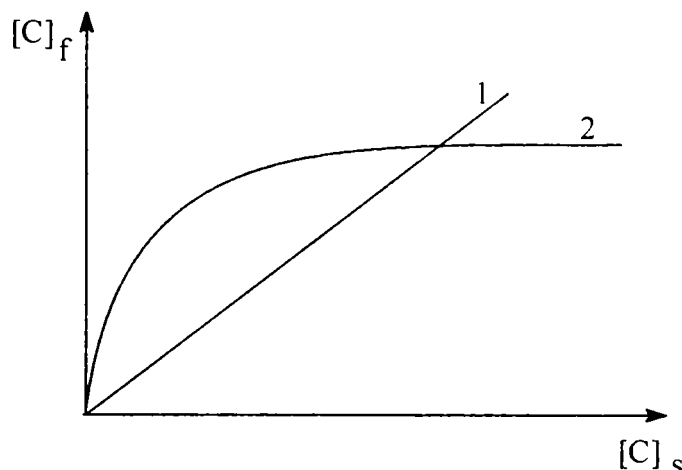


Figura 3.1. Izoterme de adsorbție (1- Izoterma Freundlich, 2- Izoterma Langmuir).

Logaritizarea acestei relații conduce la obținerea unei relații liniare (3.3), care permite determinarea constantelor K și x; $\lg K$ reprezentând ordonata la origine iar x panta dreptei corespunzătoare.

$$\lg[C]_f = \lg K + x \cdot \lg[C]_s \quad (3.3)$$

Examinând alura izotermelor experimentale de adsorbție obținute în cazul Crisofeninei G pe pelicule de celofan [3], se poate constata că acestea nu indică o limită a sorbției, în sensul capacității maxime de legare a colorantului în fibră, deși din punct de vedere fizic ar trebui să existe o astfel de limită. Prin urmare se poate accepta ideea conform căreia izotermele Freundlich ar descrie o adsorbție difuză, în straturi multiple.

Alți cercetători au reușit să obțină izoterme cu porțiuni orizontale corespunzătoare unei adsorbții Langmuir în strat monomolecular [257]. În cazul adsorbției de tip Langmuir, se consideră că fixarea colorantului are loc în anumite porțiuni de pe suprafața interioară a fibrei, numite centre active. Acest tip de izoterme prevăd și o limită de saturație, astfel încât pentru o descriere matematică a acestora este necesară introducerea unei mărimi $[S]_f$, care reprezintă concentrația colorantului în fibră la saturație (deci atunci când toate centrele active din fibră sunt ocupate de colorant). Se consideră că participanții la reacție sunt colorantul în soluție, numărul locurilor active din fibră și colorantul adsorbit pe suprafața interioară a fibrei (sistemul tinctorial fiind deci alcătuit din trei faze). Constanta de echilibru K a acestei reacții ar avea forma:

$$K = \frac{[C]_f}{([S]_f - [C]_f)[C]_s} \quad (3.4)$$

$$[C]_f = \frac{K \cdot [C]_s [S]_f}{1 + K \cdot [C]_s} \quad (3.5)$$

În cazul în care $[C]_f \rightarrow [S]_f$ se poate observa tendința de saturare a fibrei. Relația (3.5) se mai poate scrie și astfel :

$$\frac{1}{[C]_f} = \frac{1}{[S]_f} + \frac{1}{K \cdot [S]_f \cdot [C]_s} \quad (3.6)$$

Relația (3.6), relație liniară, redă reciproca concentrației colorantului la echilibru în fibră, în funcție de reciproca concentrației colorantului la echilibru în soluție. Ordonata la origine se consideră a fi $1/[S]_f$ iar panta dreptei corespunzătoare $1/K \cdot [S]_f$. Tendința de saturație a fibrei rezultă atunci când $[C]_s \rightarrow \infty$ (în acest caz $1/[C]_f = 1/[S]_f$, respectiv $[C]_f = [S]_f$).

III.1.4. Mărimi termodinamice caracteristice proceselor tinctoriale.

III.1.4.1. Potențialul chimic.

Prin aplicarea metodelor termodinamice la sistemele tinctoriale la echilibru pentru măsurarea afinității colorant-fibră, se poate defini potențialul chimic. [3], [14], [24], [29-32], [268-294].

Potențialul chimic este considerat o mărime intensivă și reprezintă forța motoare care determină transferul de colorant din soluție în fibră. Totodată, se poate spune că potențialul chimic este o caracteristică energetică a unui sistem tinctorial și are o anumită valoare pentru o temperatură dată.

Pentru definirea potențialului chimic se pleacă de la următoarele premise: se consideră că sistemul tinctorial este format din fibră, colorant și solventul în care este dizolvat colorantul, putând fi deci considerat ca fiind alcătuit din două subsisteme: soluția de colorant (subsistemul apă-colorant) și fibra vopsită (subsistemul fibră-colorant). Procesul tinctorial se desfășoară prin schimbul de colorant și alte componente chimice între cele două subsisteme. Pornind de la expresia potențialului chimic în cele două subsisteme se poate obține expresia afinității colorant-fibră. Astfel, pentru soluții reale:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad (3.7)$$

unde: a - activitatea substanței solvite;

μ° - potențialul standard care corespunde condiției $a = 1$.

Pentru o diluție infinită, activitatea este egală cu concentrația.

Pentru cele două subsisteme menționate, expresia potențialului chimic este:

$$\text{- pentru subsistemul soluție: } \mu_s = \mu_s^{\circ} + RT \ln a_s \quad (3.8)$$

$$\text{- pentru subsistemul fibră: } \mu_f = \mu_f^{\circ} + RT \ln a_f \quad (3.9)$$

Atât timp cât $\mu_s > \mu_f$ colorantul va trece din subsistemul soluție în subsistemul fibră, în situația în care $\mu_s = \mu_f$ se stabilește starea de echilibru, iar atunci când $\mu_s < \mu_f$, are loc trecerea colorantului din subsistemul fibră în subsistemul soluție.

La echilibru, $\mu_s = \mu_f$ și se poate scrie:

$$-(\mu_f^{\circ} - \mu_s^{\circ}) = -\Delta\mu^{\circ} = RT \ln a_f - RT \ln a_s = RT \ln(a_f / a_s) \quad (3.10)$$

De obicei, în cercetările experimentale se recurge la aproximare, prin înlocuirea activităților cu concentrațiile, deoarece activitățile sunt foarte greu de măsurat.

$$\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \frac{[C]_{fe}}{[C]_{se}} \quad (3.11)$$

unde $[C]_{fe}$ și $[C]_{se}$ sunt concentrațiile la echilibru ale colorantului în fibră, respectiv în soluție. Relația (3.11) are un caracter general și este aplicabilă doar atunci când sunt respectate următoarele premise: reversibilitatea procesului tinctorial, colorantul este nedisociat electrolitic și adsorbția este difuză.

În cazul vopsirii fibrelor celulozice cu coloranți direcți, pentru explicitarea lui $[C]_f$ trebuie luată în considerare disocierea electrolitică a coloranților respectivi precum și faptul că vopsirea se face într-un volum convențional.

Tendințele de modificare într-un sistem chimic dat sunt reflectate de diferențele de energie liberă a două stări posibile ale sistemului. Trecerea spontană a sistemului de la un

nivel energetic la unul mai mic este cu atât mai probabilă cu cât această diferență este mai mare. Prin urmare, potențialul chimic se poate exprima și în funcție de variația de entalpie liberă G:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (3.12)$$

unde : $\delta G/\delta n$ - variația de entalpie liberă într-o soluție cu n moli de colorant la care se adaugă δn moli din același colorant;

T, p, n_j - constante (temperatura, presiunea, concentrația altor componente).

Vopsirea are loc spontan atunci când entalpia liberă G a întregului sistem descrește în timpul procesului, ca o consecință a transferului de molecule sau ioni coloranți din subsistemul soluție (s) în subsistemul fibră (f).

Variația totală a entalpiei libere a sistemului este egală cu suma variațiilor entalpiilor libere în cele două subsisteme. Dacă se consideră transferul a Δn molecule de colorant dintr-o fază în altă fază ($\Delta n_s \rightarrow \Delta n_f$), această variație a energiei libere se poate reprezenta și grafic (figura 3.2) [295].

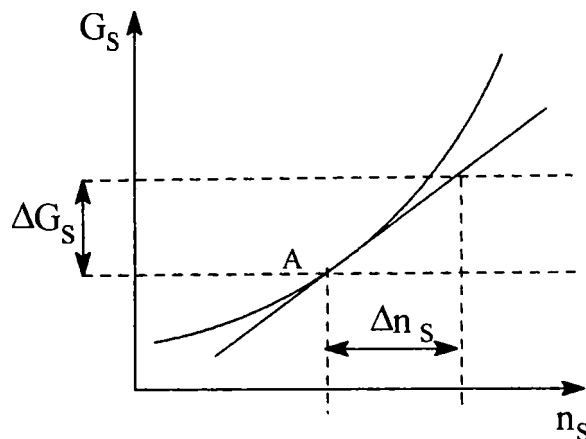


Figura 3.2. Variația energiei libere a soluției de colorant.

Panta tangentei în punctul A reprezintă variația energiei libere conform relației (3.12), deci potențialul chimic în soluție. Cu cât panta tangentei este mai mare, cu atât potențialul chimic este mai mare și tendința sistemului de a trece la un nivel energetic mai mic crește. Prin urmare, se poate obține relația (3.13):

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + RT \ln \frac{[C]_f}{[C]_s} = \frac{\delta G}{\delta n_f} \quad (3.13)$$

În relația (3.13) $[C]_f$ și $[C]_s$ nu reprezintă concentrațiile colorantului în fibră și respectiv în soluție la echilibru, ci la un moment dat. Grafic, variația energiei libere în fibră se reprezintă în coordonate G - n_f , conform figurii 3.3.

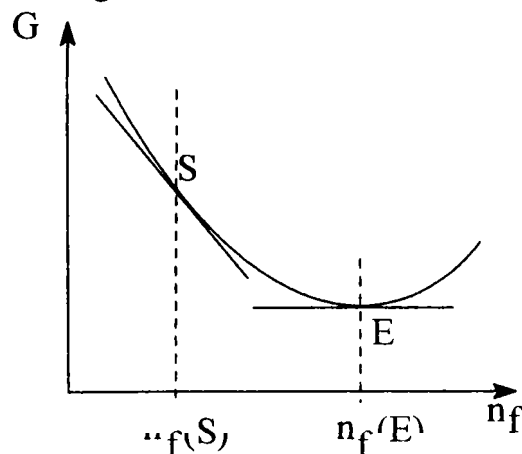


Figura 3.3. Variația energiei libere în fibră.

Pentru stabilirea unei ecuații care să redea această variație a energiei libere cu cantitatea de colorant transferat în fibră, se pornește de la următoarele premise: în figura 3.3 se consideră ca punct inițial punctul S iar momentul în care s-a atins echilibrul tinctorial este considerat în punctul E. În punctul S, în fibra celulozică se găsește un număr mic de molecule de colorant, $(n_f)_s$, energia liberă scade până la echilibru, când numărul de moli corespunde notației $(n_f)_e$. Aceasta reprezintă de altfel și condiția necesară pentru ca sorbția colorantului să decurgă spontan. În punctul S, $\delta G/\delta n_f < 0$, iar în punctul E, la echilibru, $\delta G/\delta n = 0$. Panta reprezentând de fapt afinitatea vopsirii (afinitatea reacției), poate fi considerată ca afinitatea instantanee a vopsirii în sistemul discontinuu respectiv. Notând convențional afinitatea instantanee a vopsirii cu $-\Delta\mu$, obținem relația (3.14):

$$-\Delta\mu = -\Delta\mu^\circ - RT \ln \frac{[C]_f}{[C]_s} \quad (3.14)$$

Atunci când $[C]_s$ este considerat constant (pentru sisteme cu băi infinite), relația (3.14) devine:

$$-\Delta\mu = RT \ln \frac{[C]_f}{[C]_{fe}} \quad (3.15)$$

unde raportul $[C]_f / [C]_{fe}$ reprezintă concentrația relativă, adică concentrația colorantului în fibră la un moment dat ($[C]_f$) raportată la concentrația colorantului în fibră la echilibru ($[C]_{fe}$).

Prin urmare, considerațiile de mai sus stabilesc o relație calitativă între afinitatea vopsirii și viteza de vopsire. Astfel, la începutul vopsirii panta este foarte mare (în perfectă concordanță cu experiența practică, conform căreia viteza inițială de vopsire este mare). Înclinarea mare a pantei sugerează faptul că afinitatea vopsirii este de asemenea mare (lucru constatat de altfel în multe cazuri practice). Pe măsură ce vopsirea se apropie de echilibru, panta curbei se micșorează și viteza scade ajungând la echilibru să aibă valoarea zero.

III.1.4.2. Căldura de vopsire.

Căldura de vopsire este cea de-a doua mărime termodinamică caracteristică procesului tinctorial, având o importanță practică deosebită datorită faptului că permite exprimarea cantitativă a acțiunii temperaturii asupra echilibrului de reacție [3], [28], [31], [271], [274-277]. În general afinitatea colorantului pentru fibră descrește cu creșterea temperaturii (valoarea lui ΔH° fiind negativă).

Pentru determinarea căldurii de vopsire standard ΔH° se pornește de la relația:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H^\circ \quad (3.16)$$

unde : T- temperatura absolută de vopsire;

$\Delta\mu^\circ$ - afinitatea standard.

Determinarea directă a căldurii de vopsire standard ΔH° prin metode calorimetrice este dificilă, de aceea se recurge la integrarea ecuației (3.16), considerându-se variația ΔH° mică, mai ales dacă vopsirea se face într-un interval mic de temperatură, într-o primă aproximare putând fi considerată chiar constantă. Astfel, prin integrarea relației (3.24), se obține :

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{T} = \Delta H^\circ - \frac{1}{T} + C \quad (3.17)$$

unde: C - constantă de integrare.

Dacă se cunosc valorile μ_1° și μ_2° pentru două temperaturi T_1 și T_2 , ΔH° se poate calcula din relația (3.18):

$$\Delta H^{\circ} = \frac{\frac{\Delta\mu_1^{\circ}}{T_1} - \frac{\Delta\mu_2^{\circ}}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.18)$$

ΔH° se poate calcula și dacă se cunosc numai concentrațiile colorantului în soluție la echilibru, la temperaturile T_1 și T_2 , alegând condițiile astfel încât la cele două temperaturi concentrațiile la echilibru ale colorantului în fibră să fie egale.

ΔH° se mai poate calcula și prin metoda grafică, reprezentând variația căldurii de vopsire ($\Delta\mu^{\circ}/T$) în funcție de temperatură ($1/T$). În principiu, pantele curbelor pot fi negative, nule, sau pozitive, cazul general al vopsirii fiind $\Delta H^{\circ} < 0$ (sorbția la echilibru descrește cu creșterea temperaturii) [3], [31].

În ceea ce privește sensul fizic al mărimii ΔH° , se consideră că acesta apare ca rezultat al formării legăturilor de hidrogen între fibra celulozică și colorant [296,297]. În general valorile ΔH° pot sugera aprecieri asupra naturii legăturilor colorant- fibră și asupra modului în care forțele de atracție sunt influențate de structura chimică a colorantului și a fibrei (Marshall și Peters) [115].

Valoarea căldurii de vopsire standard ΔH° , calculată din $\Delta\mu^{\circ}$ pentru un sistem tinctorial reprezintă modificarea totală a entalpiei sistemului ca rezultat al interacțiunilor moleculare în ambele subsisteme, soluție și fibră.

III.4.3. Entropia vopsirii.

Entropia standard a procesului de vopsire se poate calcula cu relația (3.19):

$$\Delta\mu^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3.19)$$

unde : $\Delta\mu^{\circ}$ - afinitatea standard a colorantului;

ΔH° - căldura standard de vopsire.

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta\mu^{\circ}}{T} \quad (3.20)$$

Importanța entropiei vopsirii apare mai evidentă dacă se consideră și relația Boltzmann în care aceasta este exprimată ca logaritmul probabilității de stare [3], [28], [31], [271], [274-277]. Astfel se poate considera că o scădere a entropiei sistemului tinctorial reprezintă trecerea colorantului dintr-o soluție apoasă, în care particulele se află într-o repartitie dezordonată, în fibra celulozică, unde are loc pe lângă îngrămădire și o orientare a colorantului, adică trecerea dintr-o stare probabilă într-o stare mai puțin probabilă [31]. Totuși, interpretările valorilor entropiei sunt limitate, avându-se în vedere faptul că aceste valori sunt calculate pentru întregul sistem colorant-fibră.

III.1.5. Adsorbția coloranților direcți pe fibrele celulozice.

Adsorbția colorantului pe suprafața interioară a fibrei este o etapă deosebit de importantă în procesul tinctorial [78], principial putându-se considera că sunt adsorbite fie moleculele de colorant, fie anionii rezultați din disocierea electrolică în soluție apoasă a moleculelor de colorant (vezi figura 3.4).

Pe baza a numeroase date experimentale unii autori susțin că adsorbția poate fi monomoleculară [269-271], [289-302] în timp ce alții susțin că aceasta este difuză, în straturi multiple [128], [263-267], [295-297].

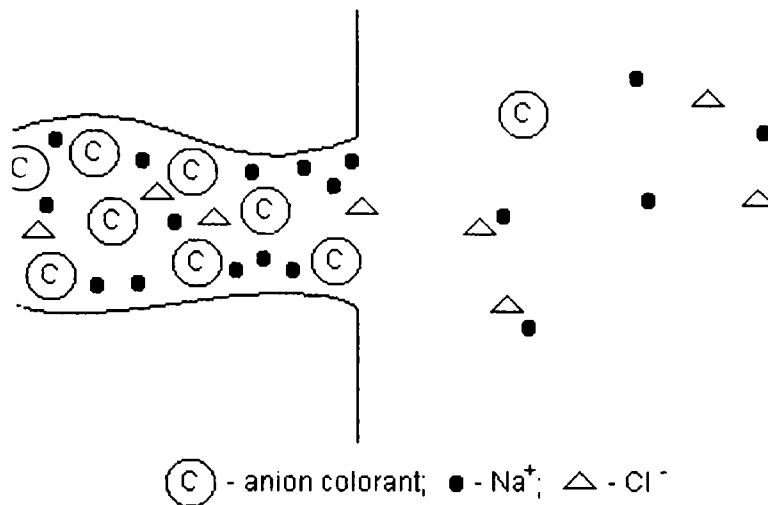


Figura 3.4. Adsorbția coloranților direcți pe fibra celulozică.

III.1.5.1. Adsorbția difuză.

Adsorbția difuză în straturi multiple implică legături intermoleculare între straturile adiacente, ceea ce corespunde agregării coloranților și în soluție, în special la concentrații mari de electrolit. Sistemul tinctorial trebuie considerat a fi alcătuit din două faze: soluția de colorant (s) și fibra celulozică (f) care conține suprafețele interne adsorbante, anionii sorbiți și apa de umflare ce conține ioni liberi.

Astfel, pentru un colorant direct cu formula generală CNa_z , pentru cele două faze se poate scrie expresia potențialului chimic al colorantului în soluție (3.21) și în fibră (3.22)

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln [Na]_s^z \cdot [C]_s \quad (3.21)$$

$$\mu_f = \mu_f^0 + RT \ln \frac{[Na]_f^z \cdot [C]_f}{V^{z+1}} \quad (3.22)$$

unde: V - volumul efectiv de vopsire [l/kg fibră uscată];
z- numărul grupelor sulfonice; valența ionului C^{z-} .

$$-(\mu_f^0 - \mu_s^0) = -\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[Na]_f^z \cdot [C]_f}{V^{z+1}} \quad (3.23)$$

unde: μ_f^0 , μ_s^0 - potențialul chimic standard al colorantului în fibră, respectiv în soluție;

$[Na]_s$; $[Na]_f$ - concentrația ionilor de sodiu în soluție, respectiv în fibră.

Pentru V, se admite că anionii coloranți acoperă macromoleculele în părțile accesibile într-un strat de grosime egală cu grosimea stratului de apă adsorbit de fibră dintr-o atmosferă saturată cu vapori de apă. Deși molecula respectiv anionul colorant este mult mai mare decât molecula de apă, totuși fiind plană, grosimea ei nu depășește grosimea unei molecule de apă. Practic se admite că volumul efectiv de vopsire este egal cu volumul de apă adsorbit la 90° C dintr-o atmosferă saturată cu vapori de apă. Pentru bumbac, acest volum este considerat de diferiți cercetători între 0.22-0.33 litri pentru un Kg de fibră uscată [3], [29-32], [270]. În acest volum efectiv se află și ionii de compensare pozitivă. Concentrația ionilor de sodiu din fibră se calculează pe baza considerării echilibrului de membrană după Donnan. Mărimile $[C]_s$, $[C]_f$ și $[Na]_s$ se determină experimental, în timp ce $[Na]_f$ trebuie calculat.

Pentru calculul lui $[Na]_f$ se pornește de la următoarele premize: la echilibru potențialul chimic al clorurii de sodiu trebuie să fie același, atât în fibră cât și în soluție, iar pe de altă parte se consideră că în soluția din interiorul fibrei suma concentrațiilor de anioni trebuie să fie egală cu concentrația ionilor de sodiu (din motive de electroneutralitate). Astfel, se pot scrie următoarele relații, din care se poate calcula $[Na]_f$ în funcție de mărimile determinate experimental.

$$[Na]_s \cdot [Cl]_s = [Na]_f \cdot [Cl]_f \quad (3.24)$$

$$[\text{Na}]_f = [\text{C}]_f + [\text{Cl}]_f \quad (3.25)$$

III.1.5.2. Adsorbția monomoleculară.

În acest caz se consideră că sistemul tinctorial este alcătuit din trei faze: soluția de colorant (s), fibra celulozică exterioară (i) și fibra celulozică interioară (a) [269-271], [289-304]. Între faza soluție de colorant și fibra celulozică externă se poate scrie următoarea relație:

$$\ln \frac{[\text{Na}]_i^z \cdot [\text{C}]_i}{[\text{Na}]_s^z \cdot [\text{C}]_s} = \frac{\mu_s^0 - \mu_i^0}{RT} \quad (3.26)$$

Ipoteza adsorbției monomoleculare implică egalitatea $\mu_i^0 = \mu_s^0$, deci se poate considera că membrul stâng al ecuației (3.26) este egal cu 1, ceea ce conduce la ecuația lui Donnan, în care λ este coeficientul de distribuție Donnan.

$$\left(\frac{[\text{Na}]_i^z}{[\text{Na}]_s^z} \right)^z = \frac{[\text{C}]_s}{[\text{C}]_i} = \left(\frac{1}{\lambda} \right)^z \quad (3.27)$$

Pentru un colorant caracterizat prin formula generală CNa_z , exprimarea potențialului chimic în fazele menționate implică luarea în considerare și a suprafeței interne a fibrei celulozice (pentru faza fibră celulozică internă) și deasemenea a potențialului electrocinetic ξ (zeta). Astfel, pentru adsorbția anionilor coloranți pe suprafața interioară a fibrei, se poate scrie următoarea relație :

$$\ln \frac{[\text{C}]_a}{[\text{C}]_i} = -\frac{\Delta\mu^0}{RT} - \frac{z\Delta\xi}{RT} + \ln[\text{S}]_a \quad (3.28)$$

Dacă $\Delta\xi$ este constant și se ia în considerare faptul că:

$$[\text{C}]_i = \frac{[\text{Na}]_s^z \cdot [\text{C}]_s}{[\text{Na}]_i^z} \quad (3.29)$$

se obține o ecuație asemănătoare celei din cazul adsorbției difuze.

$$\ln \frac{[\text{C}]_a \cdot [\text{Na}]_i^z}{[\text{C}]_s \cdot [\text{Na}]_s^z} = -\frac{\Delta\mu^0}{RT} + K \quad (3.30)$$

Întrucât ionii de sodiu nu sunt legați nemijlocit de fibra celulozică ci rămân concentrați în fibră sub formă de nor de ioni în apropierea anionilor de colorant sorbiți, se poate scrie următoarea relație:

$$[\text{Na}]_f = V \cdot [\text{Na}]_i \quad (3.31)$$

Calculul concentrației ionilor de sodiu din fibră pornește de la aceleași considerente ca și în cazul adsorbției difuze, expresiile obținute fiind mai complicate, dar nu pot fi simplificate deoarece aceasta ar conduce la rezultate inexacte. Aceste ecuații au fost aplicate de cercetători ca Neale, Hanson, Stringfellow, etc, la vopsirea bumbacului cu colorantul Albastru Direct FF din băi cu concentrație constantă de colorant și din băi cu concentrație constantă de sare, iar valorile experimentale obținute au fost foarte apropiate [3].

Dacă se consideră că la echilibru, potențialul chimic al electrolitului (de exemplu NaCl) trebuie să fie același atât în soluție cât și la suprafața externă a fibrei și că, pentru a se respecta electroneutralitatea, numărul sarcinilor pozitive din faza "i" trebuie să fie egal cu cel al sarcinilor negative, se obține:

$$[\text{Na}]_i^z = [\text{Na}]_s \cdot [\text{Cl}]_s + \frac{z}{V} \cdot [\text{C}]_f \cdot [\text{Na}]_i \quad (3.32)$$

Rezultatele obținute de acești cercetători au fost contestate de Willis, Warwicker, Standing și Urquhart care au stabilit relații mai simple de dependență între concentrația

colorantului adsorbit de fibră și concentrația colorantului și a electrolitului din baia de vopsire. Acești cercetători pornesc de la premiza existenței unor forțe de atracție în sistemul tinctorial care acționează asupra ionilor de colorant, neavând însă efect asupra celorlalți ioni din sistem. În acest caz potențialul suprafeței nu este luat în considerare, distribuția ionilor de colorant în apropierea substratului având forma din figura 3.5, iar distribuția celorlalți ioni din sistem fiind în funcție de respectarea condiției de electroneutralitate în orice punct al sistemului [3].

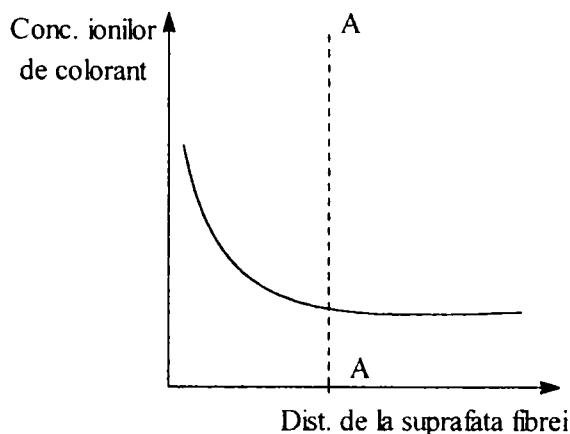


Fig. 3.5. Distribuția ionilor de colorant în apropierea suprafeței substratului.

Expresiile matematice obținute se pot simplifica acceptând ipoteza că aceste forțe de atracție au o valoare constantă într-un volum finit, în apropierea suprafeței fibrei, având valoarea zero în orice altă poziție.

O problemă importantă a constituit-o și modul de exprimare a activității colorantului în fibră, unii cercetători optând pentru expresia $[C]_a/([S]_a - [C]_a)$ iar alții pentru $[C]_f/V$; existând și diferite opinii pentru atribuirea unor valori pentru termenii $[S]_a$ și V [3].

III.1.6. Determinarea experimentală a afinității.

Pentru determinarea afinității se poate pleca de la considerarea fie a adsorbției difuze, fie a adsorbției monomoleculare [3].

Posibilitatea adsorbției după ambele tipuri poate fi explicată dacă se consideră raportul dintre forțele de atracție (afinitatea colorant-fibră) și cele de respingere de natură electrostatică (fibră celulozică cu sarcină negativă și anionii cu sarcini de același semn). Forțele de atracție se micșorează repede la creșterea distanței dintre suprafața fibrei și anionii coloranți, în timp ce forțele de respingere acționează la distanțe mai mari.

Cele două tipuri de adsorbție, monomoleculară și difuză pot fi considerate ca tipuri extreme. Teoretic, se poate presupune că în cazul în care potențialul suprafeței este nul, adsorbția este difuză, forțele de atracție putând depăși grosimea unui singur strat. Pe măsura creșterii potențialului suprafeței, datorită forțelor de respingere ce pot depăși la distanțe mai mari pe cele de atracție, adsorbția devine monomoleculară. În cazul în care sarcina electrostatică a suprafeței este constantă iar aceea a anionilor este variabilă, la coloranți cu sarcină mică a anionilor este de așteptat adsorbția difuză, în timp ce la coloranții cu sarcină mai mare, pe măsura creșterii acesteia, adsorbția se apropie de cea monomoleculară.

Expresiile matematice utilizate pentru calculul afinității în ipoteza adsorbției după unul din cele două tipuri de adsorbție sunt diferite deoarece în formula pentru $-\Delta\mu^0$ intră și coeficientul de repartiție K , care nu este același pentru cele două tipuri de adsorbție. În ipoteza adsorbției difuze afinitatea colorantului pentru fibră celulozică se calculează cu relația (3.33), iar pentru adsorbția monomoleculară se utilizează relația (3.34):

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[C]_f \cdot [Na]_f^z}{[Na]_s^z \cdot [C]_s \cdot V^{z+1}} \quad (3.33)$$

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \frac{[C]_f \cdot [Na]_f^z}{[S]_f - [C]_s} - RT \ln [Na]_s^z \cdot [C]_s \quad (3.34)$$

Datele experimentale disponibile pentru testarea acestor ecuații sunt departe de a fi complete, până în prezent doar doi coloranți (Crisofenina G și colorantul Albastru Direct FF) fiind studiați în detaliu [3].

În cazul colorantului Albastru Direct FF, primele date experimentale referitoare la adsorbția acestuia pe bumbac sunt atribuite lui Neale, Hanson și Stringfellow. Experimentele efectuate de aceștia din urmă au condus la două seturi de rezultate, obținute în urma vopsirilor bumbacului cu colorant Albastru Direct FF la 90 °C din băi de vopsire cu concentrație de sare constantă (5 g/l) și din băi cu concentrație de colorant constantă. Valorile obținute ($[C]_f$, $[C]_s$, $[Na]_f$, $[Na]_s$) au servit la calcularea afinității colorantului conform relației (3.35) (stabilită în ipoteza adsorbției difuze a colorantului pe fibră).

$$-\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT} = \ln[C]_f + z \cdot \ln[Na]_f - \ln[C]_s - z \cdot \ln[Na]_s - (z+1) \cdot \ln V \quad (3.35)$$

Volumul efectiv a avut valoarea fixă de 0,22 l/kg (sugerată de Neale). Concentrațiile $[C]_f$ și $[Na]_f$ au fost exprimate în g/kg de fibră uscată, în timp ce $[C]_s$ și $[Na]_s$ în g/l de colorant, respectiv ioni de sodiu, în baia de vopsire.

Rezultatele obținute nu au confirmat în totalitate teoriile enunțate anterior. De asemenea, nici în cazul vopsirii unor pelicule de celofan cu Crisofenina G rezultatele experimentale obținute nu au fost în concordanță cu cele prezise teoretic. S-a ajuns la concluzia că teoriile lui Neale respectiv Willis trebuiesc modificate. Modificările introduse se referă la forma izotemelor de adsorbție, la volumul efectiv de vopsire și la utilizarea unor entități termodinamice mai riguroase, cum ar fi coeficienții de activitate pentru diferiții ioni prezenți în faza soluție.

În ceea ce privește volumul efectiv, acesta s-a considerat variabil în funcție de concentrația totală a colorantului și a electrolitului prezent în sistemul tinctorial studiat [271]. Pentru calculul acestuia, s-a propus următoarea relație:

$$V = \frac{A}{\tau} \quad (3.36)$$

unde: A - aria suprafeței fibrei (cm²/kg de fibră uscată);

τ - reciproca grosimii dublului strat electric.

În ceea ce privește aria suprafeței fibrei (A), s-a emis ipoteza că suprafața disponibilă pentru adsorbția unei molecule polare (de exemplu apa) este de asemenea disponibilă pentru o moleculă de colorant [271].

Volumul V, definit prin relația (3.36), variază în funcție de concentrația electrolitului din baia de vopsire și temperatură, iar valorile afinităților, calculate pornind de la ipoteza adsorbției colorantului pe substrat în strat monomolecular, obținute de cercetătorii S.R.S. Iyer și colaboratorii săi [271] au fost superioare celor obținute în cazul considerării adsorbției difuze și a utilizării unei valori arbitrare fixe pentru volumul efectiv de vopsire [3].

III.2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL INTERACȚIEI UNOR COLORANȚI DIRECȚI CU UN SUBSTRAT TEXTIL DE ORIGINE CELULOZICĂ.

Vopsirea (sau procesul tinctorial) este de o complexitate deosebită și, deși a fost îndelung studiată, nici până în prezent nu s-a elaborat o teorie unanim acceptată, existând și în prezent diverse interpretări ale acestui fenomen. După cum s-a menționat anterior, un proces tinctorial implică mai multe etape (difuziunea colorantului din soluție spre suprafața exterioară a fibrei, adsorbția pe suprafața exterioară a fibrei, difuziunea în interiorul fibrei și adsorbția pe suprafața interioară a fibrei). Dintre aceste etape, cea din urmă are o importanță deosebită, fiind un proces condiționat de natura și mărimea forțelor ce se pot stabili între colorant și fibră, mai precis de afinitatea colorant-fibră. Cu toate acestea, în literatură se întâlnesc foarte puține date experimentale referitoare la acest subiect. Până în prezent s-au efectuat cercetări și studii experimentale doar cu un număr relativ mic de coloranți; cel mai frecvent fiind întâlniți coloranții Crisofenină G și Chlorazol Sky Blue.

Datorită faptului că în literatura consultată nu s-au găsit mențiuni privind coloranții sintetizați în prezenta teză și nici un număr suficient de date experimentale (referitoare la alți coloranți direcți), pentru efectuarea unui studiu termodinamic privind adsorbția coloranților direcți pe un substrat celulozic a fost necesară elaborarea unei metode de studiu a echilibrului tinctorial. Astfel, pentru efectuarea practică a acestui studiu au fost aleși coloranții cu structurile (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV). Acești compuși se caracterizează prin diferențe structurale relativ mari, având structuri disazoice simetrice (VI), asimetrice (4)-(6), (XIII) și (XIV), respectiv trisazoice (9) și (12).

Realizarea acestui studiu a implicat următoarele etape:

- Purificarea conform metodei lui Robinson și Mills a coloranților luați în studiu;
- Determinarea experimentală a timpului necesar atingerii echilibrului pentru fiecare colorant în parte, la toate temperaturile de lucru alese;
- Vopsirile efective la echilibru cu coloranții luați în studiu, la cele trei temperaturi alese, extragerea colorantului de pe suportul vopsit cu soluții apoase de piridină 25 % la reflux și estimarea cantitativă a vopsirilor prin spectroscopie în vizibil;
- Prelucrarea statistică a datelor experimentale, alegerea modelului clasic care a fitat cel mai bine cu datele experimentale și trasarea izotermelor de adsorbție;
- Prelucrarea datelor experimentale prin aplicarea în premieră pentru sistemul coloranți direcți-fibre celulozice a modelului de adsorbție multimodală propus și aplicat de Shibusawa în cazul sistemului coloranți dispersi-Nylon 6 [305-307].

Într-o primă etapă s-au stabilit condițiile de lucru, care s-au păstrat identice pentru toți coloranții studiați [308]. Astfel, pentru toate vopsirile efectuate:

- S-au utilizat mostre de bumbac mercerizat pregătite pentru vopsire prin fierbere timp de 60 minute într-o soluție de carbonat de sodiu 5g /L și săpun (de concentrație 5 g/l), urmată de clătire abundentă cu apă caldă și cu apă rece. În continuare, mostrele au fost lăsate în apă distilată timp de două zile și în final uscate la temperatura camerei. Greutatea mostrelor supuse vopsirii a fost în toate cazurile de 0.7 (± 1) g;
- Temperaturile de lucru alese au fost 96, 86 și 60 °C;
- Volumul flotei a fost de 70 ml. Aceasta s-a obținut prin dizolvarea cantității necesare de colorant (cântărită la balanța analitică) într-un volum de 25 ml soluție apoasă de NaCl având o concentrație de 4 g/l, introducerea acesteia într-un balon cotat de 100 ml și aducerea la semn cu aceeași soluție de NaCl;
- Concentrația electrolitului (NaCl) a fost în toate cazurile de 4 g/l;
- Concentrațiile inițiale de colorant în baia de vopsire au variat de la 0.15 g/l la 5 g/l.

III.2.1. Determinarea experimentală a timpului necesar atingerii echilibrului pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) la 96, 86 și 60 °C.

Pentru estimarea timpului necesar atingerii echilibrului pentru coloranții luați în studiu a fost necesară efectuarea unor experimente preliminare. În acest scop, pentru fiecare colorant în parte, s-au efectuat o serie de vopsiri identice, la diferite intervale de timp, variind de la o oră la 24 ore. După vopsire, mostrele au fost extrase din baia de vopsire și s-au spălat în apă rece pentru înlăturarea colorantului fixat superficial. Pentru fiecare colorant în parte s-a determinat spectrofotometric pe un spectrofotometru Specord M40 UV-VIS, distribuția colorantului în fibră și în baia de vopsire. Atunci când nu s-a mai constatat nici o schimbare în sistem odată cu mărirea duratei de vopsire s-a putut concluziona că echilibrul a fost atins. Durata vopsirilor efectuate ulterior a fost bazată pe aceste rezultate [308,309]. Pentru acuratețe, rezultatele obținute s-au verificat printr-o metodă propusă în literatură [3], descrisă la modul general în cele ce urmează.

Mod de lucru: În urma unor experimente preliminare s-a constatat că la o anumită temperatură, o mostră conținând "x" g colorant/kg fibră este în echilibru cu o soluție care conține "y" g colorant/l. Se efectuează două vopsiri a unor mostre, de $x+\delta x$, respectiv de $x-\delta x$ g colorant/ kg fibră. Aceste mostre sunt introduse în două băi de vopsire conținând y g colorant/l, la temperatura stabilită. În această situație, prima mostră trebuie să cedeze sistemului δx g de colorant, iar cea de-a doua mostră să extragă δx g de colorant din baia de vopsire, în final conținutul de colorant al celor două mostre trebuind să fie de x g colorant/kg fibră.

În urma experimentelor preliminare efectuate pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) s-au stabilit timpii necesari pentru atingerea echilibrului pentru cele trei temperaturi de lucru alese. Acești timpii sunt prezentați în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Timpul necesar atingerii echilibrului la 96 °C, 86 °C și 60 °C pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XXIII) și (XIV).

Colorant	Timp [minute]	Timp [minute]	Timp [minute]
	T= 96 °C	T= 86 °C	T= 60 °C
(4)	150	210	270
(5)	170	240	320
(6)	135	195	250
(9)	190	280	380
(12)	185	270	360
(VI)	180	250	330
(XIII)	120	180	240
(XIV)	170	220	295

III.2.2. Vopsirea la echilibru și estimarea cantitativă a vopsirilor prin spectroscopie în vizibil.

Pentru vopsirile propriu zise s-a preparat o baie de vopsire și s-a adăugat mostra, care a fost vopsită la temperatura aleasă, în timpul stabilit prin experimentele preliminare ca fiind suficient pentru atingerea echilibrului.

Mod de lucru: Într-o instalație compusă dintr-un balon cu trei găuri, prevăzut cu un cuib electric termostatat, agitator, termometru și refrigerent ascendent de reflux s-a introdus în 70 ml flotă o mostră de bumbac cântărită și pregătită pentru vopsire conform celor descrise

anterior. Vopsirea mostrei s-a realizat sub agitare și încălzire și a avut o durată identică cu cea determinată în cursul experimentelor preliminare efectuate. În continuare, mostra vopsită s-a extras din flotă, s-a stors și s-a spălat în apă rece. Concentrațiile de colorant din baia de vopsire, din apa de spălare și din fibră s-au determinat spectrofotometric.

Pentru analiza spectrofotometrică a soluțiilor de colorant din flotă și din apele de spălare s-a respectat următoarea procedură.

Mod de lucru: S-a trasat spectrul în domeniul vizibil a unei soluții de colorant de concentrație cunoscută și s-a calculat extincția specifică $E_{1\text{cm}}^{1\text{g/L}}$ la lungimea de undă la care s-a înregistrat maximul de absorbție, conform relației (3.37) [310].

$$E_{1\text{cm}}^{1\text{g/L}} = \frac{A_{\text{max}}}{c \cdot d} \quad (3.37)$$

unde: A_{max} - absorbanța la maximul de absorbție a soluției spectrofotometrate;

c - concentrația soluției de colorant, exprimată în [g/l];

d - grosimea cuvei [cm].

În continuare, pentru fiecare vopsire s-au trasat spectrele de absorbție în vizibil ale unor soluții din flota inițială, din cea finală precum și din apele de spălare, preparate în așa fel încât să se încadreze în domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer. Cunoscând extincția specifică a colorantului, s-au putut calcula concentrațiile necunoscute ale soluțiilor de colorant din flota finală și din apele de spălare. Pe de altă parte, cunoscând cantitatea inițială de colorant introdusă în flota de vopsire, s-a putut calcula prin diferență cantitatea de colorant fixată pe fibră.

Separat s-a procedat la extracția vopsirii, prin încălzirea la reflux a mostrei vopsite cu o soluție apoasă de piridină 25 %.

Mod de lucru: Într-o instalație identică cu cea prezentată anterior, s-a introdus în 70 ml soluție apoasă de piridină de concentrație 25 %, o mostră de bumbac vopsită, spălată și uscată la greutate constantă. Mostra vopsită s-a încălzit la 80 °C în soluția de piridină și s-a menținut sub agitare, la această temperatură până când s-a constatat o decolorarea parțială sau totală a acesteia. În cazul în care s-a constatat că în mostra supusă extracției a mai rămas colorant, aceasta s-a supus unei noi extracții, cu solvent proaspăt, în aceleași condiții cu cele enunțate anterior. La fel ca și în literatură s-a constatat că desorbția ultimelor porțiuni de colorant de pe mostra vopsită a decurs cu dificultate, în unele cazuri, aceasta nefiind totală. Estimarea cantitativă a desorbției colorantului de pe mostra vopsită s-a efectuat spectrofotometric, respectând aceeași procedură de lucru ca și în cazul estimării cantitative a vopsirilor. După extragerea vopsirii s-au spectrofotometrat probe din soluția apoasă de colorant în piridină, preparate în așa fel încât să se încadreze în domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer. Având la dispoziție aceste informații s-a putut calcula concentrația de colorant din soluțiile apoase de piridină și implicit s-a estimat cantitatea de colorant din mostra supusă analizei.

Pentru acuratețe, s-a verificat dacă în sistemul considerat s-a regăsit cantitatea de colorant inițială. Aceasta s-a realizat prin însumarea cantităților (în grame) de colorant rămase în baia de vopsire, în apa de spălare și cele regăsite în soluția apoasă de piridină rezultată în urma extracției colorantului de pe fibră și compararea rezultatului cu cantitatea inițială de colorant introdusă în baia de vopsire. În urma acestei verificări s-a constatat că s-a regăsit cantitatea inițială de colorant, în proporție de 99 %. S-a tras concluzia că colorantul nu a suferit degradări în cursul procesului de vopsire și că rezultatele obținute pot fi utilizate în calculul mărimilor termodinamice ale procesului de vopsire.

Determinarea concentrației ionilor de clorură din baia de vopsire ($[Cl]_s$) s-a efectuat gravimetric, cu azotat de argint p.a., iar concentrațiile ionilor de clorură din fibră $[Cl]_f$ s-au calculat prin diferență. În ceea ce privește concentrația ionilor de sodiu din fibră ($[Na]_f$), aceasta s-a calculat cu ajutorul formulelor (3.25) și (3.26). Concentrația ionilor de sodiu din faza internă ($[Na]_i$) s-a calculat cu formula (3.32).

Respectând pe tot parcursul acestui studiu această procedură de lucru, s-au realizat vopsirile la echilibru cu cei opt coloranți aleși, la toate temperaturile, s-a determinat de fiecare dată distribuția coloranților în soluție $[C]_s$, respectiv în fibră $[C]_f$, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 3.2-3.9.

Tabelul 3.2. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (4) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s) la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1	0.68	3.99	0.55	6.18	0.38	5.99
2	0.84	5.87	0.65	6.83	0.39	6.89
3	0.87	7.69	0.74	9.59	0.45	7.82
4	1.06	8.07	0.92	11.35	0.50	9.09
5	1.09	9.76	1.25	20.98	0.58	10.87
6	1.23	11.87	1.56	30.87	0.60	11.50
7	1.37	16.25	1.72	38.86	0.67	12.46
8	1.56	21.59	1.94	52.16	0.78	15.80
9	1.75	29.46	2.10	66.28	0.98	19.92
10	1.96	32.31	2.32	84.16	1.21	30.76
11	2.15	50.05	2.46	100.22	1.47	42.69
12	2.33	58.75	2.60	116.39	1.63	56.16
13	2.57	80.09	2.74	136.59	1.72	71.23
14	2.70	91.55	2.82	152.39	2.04	84.32
15	2.86	104.58	2.88	168.42	2.13	91.63
16	3.02	129.69	2.95	190.39	2.24	116.24
17	3.13	145.21	3.02	216.16	2.34	137.18
18	3.15	165.89	3.08	240.03	2.70	158.90
19	3.44	186.20	3.12	266.81	2.72	213.85
20	3.43	203.92	3.16	290.72	2.74	274.36
21	3.51	220.09	3.20	320.89	2.79	301.53
22	3.55	260.41	3.22	360.58	2.89	355.81
23	3.69	298.96			3.05	405.20
24	3.67	326.16			3.16	471.52
25	3.73	347.82				
26	3.84	450.80				
27	3.73	400.20				

Tabelul 3.3. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (5) în fibră(C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.36	2.06	0.22	5.03	0.27	8.51
2.	0.49	3.38	0.35	8.17	0.44	13.80
3.	0.58	5.05	0.57	11.46	0.62	18.43
4.	0.80	9.11	0.79	15.23	0.68	21.78
5.	0.99	15.82	0.99	23.94	0.86	24.71
6.	1.20	23.98	1.15	30.11	0.97	28.85
7.	1.44	35.82	1.28	38.46	1.09	32.67
8.	1.66	49.89	1.39	44.89	1.17	38.91
9.	1.88	59.81	1.55	49.12	1.27	40.66
10.	2.06	79.86	1.68	60.79	1.41	48.87
11.	2.30	109.26	1.84	71.56	1.51	55.53
12.	2.44	131.15	1.98	85.63	1.62	59.55
13.	2.63	160.11	2.17	106.46	1.79	75.85
14.	2.74	194.51	2.27	121.09	2.02	94.71
15.	2.80	238.62	2.39	135.06	2.19	119.56
16.	2.85	275.36	2.46	149.06	2.46	157.32
17.	2.91	290.12	2.54	179.75	2.47	191.15
18.	2.94	319.12	2.65	199.8	2.58	221.79
19.	2.99	360.08	2.69	240.46	2.74	279.83
20.	3.06	429.6	2.77	279.09	2.75	339.91
21.	3.07	460.06	2.97	419.71	2.78	369.82
22.	3.10	494.08	2.98	480.05	2.84	409.68
23.			3.02	500.14	2.86	460.12
24.					2.92	490.05

Tabelul 3.4. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (6) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.46	4.55	0.48	5.41	0.39	6.41
2.	0.54	4.88	0.53	6.53	0.50	9.65
3.	0.56	6.03	0.57	9.32	0.65	15.22
4.	0.67	7.62	0.77	11.45	0.87	20.59
5.	0.90	10.227	0.87	20.61	0.99	28.56
6.	1.12	12.318	1.18	21.52	1.19	35.69
7.	1.33	15.163	1.39	29.31	1.52	43.82
8.	1.59	26.911	1.66	32.56	1.70	51.12
9.	1.86	35.186	1.84	41.21	1.93	57.74
10.	2.23	37.528	2.24	49.50	2.11	65.95
11.	2.64	58.593	2.36	67.57	2.42	83.98
12.	2.84	75.522	2.63	90.31	2.25	88.04
13.	3.01	100.193	2.74	120.20	2.54	110.68
14.	3.16	130.426	3.02	150.86	2.66	136.01
15.	3.25	160.459	3.12	180.39	2.84	160.66
16.	3.32	200.613	3.15	205.25	2.94	188.50
17.	3.42	240.196	3.18	240.89	3.02	213.12
18.	3.59	342.69	3.29	298.76	3.10	241.91
19.	3.65	394.95	3.33	329.20	3.18	282.50
20.	3.68	459.42	3.36	401.02	3.22	322.91
21.	3.71	510.12	3.37	462.50	3.23	380.03
22.			3.38	520.04	3.25	452.03
23.					3.26	498.54

Tabelul 3.5. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (9) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.38	3.35	0.36	4.74	0.33	6.29
2.	0.41	4.02	0.36	5.01	0.36	6.67
3.	0.52	4.06	0.39	5.29	0.38	7.25
4.	0.56	4.13	0.40	5.71	0.39	8.26
5.	0.57	4.45	0.43	6.62	0.42	9.80
6.	0.59	4.73	0.44	6.71	0.46	10.1
7.	0.62	5.29	0.47	8.20	0.48	13.35
8.	0.63	5.92	0.48	9.01	0.53	15.87
9.	0.66	7.09	0.49	9.90	0.55	19.61
10.	0.75	12.11	0.54	10.20	0.66	32.01
11.	0.83	19.61	0.63	13.51	0.67	41.02
12.	0.89	21.74	0.66	19.23	0.80	70.10
13.	0.97	48.40	0.72	28.57	0.88	87.41
14.	1.10	74.05	0.81	37.86	0.90	110.12
15.	1.19	102.10	0.91	58.00	0.97	126.05
16.	1.21	124.15	1.01	89.50	0.99	155.00
17.	1.26	154.22	1.10	136.02	1.02	180.10
18.	1.32	188.14	1.16	170.11	1.05	220.04
19.	1.35	220.23	1.17	212.5	1.06	280.43
20.	1.40	272.03	1.19	256.09	1.07	324.00
21.	1.42	330.31	1.20	307.12	1.08	350.12
22.	1.45	377.03	1.21	375.50	1.09	470.12
23.	1.46	434.02	1.22	436.00	1.11	496.23
24.	1.50	479.00	1.23	470.23		

Tabelul 3.6. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (12) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.14	4.08	0.19	9.15	0.12	9.77
2.	0.28	9.16	0.34	17.3	0.23	19.16
3.	0.42	14.32	0.52	22.26	0.35	24.31
4.	0.58	21.53	0.59	31.96	0.31	33.28
5.	0.76	33.42	0.75	40.06	0.38	32.15
6.	0.93	38.21	0.88	47.42	0.48	40.89
7.	1.06	50.07	1.03	63.82	0.54	46.18
8.	1.25	55.12	1.23	77.38	0.66	47.96
9.	1.38	70.28	1.35	99.15	0.77	51.58
10.	1.58	81.09	1.51	112.18	0.81	60.23
11.	1.66	101.18	1.56	137.46	0.91	67.45
12.	1.79	111.46	1.68	159.32	1.05	79.83
13.	1.84	136.28	1.74	191.60	1.19	93.15
14.	1.98	160.12	1.80	218.05	1.23	111.89
15.	2.05	194.36	1.86	258.46	1.29	120.34
16.	2.09	220.13	1.93	291.18	1.44	139.86
17.	2.10	249.52	1.96	322.21	1.46	166.07
18.	2.18	281.62	1.98	360.06	1.57	189.76
19.	2.19	303.15	1.91	396.18	1.60	223.19
20.	2.21	330.08	2.01	434.26	1.66	253.82
21.	2.24	460.26	2.03	469.38	1.59	299.87
22.	2.25	497.36	2.04	501.04	1.68	331.25
23.					1.70	367.85
24.					1.73	393.41
25.					1.76	430.12
26.					1.81	459.16
27.					1.84	496.43

Tabelul 3.7. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (VI) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.18	2.02	0.12	2.32	0.21	2.84
2.	0.34	3.68	0.25	3.54	0.36	9.62
3.	0.46	4.07	0.49	5.89	0.58	14.32
4.	0.60	5.42	0.75	9.94	0.74	17.82
5.	0.79	7.56	0.99	14.32	0.92	29.96
6.	0.96	8.24	1.24	22.08	1.18	37.65
7.	1.16	11.46	1.49	28.62	1.51	44.11
8.	1.41	14.28	1.74	32.44	1.66	47.46
9.	1.62	15.82	1.96	43.8	1.88	59.62
10.	1.89	28.41	2.15	56.81	1.93	71.94
11.	2.20	33.24	2.36	75.08	2.23	82.31
12.	2.45	56.04	2.60	92.41	2.51	100.92
13.	2.71	79.86	2.83	121.46	2.65	124.45
14.	2.96	97.50	2.94	139.86	2.72	158.72
15.	3.16	123.11	3.01	155.91	2.73	181.19
16.	3.18	154.46	3.12	186.45	2.89	194.81
17.	3.28	191.07	3.20	218.60	2.97	237.5
18.	3.42	220.12	3.27	260.03	2.98	264.47
19.	3.43	259.83	3.34	294.16	3.01	268.93
20.	3.49	295.16	3.36	333.49	3.11	311.17
21.	3.52	331.34	3.38	374.52	3.16	356.38
22.	3.55	374.11	3.39	409.86	3.22	401.15
23.	3.56	411.52	3.40	440.06	3.25	447.18
24.	3.59	452.31	3.41	469.86	3.27	480.01
25.	3.61	501.60	3.42	498.72	3.28	499.43

Tabelul 3.8. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (XIII) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.10	6.24	0.26	13.59	0.31	21.05
2.	0.35	11.94	0.57	20.15	0.53	24.83
3.	0.68	21.16	0.86	30.45	0.65	32.1
4.	1.01	32.89	1.20	40.82	0.92	39.9
5.	1.42	42.26	1.52	48.34	1.26	48.23
6.	1.74	53.78	1.78	55.20	1.49	55.72
7.	2.13	64.27	2.27	67.48	1.65	60.18
8.	2.46	72.90	2.64	79.12	1.88	67.25
9.	2.72	82.24	2.83	90.68	2.08	71.47
10.	2.98	89.10	3.12	106.41	2.27	77.38
11.	3.25	107.24	3.22	122.54	2.57	81.02
12.	3.38	129.40	3.31	159.43	2.85	98.14
13.	3.43	142.21	3.32	200.61	3.18	131.2
14.	3.46	180.43	3.33	231.15	3.13	178.44
15.	3.47	220.17	3.34	260.27	3.15	220.12
16.	3.53	277.62	3.38	320.46	3.19	256.90
17.	3.54	312.72	3.39	347.25	3.20	300.27
18.	3.56	351.04	3.42	380.64	3.23	350.43
19.	3.55	390.47	3.42	437.26	3.215	410.35
20.	3.57	460.86	3.42	472.50	3.220	458.56

Tabelul 3.9. Valorile experimentale ale concentrațiilor de colorant (XIV) în fibră (C_f), respectiv în soluție (C_s), la echilibru.

Nr. crt.	T = 60°C		T = 86°C		T = 96°C	
	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]	$C_f \cdot 10^{-2}$ [moli/kg]	$C_s \cdot 10^{-6}$ [moli/l]
1.	0.23	13.51	0.24	8.18	0.21	5.98
2.	0.52	17.42	0.39	10.04	0.34	6.81
3.	0.74	22.60	0.59	14.09	0.66	11.46
4.	0.93	26.15	0.86	15.89	0.92	13.95
5.	1.19	36.48	1.05	21.08	1.31	17.56
6.	1.42	37.89	1.25	25.41	1.53	26.21
7.	1.52	52.46	1.47	34.22	1.74	28.18
8.	1.75	61.14	1.64	36.08	1.94	37.29
9.	1.95	74.11	1.81	44.31	2.18	41.50
10.	2.16	80.02	2.18	53.12	2.45	57.89
11.	2.55	105.17	2.34	69.85	2.58	72.18
12.	2.68	140.02	2.54	79.89	2.86	103.92
13.	2.76	177.40	2.67	99.81	2.93	145.40
14.	2.82	223.42	2.77	127.92	3.01	179.82
15.	2.85	253.45	2.85	153.87	3.03	211.01
16.	2.87	288.20	2.93	189.02	3.05	245.12
17.	2.88	315.62	2.94	219.76	3.09	284.95
18.	2.90	370.08	2.98	277.18	3.10	319.62
19.	2.92	411.62	3.02	340.08	3.11	360.10
20.	2.93	459.80	3.04	383.29	3.14	398.82
21.	2.94	496.00	3.08	459.08	3.15	442.18

III.2.3. Prelucrarea statistică a datelor experimentale și alegerea modelului de adsorbție.

Conform teoriei clasice a vopsirii (vezi III.1.3) rezultatele determinărilor experimentale ale distribuției colorantului la echilibru în soluție, respectiv în fibră, se exprimă în mod obișnuit sub forma izotermelor de adsorbție.

Într-o primă abordare a acestui studiu s-au ales coloranții (4), (6) și (9) [311]. Datorită faptului că în cazul sistemului coloranți direcți-fibre celulozice cele mai studiate modele clasice au fost modelul adsorbției difuze descris de izotermele de tip Freundlich și modelul adsorbției monomoleculare descris de izotermele de tip Langmuir, datele experimentale: $[C]_f$ respectiv $[C]_s$ obținute la vopsirea unor mostre de bumbac la echilibru, la temperatura de 96°C au fost prelucrate cu ajutorul unui program de regresie liniară [312], efectuată cu pachetul de programe MASCA [313]. S-au trasat izotermele de adsorbție în coordonate $[C]_f$ în funcție de $[C]_s$ conform datelor experimentale obținute. Pentru a putea decide modelul teoretic care fitează cel mai bine cu datele experimentale, izotermele de adsorbție s-au trasat conform ecuațiilor liniarizate care descriu izotermele Freundlich (3.3), respectiv izotermele Langmuir (3.6). Rezultatele analizei statistice ale datelor astfel obținute sunt prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Rezultatele analizei statistice pentru reprezentarea de tip $y=a+bx$ a izotermelor de tip Freundlich, respectiv Langmuir pentru coloranții (4), (6) și (9).

Structură colorant	Tipul izotermei	a	b	r^*	SE*	F*
(4)	Freundlich	3.02 ± 0.43	0.59 ± 0.05	0.975	0.16	134.85
(4)	Langmuir	2.33 ± 0.07	$0.01 \cdot 10^{-3} \pm 0.03 \cdot 10^{-6}$	1.000	0.17	15392.86
(6)	Freundlich	4.06 ± 0.31	0.76 ± 9	0.992	0.11	380.65
(6)	Langmuir	1.53 ± 0.21	$0.06 \cdot 10^{-3} \pm 4.56 \cdot 10^{-6}$	0.999	0.44	2700.09
(9)	Freundlich	5.34 ± 0.36	0.87 ± 0.16	0.993	0.11	413.11
(9)	Langmuir	1.14 ± 0.06	$1.08 \cdot 10^{-3} \pm 0.02 \cdot 10^{-6}$	1.000	0.12	300

În tabelul 3.10, r^* reprezintă coeficientul de regresie liniară; SE deviația standard iar F testul statistic Fisher al ecuației propuse.

Criteriul statistic principal de alegere a modelului cel mai bun a fost deviația standard (SE). Testul statistic Fisher al ecuației propuse s-a efectuat cu pachetul de programe SYSTAT [313]. Analiza regresională efectuată a condus la obținerea unor ecuații robuste din punct de vedere statistic. Deși la o primă vedere, rezultatele obținute pentru cele două tipuri de izoterme par apropiate, analiza datelor statistice a indicat că modelul care fitează cel mai bine cu datele experimentale este modelul adsorbției monomoleculare, descris prin izotermele de tip Langmuir. Pe baza acestor rezultate, s-a efectuat calculul afinităților acestor coloranți pentru bumbac, din interceptul ecuației (3.3) și din coeficientul de regresie parțial al ecuației (3.6). Valorile acestor afinități sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Afinitățile ($-\Delta\mu^\circ$) pentru bumbac ale coloranților (4), (6) și (9) la 96°C .

Colorant	$-\Delta\mu^\circ \times 10^{-3}$ [kcal/mol] calculată cu ec. (3.3)	$-\Delta\mu^\circ \times 10^{-3}$ [kcal/mol] calculată cu ec. (3.6)
(4)	6.48	7.77
(6)	6.42	6.77
(9)	12.25	9.91

Rezultatele obținute au condus la concluzia că izotermele Langmuir descriu mai bine adsorbția coloranților pe bumbac, rezultate confirmate atât prin analiza statistică efectuată cât și prin valorile afinităților calculate. Conform acestor rezultate adsorbția coloranților direcți pe fibra celulozică ar avea loc în strat monomolecular, pe situsuri de legare bine definite. Aceasta presupune că odată ocupate, aceste situsuri nu mai sunt disponibile pentru o adsorbție ulterioară. Rezultate asemănătoare au obținut și alți cercetători [289], [299,304], dar aceste aspecte sunt departe de a fi lămurite, deoarece unii autori susțin că modelul adsorbției difuze este cel care explică mai bine adsorbția coloranților direcți pe fibre celulozice, astfel încât nici până în prezent nu s-a ajuns la o teorie unanim acceptată asupra acestui mecanism. Acest fapt este îngreunat și de lipsa datelor experimentale, necesare pentru studiul mai amănunțit și mai pertinent al acestui fenomen.

În ultimii ani Shibushawa și colectivul său au propus pentru studiul mecanismului de adsorbție a coloranților pe substraturi textile un nou model: modelul de adsorbție multimodală [305-307]. Acest model a fost aplicat până în prezent doar în cazul sistemului coloranți dispersi-Nylon 6, iar obținerea acestuia s-a realizat prin calcul statistic matematic, bazat pe deviația medie în procente a concentrației calculate a colorantului în fibră, față de valorile experimentale obținute. Spre deosebire de teoriile clasice, conform acestui model, izotermele de adsorbție sunt descrise considerând existența următoarelor tipuri de adsorbție concurente: Nernst și Langmuir multimodal. Ecuația care descrie acest tip de adsorbție are următoarea formă generală:

$$C_f = C_p + \sum_{j=1}^n C_{L_j} = K_p C_s + \sum_{j=1}^n \frac{S_j K_{L_j} C_s}{1 + K_{L_j} C_s} \quad (3.38)$$

unde:

C_f, C_s - concentrațiile la echilibru ale colorantului pe suport [mol/kg fibră], respectiv în soluție (mol/l);

C_p - concentrația la echilibru a colorantului pe suport [mol/kg fibră] (Nernst);

C_{L_j} - concentrația la echilibru a colorantului pe suport [mol/kg fibră] (Langmuir);

S_j - concentrația de saturație (Langmuir);

K_p, K_L - constante de echilibru (Nernst, respectiv Langmuir).

Valorile C_f și C_s sunt valori determinate experimental, în timp ce valorile mărimilor K_p, K_L și S_j pot fi evaluate din datele experimentale prin analiză regresională neliniară, pe baza ecuației (3.38). În această situație se poate considera că ar exista un proces de partiție a colorantului între soluție și fibră și procese cu "n" alte tipuri de situsuri de legare saturabile. Deviația standard exprimată în [%] a valorilor experimentale obținute pentru concentrația colorantului pe suport (C_f) față de cea calculată cu ecuația (3.38) se calculează cu relația (3.39):

$$SS = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{C_{f_{exp}} - C_{f_{calc}}}{C_{f_{calc}}} \times 100 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.39)$$

Unde sufixele "exp" și "calc" se referă la valorile experimentale și cele calculate cu ecuația (3.38), iar sufixul "i" se referă la numărul de determinări experimentale.

Acest model ne-a trezit interesul și din acest motiv am continuat studiul mecanismului de adsorbție a coloranților direcți pe bumbac prin aplicarea în premieră a acestui model în cazul sistemului coloranți direcți-fibre celulozice. În acest scop s-a elaborat un program de regresie neliniară, scris în limbaj BASIC iar datele experimentale prezentate în tabelele 3.2-3.9 au fost prelucrate cu ajutorul acestui program în vederea determinării valorilor parametrilor termodinamici K_p, K_L și S_j din ecuația (3.38). Reprezentările grafice s-au realizat prin utilizarea aceluiași program [314-318].

Verificarea validității statistice a ecuațiilor obținute a fost realizată folosind programul Slide Write Plus 2.0 for Windows, cu ajutorul căruia se pot calcula diferiți parametri statistici ai ecuațiilor rezultate, permițând alegerea unor modele robuste și sigure de regresie.

Astfel, pornind de la ecuația (3.38), pentru colorantul (4) s-au obținut curbele prezentate în figura 3.6. Calcule similare s-au efectuat și în cazul coloranților (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) (vezi figurile 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 și 3.13).

Datele termodinamice și rezultatele statistice pentru adsorbția pe substrat a coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI) și (XIV) luați în studiu sunt prezentate în tabelul 3.12, respectiv în tabelul 3.13 pentru colorantul (XIII).

În urma analizei datelor din tabelul 3.12 se poate remarca faptul că în cazul coloranților (4), (5) și (9) adsorbția pe fibra celulozică s-a făcut conform modelului care include un termen pentru izoterma Nernst și un altul pentru izoterma Langmuir. Această dependență a devenit mai pronunțată odată cu scăderea temperaturii. Astfel, în cazul colorantului (5) se poate remarca absența termenului corespunzător izotermei Nernst la temperatura de 96°C. Acest lucru poate fi explicat prin adsorbția monomoleculară în cazul izotermei Langmuir și multimoleculară pentru cea Nernst.

În cazul coloranților (6), (12), (VI) și (XIV) s-au obținut pentru toate temperaturile de lucru studiate dependențe de tip Langmuir, legarea colorantului de fibră realizându-se pe un singur tip de situs de legare (monomodală). Astfel, pentru acești coloranți se poate vorbi de un situs de legare bine definit pentru izotermele de tip Langmuir [318-321].

Tabelul 3.12. Date termodinamice și rezultate statistice pentru adsorbția pe bumbac a coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI) și (XIV)

Colorant	T (°C)	K _p (l/kg)	K _{Lj} (l/mol)	S _j (moli/kg)	r ²	SS
(4)	96	7.155	2189.436	0.303	0.993	3.46
(4)	86	13.853	3670.599	0.297	0.997	4.28
(4)	60	29.210	6549.736	0.283	0.994	6.35
(5)	96	0	2216.571	0.327	0.994	10.11
(5)	86	19.069	4486.372	0.2128	0.997	8.59
(5)	60	29.867	8109.136	0.204	0.992	6.02
(6)	96	-	1531.239	0.388	0.998	7.1
(6)	86	-	2305.108	0.376	0.987	8.53
(6)	60	-	2987.231	0.394	0.993	5.27
XIV	96	-	1152.59	0.379	0.971	17.16
XIV	86	-	1533.47	0.400	0.970	15.55
XIV	60	-	2268.14	0.387	0.976	15.93
VI	96	-	1562.623	0.346	0.992	9.53
VI	86	-	2208.697	0.385	0.998	8.61
VI	60	-	3437.71	0.386	0.997	11.89
(12)	96	-	1660.94	0.218	0.987	5.42
(12)	86	-	2024.46	0.263	0.993	6.15
(12)	60	-	2253.154	0.284	0.992	13.89
(9)	96	4.96	8681.05	0.093	0.991	4.87
(9)	86	5.22	10290.72	0.105	0.993	2.91
(9)	60	10.00	20782.76	0.110	0.991	7.08

În cazul colorantului (XIII), modelul care a fitat optim cu datele experimentale a corespuns următoarei ecuații:

$$C_f = S_1 \cdot \frac{1 - e^{-KC_i}}{1 + e^{-K(C_i - C_i)}} \quad (3.40)$$

Ecuția, așa cum se poate remarca și din figura 3.7, corespunde unei variații de tip "sigmoidă". Forma curbei din grafic corespunde unei izoterme de tip V în clasificarea dată de Brunauer, Demming, Demming și Teller (BDDT) izotermelor experimentale de adsorbție. Acest tip de izotermă apare în general atunci când se presupune că forțele de atracție suprafață-moleculă adsorbită sunt relativ slabe [322].

Tabelul 3.13. Date termodinamice și rezultate statistice pentru adsorbția pe bumbac a colorantului (XIII).

Colorant	T (°C)	K _p	S ₁	C _i	r ²	SS
XIII	96	4452.469	0.3214	5	0.998	5.24
XIII	86	4135.24	0.3375	4	0.999	5.10
XIII	60	3789.626	0.3523	4	0.998	8.53

Rezultatele prezentate în tabelele 3.12 și 3.13 au fost utilizate în continuare pentru calculul mărimilor termodinamice caracteristice procesului de vopsire. Astfel, pentru fiecare colorant luat în studiu s-au calculat valorile afinităților ($-\Delta\mu^\circ$) pentru modelul care a fitat cel mai bine cu datele experimentale, cu ajutorul formulei (3.41)

$$-\Delta\mu^\circ = RT\ln K \quad (3.41)$$

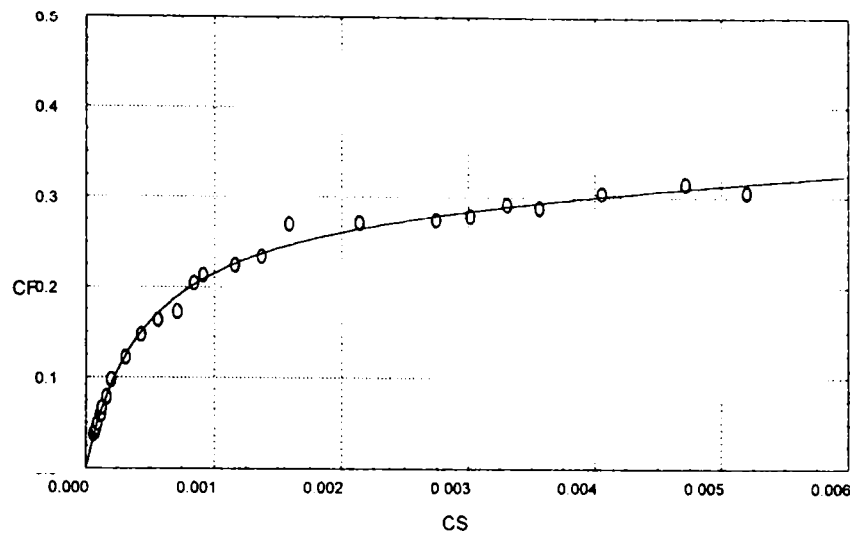
unde K reprezintă constanta de repartiție, conform relațiilor (3.2) respectiv (3.4).

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.14.

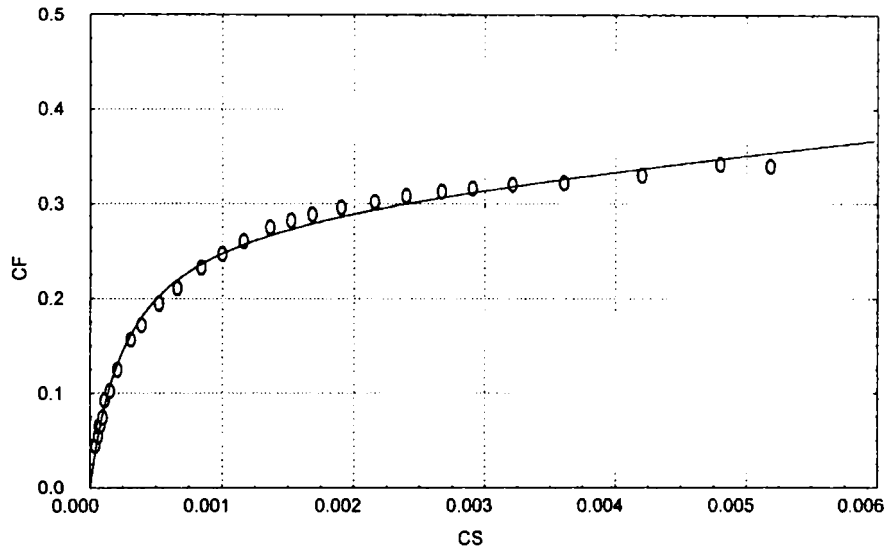
Tabelul 3.14. Valorile afinităților ($-\Delta\mu^\circ$) și a entalpiei vopsirii ($-\Delta H$) pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

Colorant	T [°C]	$-\Delta\mu^\circ_N$ [kcal/mol]	$-\Delta\mu^\circ \times 10^{-3}_L$ [kcal/mol]	$-\Delta H_N$ [kcal/mol]	$-\Delta H_L$ [kcal/mol]
(4)	96	1.443	5.64	9.523	9.34
	86	1.875	5.81		
	60	2.233	5.85		
(XIII)	96		6.16		5.054
	86		5.94		
	60		5.45		
(5)	96		5.65		8.891
	86	2.103	5.99		
	60	2.247	5.96		
(6)	96		5.37		7.944
	86		5.52		
	60		5.56		
(XIV)	96		6.32		5.521
	86		5.68		
	60		5.26		
(VI)	96		5.39	8.774	8.435
	86		5.49		
	60		5.34		
(12)	96		5.44		8.62
	86		5.43		
	60		5.11		
(9)	96	1.175	6.65	4.036	5.636
	86	1.178	6.59		
	60	1.524	6.57		

a)



b)



c)

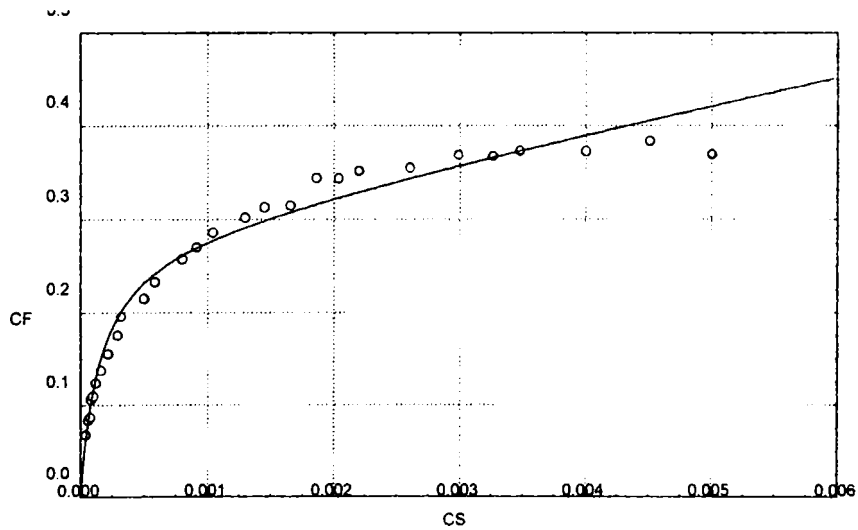
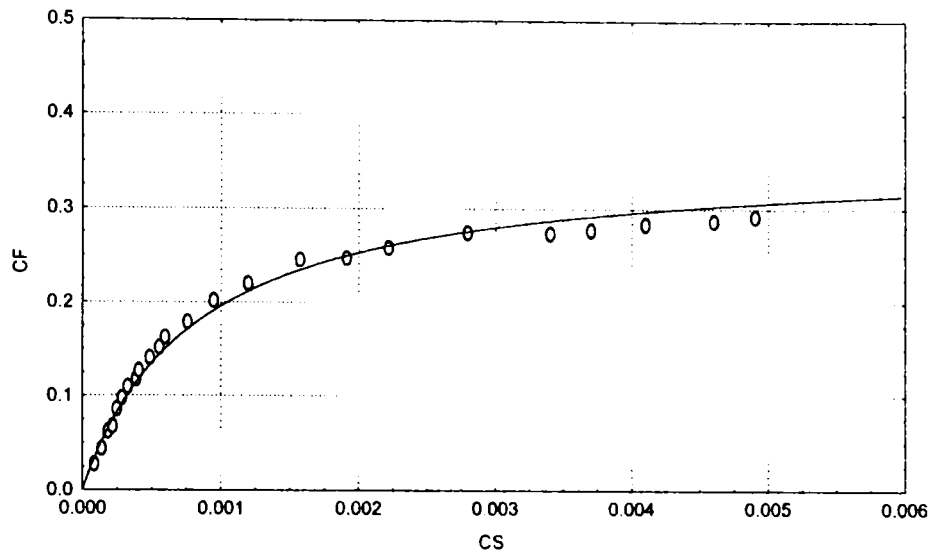
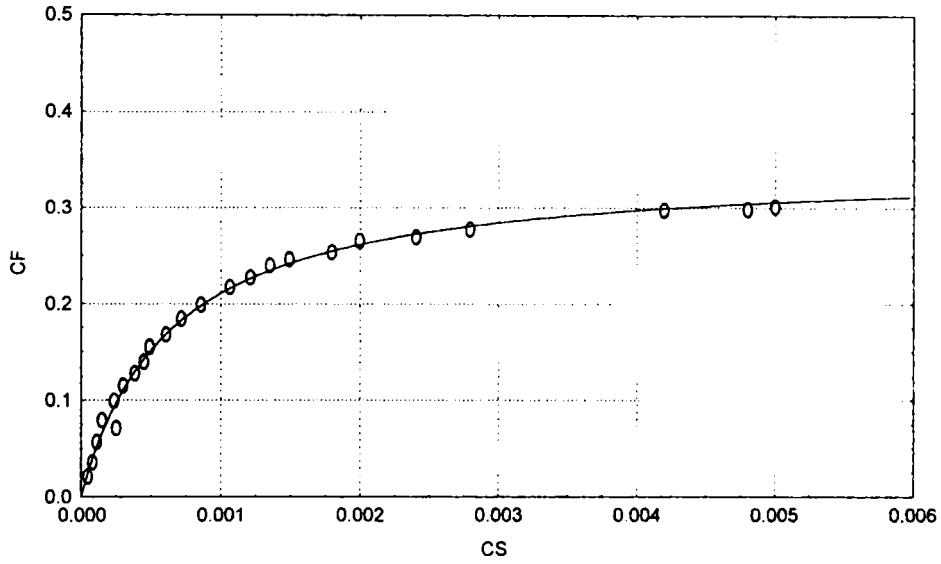


Figura 3.6. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (4) la 98°C, 86°C și 60°C.

a.)



b.)



c.)

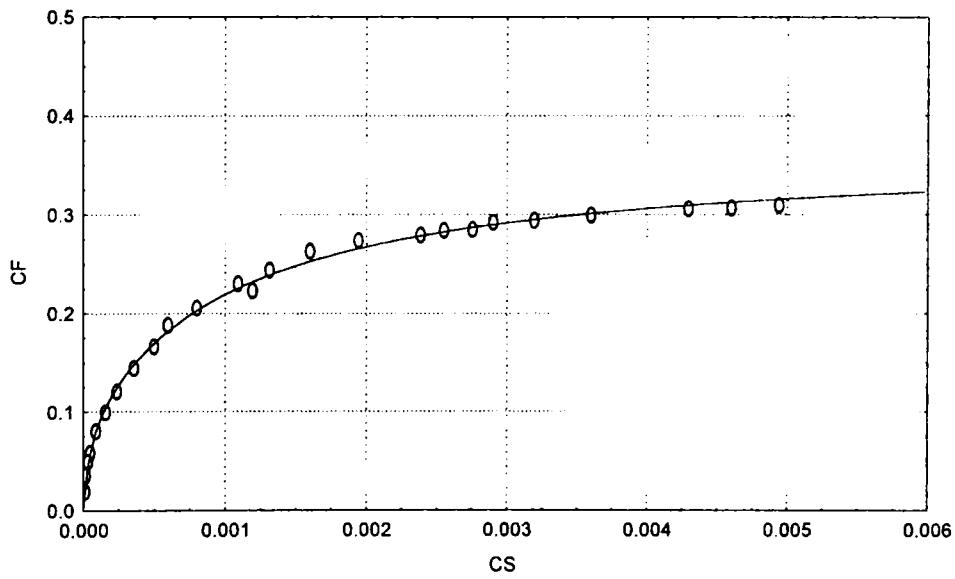
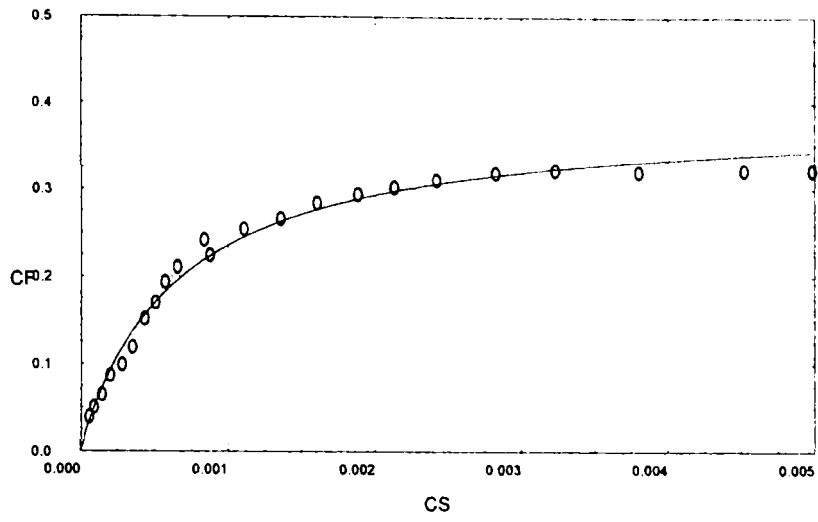
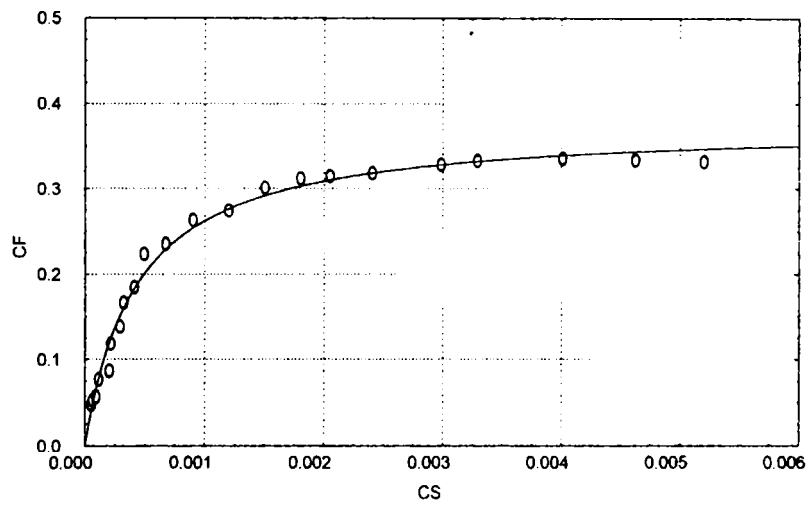


Figura 3.7. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (5) la 98 °C, 86 °C și 60 °C.

a)



b)



c)

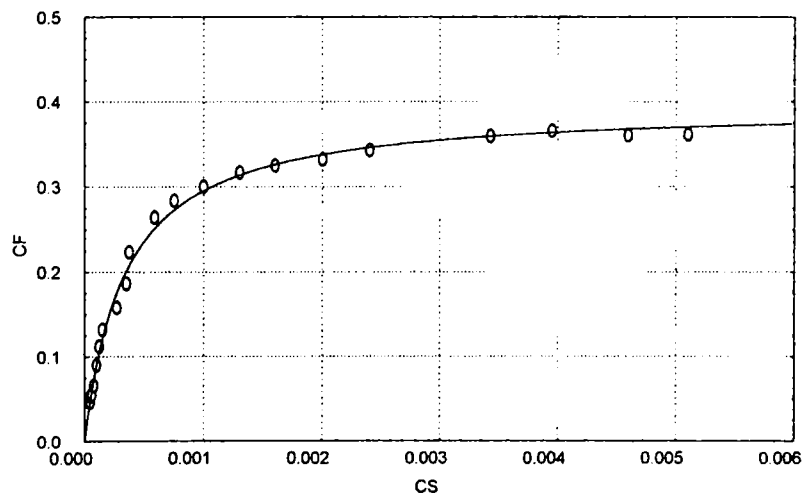
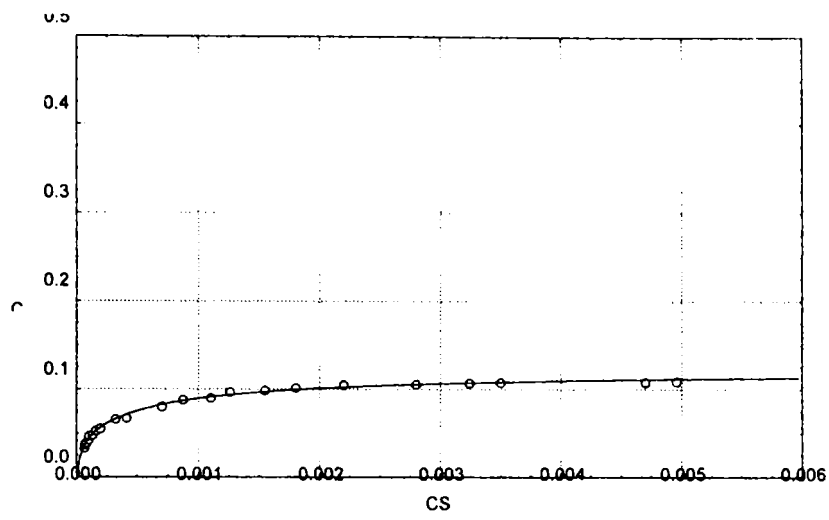
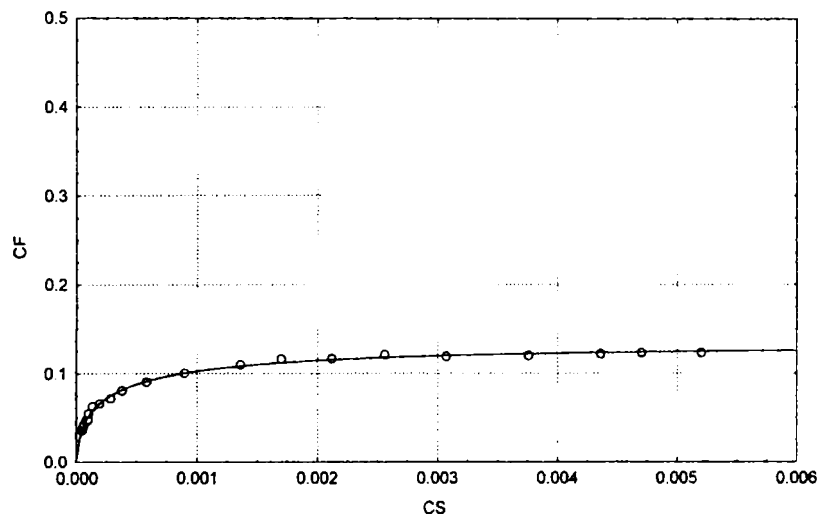


Figura 3.8. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (6) la 98 °C, 86 °C și 60 °C.

a)



b)



c)

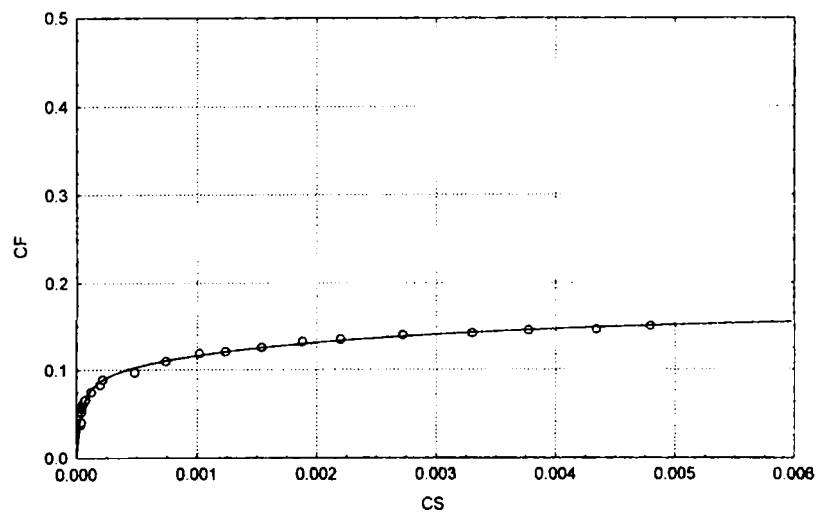
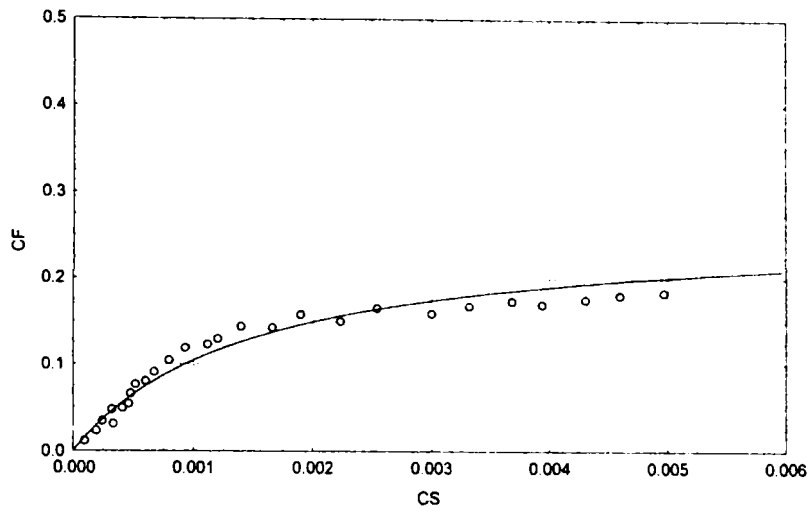
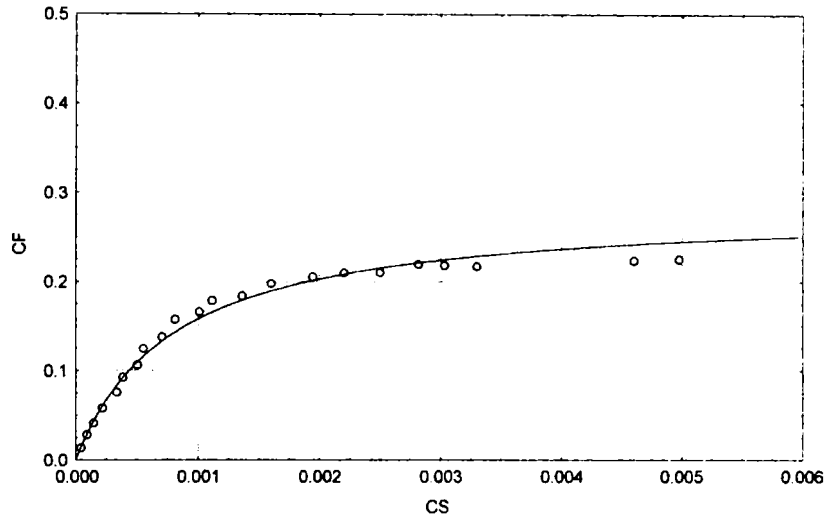


Figura 3.9. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (9) la 98°C, 86°C și 60°C.

a.)



b.)



c.)

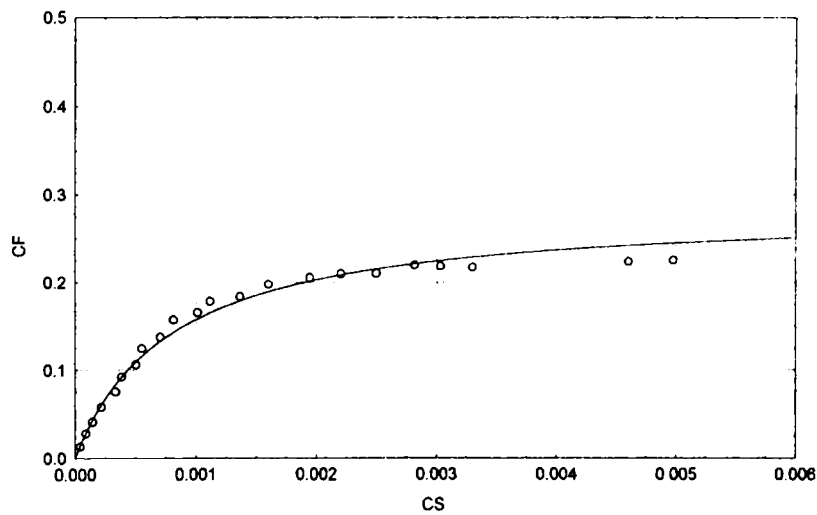
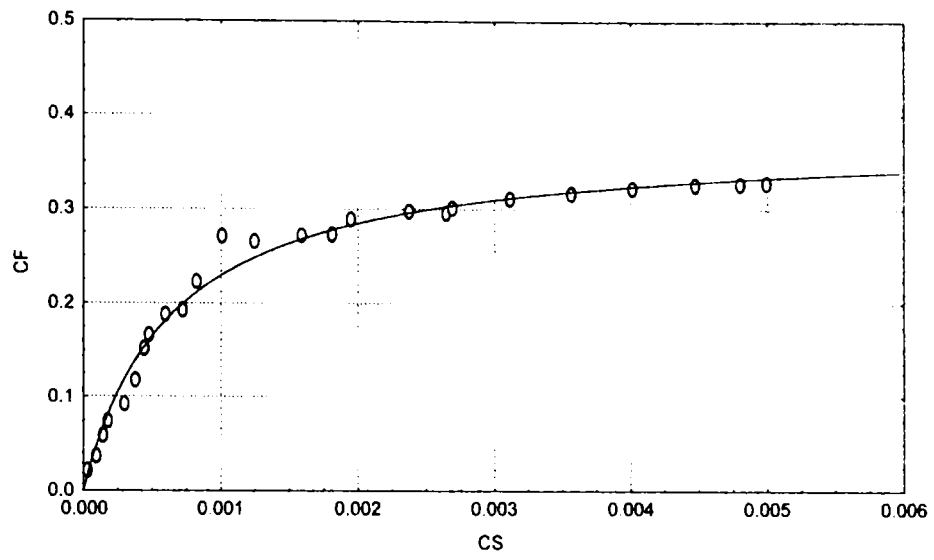
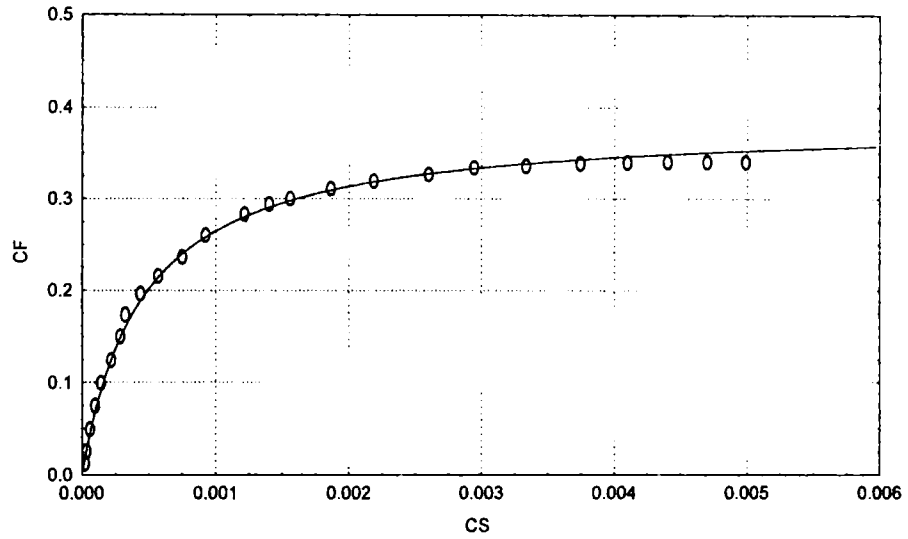


Figura 3.10. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (12) la 98°C, 86°C și 60°C.

a.)



b.)



c.)

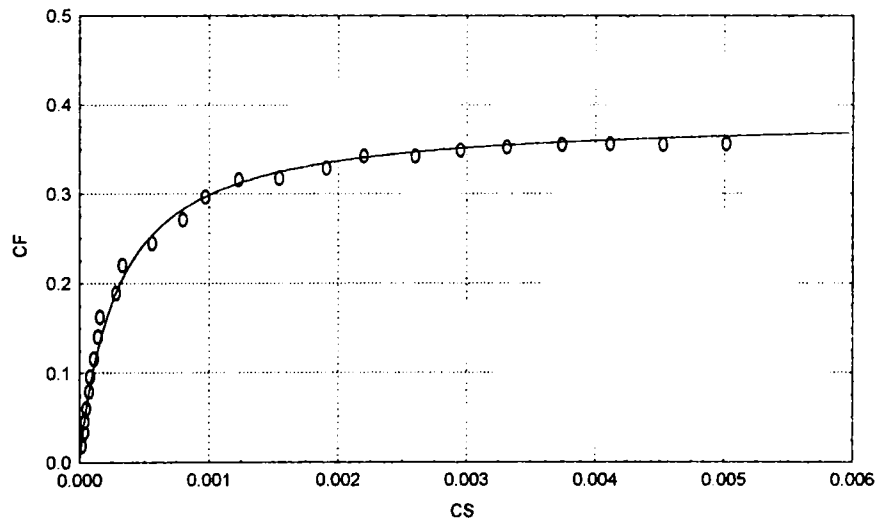
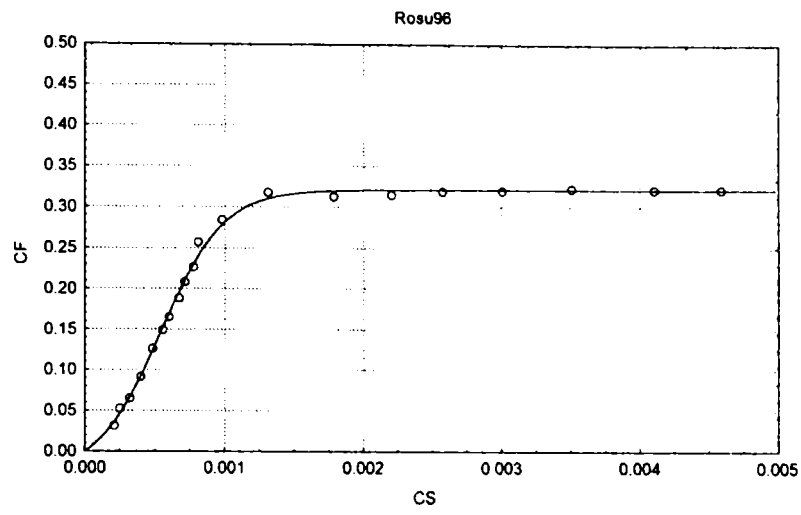
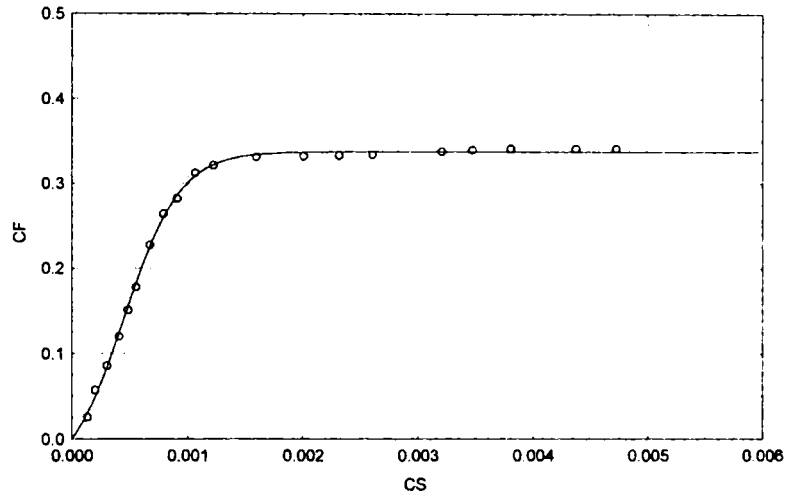


Figura 3.11. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (VI) la 98°C, 86°C și 60°C.

a)



b)



c)

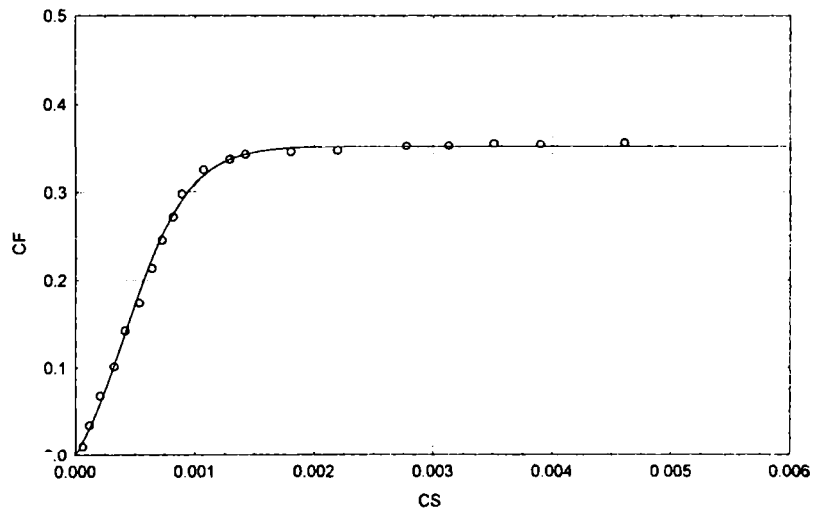
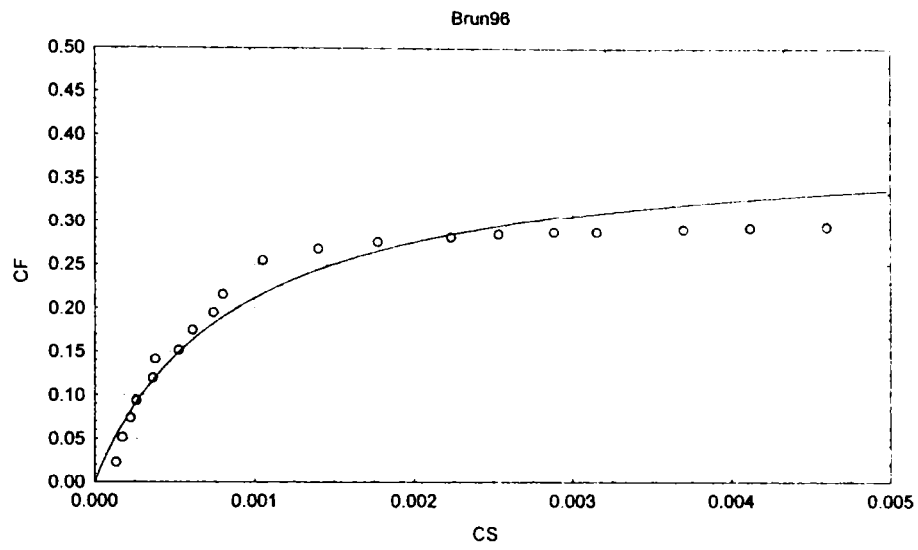
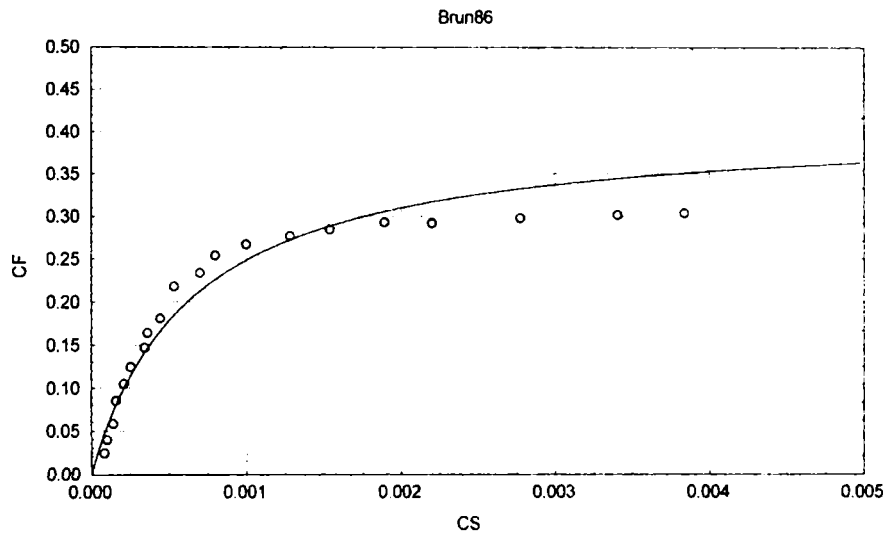


Figura 3.12. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_F , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_S , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (XIII) la 98°C, 86°C și 60°C.

a)



b)



c)

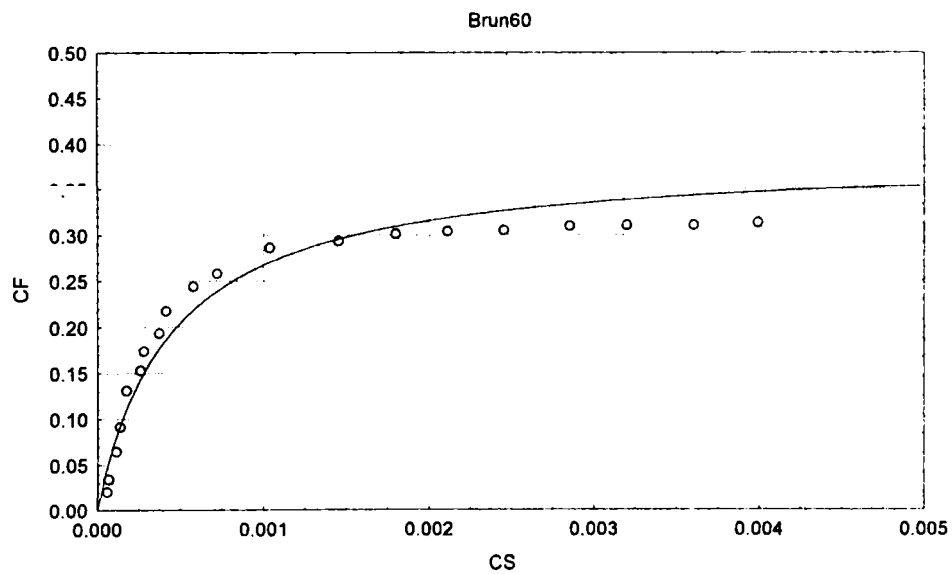


Figura 3.13. Dependența concentrației colorantului în fibră (C_f , în moli/kg fibră) funcție de cea din baia de vopsire (C_s , în moli/l) la echilibru, pentru colorantul (XIV) la 98°C, 86°C și 60°C.

Examinând rezultatele din tabelele 3.12 și 3.14, este interesant de remarcat cum mici schimbări în structura coloranților afectează în mare măsură valorile de saturație ale coloranților. Pentru coloranți cu structurile similare s-au obținut aproximativ aceleași afinități, dar micile diferențe din structura lor au dat diferențe mari la valorile de saturație. Se poate concluziona că cele din urmă, factorul structural este decisiv pentru substantivitate. Acest fapt este de altfel exprimat cantitativ prin valorile obținute.

Cu aceste rezultate s-a trecut la calculul căldurii de vopsire, care este cea de-a doua mărime caracteristică a procesului de vopsire. Determinarea valorilor căldurii de vopsire s-a realizat atât prin calcul direct, cu ajutorul formulei (3.18), cât și prin metoda grafică prezentată la III.1.4.2. [31], iar valorile obținute prin cele două metode de calcul nu au diferit substanțial. În tabelul 3.14 sunt prezentate valorile căldurii de vopsire obținute prin calcul. După cum s-a subliniat anterior (vezi III.1.4.2), valoarea căldurii de vopsire ne oferă informații asupra naturii legăturilor colorant-fibră și reprezintă modificarea totală a entalpiei sistemului ca rezultat al interacțiunilor moleculare în subsistemele soluție și fibră. Similaritatea valorilor obținute indică faptul că coloranții luați în studiu sunt reținuți pe substrat de forțe asemănătoare.

Este greu de atribuit o altă semnificație valorilor entalpiei obținute decât aceea că pentru coloranții (XIII), (XIV) și (9) aceste valori sunt foarte apropiate. Acest fapt este în concordanță cu supoziția conform căreia forțe asemănătoare rețin acești coloranți pe substrat și este o ipoteză rezonabilă atunci când structurile acestor coloranți sunt comparate. Este important de specificat că valoarea absolută a entalpiei de vopsire se va schimba în situația în care ecuația cu care a fost calculată afinitatea se va modifica. Aceste aspecte limitează utilizarea acestor parametri termodinamici într-o analiză comparativă până când nu se vor găsi metode noi de măsurare a entalpiei.

Concluzii

Rezultatele obținute în urma acestei analize ne conduc la concluzia că aplicarea modelului de adsorbție multimodal în studiul adsorbției coloranților direcți pe substraturi de origine celulozică ne oferă posibilitatea de a alege pe baza rezultatelor statistice, modele de regresie robuste și sigure, caracteristice fiecărui colorant în parte. Aceste rezultate pot constitui un prim pas în elaborarea unui model universal de studiu al mecanismului de adsorbție a coloranților direcți pe fibrele celulozice.

Se poate remarca că în majoritatea cazurilor se poate vorbi de un situs de legare bine definit pentru izotermele Langmuir (cu excepția colorantului (XIII), a cărui model de adsorbție a corespuns ecuației (3.40)). Valorile de saturație obținute, diferite pentru fiecare colorant, ne conduc la concluzia adsorbției monomoleculare diferite pentru structuri diferite, putând fi așteptată existența unei corelări cantitative între morfologia celulozei și echilibrul vopsirii. De asemenea se poate observa mărirea valorilor afinităților odată cu mărirea dimensiunii moleculelor de coloranți și a numărului de grupări azoice.

III.3. STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI TEORETIC A LIPOFILICITĂȚII/HIDROFOBICITĂȚII UNOR COLORANȚI DIRECTI.

În ultimii ani se studiază tot mai intens interacția compușilor organici cu substraturi biologice, lipofilicitatea/hidrofobicitatea fiind un factor important pentru explicarea acestor interacții. Balanța lipofilicitate/hidrofobicitate este o caracteristică importantă a coloranților datorită faptului că aceasta influențează atât afinitatea coloranților față de fibrele textile [323-328] cât și solubilitatea [329,330], agregarea colorant-colorant [331-333], interacțiile colorant-surfactant [334,335], etc. Pe de altă parte, chiar și toxicitatea coloranților poate fi corelată cu lipofilicitatea/hidrofobicitatea acestora [336].

Interacțiile hidrofobe reprezintă un efect complex a cărui forță motrice principală este reducerea numărului de molecule de apă în contact cu suprafețele nepolare, cu posibilități reduse de formare de punți de hidrogen. Tăria interacțiilor hidrofobe poate fi apreciată din studiul echilibrelor de partiție ale moleculelor respective între apă și un solvent hidrofob (nepolar), nemiscibil cu apa [337].

S-a considerat de interes preluarea acestei idei pentru procesul de vopsire, unde adsorbția colorantului pe substratul textil este determinată într-o oarecare măsură și de existența interacțiilor de natură hidrofobă. Aceste interacții constituie un factor decisiv care contribuie la agregarea coloranților în soluție. Când se realizează dizolvarea unei molecule de colorant în apă se creează o nouă interfață între porțiunea hidrofobă și apă. În această situație moleculele de apă din apropierea suprafețelor nepolare (hidrofobe) au un aranjament mai rigid, mai apropiat celui din cristalele de gheață decât de apa lichidă. Dacă colorantul își poate reduce dimensiunea ariei superficiale, va face acest lucru prin suprapunerea ariei hidrofobe. Dacă două sau mai multe molecule se asociază, existând astfel o tendință de agregare, entropia scade. De asemenea, pe lângă agregarea colorant-colorant, și asocierea colorant-polimer este favorizată entropic.

În acest sens apar motivate determinări de lipofilicitate pentru coloranții organici care vopsesc fibre naturale.

Caracterul lipofilic în sens clasic este definit prin afinitatea moleculelor pentru un mediu lipofilic și se poate exprima cantitativ prin determinarea coeficientului de partiție în diverse sisteme (n-butanol/apă, cloroform/apă, n-octanol/apă, etc.), metodă experimentală deosebit de laborioasă [331], [336-339]. De dată relativ recentă, coeficienții de partiție n-octanol/apă au putut fi determinați prin calcul [336]. O altă modalitate de determinare a acestor coeficienți este cromatografia în strat subțire de fază inversă (RP-TLC), tehnică aplicată în special în cazul unor combinații cu grupări neionizabile, respectiv slab ionizate. Această tehnică este remarcabilă prin simplitatea și rapiditatea ei, datorită faptului că între valorile experimentale R_f , sau cele calculate R_m și coeficienții de partiție s-au putut stabili relații de corelație matematică [340,341]. Valoarea R_m , definită prin relația (3.42):

$$R_m = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \quad (3.42)$$

este dependentă de concentrația x a solventului organic prezent în faza mobilă, reflectată de relația (3.43):

$$R_m = a_0 + a_1 x \quad (3.43)$$

La ora actuală nu se cunosc date experimentale asupra determinării lipofilicității/hidrofobicității coloranților direcți prin cromatografie în strat subțire de fază inversă, cu toate că această balanță are o importanță deosebită, putând influența afinitatea coloranților față de fibrele celulozice în timpul procesului tinctorial. Din acest motiv ne-am propus realizarea unui studiu privind influența lipofilicității/hidrofobicității în cazul unei serii de coloranți direcți asupra interacției acestora cu un substrat textil de origine celulozică (bumbacul). Coloranții

utilizați în acest studiu au fost compușii cu structurile (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

III.3.1. Analiza Componentelor Principale. Descrierea metodei.

Analiza componentelor principale, prezintă aceeași formă matematică ca și analiza regresională multiplă [342-344], având scopul de a găsi cel mai simplu model matematic capabil să descrie satisfăcător setul de date. PCA nu poate rezolva identificarea oricărei relații cauză-efect. În analiza variabilelor latente obiectivul este găsirea relațiilor posibile dintre una sau mai multe variabile dependente și un număr potențial de variabile explicative. Problema care se pune este dacă este posibilă descrierea elementelor vectorului variabilelor dependente ca o simplă funcție de elementele matricii de date originale. Franke [343] consideră că într-o etapă ulterioară, componentele abstracte pot fi identificate cu și în final înlocuite de parametrii cu semnificație fizică.

Analiza componentelor principale descrie localizarea și forma spațiului de date M-dimensionale pentru un set dat de obiecte [344]. Aceasta implică două etape : prima, translația datelor față de origine; a doua, rotația în jurul originii. În mod echivalent, se consideră că translația și rotația sunt aplicate chiar axelor de coordonate, mai degrabă decât setului de date. Rotația aliniaza prima componentă principală de-a lungul celei mai "lungi" axe prin setul de date. Această axă este apoi păstrată fixă în timp ce a doua (și următoarele) axe ale componentelor principale sunt determinate. Axele componentelor principale sunt cunoscute ca variabile latente. Direcțiile variabilelor latente în spațiul M-dimensional sunt specificate prin vectorii p și localizarea scorurilor de-a lungul acestor axe sunt date de vectorii t . Vectorii p descriu direcția axelor componentelor principale; componentele lui p reprezintă cosinusurile unghiurilor dintre axa corespunzătoare componenteii principale și axele de coordonate. Componentele lui p sunt astfel ponderi reflectând contribuția relativă a fiecărei variabile măsurate la variabilele latente. Vectorii t dau scoruri ale obiectelor, de exemplu proiecțiile obiectelor pe variabilele latente.

Procesul de translație și rotație poate fi denumit "PCA complet", acest fapt însemnând că toate datele sunt reținute. În practică, de obicei, doar primele câteva variabile latente conțin informația pertinentă despre sistemul luat în considerare, iar celelalte variabile latente nu sunt utilizate. PCA este astfel o tehnică de reducere a datelor care modelează datele inițiale prin proiecția acestora într-un set mic de variabile latente.

Se examinează matricile de date obținute prin evaluarea unui set dat de variabile pentru un set dat de obiecte [345]. Variabilele apar sub forma combinațiilor liniare a noilor variabile, numite componente principale (PC), ele constituind vectori ortogonali. Astfel, componentele principale create prin combinarea liniară a variabilelor originale pot fi scrise prin relațiile [346] :

$$\begin{aligned} PC_1 &= A_{1,1}V_1 + A_{1,2}V_2 + \dots + A_{1,n}V_n \\ PC_2 &= A_{2,1}V_1 + A_{2,2}V_2 + \dots + A_{2,n}V_n \\ PC_k &= A_{k,1}V_1 + A_{k,2}V_2 + \dots + A_{k,n}V_n \end{aligned} \quad (3.44)$$

în care V_1-V_n reprezintă n parametrii de start și pentru fiecare componentă principală, i , există n coeficienți compensați $A_{i,1}-A_{i,n}$, unul pentru fiecare variabilă. Coeficienții $A_{i,1}-A_{i,n}$ pentru prima componentă sunt aleși astfel încât să maximizeze varianța explicată de acel component [345]. Coeficienții $A_{2,1}-A_{2,n}$ se aleg pentru a maximiza varianța explicată de al doilea component, cu constrângerea că cele două componente sunt ortogonale una față de alta. În continuare componentele principale sunt calculate, ele explicând succesiv cantități mai mici din varianța totală a setului de date și care, de asemenea, sunt ortogonale între ele. Pot fi calculate atâtea componente principale încât numărul m de compuși sau n de parametrii să fie

cât mai mic [343]. Componentele au următoarele proprietăți : 1) prima componentă principală conține cea mai mare parte a varianței setului de date, iar componentele următoare conțin progresiv cantități mai mici ale varianței; 2) fiecare componentă principală este ortogonală cu toate celelalte componente.

Coefficienții ponderați sunt denumiți și încărcături ('loadings') ale variabilelor asupra componentelor principale, fiind calculate astfel încât să se supună cerințelor menționate anterior [346]. Întrucât primele două componente principale conțin cea mai mare cantitate a varianței în setul de date, o reprezentare a valorilor acestor componente, denumite scoruri ale componentelor principale pentru un set de compuși ar trebui să dea o "bună" imagine bidimensională a setului de date.

III.3.2. Determinarea lipofilicității coloranților direcți (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) prin cromatografie în strat subțire de fază inversă și analiza datelor experimentale prin metoda Analizei Componentelor Principale.

Valorile cromatografice R_f s-au determinat prin cromatografie în strat subțire de fază inversă, pe plăci de Silicagel Merck cu grosimea stratului de 0.1 milimetri. La realizarea fazei staționare nepolare plăcile s-au predevelopat utilizând un amestec de hexan:ulei de parafină 95:5 (v:v). În scopul eliminării efectelor de margine, plăcile au fost tăiate la 2 centimetri de fiecare muchie. Developarea s-a efectuat pe o distanță de 11.5 centimetri, utilizând ca fază mobilă eluentul izopropanol: NH_3 25% într-un raport variind între 85-60% fază organică cu un increment de 5%. Valorile cromatografice R_f obținute experimental sunt prezentate în tabelul 3.15.

Tabelul 3.15. Valorile cromatografice R_f obținute prin RP-TLC pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

Nr. crt.	Colorant	R_f /raport eluent					
		75/25	70/30	65/35	60/40	80/20	85/15
1.	(4)	0.577	0.789	0.871	0.970	0.443	0.317
2.	(XIII)	0.634	0.821	0.866	0.966	0.506	0.322
3.	(5)	0.607	0.811	0.870	0.965	0.462	0.329
4.	(6)	0.620	0.773	0.835	0.950	0.488	0.345
5.	(XIV)	0.590	0.802	0.869	0.954	0.442	0.279
6.	(VI)	0.616	0.782	0.847	0.960	0.420	0.254
7.	(12)	0.323	0.571	0.658	0.892	0.176	0.018
8.	(9)	0.532	0.797	0.853	0.922	0.372	0.180

Valorile cromatografice R_f obținute experimental au fost analizate prin metoda Analizei Componentelor Principale (PCA) în vederea stabilirii compoziției optime a eluentului utilizat [347,348]. Analiza PCA s-a efectuat cu pachetul de programe SYSTAT [313].

Variația dependenței încărcăturilor primei componente principale $p[1]$ funcție de deviația reziduală standard (StdDev) și variația dependenței încărcăturilor primelor două componente principale ($p[2]$ vs. $p[1]$) sunt prezentate în figurile 3.14 și 3.15. Din cele două figuri 3.14 și 3.15 se poate vedea un comportament aparte pentru valorile cromatografice $R_f(60/40)$.

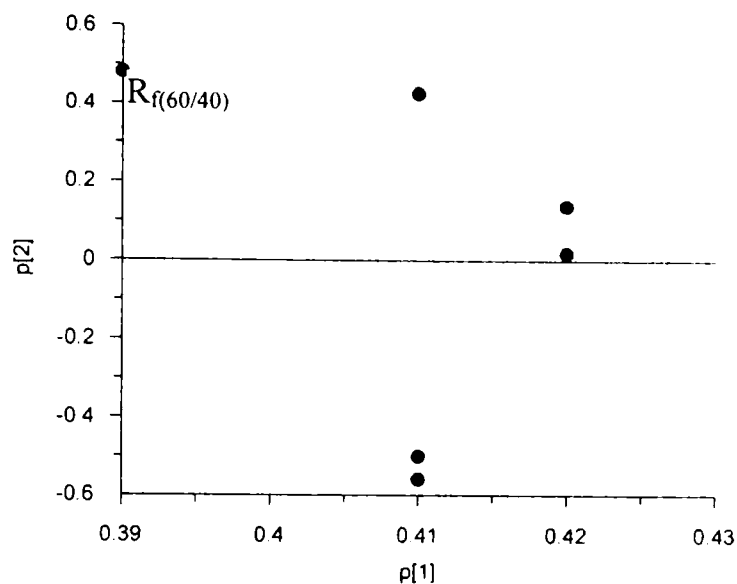


Figura 3.14. Dependența $p[2]$ vs $p[1]$.

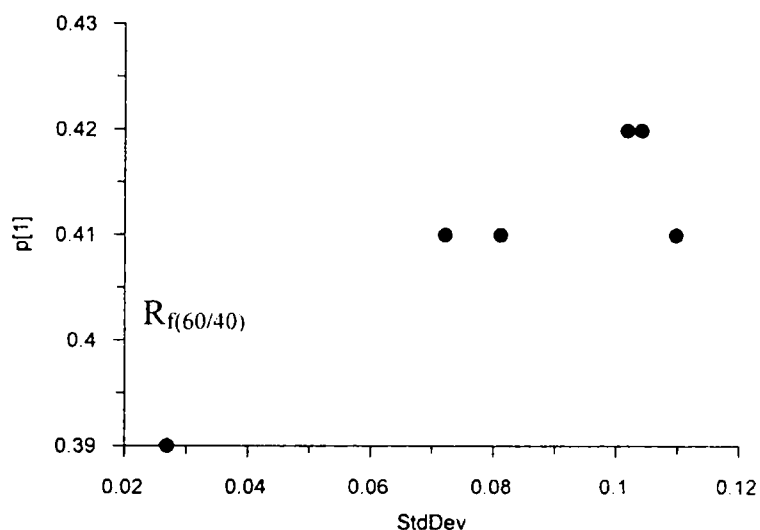


Figura 3.15. Dependența $p[1]$ vs deviația standard reziduală (StdDev).

Valorile scăzute ale deviației standardizate reziduale a acestei variabile sugerează că acest amestec de eluenți ar fi benefic pentru determinări cromatografice. În continuare s-a studiat comportamentul lipofil al celor 8 coloranți direcți considerați. Valorile scorurilor obținute pentru primele două componente principale indică compusul cu structura (12) ca având un comportament lipofil diferit de al celorlalți coloranți, așa cum reiese din dependența vectorului $t[2]$ (pentru a 2-a componentă principală) de $t[1]$ (pentru prima componentă principală), reprezentată în figura 3.16.

Același lucru reiese și din dependența vectorului $t[1]$ de valorile „leverage” (care exprimă influența unei observații în spațiul X al modelului), așa cum este redată în figura 3.17.

Analiza PCA efectuată sugerează utilizarea unui amestec de 60/40 de eluenți ca fiind preferat în determinarea valorilor cromatografice și necesitatea investigării ulterioare asupra colorantului cu structura (12) care are un comportament lipofil diferit de al celorlalți coloranți. Rezultatele acestei analize vor fi utilizate în continuare în studiul interacțiilor hidrofobe ale acestor coloranți cu substraturi textile de origine celulozică.

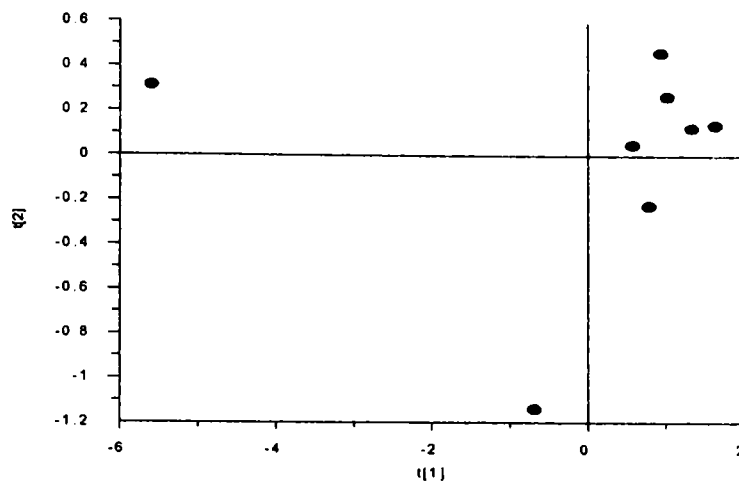


Figura 3.16. Dependența $t[2]$ vs $t[1]$.

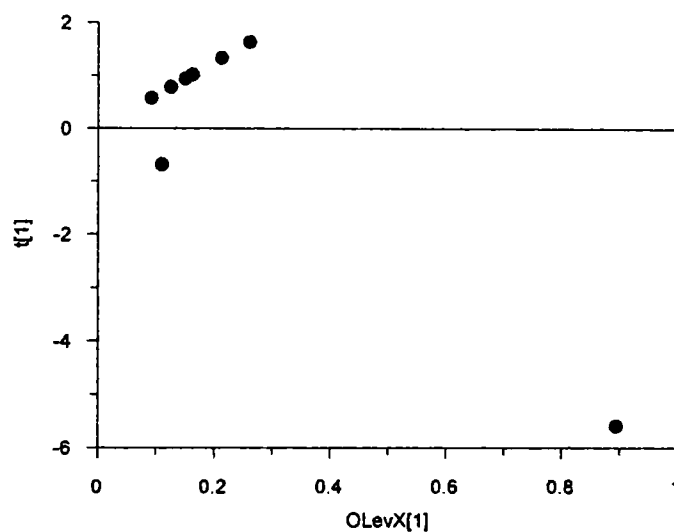
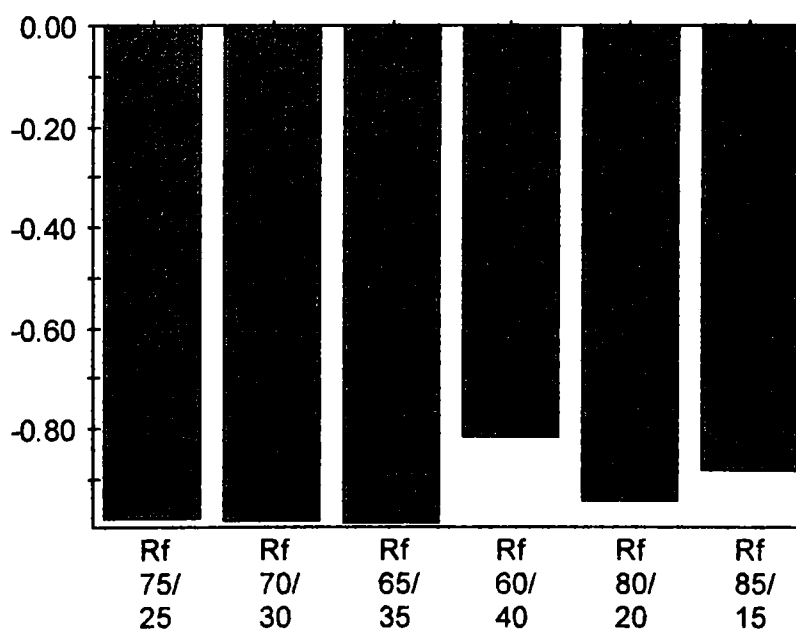


Figura 3.17. Dependența $t[1]$ vs valorile 'leverage'.



Simca-P 7.01 by Umetri AB 2000-12-19 11:07

Figura 3.18. Contribuția scorurilor compusului (12) asupra valorilor R_f .

În figura 3.18 este prezentată contribuția scorurilor compusului cu structura (12) (determinat ca fiind outlier față de ceilalți compuși studiați) față de un compus ipotetic (având toate elementele sale egale cu media variabilelor), în spațiul scorurilor compuşilor luați în considerare, pentru prima componentă principală. Această contribuție arată diferențele (în unități scalate, pentru toți termenii din model) dintre observația ‚outlier’ și observația medie multiplicată cu valoarea absolută a parametrului de pondere. Drept ponderi s-au utilizat ‚încărcăturile’ (p) calculate pentru prima componentă principală ($p[1]$). Se poate observa contribuția mică față de medie a scorurilor colorantului (12) pentru valorile $R_f(60/40)$.

În continuare, pornind de la valorile R_f din tabelul 3.15, determinate experimental, s-au calculat valorile R_m conform relației (3.42). Aceste valori sunt prezentate în tabelul 3.16, pentru eluentul cu compoziția izopropanol: NH_3 25% = 60:40. Valorile $\log P_{\text{SUZ}}$ și $\log 1/S$ au fost calculate cu programul CHEMICALC-2 [342] și sunt prezentate deasemenea în tabelul 3.16.

Tabelul 3.16. Valorile cromatografice (R_m), coeficienții de partiție octanol/apă ($\log P_{\text{SUZ}}$) și solubilitățile ($\log 1/S$) coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

Nr. Crt.	Colorant	R_m	$\log P_{\text{SUZ}}$	$\log 1/S$ ([S]: mol/L)
1.	(4)	-1.509	1.909	5.29
2.	(5)	-1.44	0.853	3.45
3.	(6)	-1.278	1.149	4.96
4.	(9)	-1.073	2.999	1.67
5.	(12)	-0.917	0.93	3.01
6.	(VI)	-1.38	3.587	5.38
7.	(XIII)	-1.453	2.324	4.33
8.	(XIV)	-1.316	2.234	5.20

III.3.3. Studiul influenței lipofilicității/hidrofobicității coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) asupra interacției acestora cu bumbacul.

Valorile experimentale ale afinităților, cele cromatografice, precum și cele calculate ale coeficienților de partiție octanol/apă și ale solubilităților coloranților au fost utilizate în continuare în studiul influenței lipofilicității/hidrofobicității a acestor compuși asupra interacției lor cu bumbacul în procesul tinctorial. Acest studiu s-a realizat prin corelări ale valorilor R_m , ale coeficientului de partiție octanol/apă calculat ($\log P_{\text{SUZ}}$) și ale solubilității ($\log 1/S$) cu afinitățile (A) pentru bumbac determinate pe cale experimentală ale acestor coloranți, precum și între valorile R_m și solubilitatea calculată ($\log 1/S$) [349].

Afinitățile pentru substratul textil ales (bumbacul) ale acestor coloranți s-au determinat clasic, la 96 °C, conform metodologiei descrise în capitolul III.2. [318], [321].

Retenția soluțiilor în cromatografia în strat subțire de fază inversă este în primul rând guvernată de procese de adsorbție și partiție [350]. Pentru a obține descriptorii de lipofilicitate prin metodele cromatografice este necesară delimitarea influenței adsorbției asupra retenției. Adaptarea procedurilor cromatografice la determinări experimentale ale proprietăților lipofile s-a obținut prin dezvoltarea cromatografiei de fază inversă în care faza comună staționară hidrofilă polară s-a înlocuit cu una hidrofobă nepolară. Cu cât un solut este mai polar va fi mai puternică interacția sa cu faza staționară exprimată prin valori crescătoare R_m .

Valoarea R_m este considerată a fi proporțională cu energia liberă ce însoțește transferul unui mol de substanță dintr-o fază mobilă într-o fază staționară în condiții de echilibru [351].

S-a găsit că valorile R_m obținute prin cromatografia de hârtie poate fi corelată cu afinitatea coloranților pentru celuloză.

Astfel, în figurile 3.19, 3.20 și 3.21 sunt redată reprezentările grafice ale dependențelor $A = f(R_m)$, $A = f(\log S)$ și $R_m = f(\log S)$.

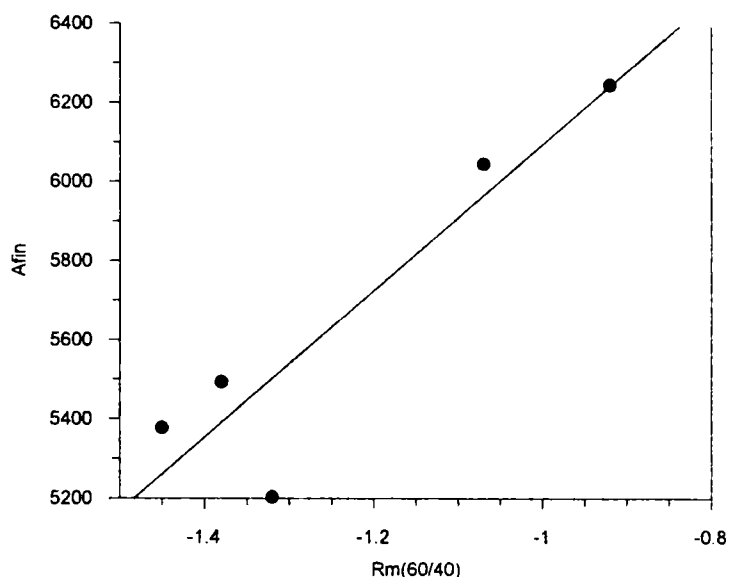


Figura 3.19. Dependența afinității (A_{fin} , cal/mol) de valorile cromatografice ($R_m(60/40)$) pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) luați în studiu.

Corelarea afinității cu indicele de lipofilicitate R_m precum și a indicelui de lipofilicitate R_m cu solubilitatea ($\log S$) din figurile 3.20 și 3.21 indică faptul că lipofilicitatea acestor coloranți are un rol important în procesul tinctorial.

În figura 3.20 din dependența $R_m = f(\log S)$, se poate observa că lipofilicitatea coloranților direcți luați în studiu poate fi exprimată și prin solubilitatea acestora. Această ultimă caracteristică este importantă în procesul premergător fixării colorantului pe fibră.

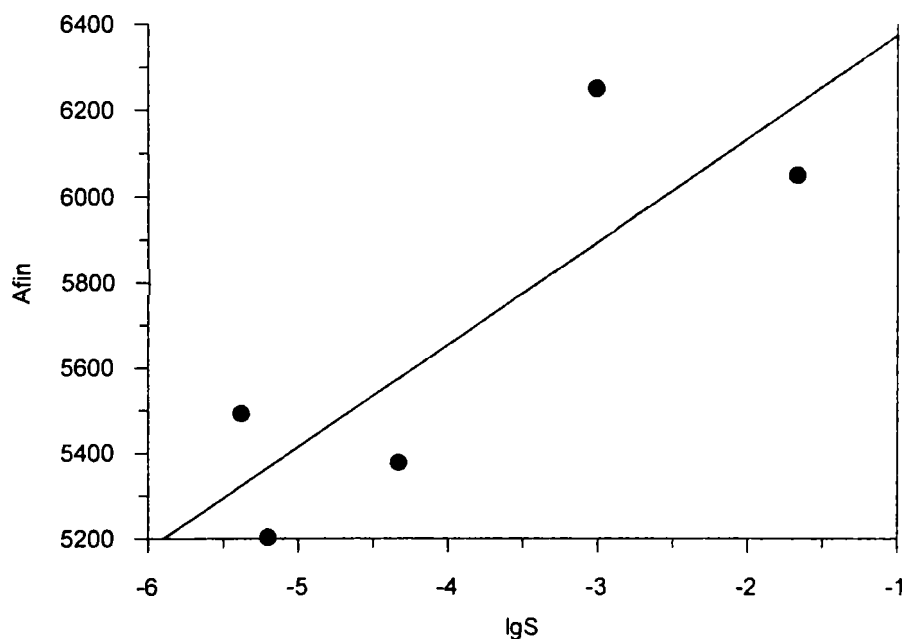


Figura 3.20. Dependența afinității (A_{fin} , cal/mol) de solubilitatea ($\log S$, [S]: mol/l) coloranților (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

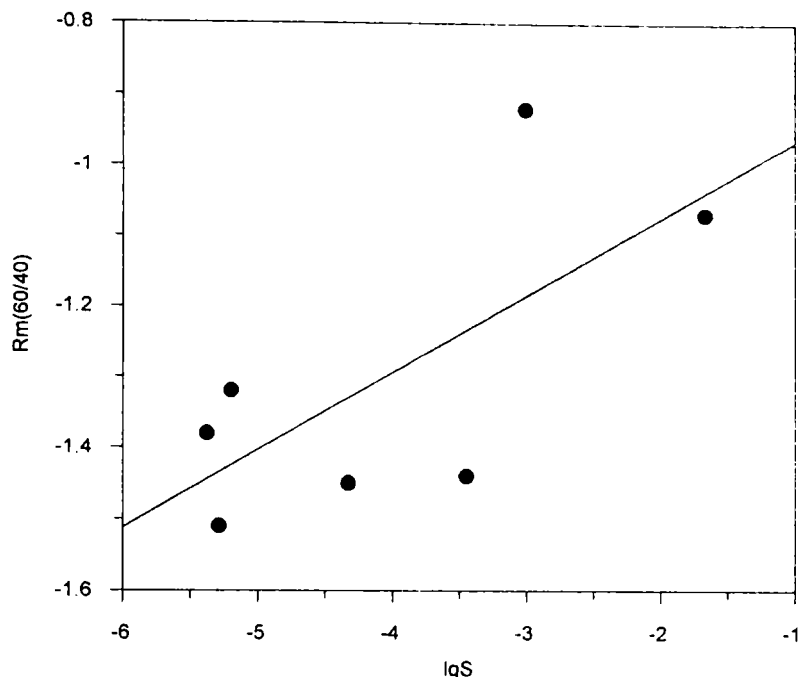


Figura 3.21. Dependența $R_m = f(\log S)$ pentru coloranții (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV) luați în studiu ($[S]$: mol/l).

S-a studiat și dependența afinității coloranților, respectiv a valorilor cromatografice R_m de valorile coeficienților de partiție octanol-apă. S-a observat că hidrofobicitatea acestor coloranți nu intervine semnificativ în interacția acestora cu fibra celulozică.

Concluzii.

Se poate remarca faptul că lipofilitatea acestor coloranți are un rol important în procesul tinctorial pentru această serie de coloranți, în timpul ce hidrofobicitatea pare să nu intervină semnificativ în interacția acestora cu fibra celulozică.

În cazul colorantului (12), s-a remarcat o deviație a comportamentului acestuia, în comparație cu ceilalți coloranți luați în studiu. Această comportare ar putea fi explicată prin prezența în structura acestui colorant a m-toluilendiaminei, care conține o grupare alchil, cu caracter hidrofob.

Exactitatea și reproductibilitatea datelor cromatografice R_m depind strict de aplicația condițiilor experimentale standardizate [350]. Datele experimentale obținute prin cromatografie în strat subțire de fază inversă reprezintă o alternativă atractivă față de metoda laborioasă de lungă durată a măsurătorilor coeficienților de partiție. Avantajele acestei tehnici constau și în faptul că compușii martor nu trebuie să fie foarte puri și că în analiză sunt necesare doar cantități foarte mici de compuși martor. De asemenea, față de alte metode cromatografice are și avantajul scurtării timpului de lucru, a posibilității testării simultane a mai multor compuși și a bunei reproductibilități a rezultatelor obținute.

Rezultatele obținute mai sus reprezintă o evaluare semi-cantitativă a lipofilității coloranților studiați. Astfel s-a putut realiza orientativ alegerea amestecului favorabil de eluenți în determinările cromatografice, permițând totodată studiul tendinței caracterului lipofil al coloranților luați în studiu (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).

CONCLUZII

Cercetările efectuate în teza de doctorat au cuprins următoarele direcții de investigare: studiul de literatură și contribuții originale. Rezultatele cercetărilor fac obiectul a 18 lucrări științifice publicate în periodice sau volumele unor manifestări științifice, 2 acceptate spre publicare în periodice și 5 comunicate la diverse sesiuni.

Contribuțiile originale de natură practică și teoretică, care au dus la sinteza și caracterizarea a 77 de compuși, dintre care 29 nementionați până în prezent în literatură sunt:

Referitor la capitolul II.1.

- 1.) Datorită faptului că compușii intermediari luați în studiu nu au fost accesibili ca și reactivi de catalog, a fost necesară sinteza și caracterizarea unui număr de 44 de compuși (componente centrale, respectiv componente de cuplare), toate acestea în condițiile în care literatura oferă relativ puține informații referitoare la sinteza acestor compuși, respectiv la caracteristicile fizico-chimice ale acestora.
- 2.) În cazul sintezelor de cloruri acide s-a aplicat o soluție nouă de obținere a clorurilor pure, evitându-se faza de distilare în vid, prin antrenarea clorurii de tionil excedentare cu tetraclorură de carbon, operație ce nu afectează în nici un fel randamentul global și oferă posibilitatea folosirii în reacțiile ulterioare a compușilor, fără urme de clorură de tionil.
- 3.) Stabilirea parametrilor de reacție în cazul sintezei DABA, respectiv DATA a condus la variantele optime de obținere a acestor compuși. S-au obținut compuși de puritate corespunzătoare și un spor al randamentelor de reacție de până la 10 % față de variantele de sinteză conduse conform indicațiilor din literatură.
- 4.) S-a elaborat o procedură originală de sinteză a compusului nou 2HODABA. Această procedură a implicat sinteza și caracterizarea a 5 compuși, dintre care 3 nementionați până în prezent în literatură.
- 5.) S-au sintetizat 29 de compuși intermediari, componente de cuplare, necesare sintezelor ulterioare de coloranți, în condițiile în care literatura a fost sumară în ceea ce privește modul de obținere și caracteristicile fizico-chimice ale acestor compuși.
- 6.) S-a acordat o atenție deosebită metodelor de control a evoluției reacțiilor și a determinării sfârșitului de reacție, în special în cazul reacțiilor de cuplare, unde s-au găsit soluții practice și metode sensibile și totodată reproductibile. În acest sens s-a aplicat cu succes cromatografia în strat subțire.

Referitor la capitolul II.2.

- 1.) S-au stabilit parametrii de reacție în cazul diazotării componentelor centrale sintetizate: DABA, DATA și 2HODABA în condițiile în care, în literatură nu s-au întâlnit referiri pentru ultimele două componente menționate. În acest sens s-au încercat procedee de diazotare în mediu apos de acid mineral, prin varianta directă și prin cea inversă, în mediu de acid organic și în mediu de acid mineral-acid organic-apă.

Referitor la capitolul II.3.

- 1.) S-au adus dovezi experimentale incontestabile privind puterea de cuplare diferită a celor două grupe diazo ale DABA respectiv 2HODABA. Astfel, s-a putut concluziona că grupa diazo cea mai reactivă este cea grefată pe nucleul fenilic din vecinătatea grupei carbonil, atât în cazul DABA cât și în cazul 2HODABA.

- 2.) Selectivitatea reacției de monocuplare constatată experimental a putut fi explicată prin rezultatele obținute în urma calculelor cuantochimice semiempirice efectuate cu pachetul de programe MOPAC 6.0, metoda PM3.
- 3.) Argumentele hotărâtoare care explică reactivitatea mărită a grupei diazo din poziția 4 față de cea din poziția 4' au fost oferite de:
 - Distribuțiile de sarcină Mulliken obținute pentru dicationii (A) a DABA respectiv a 2HODABA, care au indicat faptul că sarcina pozitivă de pe atomii de azot ai grupei diazo grefate pe fenilul din vecinătatea grupei carbonil este dublă ca valoare față de cea de pe atomii de azot corespunzători, de pe celălalt nucleu fenilic.
 - Reprezentarea contribuției diverșilor atomi ai moleculei la LUMO. Examinarea izosuprafețelor 3D LUMO obținute pentru dicationii (A) a DABA respectiv a 2HODABA a condus la concluzia că doar restul benzoic al moleculelor (DABA respectiv 2HODABA) contribuie la construcția acestui orbital

Referitor la capitolul II.4.

- 1.) S-au sintetizat 39 de coloranți direcți având drept componentă centrală DABA și 4 coloranți direcți cu componenta centrală DATA.
- 2.) Coloranții obținuți au avut structuri disazoice simetrice respectiv asimetrice, trisazoice și tetrakisazoice. Dintre aceștia, 26 de coloranți, reprezentați prin structurile (IV)-(XXIX) sunt compuși noi. Pentru sinteza acestora s-au elaborat procedee proprii de sinteză, precum și metode de control a evoluției reacțiilor. Caracterizarea acestora s-a realizat prin metodele specifice chimiei coloranților: spectroscopie în vizibil și cromatografie în strat subțire. O premieră în această clasă de compuși a constituit-o caracterizarea lor prin spectroscopie de masă, folosind tehnica FABS.
- 3.) S-au stabilit parametrii de reacție în cazul sintezei coloranților cu structurile (1)-(17). Compușii au fost caracterizați prin spectroscopie în vizibil, cromatografie în strat subțire și analiză tinctorială.
- 4.) Coloranții obținuți se remarcă prin performanțe tinctoriale remarcabile, care pot fi în unele cazuri îmbunătățite prin retratarea vopsirilor cu săruri de cupru, cu Aniofix sau prin diazotare, acoperă toată paleta de nuanțe și nu sunt toxici, putând fi considerați înlocuitori valoroși ai coloranților benzidinici.

Referitor la capitolul III.2.

- 1.) S-a realizat un studiu experimental și teoretic al interacției unei serii de 8 coloranți direcți (sintetizați în cadrul capitolului II.4.) cu un substrat textil celulozic. Până în prezent, în literatură nu există astfel de studii decât în cazul unui număr restrâns de coloranți.
- 2.) Coloranții utilizați în acest studiu au fost cei descriși prin structurile (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).
- 3.) S-a elaborat o metodă experimentală reproductibilă de determinare a distribuției colorantului în flota de vopsire și în fibră. Această metodă a permis obținerea datelor experimentale necesare ridicării punct cu punct a izotermelor de adsorbție la trei temperaturi: 96 °C, 86 °C și 60 °C. Obținerea acestui volum imens de date experimentale a necesitat efectuarea a sute de vopsiri la echilibru.
- 4.) Izotermele de adsorbție experimentale s-au studiat prin aplicarea în premieră în cazul sistemului coloranți direcți-fibre celulozice a modelului de adsorbție multimodal, care descrie izotermele de adsorbție considerând existența a două tipuri de adsorbție concurente: Nernst și Langmuir multimodal.
- 5.) Realizarea acestui model s-a realizat prin calcul statistic matematic. Aplicarea în premieră a acestor metode statistice moderne, permite obținerea unor informații prețioase

referitoare la modul de descriere a adsorbției coloranților direcți pe un substrat textil celulozic.

- 6.) Realizarea acestui studiu prin utilizarea unor coloranți cu diferențe structurale relativ mari permite efectuarea unor comparații între structura coloranților și mecanismul de adsorbție al acestora pe substrat.
- 7.) Aparatul statistic foarte dezvoltat permite și calculul unor mărimi termodinamice specifice procesului de adsorbție a coloranților pe bumbac. Rezultatele obținute sugerează adsorbții diferite pentru structuri diferite, putând fi așteptată existența unei corelări cantitative între morfologia celulozei și echilibrul vopsirii.
- 8.) Din valorile afinităților calculate se poate remarca creșterea acestora odată cu mărirea dimensiunii moleculelor de colorant și a numărului de grupări azoice.
- 9.) Rezultatele obținute pot constitui un prim pas în elaborarea unui model universal de studiu al mecanismului vopsirii.

Referitor la capitolul III.3.

- 1.) S-au tratat probleme teoretice și practice referitoare la determinarea lipofilității/hidrofobicității coloranților direcți prin cromatografie în strat subțire de fază inversă.
- 2.) Datele experimentale obținute prin cromatografia în strat subțire de fază inversă reprezintă o alternativă atractivă față de metoda laborioasă de lungă durată a măsurătorilor coeficienților de partiție. Avantajele acestei tehnici constă și în faptul că compușii martor nu trebuie să fie foarte puri și că în analiză sunt necesare doar cantități foarte mici de compuși martor. De asemenea, față de alte metode cromatografice are și avantajul scurtării timpului de lucru, a posibilității testării simultane a mai multor compuși și a bunei reproductibilități a rezultatelor obținute.
- 3.) Coloranții analizați au fost cei descriși prin structurile (4), (5), (6), (9), (12), (VI), (XIII) și (XIV).
- 4.) Rezultatele experimentale obținute prin cromatografia în strat subțire de fază inversă au fost analizate prin metoda PCA (Analiza Componentelor Principale), în scopul stabilirii compoziției optime a eluentului utilizat.
- 5.) Abordarea acestui studiu, prin utilizarea tehnicii cromatografice în strat subțire de fază inversă pentru estimarea lipofilității/hidrofobicității coloranților direcți și a analizei PCA a rezultatelor experimentale a constituit o premieră datorită faptului că în literatură nu s-au întâlnit studii similare pentru sistemul coloranți direcți-fibre celulozice.
- 6.) S-a realizat un studiu asupra influenței lipofilității/ hidrofobicității acestor coloranți asupra interacției acestora cu bumbacul prin corelări ale valorilor R_m cu solubilitatea acestor compuși, cu coeficienții de partiție octanol-apă calculați și cu afinitățile pentru bumbac determinate pe cale experimentală.
- 7.) S-a remarcat faptul că lipofilitatea acestor coloranți are un rol important în procesul tinctorial pentru această serie de coloranți, în timp ce hidrofobicitatea pare să nu intervină semnificativ în interacția acestora cu fibra celulozică.

BIBLIOGRAFIE

1. H. L. Needles, "Handbook of Textile Fibres, Dyes & Finishes", Garland STPM Press, New York & London, 1981, p. 54
2. S. Haworth, *J. Soc. Dyers Col.*, **1948**, **64**, 248
3. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", London Oliver & Boyd, 2- nd Edition, 1954, p.168, 167, 184, 169, 173, 181, 205, 180, 91, 93, 191
4. G. Hinrichsen, *Melliand Textilber.*, **1977**, **58**, 7
5. T. Marsh, G. Wood. "Introduction to the Chemistry of Cellulose", London, 1945
6. M. Bogle, "Textile Dyes, Finishes and Auxiliaries", Garland Publishing Inc., New York & London, 1977, p. 3
7. F. Urseanu, M. Iliescu, D. Gageonea, P. Pănculescu, "Coloranți Organici de Sinteză", Ed. Tehnică București, 1986
8. E. R. Trottman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley Interscience, New York, 1984, p. 353
9. G. Prati, *Tintoria*, **1979**, **4**, 102
10. T. Hori, R. J. Ott, P. Rys, *Polym. Eng. Sci*, **1980**, **20**, 264
11. T. P. Hunt, M. Blaine, K. Rower, *Text. Res. J.*, **1950**, **20**, 43
12. S. M. Neale, W. Stringfellow, *J. Soc. Dyers Col.*, **1940**, **56**, 19
13. D. Harris, T. Purves, *Paper Trade J.*, **1940**, **119**, 63
14. C.H. Giles, A.S.A. Hassan, *J. Soc. Dyers Col.*, **1940**, **74**, 859
15. H. J. Flath, C. Scholtz, *Melliand Textilber.*, **1993**, **3**, 219
16. B. R. Porter, M. L. Rollins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1972**, **16**, 217- 237
17. T. M. Herrington, B. R. Midmore, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1984**, **80**, 1539
18. H. Madras, M.W. McIntosh, T. Mason, *Can. J. Res.*, **1949**, **B27**, 764
19. S. R. S.Iyer, N. T. Baddi, *Cellulose Chem. Technol.*, **1969**, **3**, 561
20. L. J. Stamm, "Wood and Cellulose Science", Ronald Press Company, New York, 1964, p. 193
21. J. Greyson, A. A. Levi, *J. Polym. Sci.*, **1963**, **1**, 3333
22. J. L. Morrison, M. A. Dziecinch, *Canad. J. Chem.*, **1959**, **37**, 379
23. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. IV, Academic Press. New York, 1971, p. 3
24. J.R. Aspland, *Text. Chem. Color.*, **1991**, **1(23)**, 41
25. H. Zollinger, "Color Chemistry. Synthesis and Applications of Organic Dyes and Pigments", VCH, 1987
26. L. Diserens, "Progrès Réalisés dans l'Application des Matières Colorantes", Volume III, Editions Teintex, Paris 1956, p. 7, 92
27. H. Wahl, "Precis des Matières Colorantes Synthétiques", Presses Universitaires de France, Vol. II, 1958
28. P. Rys, H. Zollinger, "Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes", Willey- Intersciences, John & Wiley Sons Ltd., London, New York, Sydney, Toronto, 1972
29. L. Floru, H. W. Langfeld, C. Tărăbășanu-Mihăilă, "Coloranți Azoici", Ed. Tehnică București, 1981
30. L. Floru, H. W. Langfeld, C. Tărăbășanu-Mihăilă, R. Palea, "Chimia și Tehnologia Intermediarilor Aromatici și a Coloranților Organici", Ed. Didactică și Pedagogică București, 1980
31. M. Grindea, T. Forst, A. Hanganu, "Tehnologia Vopsirii și Imprimării Textilelor", Ed. Tehnică București, 1983
32. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de Coloranți Azoici", Vol. 2, Ed. Tehnică București, 1987, p.207, 133, 171, 51, 236, 301
33. xxx, "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments" , Ed. H. A., Lubs, 1965
34. E. M. Abraham, "Dyes and their Intermediates", John Willey and Sons Ltd., New York, London, 1970

35. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Willey and Sons, Inc.1979, Third Edition, Vol. 8, p. 280
36. Y. Wataru (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), Jap. Pat. 10.789, 1970
37. K. Bramham, E. Teale (Yorkshire Chemicals Ltd.), GB Pat., 1.445.720, 1976
38. W. Heintz (Sandoz A.G.), U.S.A. Pat., 4.468.348, 1984
39. B. Kramer, G. Hesses (Bayer A.G.), U.S.A. Pat., 3.301.629, 1967
40. H. Kramb (Bayer A.G.), DE Pat., 2.230.756, 1974
41. P. Wirth, V. Schmied-Kowarzik (Sandoz A.G.), DE Pat., 2.347.551, 1974
42. W. Heintz (Sandoz A.G.), DE Pat., 2.525.418, 1976
43. W. Bauer, J. Ribka (Cassella A.G.), GB Pat., 1.543.291, 1979
44. D. A. Brode (Crompton & Knowles Corp.), FR Pat., 2.452.513, 1980
45. W. Szymanski, J. Guraj, J. Balinski, J. Papierski, POL Pat., 139.366, 1987
46. A. Kaser (Ciba Geigy Co.), U.S.A. Pat., 4.515.599, 1985
47. I. Prejmereanu, D. Anghel (Sintofarm), RO Pat., 86.765, 1985
48. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, E. Ciobotea (Colorom), RO Pat., 93.294, 1987
49. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, (Colorom), RO Pat., 93.295, 1987
50. A. Kotone (Sakai Chemical Industry Co., Ltd), JAP Pat., 84.629, 1975
51. F. Redies, D. Türk, C. Gille (Nippon Kayaku K.K.), DE Pat., 3.134.579, 1982
52. Y. Yamada, H. Osawa, M. Gomi, H. Nomura (Kayaku Kabushiki Kaisha), U.S.A. Pat., 4.273.555, 1981
53. E. Gaetani, S. Ponzini (ACNA S.P.A.), GB Pat., 1.446.326, 1973
54. J. R. Geigy, GB Pat., 755.571, 1956
55. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, I. Havlik, D. Dina, S. N. Ioniță (Colorom), RO Pat., 92.754, 1985
56. T. Knable, J. W. Schmickl, R. Meichsner (J. S. Staedler Co.), CH Pat., 666.898, 1988
57. A. Fasciati (Ciba-Geigy Co.), DE Pat., 2.926.184, 1980
58. H. Eilingsfeld, G. Hansen, C. Zeidler (BASF A.G.), DE Pat., 2.901.654, 1980
59. E. Krämer (Bayer A.G.), DE Pat., 2.745.777, 1979
60. C. Vogel, W. Heintz (Sandoz A.G.), DE Pat., 2.637.922, 1977
61. A. Zdenek (Sandoz A.G.), DE Pat., 2.504.868, 1975
62. S. B. Smith (Du Pont de Nemours & Co.), U.S.A. Pat., 4.118.182, 1978
63. A. Zdenek (Sandoz A.G.), U.S.A. Pat., 4.141.889, 1979
64. A. Zdenek (Sandoz A.G.), GB Pat., 1.567.667, 1980
65. M. Opplinger (Sandoz A.G.), DE Pat., 3.247.605, 1983
66. J. D. Hildreth, A. F. Tschopp, D. G. Evans (Ciba Geigy A.G.), DE Pat., 2.922.758, 1979
67. R. Ditzer (Bayer A.G.), DE Pat., 2.360.708, 1975
68. H. Nickel (Bayer A.G.), DE Pat., 2.910.458, 1980
69. H. R. Schweitzer, "Kunstliche Organische Farbstoffe und die Zwischen-produkte", Spring Verlag, Berlin, 1964
70. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. X/3, Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1965, p. 339
71. R. Entschell, W. Steinemann (Sandoz A.G.), FR. Pat., 1.575.137, 1969
72. Ulmann's Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. IV, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1933, p. 133, 115, 109, 110
73. H. Kramb (Bayer A.G.), GB Pat., 1.359.453, 1974
74. A. Brulard, A. Gerbaux (ASTA), DE Pat., 3.135.538, 1982
75. H. J. Bohnstedt, V. Klaus, DDR Pat., 100.730, 1973
76. H. Eberhard, DDR. Pat., 100.486, 1971
77. N. Armbrrecht, W. Bauer, J. Ribke (Cassella A.G.), DE Pat., 3.134.063, 1983
78. W. Bauer, J. Ribke (Cassella A.G.), DE Pat., 2.541.007, 1977
79. W. Hepp, G. Eßbach, J. Schlykow (VEB Chemiekombinat), DDR Pat., 217.532, 1983
80. H. Kramb (Bayer A.G.), GB Pat., 1.359.454, 1974

81. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, D. Todorov (Colorom), RO Pat., 93.821, 1988
82. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, E. Ciobotea, I. Havlik (Colorom), RO Pat., 93.526, 1987
83. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, C. D. Olariu (Colorom), RO Pat., 93.356, 1987
84. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, C. D. Olariu (Colorom), RO Pat., 93.347, 1987
85. A. Arsac, J. P. Chapelle (Ugine Kuhlmann), GB Pat., 1.404.380, 1975
86. A. Arsac, J. P. Chapelle (Ugine Kuhlmann), GB Pat., 1.401.750, 1975
87. S. S. Papa, A. Condo, R. Ferrario (ACNA S.P.A.), GB Pat., 1.484.79, 1977
88. W. Czajkovski, *Dyes Pigm.*, **1991**, *17*, 297
89. F. Calogero, H. S. Freeman, J.F. Esancy, W. M. Whaley, B. J. Dabney, *Dyes Pigm.*, **1987**, *8*, 431
90. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, I. Havlik (Colorom), RO Pat., 93.816, 1988
91. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, D. Todorov (Colorom), RO Pat., 93.818, 1988
92. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, D. Todorov (Colorom), RO Pat., 93.820, 1988
93. S. S. Papa, A. Condo, R. Ferrario (ACNA S.P.A.), GB Pat., 1.444.339, 1976
94. V. Hühne, C. Taube (Bayer A.G.), DE Pat., 2.110.771, 1972
95. A. Arsac, J. P. Chapelle (Ugine Kuhlmann), GB Pat., 1.401.413, 1975
96. A. Arsac, J. P. Chapelle (Ugine Kuhlmann), GB Pat., 1.401.414, 1975
97. ACNA S.P.A., GB Pat., 1.467.656, 1974
98. H. R. Bollinger, H. A. Potts (Ciba Geigy A.G.), U.S.A. Pat., 3.852.029, 1974
99. M.A. Cekalin, F.F. Eremin, "Fabricarea Coloranților Azoici", Ed. Tehnică, București, 1954, p. 262
100. R. Töpfl (Ciba Geigy A.G.), CH Pat., 672.220, 1990
101. R. Schanlin (Ciba Geigy A.G.), U.S.A. Pat., 4.997.919, 1991
102. Ulmann's Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. II/3, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1933, p. 395
103. J. Reichel, A. Demian, *Studii și Cercet. Ști. Chim., Baza de Cercetări, Timișoara*, **1960**, *7*, 99
104. E. Riesz, *Textilveredlung*, **1990**, *25*, 20
105. O. A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **1957**, *39*, 1105
106. A. Schaffer, *Melliand Textilber.*, **1958**, *39*, 68
107. E. Valkò, "Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung", J. Springer, Berlin 1937
108. H. H. Hodgson, *J. Soc. Dyers Col.*, **1933**, *49*, 213
109. E. Schirm, *J. Prakt. Chem.*, **1935**, *144*, 69
110. H. H. Hodgson, P. F. Holt, *J. Soc. Dyers Col.*, **1937**, *53*, 175
111. H. Krzikalla, B. Eistert, *Journ. Phys. Chem*, **1935**, *39*, 50
112. L. Valentine, *J. Soc. Dyers Col.*, **1956**, *72 (6)*, 28
113. C. Robinson, *Discuss. Faraday Soc.*, **1954**, *16*, 128
114. I. Reichel, "Chimia și Tehnologia Coloranților Azoici", Editura Academiei R. S. R. București, 1956
115. W. Marshall, R.H. Peters, *J. Soc. Dyers Col.*, **1949**, *65*, 19
116. J. Boulton, *J. Soc. Dyers Col.*, **1956**, *72(6)*, 286
117. N. A. Derbyshire, R. H. Peters, *J. Soc. Dyers Col.*, **1955**, *71*, 530
118. H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Col.*, **1965**, *81(8)*, 345
119. R. J. Newton, *Paper Techn. Ind.*, **1983**, *24(4)*, 140
120. R. H. Peters, M. Sumner, *J. Soc. Dyers Col.*, **1955**, *71*, 130
121. W. L. Lead, *J. Soc. Dyers Col.*, **1958**, *75(4)*, 195
122. A. Shaeffer, *Melliand Textilber.*, **1958**, *39*, 68
123. R. Wirz, H. Zollinger, *Helvetica Chim. Acta*, **1960**, *XLIII*, 1738
124. Z. I. Yoshida, E. Osawa, R. Oda, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 2845
125. C. H. Giles, O. McIntosh, *Text. Res. J.*, **1973**, *43*, 489
126. T. Hori, H. Zollinger, *Text. Chem. Color.*, **1986**, *18(10)*, 19
127. S.R.S. Iyer, *Colourage*, **1987**, *8*, 15

128. S.R.S. Iyer, K. Subramanian, *J. Soc. Dyers Col.*, **1980**, **96**, 185
129. T. Hori, H. Zollinger, *Text. Chem. Color.*, **1986**, **18**, 19
130. T. Hori, H. Zollinger, *Melliand Textilber.*, **1987**, **9**, 675
131. M. Allington, C. H. Giles, *Disc. Farad. Soc.*, **1954**, **16**, 92
132. D. G. Duff, D. J. Kirkwood, D. M. Stevenson, *J. Soc. Dyers Col.*, **1977**, **93(8)**, 303
133. N. T. Baddi, S. S. R. Iyer, *Kolloid.Z.*, **1966**, **210**, 132
134. T. S. Gore, B. S. Yoshi, S. V. Sunthakar, B. D. Tilak, "Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields", Academic Press, New York and London, 1962
135. S. Fisichella, G. Scarlata, M. Torre, *J. Soc. Dyers Col.*, **1978**, **94(12)**, 521
136. G. Alberti, M. R. de Giorgi, *Ann. Chim.Rome*, **1983**, **73**, 315
137. G. Alberti, G. Seu, *Ann. Chim.Rome*, **1983**, **73**, 737
138. T. Schibusawa, T. Uchida, *Sen'I Gakkaishi*, **1986**, **42(2)**, 70
139. C. D. Neñescu, I. P. Cantuniar, I. G. Dinulescu, "Nomenclatura Chimiei Organice", Ed. Acad., R. P. R. București, 1960
140. *** , "Manualul Inginerului Chimist", Vol. II, Ed. Tehnică, București, 1973, p.9-48
141. *** , "Colour Index", Society of Dyers and Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists, 1975
142. A. Zahnhauser, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **1962**, **45**, 1870
143. H. Becker, W. Berger, G. Domschke, ș. a., "Organicum. Chimie Organică Practică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 462
144. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de Intermediari Aromatici", Vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1983, p. 286
145. E. Bărbulescu, N. Bărbulescu, C. Greff, "Reacții ale Compușilor Organici", Ed. Tehnică, București, 1972, p. 85, 217
146. H. Meerweein, "Houben- Weyl", Vol. VI/3, 1965, 295- 324
147. R. Adams, R. L. Jenkins, "Organic Synthesis Collection", Vol. I, J. Wiley, New York, 1941, 394
148. C. F. H. Allen, J. R. Byers, W. J. Humphlett, "Organic Synthesis Collection", Vol. 4, J. Wiley, New York, 1963, 739
149. D. T. Mowry, J. M. Butler, "Organic Synthesis Collection", Vol. IV, J. Wiley, New York, 1969, 486
150. B. Helferich, W. Portz, *Chem. Ber.*, **1953**, **86**, 604
151. N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev*, **1953**, **52**, 237
152. F. P. Baldwin, E. J. Blanchard, P. E. Koenig, *J. Org. Chem.*, **1965**, **30**, 671
153. R. J. de Feonard, P. D. Strickler, *J. Org. Chem.*, **1963**, **28**, 2915
154. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de Intermediari Aromatici", Vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1983, 257, 328, 25
155. E. D. Hughes, G. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2400
156. W. C. Crater, *Ing. Eng. Chem.*, **1950**, **42**, 1716
157. S. J. Schulman, *J. Org. Chem.*, **1963**, **28**, 2915
158. D. H. Hey, J. A. Leonard, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4579
159. B. B. Corson, R. K. Hazen, "Organic Synthesis Collection", Vol. II, J. Wiley, New York, 1943, 434
160. C. M. Moser, T. Gomph, *J. Org. Chem.*, **1950**, **15**, 583
161. E. Ochia, *J. Org. Chem.*, **1955**, **18**, 534
162. R. Q. Brewster, B. Williams, "Organic Synthesis Collection", Vol. III, J. Wiley, New York, 1955, 337
163. G. Olach, S. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1962**, **84**, 3684
164. G. C. Finger, F. H. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, **73**, 149
165. E. Bodker, *Bull. Chem. Soc. France*, **1968**, **4**, 726
166. S. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Acad. Press, New York, 1967, p.168

167. H. T. Clarke, W. W. Hartman, "Organic Synthesis Collection", Vol. I, John Wiley, New York, 1941, p. 455
168. R. B. Woodward, "Organic Synthesis Collection", Vol. III, John Wiley, New York, 1955, p. 453
169. H. Petersen, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 2197
170. G. Olach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3165
171. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. XI/I, Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1965, p. 422
172. J. P. Roux, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 435
173. A. Porter, *Organic Reactions*, **1973**, *20*, 455
174. W. W. Hartmann, H. L. Silloway, "Organic Synthesis Collection", Vol. III, John Wiley, New York, 1955, p. 82, 86, 242
175. J. H. Boyer, R. S. Buriks, "Organic Synthesis Collection", Vol. V. John Wiley, New York, 1973, p. 1067
176. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. X/I, Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1965, p. 1138
177. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. XI/I, Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1965, p. 409
178. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Analize de Intermediari Aromatici și de Coloranți Organici", Ed. Tehnică, București 1985, p. 219
179. J. Rondesvedt, R. Johnson, *Synthesis*, **1977**, 851
180. N. Furst, S. Berlo, *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 52
181. R. Saldana, S. Walls, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 140
182. K. Landesberg, M. Katz, E. Olsen, *J. Org. Chem.*, **1981**, *37*, 930
183. A. Ho, Li Wong, *Synthesis*, **1974**, 45
184. N. Lindley, *Synthesis*, **1978**, 23
185. P. Landler, L. Karo, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 627
186. P. Landler, L. Karo, *J. Org. Chem.*, **1971**, 803
187. G. Lalancek, V. Brindle, *Can. J. Chem.*, **1977**, *49*, 2990
188. E. H. White, "The Chemistry of Amine Group", Cap. 9, S. Patai Ed. Intersciences, 1968
189. F. Badea, "Mecanisme de Reacție în Chimia Organică", Ed. Științifică București, Ed. II- a, 1973, p. 166
190. J. H. Ridd, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1961**, *15*, 418
191. E. H. White, T. J. Ryan, K. W. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1360
192. E. H. White, H. P. Tiwari, M. J. Todd, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4734
193. H. P. Tiwari, M. J. Todd, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 8107
194. E. Kalatzis, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 529
195. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, *Nature*, **1951**, *166*, 642
196. E. D. Hughes, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 82
197. J. H. Ridd, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1959**, *75*, 285
198. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 77
199. C. D. Nenițescu, "Chimie Organică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 594
200. H. Zollinger, "Color Chemistry. Synthesis and Applications of Organic Dyes and Pigments", VCH, 1982, p. 39, 43, 149
201. H. Schmidt, R. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.*, **1953**, *84*, 842
202. P. Sykes, "Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Eine Einführung", Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstrasse, 1972, p. 139
203. H. C. Brown, J. D. Brady, H. W. Pearsall, W. J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 6265
204. N. Müller, L. W. Picket, R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 4770
205. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", London, 1953, p. 297
206. L. P. Hammet, "Physical Organic Chemistry", New York, 1940, p. 295

207. C. D. Nenişescu, "Chimie Organică", Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1964, Vol. 1, p. 492
208. K. W. Holt, *J. Prakt. Chem.*, **1958**, *6*, 16
209. A. F. Cunningham, B. Stevens, W. Bell, U.S.A. Pat., 3.926.922, 1977
210. M. J. Thompson, D. L. Wooddard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1992**, *2*, 281
211. T. Steward, H. Milles, J. S. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, *18*, 1249
212. S. Y. Han, S. L. Wha, U. S. A. Pat., 4.511.709, 1985
213. H. Zinner, G. Sych, L. Werner, *J. Prakt. Chem.*, **1962**, *17*, 113
214. K. Dobinson, U. S. A. Pat., 3.770.704, 1973
215. Georgeta Simu, "N,N'-bis-(4-aminofenil)-tereftalamida- intermediar pentru sinteze de coloranți direcți nebenzidiniici", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a III-a, Timișoara, 20-22 mai, 1993
216. Georgeta Simu, "Înlocuitori potențiali ai benzidinei în sinteza unor coloranți direcți", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a IV-a, Timișoara, 25-27 mai 1995, Editura Mirton, Vol. II, p. 217-220
217. Georgeta Simu, Alfa Xenia Lupea, Simona Hora, "Synthesis of 2-hydroxy-4,4'-diaminobenzanilide, a substitute for benzidine in the azoic dyes manufacture", acceptată pentru publicare în *Scientific and Technical Bulletin*, Universitatea "Aurel Vlaicu", Arad (2000)
218. Sandoz A.G., CH Pat., 246.187, 1947
219. Sandoz A.G., CH Pat., 246.186, 1947
220. Sandoz A.G., CH Pat., 246.188, 1947
221. Sandoz A.G., CH Pat., 246.189, 1947
222. Sandoz A.G., CH Pat., 246.185, 1947
223. *Ulmann's Enzyklopaedie der Technischen Chemie*, Vol. I, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1969, p. 470
224. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de Coloranți Azoici", Vol. 1, Ed. Tehnică Bucureşti, 1987, p. 45, 44, 48
225. Georgeta Simu, Simona Hora, E. Şişu, "Direct dyes free of benzidine", *Scientific and Technical Bulletin*, Universitatea "Aurel Vlaicu", Arad, **1998**, *4*, 103-107
226. Georgeta Simu, Simona Hora, "Coloranți direcți nebenzidiniici-Sinteze, proprietăți tinctoriale", *Simpozionul Regional România-Iugoslavia, "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară"*, Ediția a II-a, Timișoara, 9 decembrie 1999, Ed. Sudura, 146-150
227. K.E.Gilbert, MOPAC 6.0-QCPE No. 455, shareware, program recompiled for 40 heavy and 40 light atoms (adapted to 32 MBRAM) by L.Kurunczi
228. F.Wild (Ed.), "Characterisation of Organic Compounds", Cambridge University Press, 1960, p. 192
229. Georgeta Simu, L. Kurunczi, Simona Timofei, W. Schmidt, "Considerații asupra reacției de monocoplare a acidului salicilic cu 4,4'-diaminobenzanilida bis-diazotată", *a XXIV-a Sesiune de Comunicări Științifice*, Călimănești-Căciulata, 7-9 octombrie 1998, Vol. I, p. 222-228
230. Georgeta Simu, Alfa Xenia Lupea, L. Kurunczi, W. Schmidt, Simona Hora, "Some considerations about the reactivity of the diazo groups of the 2-hydroxy-4,4'-diaminobenzanilide bis-diazotised in its monocoupling reaction with the salycilic acid", *Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică*, Ediția a XI-a, Bucureşti 29 sept.-1 oct. 1999, 61-69
231. J.J.Stewart, "MOPAC Manual", F.J.Seiler Research Lab., U.S.Air Force Academy, 1990, p. 2-23, 2-25
232. M. Hariharan, R. Srinivasan, *Acta Cryst.C*, **1990**, *46*, 1056
233. L.Pauling, "Chimie Generală", Ed. Științifică, Bucureşti, 1972, p. 196
234. D.M. Peters, N.M.Blaton, O.J.Ranter, O. Denisoff, L.Molle, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, *9*, 851

235. T.Taniguchi, K.Nakata, Y.Takaki, K.Sakurai, *Acta Cryst. B*, **1978**, *34*, 2574
236. A.Palmer, F.Brisse, *Acta Cryst. B*, **1980**, *36*, 1447
237. Georgeta Simu, Alfa Xenia Lupea, L. Kurunczi, W. Schmidt, Simona Hora, "Studiul experimental al reactivității grupelor diazo a 2-hidroxi-4,4'-diaminobenzanilidei", a *XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice*, Călimănești-Căciulata, octombrie 2000
238. Georgeta Simu, Alfa Xenia Lupea, L. Kurunczi, W. Schmidt, Simona Hora, "Experimental and quantum chemical study of the reactivity of 2-hydroxy-4,4'-diaminobenzanilide bis-diazotised in the azocoupling reaction" acceptată pentru publicare în *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, **2000**, Vol. 45 (59), 2
239. ACNA S.P.A., GB Pat., 1.451.100, 1977
240. Georgeta Simu, "Cercetări în domeniul coloranților direcți nebenzidinicici", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a II-a, Timișoara, 22-24 mai, 1991
241. Georgeta Simu, "Coloranți direcți nebenzidinicici", *Zilele Academice Iașene*, Iași, noiembrie 1992, Vol. ColSinTex' 92, p.44-47
242. R. McGregor, *J. Soc. Dyers Col.*, **1966**, *82*, 450
243. R. McGregor, *J. Soc. Dyers Col.*, **1967**, *83*, 52
244. B. Hoffer, *L. Hauetermarkt*, **1988**, *40*, 40
245. P. V. Morîganov, B. N. Mel'nicov, *Text. Prom.*, **1955**, *15*, 33
246. L. Peters, C. B. Stevens, *J. Soc. Dyers Col.*, **1957**, *73*, 23
247. L. Peters, C. B. Stevens, *J. Soc. Dyers Col.*, **1958**, *74*, 183
248. A ATCC, Delaware Valley Section, *Tex. Chem. Col.*, **1973**, *5*, 60
249. H. M. Silver, *J. Soc. Dyers Col.*, **1974**, *90*, 111
250. E. J. Blanchard, *Tex. Res. J.*, **1980**, *50*, 147
251. R.B. Chavan, C. Datta, *Cellul. Chem. Technol.*, **1981**, *15*, 179
252. R. B. Chavan, A. Subramanian, *Tex. Res. J.*, **1982**, *52*, 733
253. R. B. Chavan, J. Venkata Rao, *Tex. Res. J.*, **1983**, *53*, 290
254. C. F. Golgthwait, *Tex. Chem. Col.*, **1978**, *10*, 232
255. Y. Suda, F. Nakajima, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1972**, 116 (Chem. Abs. 76(1972)142226)
256. Y. Suda, F. Nakajima, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1972**, 122 (Chem. Abs. 76(1972)142227)
257. M. E. Amato, S. Fischella, S. Occhipinti, *Dyes Pigm.*, **1986**, *7*, 1
258. S. Kane, *Amer. Dyest. Rep.*, **1973**, *62*, 27
259. S. M. Neale, *J. Soc. Dyers Col.*, **1936**, *52*, 352
260. C. Lemin, T. Vickers, T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers Col.*, **1946**, *62*, 132
261. R. M. Barrer, "Diffusion in and through Solids", Cambridge 1941, 413
262. S. M. Neale, A. M. Manchester, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1933**, *24*, 113
263. S. R. S. Iyer, R. Jayaram, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1971**, *87*, 338
264. S. R. S. Iyer, R. G. Dhavale, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1984**, *100*, 231
265. S. R. S. Iyer, G. Srinivasan, N. T. Baddi, *Text. Res. J.*, **1968**, *38*, 693
266. M. R. de Giorgi, G. Alberti, A. Cerniani, *Am. Dyest. Rep.*, **1985**, *3*, 4185
267. H. Yoshida, T. Kataoka, M. Maekawa, M. Nango, *Chem. Eng. J.*, **1989**, *41*, 131
268. M. Nango, M. Maekawa, J. Tsujii, H. Yoshida, T. Kataoka, *Sen' I Gakkaishi*, **1989**, *45*, 159
269. V. der Eltz, *Melliand Textilber.*, **1972**, *53*, 43
270. S. R. S. Iyer, G. Srinivasan, N. T. Baddi, M. R. Ravikrishnan, *Text. Res. J.*, **1964**, *34*, 807
271. S. R. S. Iyer, N. T. Baddi, "Proceedings of the 7th Techn. Conference", Ahmedabad, **1965**, 72
272. N. T. Baddi, S. B. Patel, R. H. Chipalkatti, *Text. Res. J.*, **1971**, *41*, 153
273. A. Johnson, S. B. Patel, R. H. Peters, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1974**, *53*, 50
274. D. Ratee, M. M. Breuer, "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", Academic Press, London and New York, 1974, 180
275. R. H. Peters, "Textile Chemistry", Vol. III, Elsevier, Amsterdam, 1975, 379

276. S. R. Sivaraja Iyer, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VII, Ed. K. Venkataraman, Academic Press, London and New York, 1974, 115
277. S. R. Sivaraja Iyer, G. Ghanekar, G. Srinivasan, "Adsorbtion at Interfaces", Ed. Mittal, Washington DC, 1973, 79
278. P. Rys, H. Zollinger, "Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes", Willey- Intersciences, John & Wiley Sons Ltd., London, New York, Sydney, Toronto, 1972
279. B. I. Birger, L. I. Vladimirițeva, *Tekhnol. Tekst. Prom- sti*, **1979**, *6*, 62
280. P. T. John, T. A. K. Ghor, *Indian J. Technol*, **1980**, *18*, 6
281. P. T. John, *Carbon*, **1984**, *22*, 559
282. G. Alberti, A. Cerniani, M. R. de Giorgi, G. Seu, *Ann. Chim. Rome*, **1983**, *73*, 155
283. B. Marcandalli, I. R. Bellobono, E. Selli, A. Polissi, *Dyes Pigm.*, **1987**, *8*, 239
284. H. Yoshida, M. Nango, M. Maekawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *32*, 4185
285. Z. Morita, T. Tanaka, H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *31*, 777
286. M. Maekawa, M. Udaka, M. Sasaki, Y. Tujii, M. Nango, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, *37*, 2141
287. M. Nango, M. Maekawa, K. Murakami, H. Yoshida, *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, *269*, 70
288. H. Yoshida, M. Maekawa, M. Nango, *Chem. Eng. Sci.*, **1991**, *46*, 429
289. J. Porter, W. S. Perkins, *Text. Res. J.*, **1970**, *40*, 81
290. N. T. Baddi, M. R. Ravikrishnan, G. Srinivasan, S. R. Swarajan, *Text. Res. J.*, **1964**, *34*, 807
291. S. R. S. Iyer, N. T. Baddi, "Proc. Symposium on Some Contributions to the Chemistry of Synthetic dyes and the Mechanism of Dyeing". Bombay 1967
292. S. Fisichella, S. Occhipinti, M. E. Amato, *Ann. Chim. Rome*, **1982**, *72*, 183
293. E. Riesz, *Textilveredlung*, **1990**, *25*, 20
294. D. Balmforth, C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Col.*, **1964**, *80*, 534
295. C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Col.*, **1956**, *72*, 343
296. C. H. Gilles, *Rev. Prog. Color.*, **1981**, *11*, 89
297. C. H. Gilles, D. J. Walsh, *J. Soc. Dyers Col.*, **1977**, *93*, 348
298. J. J. Porter, W. S. Perkins, Y. Limb, *Text. Res. J.*, **1970**, *40*, 704
299. A. Bairathi, *Text. Chem. Color.*, **1993**, *25*, 41
300. J. J. Porter, *Text. Chem. Color.*, **1993**, *25*, 27
301. M. Monta, H. Iijima, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1972**, *16*, 407
302. E. H. Daruwalla, A. P. D' Silva, *Textile Res. J.*, **1963**, *33*, 40
303. B. I. Birger, L. I. Vladimirițeva, *Tekhnol. Tekst. Prom- sti*, **1979**, *6*, 62
304. V. G. Agnihotri, C. H. Giles, *J. C. S. Perkin*, **1972**, *II*, 2241
305. T. Shibusawa, T. Nakamura, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1995**, *33*, 159
306. T. Shibusawa, Y. Chigira, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1992**, *30*, 563
307. T. Shibusawa, *Textile Res. J. Polym.*, **1996**, *66*, 37
308. Georgeta Simu, Elena Dulău, "Cromatografia în strat subțire-ca metodă de analiză în studiul unor coloranți de sinteză", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a IV-a, Timișoara, 25-27 mai 1995, Editura Mirton, Vol. II, p. 229-232
309. Elena Dulău, Georgeta Simu, "Utilizarea izotermelor de adsorbție pentru determinarea afinității unor coloranți de sinteză", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a IV-a, Timișoara, 25-27 mai 1995, Editura Mirton, Vol. II, p. 225-229
310. A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, "Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 41
311. Georgeta Simu, W. Schmidt, Simona Timofei, L. Kurunczi, Elena Dulău, "Thermodynamics study of some direct dye adsorbtion on cellulose fibre", *a XXII-a Sesiune de Comunicări Științifice*, Olănești-Vâlcea, 23-24 octombrie 1996, Vol. I, p. 413-418

312. S. Wold, W. J. Dunn III, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1983**, *23*, 6
313. SYSTAT package, SYSTAT Inc., Evanston, IL, USA
314. Georgeta Simu, Simona Timofei, Elena Dulău, Maria Grad, L. Kurunczi, "Studiul termodinamic al adsorbției unor coloranți direcți pe bumbac", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a V-a, Timișoara, 22-24 mai 1997
315. Georgeta Simu, Simona Timofei, L. Kurunczi, Elena Dulău, Maria Grad, C. Bologa, "Studiul izotermelor de adsorbție a unor coloranți direcți pe bumbac", *Conferința de Inginerie Chimică, București*, 16-18 octombrie 1997, 9.89-9.94
316. Georgeta Simu, Simona Timofei, L. Kurunczi, Elena Dulău, Maria Grad, C. Bologa, Iuliana Eremia, "Studiul izotermelor de adsorbție a unor coloranți direcți pe bumbac. Partea a II-a. utilizarea calculului statistic matematic", *a XXIII-a Sesiune de Comunicări Științifice, Călimănești-Căciulata*, 8-10 octombrie 1997, Vol. I, p. 212-218
317. Georgeta Simu, Simona Timofei, L. Kurunczi, W. Schmidt, Elena Dulău, C. Bologa, Maria Grad, "Thermodynamic Study of Some Direct Dye Adsorption on Cellulose Fibre", *Color Chem ' 98, the 7th International Conference on Organic Dyes and Pigments*, May 17-21, 1998, Pardubice, Czech Republic
318. Georgeta Simu, Elena Dulău, Simona Timofei, L. Kurunczi, Maria Grad, C. Bologa, Iuliana Eremia, "Aplicarea modelului multimodal în studiul izotermelor de adsorbție a unor coloranți direcți pe bumbac", *Zilele Academice Timișene*, Ediția a VI-a, Timișoara, mai 1999, p. 166-171
319. Georgeta Simu, Elena Dulău, Simona Timofei, L. Kurunczi, Maria Grad, C. Bologa, "Application of the multimodal adsorption by cotton of some benzidine-free direct dyes", *Annals of West University of Timișoara, Series of Chemistry*, **1999**, *8*, p. 31-36
320. Georgeta Simu, Simona Timofei, L. Kurunczi, Maria Grad, Elena Dulău, C. Bologa, "Verificarea modelului de adsorbție multimodal a unor coloranți direcți pe bumbac", *a XXV-a Sesiune de Comunicări Științifice, Călimănești-Căciulata*, 6-8 octombrie 1999
321. Georgeta Simu, Simona Timofei, L. Kurunczi, Simona Hora, "Studiul termodinamic al izotermelor de adsorbție a unor coloranți direcți", *a XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice, Călimănești-Căciulata*, 3-5 octombrie 2000
322. E. Schonberger, G. Niac, "Chimie fizică", Ed. Tehnică, București, 1953
323. W. Biedermann, *Rev. Prog. Col.*, **1979**, *10*, 1
324. W. Biedermann, P. Galafassi, P. Moser, H. Scheidegger, *Textilveredlung*, **1979**, *12*, 122
325. K. Greider, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1976**, *92*, 8
326. J. Meybeck, P. Galafassi, *Applied Polymer Symposium*, **1971**, *18*, 463
327. I. Stapleton, P. J. Walters, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1981**, *97*, 56
328. R. L. Reeves, S.A. Harkaway, *J. Colloid and Interface Sci.*, **1978**, *64*, 342
329. S. H. Yalkowski, S. C. Valvani, T. J. Roseman, *J. Pharm. Sci.*, **1983**, *72*, 866
330. S. H. Yalkowski, S. C. Valvani, *J. Pharm. Sci.*, **1980**, *69*, 912
331. D. G. Duff, D. J. Kirkwood, D. M. Stevenson, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1977**, *93*, 307
332. H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1965**, *81*, 345
333. T. Imae, C. Mori, A. Ikeda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1982**, *78*, 1359
334. W. Biedermann, A. Datyner, *J. Colloid and Interface Sci.*, **1981**, *82*, 276
335. D. G. Duff, D. J. Kirkwood, D. M. Stevenson, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1981**, *97*, 13
336. R. Anliker, E. A. Clarke, P. Moser, *Chemosphere*, **1981**, *10*, 263
337. A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Revs.*, **1971**, *71*, 525
338. H. R. Hadfield, D. R. Lemin, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1961**, *77*, 97
339. P. Mekerjee, A. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 6403
340. E. Tomlinson, *J. Chromatogr.*, **1975**, *113*, 1
341. D. G. Duff, R. W. Horobin, G. B. Proctor, *Dyes Pigm.*, **1985**, *6*, 61
342. CHEMICALC 2, Versiunea 1.0, T. Suzuki program QCPM nr. 608
343. R. Franke, "Theoretical Drug Design Methods", Akademie-Verlag, Berlin, 1984
344. S. Clementi, G. Cruciani, D. Cesaro, M. L. Tosato, *Chimicaoggi*, **1989**, *3*, 57

345. W. G. Glen, W. J. Dunn III, *Tetrahaedron Comput. Methodol*, **1989**, **2**, 349
346. D. J. Livingstone, "Methods in Enzimology", Vol. 203, Academic Press Inc., 1991, p. 613-638
347. Georgeta Simu, S. Timofei, E. Sărăndan, A. Sallo, "Studii experimentale și teoretice ale hidrofobicității unor coloranți azoici direcți", *Analele Universității "Aurel Vlaicu" din Arad, Seria Chimie*, **2000**, 169-172
348. Fara D., Simu G., Hora S., Eleneș F., Kurunczi L., "Proiectarea măsurătorilor de afinitate pentru substraturi celulozice prin metode factoriale", *Analele Universității "Aurel Vlaicu" din Arad, Seria Chimie*, **2000**, 122-127
349. Georgeta Simu, Simona Timofei, "Influența lipofilității unor coloranți direcți nebenzidiniici asupra afinității pentru substraturi celulozice", *Al IV-lea Simpozion Internațional "Cercetarea multidisciplinară regională"*, Timișoara, Noiembrie 2000, p.699-705 (CD)
350. V. Pliška, B. Testa și H. Van de Waterbeemd (Ed.), *Lipophilicity in Drug Action and Toxicology*, VCH, Weinheim, 1996
351. G. Alberti și M. R. De Giorgi, *Ann.Chim.(Rome)*, **1983**, **73**, 315