

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULIA" TIMIȘOARA

Facultatea de Tehnologie Chimică

Ing. HAVLIK JAROSLAV

SINTEZA COLORANȚILOR REACTIVI

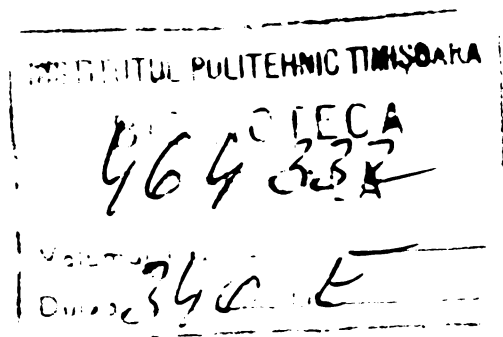
1,3,5-TRIAZINICI

Conducător științific :

Prof. consultant emerit dr. doc. GEORGE C. PROCOVICI

membru corespondent al Academiei R.S.R.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



Timișoara 1982

Purinjilox sei

C u p r i n s

	<u>P a g e</u>
1. Introducere	1
2. Structuri de coloranți reactivi 1,3,5-triazinici comer- ciali și din literatură	4
2.1. Coloranți 2,4-dihalo-1,3,5-triazin-6-aminici	4
2.2. Coloranți halo-1,3,5-triazinici	11
2.2.1. Coloranți 2-clor-1,3,5-triazin-4,6-diaminici	12
2.2.2. Coloranți 2-clor-4-aleoxi(ariloxi)-1,3,5- triazin-6-aminici	14
2.2.3. Coloranți 2-clor-4-silchilio(ariltio)-1,3,5- triazin-6-aminici	15
2.2.4. Coloranți 2-clor-1,3,5-triazin-6-aminici cu hidrogen sau substituent cu carbon în poziția 4	15
2.2.5. Coloranți 2-fluor-1,3,5-triazin-6-aminici sub- stituiți în poziția 4	16
2.2.6. Coloranți cu puntea neaminică între reziduul halotriazinic și cromofoar	16
2.2.6.1. Coloranți cu o punte ureică între restul halotriazinic și colorant	16
2.2.6.2. Coloranți cu gruparea halo-1,3,5-triazini- cică legată direct de sistemul cromofoar	17
2.3. Coloranți cu mai multe grupe reactive	32
2.3.1. Coloranți cu mai multe grupe clor-1,3,5-tri- azinilaminice	32
2.3.2. Coloranți cu residuu monoclor-1,3,5-triazini- c și alte grupe reactive	33
3. Sintesa coloranților reactivi 1,3,5-triazinici	43
3.1. Coloranți 2,4-dihalo-1,3,5-triazin-6-aminici	43
3.2. Coloranți monohalo-1,3,5-triazinici	45
3.3. Coloranți cu mai multe grupe reactive	48
4. Aplicarea și proprietățile coloranților reactivi triazi- nici	51
4.1. Formarea legăturii colorant-fibră	51
4.1.1. Fibre celulosice	51
4.1.2. Proteine și fibre poliamidice	56

4.2. Reactivitate	58
4.2.1. Dependența reactivității de pH și temperatură	59
4.2.2. Influența electrolitului și concentrației asupra reactivității	61
4.2.3. Efectul catalizatorilor asupra reactivității	63
4.2.4. Difuzie și substantivitate	64
4.2.5. Performanțele reactive ale coloranților diclor-1,3,5-triazinici	67
4.3. Procesul de vopsire privit ca reacție eterogenă ...	67
4.3.1. Viteza de fixare și randamentul	67
4.3.1.1. Fibre celulozice	67
4.3.1.1.1. Influența pH-ului și a temperaturii	69
4.3.1.1.2. Influența auxiliarelor asupra fixării	70
4.3.1.2. Lână și fibre poliazidice	70
4.4. Condiții de aplicare	71
4.4.1. Hidroliza și viteza de hidroliză în formări de coloranți	71
4.4.2. Metode de epuizare	73
4.4.3. Vopsirea continuă și metode de imprimare ...	75
4.5. Degradarea legăturii colorant-fibră	77
5. Cercetări originale	80
5.1. Introducere	80
5.2. Sinteza și caracterizarea unor 4-amino- și 4-nitrozobenzoni 4'-substituiți și a produșilor de mono- și dicondensare cu clorura de cianuril	80
5.2.1. Sinteza și caracterizarea unor 4-amino- și 4-nitrozobenzonilor 4'-substituiți	80
5.2.1.1. Sinteza și caracterizarea prin cromatografie în strat subțire, analiză elementară și puncte de topire	81
5.2.1.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet	83
5.2.1.3. Spectrele de infraroșu	86
5.2.1.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară	87
5.2.1.5. Constantele de basicitate	89
5.2.2. Sinteza și caracterizarea unor 2-(arilazoaril-amino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite	89
5.2.2.1. Sinteza și caracterizarea prin cromatografie în strat subțire, analiză elemen-	

tară și puncte de topire	90
5.2.2.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultra- violet	92
5.2.2.3. Spectrele de infraroșu	93
5.2.2.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară	93
5.2.3. Sinteza și caracterizarea unor 2-clor-4,6- bis(arylascarilamino)-1,3,5-triazine substi- tuite	95
5.2.3.1. Sinteza și caracterizarea prin cromatogra- fie în strat subțire, analiză elementară și puncte de topire	95
5.2.3.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ul- traviolet	96
5.2.3.3. Spectrele de infraroșu	97
5.2.3.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară	98
5.3. Hidroliza clorurii de cianuril	99
5.3.1. Preduși de reacție și etapele procesului de hidroliză în dioxan-apă	100
5.3.2. Cinetica și mecanismul hidrolizei clorurii de cianuril în dioxan-apă	102
5.4. Cinetica și mecanismul reacției clorurii de cianu- ril cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți	112
5.5. Cinetica și mecanismul reacției 2-(arylascarilami- no)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite cu 4- aminoazobenzeni 4'-substituiți	121
5.6. Optimizarea sintezei coloranților reactivi 1,3,5- triazinici	132
6. Partea experimentală	138
6.1. Sinteza și purificarea 4-aminoazobenzenuilor 4'- substituiți	138
6.1.1. Sinteza și purificarea 4-aminoazobenzenuului	138
6.1.2. Sinteza și purificarea 4'-metil-, 4'-clor-, 4'-nitro- și 4'-carboxi-4-aminoazobenzenuilor	139
6.1.3. Sinteza și purificarea 4-nitro- și 4-amino- azobenzenuilor substituiți în poziția 4' cu grupele diastilamino și hidroxi	144
6.1.4. Sinteza acidului 4-aminoazobenzen-4'-sulfonic	146
6.2. Sinteza și purificarea 2-(arylascarilamino)-4,6-di- clor-1,3,5-triazinelor substituite	146

6.3. Sintesa și purificarea 2-clor-4,6-bis(arylazoaril- amino)-1,3,5-triazinelor substituite	147
6.4. Sintesa coloranților Rubiniu reactiv R2A și Roșu reactiv RB	148
6.5. Analiza prin cromatografie în strat subțire a coloran- ților sintetizați	153
6.6. Determinarea constantelor de bazicitate	154
6.7. Tehnica spectrometriei de UV-viz, IR, R-M, analizei elementare, a determinării punctelor de topire și pH-ului	156
6.8. Hidroliza clorurii de cianuril în dioxan-apă	157
6.8.1. Identificarea și dozarea produsului final de hidroliză	157
6.8.2. Tehnica studiului cinetic și mod de calcul ..	158
6.9. Cinetica reacției clorurii de cianuril cu 4-amino- azobenzoni 4'-substituiți	161
6.9.1. Producții de reacție la monocondensare	161
6.9.2. Tehnicile studiului cinetic și moduri de calcul	161
6.9.1.1. Determinări conductometrice	161
6.9.1.2. Determinări spectrofotometrice	164
6.10. Tehnica și modul de calcul aplicat la studiul ci- netic al reacției 2-(arylazoarilamino)-4,6-diclor- 1,3,5-triazinelor substituite cu 4-aminoazoben- zeni 4'-substituiți	167
7. Concluzii	168
8. Bibliografie	173

1. INTRODUCERE

Coloranții reactivi sînt coloranții ce conțin în moleculă anumite grupe reactive care în condițiile vopsirii formează legături esterice, eterice, amidice sau tioesterice cu macromoleculele din care sînt constituite fibrele textile. Datorită constituirii acestor legături covalente colorantul și macromolecula formează după vopsire o moleculă unică colorată ceea ce explică deosebita rezistență la tratamente umede a vopsirilor obținute cu acești coloranți.

În principiu un colorant reactiv este constituit după schema :



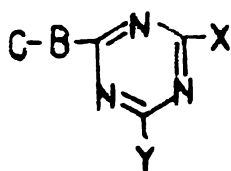
în care :

- C - partea colorată a moleculei
- L - partea de legătură (poate eventual lipsi)
- R - partea care conține grupa reactivă și care formează legătura covalentă cu fibra
- S - grupe solubilizante (SO_3H , $COCH_3$, etc.) legate la C, L sau R

Fibrele care se pot combina covalent cu coloranții reactivi sînt cele celulozice (dumbac, viacosa, în și cinepă), datorită grupelor hidroxilice pe care le conțin și cele proteice sau poliamidice (lînă, mătasea naturală, nylon și relon) datorită grupelor NH_2 care intră în constituția lor. Grupele OH , NH_2 și SH formează prin substituție sau adicție nucleofilă la partea reactivă a colorantului legătura covalentă¹.

Dintre aceștia, primii deosebiți și de importanță comercială superioară față de coloranții cu alte grupări reactive sînt coloranții 1,3,5-triazinici. Din cei 116 coloranți reactivi cu componentă reactivă cunoscută, specificați în Colour Index 1971, 67 sînt coloranți mono- și dietertriazinici.

Formula lor generală este :



unde

C - partea colorată

B - o punte de legătură (de obicei -NH-, mai rar -O- sau -S-)

X - atom de clor (marea majoritate), brom sau grupări deplasabile

Y - atom de clor sau substituent nedepasabil

Dintre coloranții reactivi 1,3,5-triazinici succesul comercial cel mai mare lăsa prezentat coloranții mono- și diclor-1,3,5-triazinici în care restul triazinilic conține un atom respectiv doi atomi de clor reactivi. Una dintre cauze este reactivitatea mare a atomilor de clor din clorura de cianuril și din compuși mono- și diclortriazinici, datorată efectelor respingătoare de electroni ai atomilor de azot din ciclu, ceea ce permite sinteza lor în condiții tehnologice avantajoase. Pe de altă parte, tehnica vopsirii este simplă, unii dintre coloranții diclortriazinici aplicându-se pe fibră chiar la rece. O altă explicație este prețul relativ scăzut a clorurii cianurice care se fabrică în tonaj mare pentru sinteza unor pesticide, ignifuganți, agenți de albire optică moderni, etc.

Ideea vopsirii pe fibră cu componente reactive este relativ veche (Haller, 1930). Fibră celulozică a fost tratată cu clorura cianurică prin care un atom de clor a reacționat cu aceasta, iar un al doilea atom de clor din restul cianuric a reacționat cu grupa aminică primară a unui colorant azoic, obținându-se vopsiri cu bune rezistențe la tratamente umede. Deoarece la prima operație este necesară folosirea solvenților organici procedeul a fost lipsit de importanță practică și a căzut în uitare ⁴⁻⁷.

În 1954 chimiștii de la I.C.I. printre care I.D. Rattes, W.E. Stephen ³ au reușit să sintetizeze coloranții diclortriazinici prin substituția unui atom de clor din clorura cianurică cu resturi aminoazoice obținând compuși cu reactivitate mare și solubilitate ridicată în apă. Aceștia pot reacționa în mediu apos alcalin, prin intermediul atomilor de clor din restul triazinic, cu

grupele hidroxil a fibrei celulozice formând esterii acidului cianuric. Procedul este deci inversul metodei lui Haller ⁸.

Primele produse comerciale importante de coloranți reactivi pentru fibrele celulozice au fost coloranții de tip Precion (I.C.I., 1956) și Cibacron (Ciba, 1957). Succesele dobândite de aceste produse și experiența câștigată în aplicarea lor a stimulat cercetarea în acest domeniu astfel că până în prezent a apărut un număr impresionant de brevete și o gamă foarte variată, din punct de vedere structural, de coloranți reactivi 1,3,5-triazinici comerciali ³.

2. STRUCTURI DE COLORANȚI REACTIVI 1,3,5-TRIAZINICI COMERCIALI ȘI DIN LITERATURA

Din numărul mare de coloranți comerciali reactivi lansați de principalele firme producătoare de coloranți, din motive de concurență, doar la o foarte mică parte este cunoscută structura. În schimb, literatura de brevete abundă în descrieri de noi structuri, metode de sinteză și aplicare a coloranților reactivi 1,3,5-triazinici.

În continuare se prezintă sistematizat majoritatea structurilor de coloranți reactivi 1,3,5-triazinici specificați în literatură, indicându-se pentru fiecare în parte natura fibrei vopsite și nuanța. (tabelul 1).

Coloranții reactivi 1,3,5-triazinici se pot clasifica în 3 tipuri structurale ⁹ :

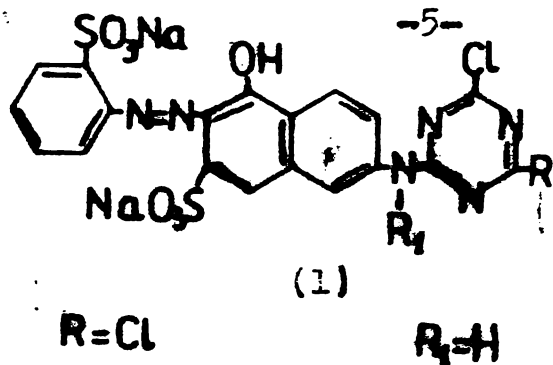
- 2.1. Coloranți 2,4-dihalo-1,3,5-triazin-6-aminici
- 2.2. Coloranți halo-1,3,5-triazinici
- 2.3. Coloranți cu mai multe grupe reactive

2.1. Coloranți 2,4-dihalo-1,3,5-triazin-6-aminici

Succesul comercial al primilor coloranți reactivi pentru fibre celulozice lansați de I.C.I. a determinat intensificarea cercetărilor la majoritatea marilor firme producătoare de coloranți pentru descoperirea de noi coloranți reactivi 1,3,5-triazinici. IASF revendică coloranți diclorotriazinici lipsiți de grupe sulfonice însă solubili în apă, ce conțin grupe hidroxilice esterificate cu acid sulfuric sau cu sulfoclorura acidului benzoic ^{16,127}. Pentru vopsirea fibrelor poliamidice naturale și sintetice Sandos recomandă coloranți dispersi 1,3,5-triazinici ^{128,129}, ceea ce a avut ca urmare recunoașterea de către I.C.I. a compatibilității coloranților reactivi dihalo-1,3,5-triazinici pentru astfel de vopsiri, iar ACGA revendică coloranți dispersi cu grupe diclorotriazinice pentru vopsirea fibrelor polipropilenice modificate basic ¹²⁹.

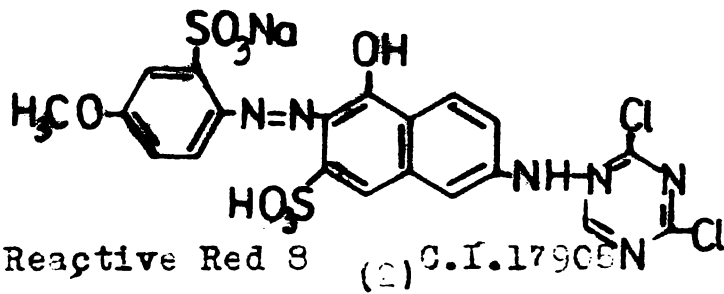
Tabelul 1. Structuri de coloranți dihalotriazinici.

Denunțarea comercială	Structura	Culoarea material textil vopsit	Bibliografie
-----------------------	-----------	---------------------------------	--------------



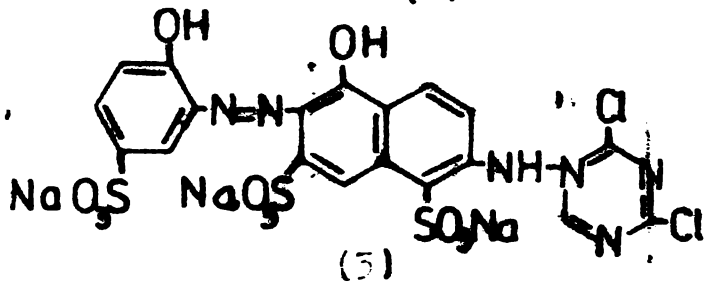
V-vopsire, I-impriserie,
C-celuloza, N-nylon,
M-matase, L-lana
oranj V: C, M, M, L. 15
I: C, M, M, L.

Reactive Orange 1 C.I.17907



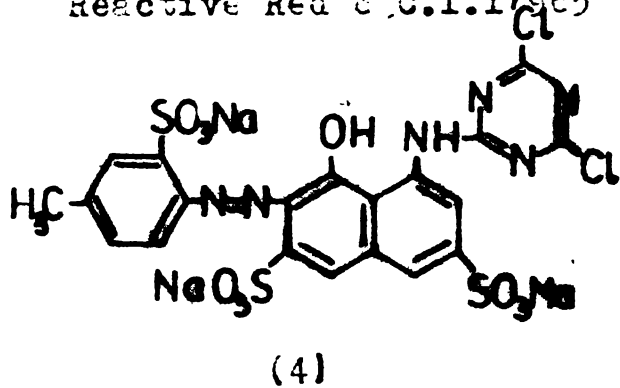
roșu- V: C, L.
galbuie I: C, M, L, N. 11

Reactive Red 8 C.I.17908



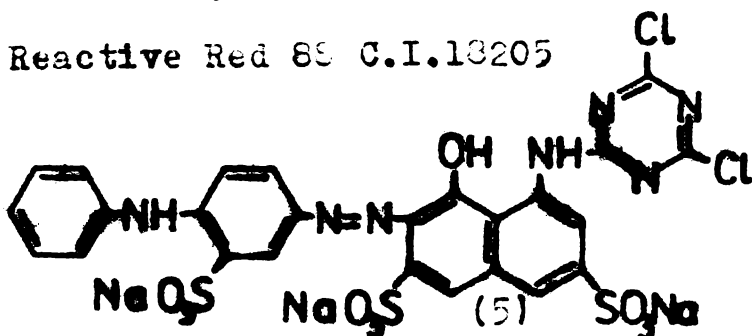
roșu- V: C, M, N. 12, 13
albăstruie I: C, M.

Reactive Red 3 C.I.17905



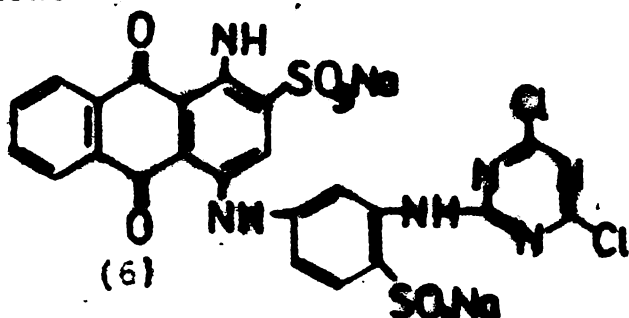
roșu- V: C, 10
albăstruie I: C.

Reactive Red 89 C.I.18205



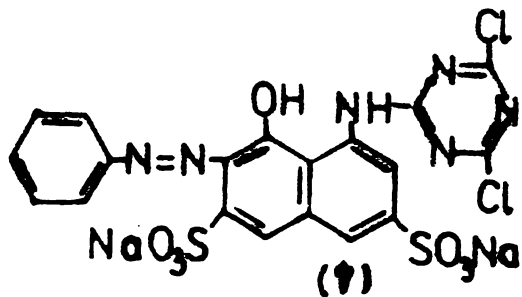
albastru- V: C, M, L. 10
roșcată

Reactive Blue 31 C.I.18248



albastră V: C, L, M, N. 14
I: C, L, M, N.

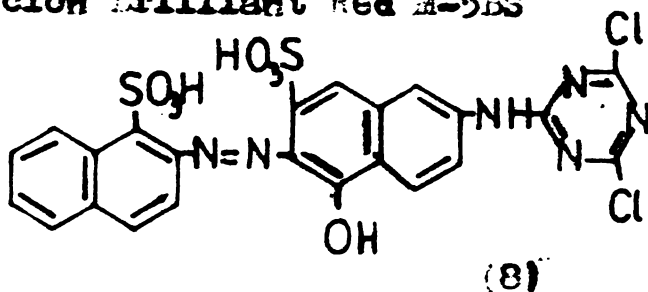
Reactive Blue 4 C.I.61205



roșu- V: C, L, H, M
albăstruie I: C, L, H, T.

1

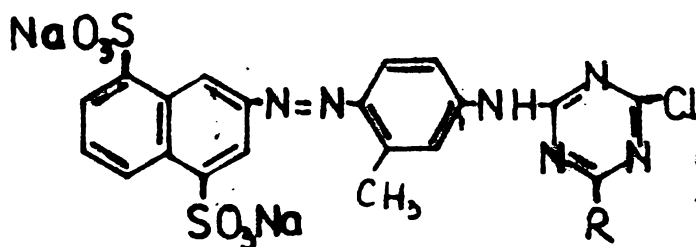
Procion Brilliant Red M-5BS



portocalie V: C.

1

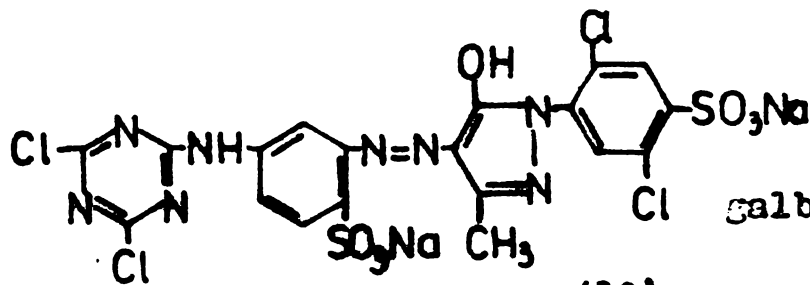
Portocaliu bireactiv



galben-
verzuie

V: C, L, H, M, T. 3
I: C, L, H, T.

Reactive Yellow 4 C.I.13190
R = Cl

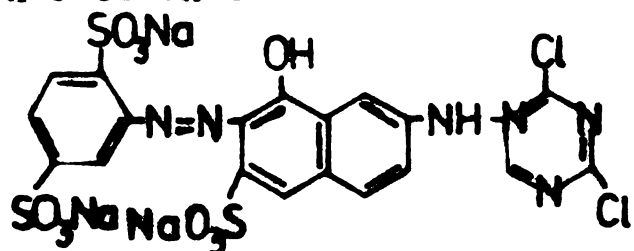


galbenă

V: C.

3

Galben Procion strălucitor M-6G

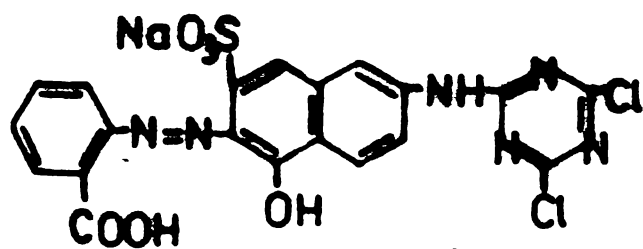


ecarlat

V: C.

3

Ecuarlat reactiv strălucitor

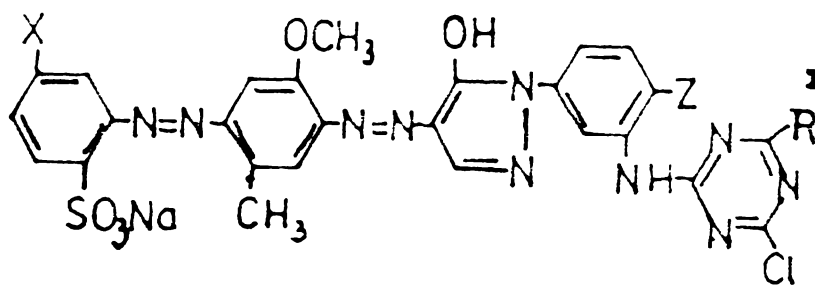


brună

V: C.

3

Complex de cren 2:1

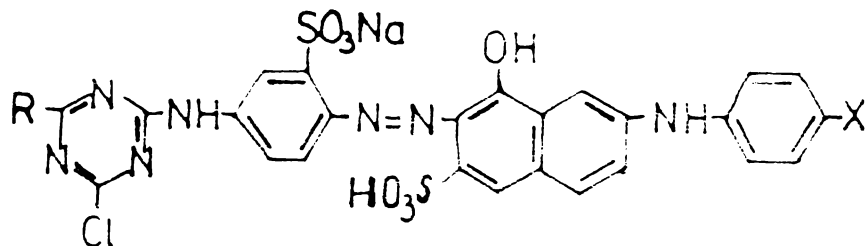


roșie V: C. 17

X, Z = H, SO₃Na

R = Cl

(13)

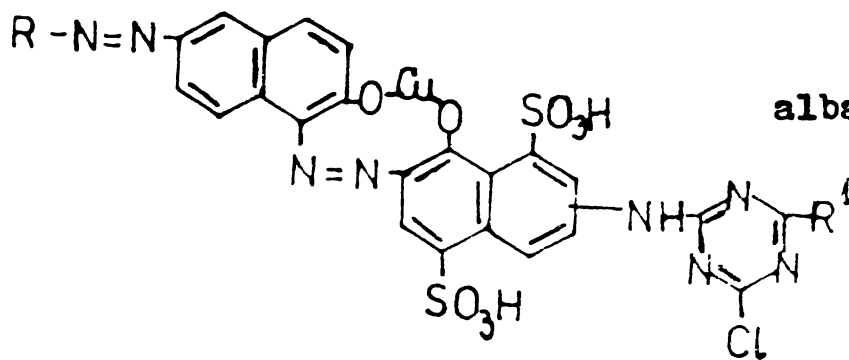


brună V: C. 18

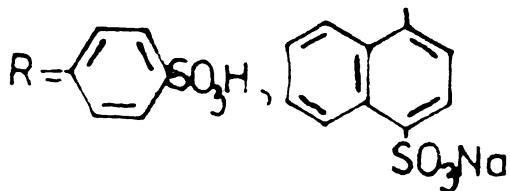
X = H, SO₃Na, COONa

R = Cl

(14)

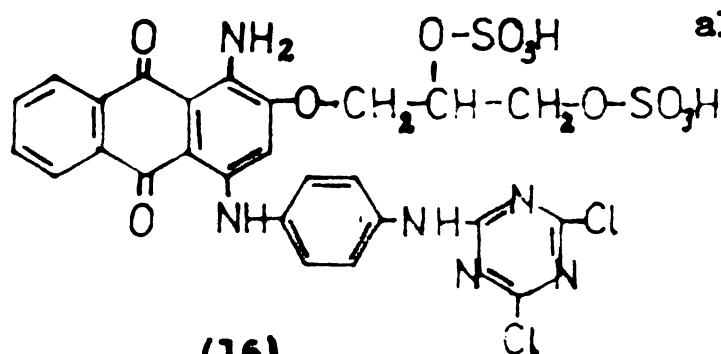


albastră V: C. 20



R¹ = Cl

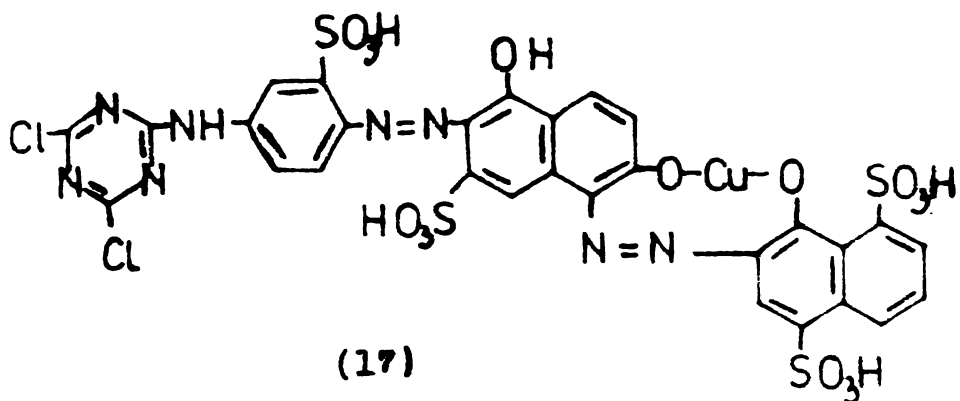
(15)



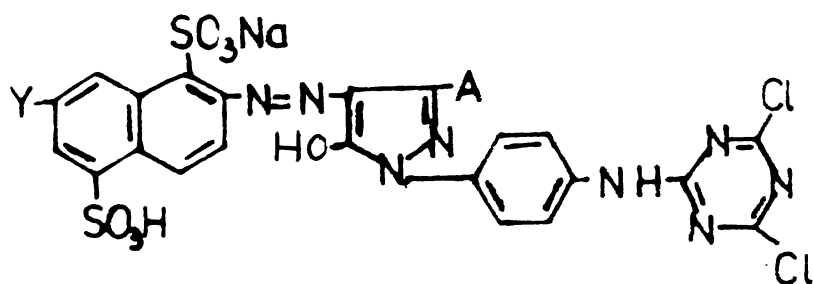
albastră V: C

16

(16)



albastrü V: C. 20



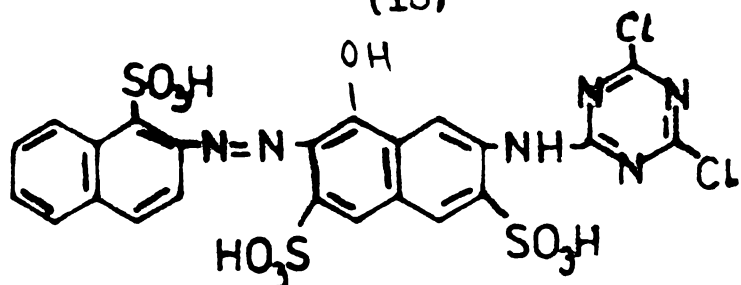
galben-aurie V: C. 21

A = Me, COOH, CONH₂

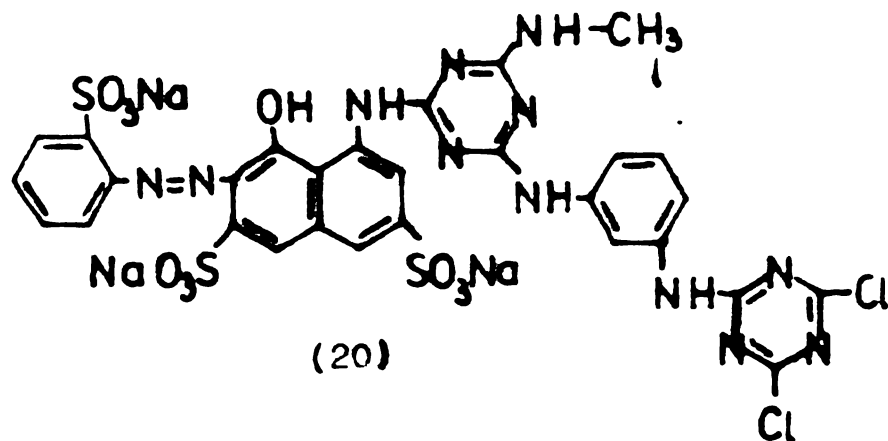
X = Cl, Br

Y = H, SO₃H

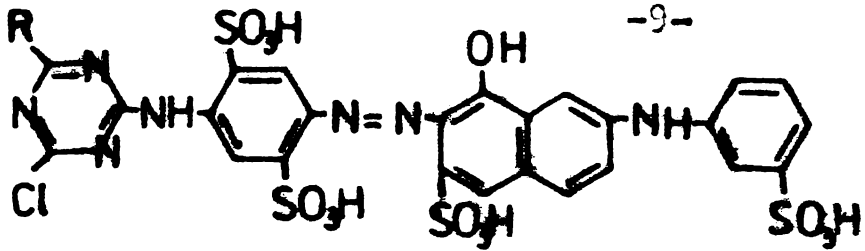
(18)



roşu-albăstruie V: C. 23



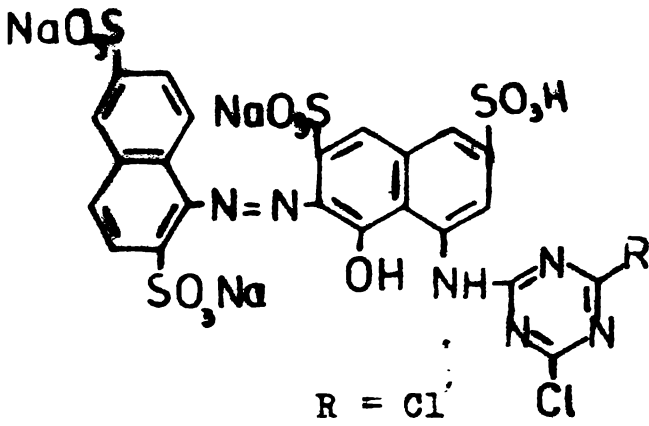
roşie V: C. 24



brun-
roșcată

V: C. 25

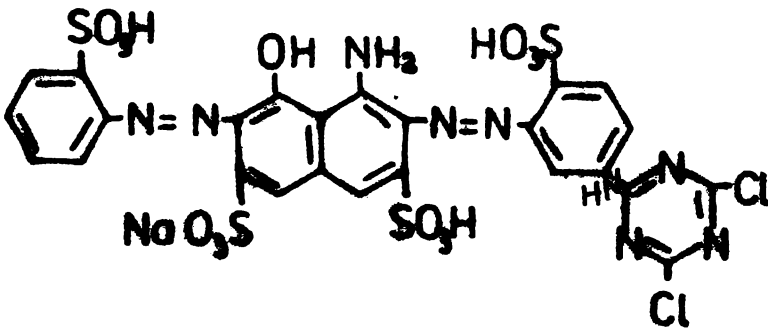
R = Cl
(21)



roșie

V: C. 26

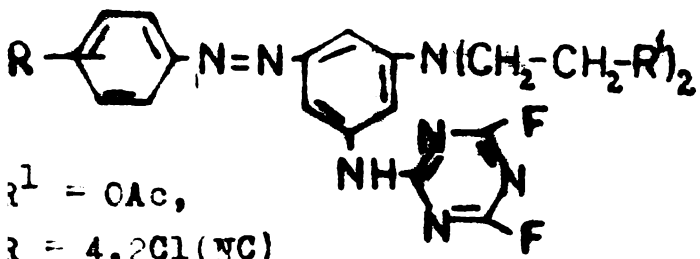
R = Cl
(22)



negru-
verzuie

V: C. 28

(23)

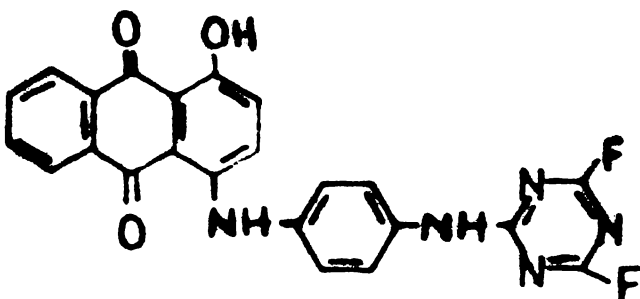


R¹ = OAc,
R = 4,2Cl(NC)

roșu-
gălbui

V: N, L. 30

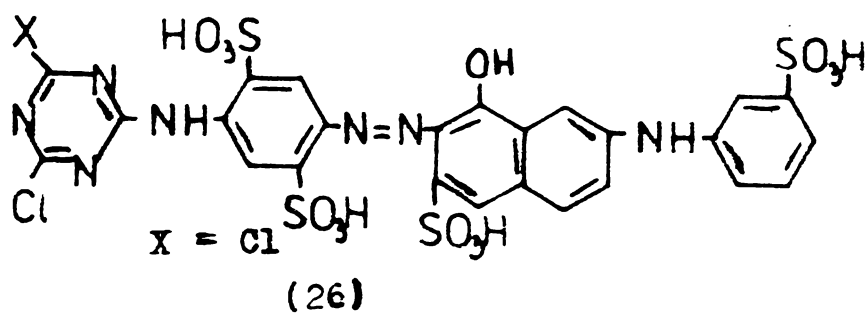
(24)



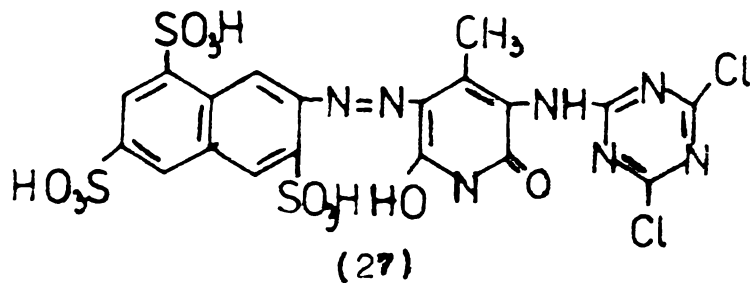
albastră

V: N, L. 30

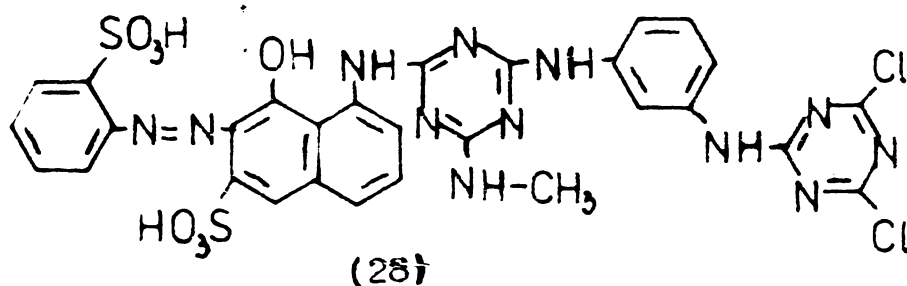
(25)



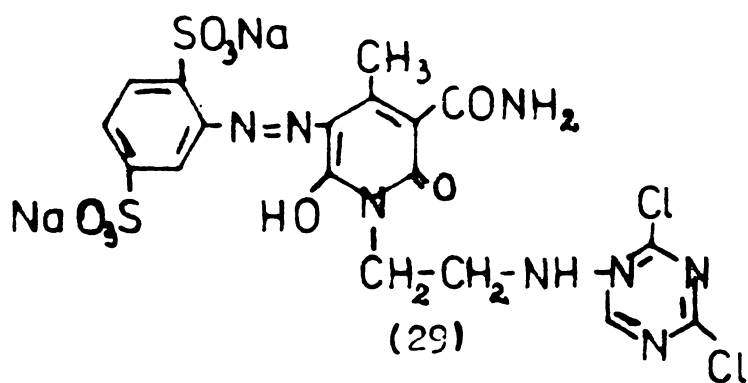
brun- V: C, M. 32
roșcată



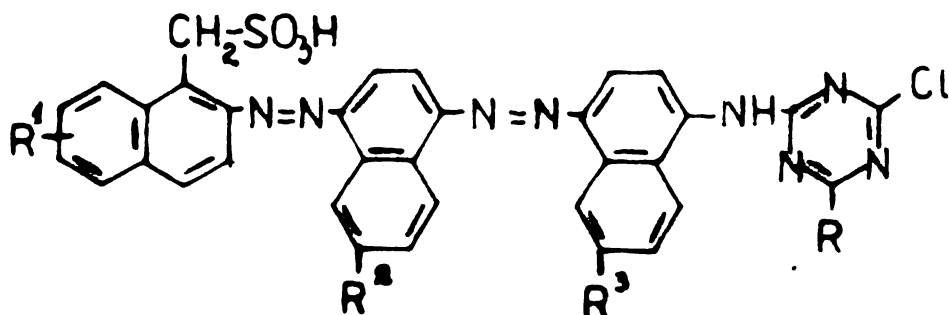
oranj- V: P. 33
roșcată



roșie V: C. 34



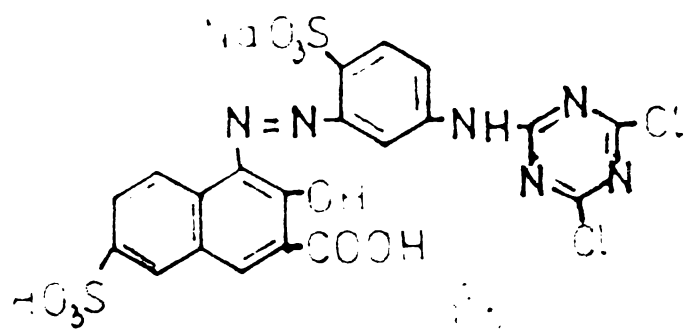
galben- V: L. 35
verzuie



brună V: C. 36

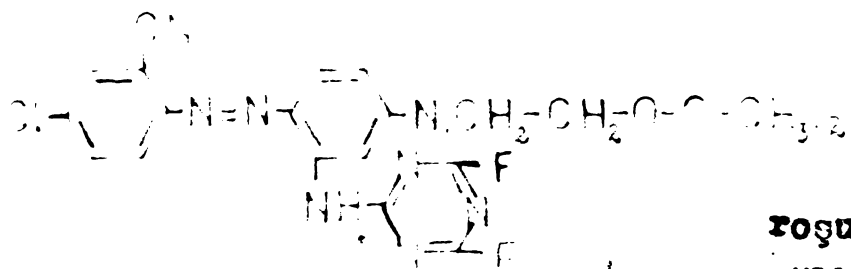
R = Cl, R¹, R², R³ = H, SO₃H.

(30)



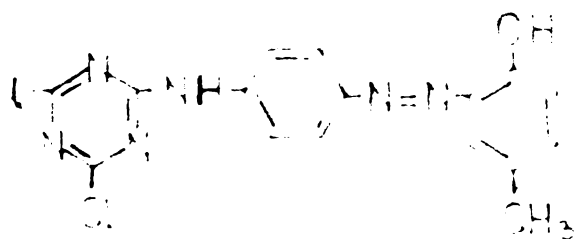
(31)

portocalie V: C. 39



(32)

roșu- V: T, P, L. 41
gălbui

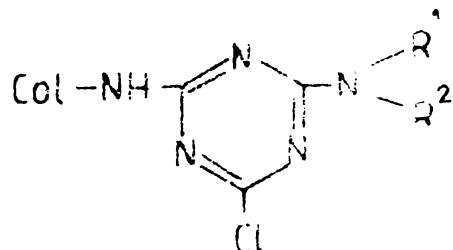


(33)

galbenă V: W. 128

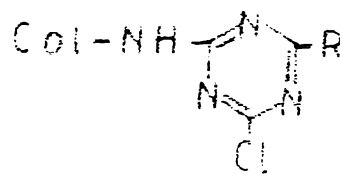
2.2. Coloranți hale-1,3,5-triazinici

Coloranții solubili în apă de tipul :



eunoscuți sub denumirea de coloranți Cibacron și Procion H sînt folosiți în special pentru imprimarea și vopsirea fibrelor celulozice. Coloranții dispersi de acest tip comercializați de I.C.I. sub denumirea Procinyl se folosesc pentru vopsirea fibrelor poliamidice pe care dau colorații cu rezistențe ridicate la tratamente umede^{125,130} 132.

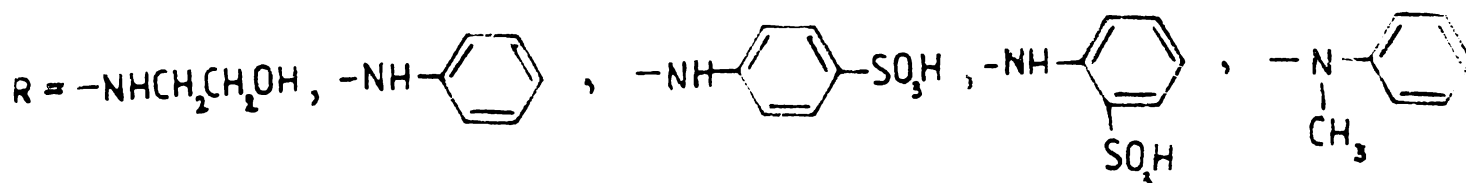
Grupul coloranților cu structura :



3 permis ca prin modificarea restului R, ceea ce nu reprezintă o dificultate tehnică, să se descopere o serie vastă de coloranți valoroși cu reactivitate, afinitate și solubilitate diferită.

2.2.1. Coloranți 2-clor-1,3,5-triazin-4,6-diaminici

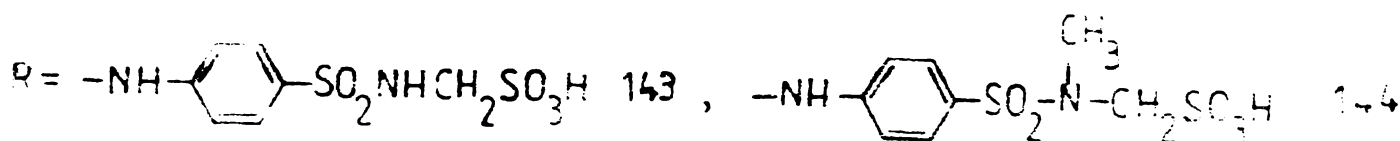
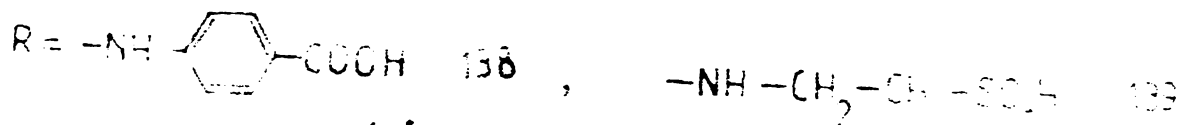
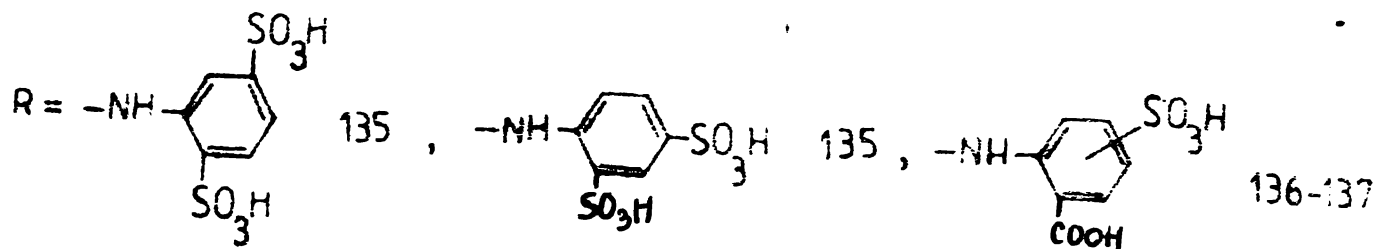
Coloranții Cibacron și Procion, la fel ca și mărcile Procion Supra, care conțin două grupări reactive în fiecare moleculă, conțin atât grupe aminice libere cât și substituie :



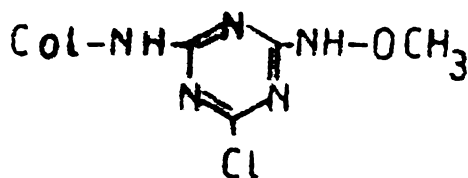
O grupă alchilaminică produce un efect dezactivant asupra atomului de clor, mai accentuat decât o grupă aminică sau arilaminică, în timp ce efectul unei grupe dialchilaminice este prea puternic pentru a fi de utilitate practică. De asemenea o grupă sulfonică în poziția orto față de puntea aminică reduce afinitatea colorantului reactiv. În acest mod o serie de proprietăți a unor coloranți dintr-o serie comercială, ca de exemplu afinitate ridicată pentru fibră, tendința de asociere, sensibilitate la salifiere în cazul derivaților acidului I pot fi compensate în așa fel încît toți componenții seriei să aibă reactivitate, solubilitate și afinitate similară. Un substituent care mărește considerabil afinitatea colorantului pentru fibră este de exemplu acidul dehidrotoluidinsulfonic¹³³. Pe de altă parte, afinitatea este micșorată de resturi de acizi N-alkilaminobenzensulfonici sau carboxilici, care s-au încorporat în special în coloranți pentru imprimare. Este semnificativ că aceste resturi determină în plus o mărire a solubilității în apă a coloranților și a rezistenței la hidroliză în pasta alcalină de imprimare¹³⁴.

Punțile alifatiche de legături între coloranți direcți (de exemplu, ftalocianina de Cu) și grupa reactivă reduc afinitatea și acelorează solubilitatea și difuzia.

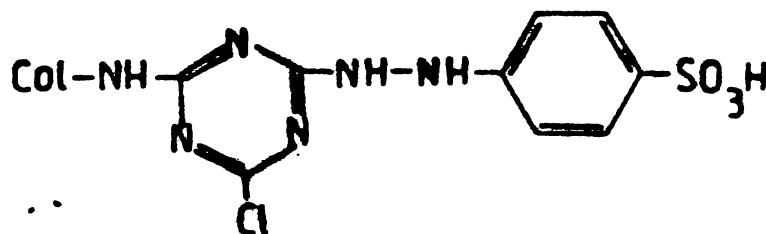
In continuare se indică o serie de substituenți (R) care au în multe cazuri un efect de reducere a afinității.



Cercetătorii de la Sandes au descoperit că O-metilhidroxilamina reacționează cu coloranții diclorotriazinaminici la temperatura camerei pentru a da derivați monoclorotriazinici foarte reactivi 145,146 de tipul :



Derivați ai hidrazinei, de exemplu, acizii fenilhidrazin-sulfonici 147 reacționează de asemenea relativ ușor cu coloranții diclorotriazinaminici pentru a forma coloranți de tipul :

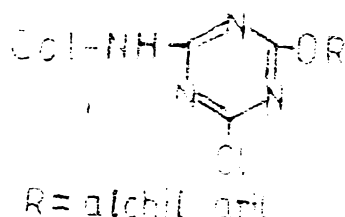


INSTITUTUL POLITEHNIC
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Deoarece grupa hidrazinică reduce reactivitatea atomului de carbon triazinic în cazul atacurilor nucleofile, ceea ce are ca efect micșorarea reactivității colorantului, introducerea unui rest dimetil-aminosulfonilamino ¹⁴⁸ conduce la coloranți monoclorotriazinici care în comparație cu cei de tipul Cibacron, prezintă o reactivitate crescută.

2.2.2. Coloranți 2-clor-4-alcoxi(arilexi)-1,3,5-triazin-6-aminici

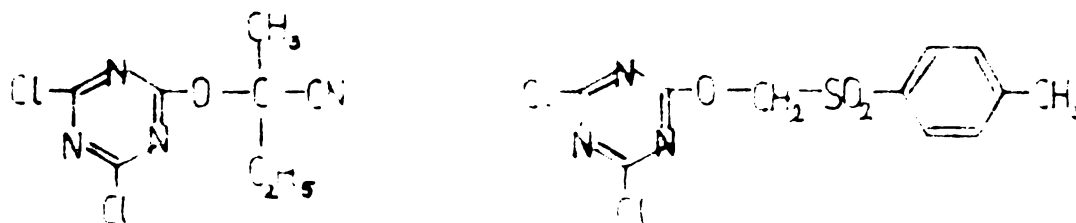
În coloranții de tipul :



datorită caracterului bazic redus al grupei -OR, atomul de clor reactiv este mai slab inactivat decât în coloranții 2-clor-1,3,5-triazin-6-aminici (mărcile Cibacron și Procion H).

Începând cu 1956 acest tip de coloranți foarte reactivi a fost dezvoltat aproape simultan de I.C.I. ^{131,150-152} și Ciba ^{153,155} (R = -CH₃, -C₆H₅, -C₆H₄-SO₃H, etc.) încât în 1968 Ciba a lansat coloranții Cibacron Prout de acest tip pentru imprimărie ⁹.

În replică, ACMA a tratat clorura cianurică cu cianhidrine (obținute in situ din cetone și cianură de potasiu) ¹⁵⁶ sau cu α-hidroximetilsulfone ¹⁵⁷



iar din aceste componente au sintetizat coloranți monoclorotriazinici cu reactivitate ridicată.

De asemenea demni de semnalat sînt coloranții 2-clor-4-hidroxi-1,3,5-triazin-6-aminici

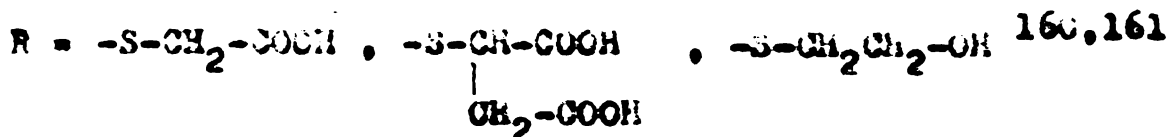
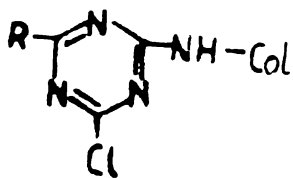


care nu rezultă doar la hidroliza coloranților diclorotriazinici (mărcile Procion K) ci se pot obține la acilarea aminocoloranților cu sarea de sodiu a 2-hidroxi-4,6-diclor-1,3,5-triazinei în soluție apoasă 158,159.

În contrast cu derivații metoxicolorotriazinici, coloranții de acest tip reacționează foarte lent.

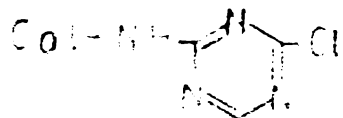
2.2.3. Coloranți 2-clor-4-alkiltio(ariltio)-1,3,5-triazin-6-aminici

În coloranții diclorotriazinici, un atom de clor poate fi substituit foarte ușor cu un rest mercaptanic sau tiofenolic, obținându-se produse foarte reactive de tipul :



2.2.4. Coloranți 2-clor-1,3,5-triazin-6-aminici cu hidrogen sau substituent cu carbon în poziția 4

2,4-Diclor-1,3,5-triazina a fost utilizată la sinteza coloranților de tipul :



care pot fi utilizați la vopsirea celulozei 162.

2-etil-4,6-diclor-1,3,5-triazina și 2-fenil-4,6-diclor-1,3,5-triazina precum și derivații lor au fost utilizați de Ciba în 1955 drept componente reactive în coloranții monosulfonici pentru lână 163.

RASP a dezvoltat coloranți reactivi, în special pornind de la 2-fenil-4,6-diclor-1,3,5-triazină și derivații săi 164-171.

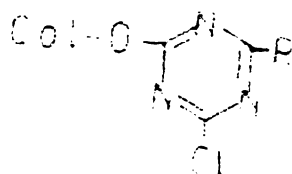
La Centrul pentru Coloranți, ICȘCHIM București, V.T. Mur și colaboratori au investigat 2-stiril-4,6-diclor-1,3,5-triazina ¹⁷²⁻¹⁷⁴ și 2-triclorometil-4,6-diclor-1,3,5-triazina ¹⁷⁵ drept componente reactive pentru coloranții monoclorotriazinici. Grupa triclorometil puternic atrăgătoare de electroni activează atomul de clor reactiv în colorant în asemenea măsură încât atinge cu aproximație reactivitatea din coloranții diclorotriazinici. Pe de altă parte, deoarece grupa triclorometil reduce afinitatea considerabil, randamentul de fixare pe fibrele celulozice este mai redus decât la mărcile Precion K.

2.2.5. Coloranți 2-fluor-1,3,5-triazin-6-aminici substituiți în poziția 4

Înă din deceniul al 6-lea fluorura cianurică și alte fluorotriazine ⁹ sintetizate de Bayer au fost testate drept componente reactive pentru sinteza coloranților. S-a constatat că 2-fluor-4-alcoksi- și -4-alkilamino-1,3,5-triazin-6-aminoderivații în special, sînt coloranți valoroși care înmănușează reactivitatea ridicată a coloranților diclorotriazinici cu rezistențele foarte bune la tratamente umede a coloranților monoclorotriazinici ¹⁷⁵.

2.2.6. Coloranți cu punte neaminică între residuul halotriazinic și cromofoar

Clorura cianurică și derivații ei monosubstituiți condensează ușor cu coloranți solubili ^{178,179} sau insolubili ¹⁸⁰ în apă, ce conțin grupe hidroxilice, care pot fi acilate, formînd produși de tipul



ce vopsește celuloza ¹⁷⁸ și lina ¹⁷⁹, dar și fibrele poliamidice ¹⁸⁰.

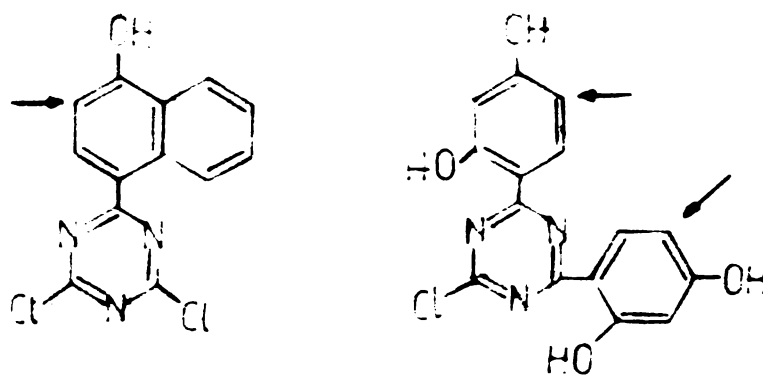
2.2.6.1. Coloranți cu o punte ureică între restul halotriazinic și colorant

Aprupe simultan Geigy, Bayer și Sandoz au utilizat drept componente reactive clorurile acide ale acidului halotriazinil-carbamic care s-au obținut ușor prin fosgenarea 2-clor-1,3,5-tri-

azin-4,6-diazinei corespunzătoare ^{185,186}. Coloranții de acest tip sînt puțin mai reactivi decît tipul corespunzător cu punte aminic.

2.2.6.2. Coloranții cu gruparea halo-1,3,5-triazinică legată direct de sistemul cromofoor

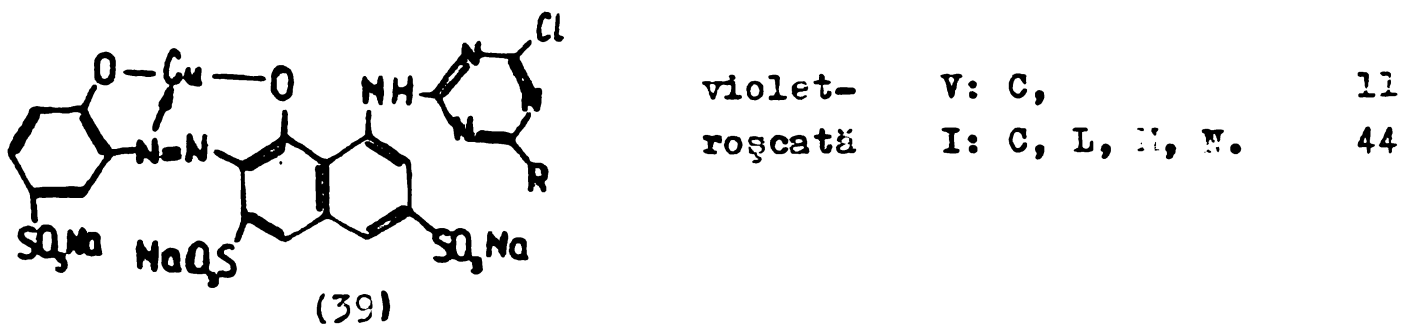
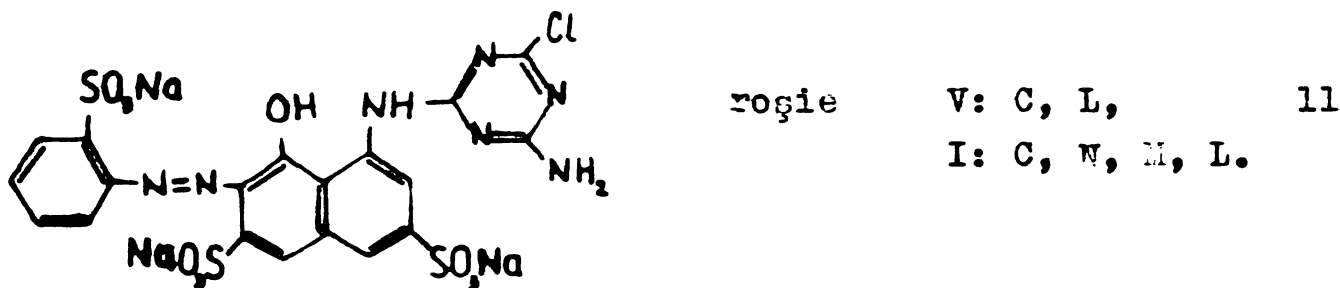
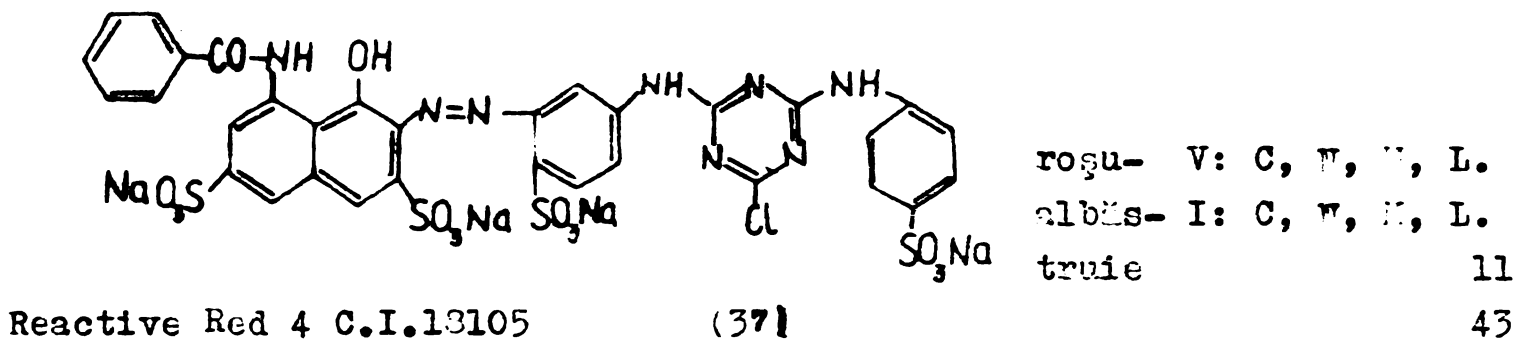
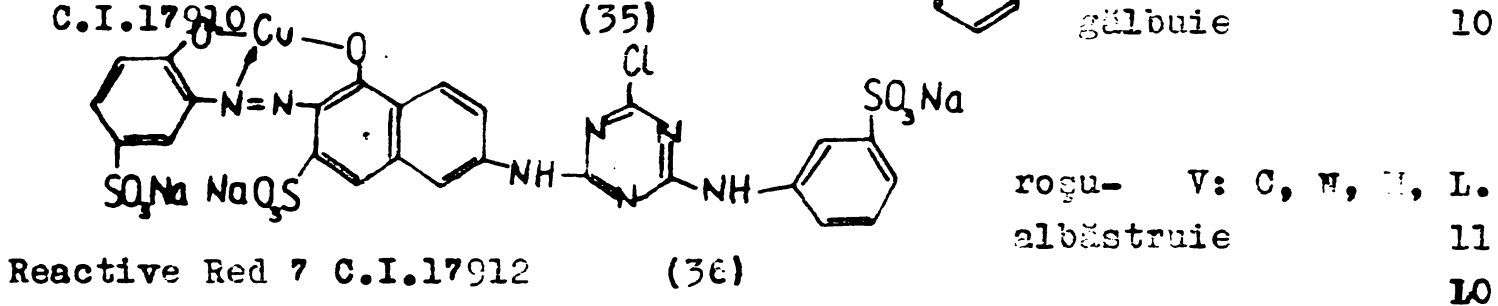
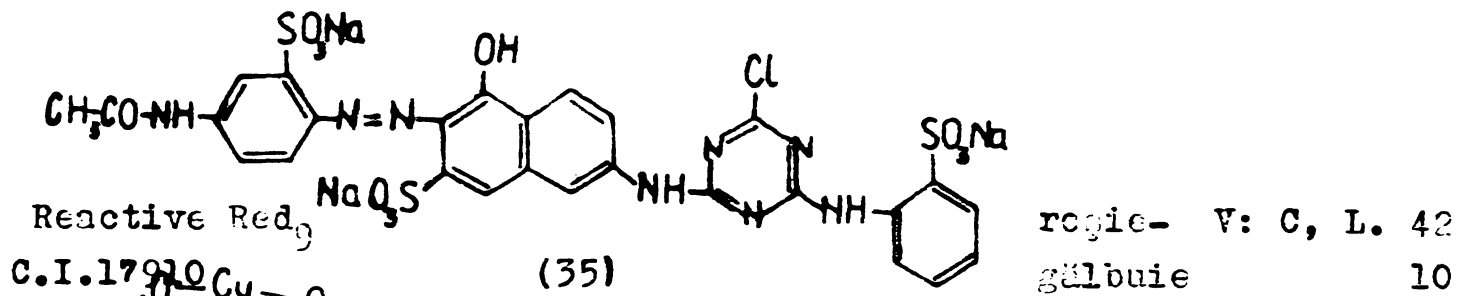
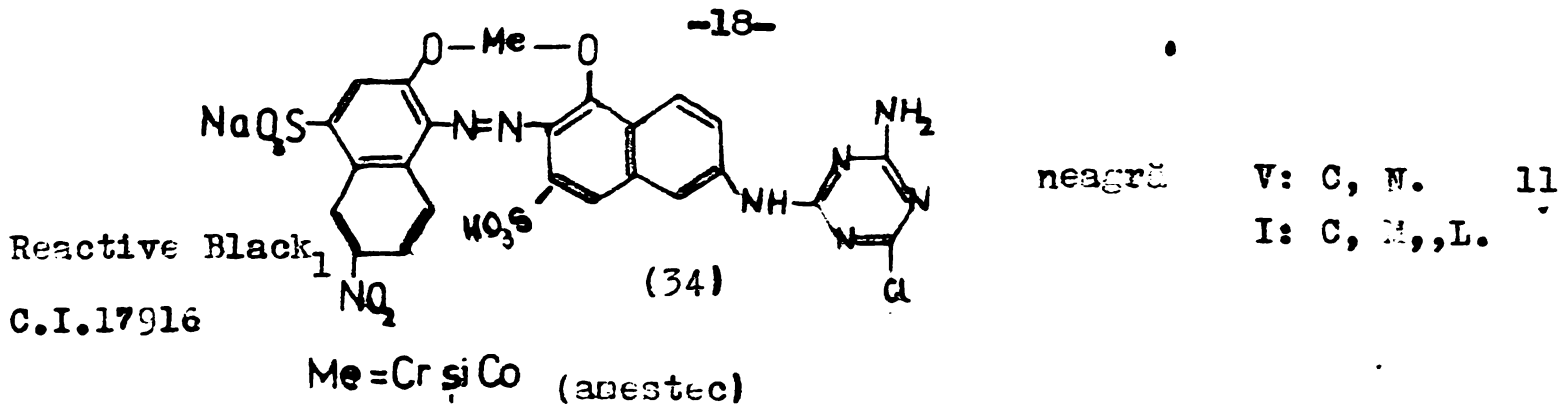
2-Clor-4-fenil-1,3,5-triazin-6-amina cu o grupă aminică diazotabilă în nucleul fenilic a fost utilizată de BASF ca diazo-componență reactivă ¹⁸⁸ obținindu-se coloranți cu reactivitate medie. Naftolii și fenolii condensează în condițiile reacției Friedel-Crafts (catalizator $AlCl_3$) cu clorura cianurică formînd componente de cuplare reactive care s-au folosit la sinteza unor coloranți solubili în apă pentru vopsirea celulozei ¹⁸⁹, dar și la obținerea unor coloranți dispersi pentru fibre poli-amidice ¹⁸⁴.

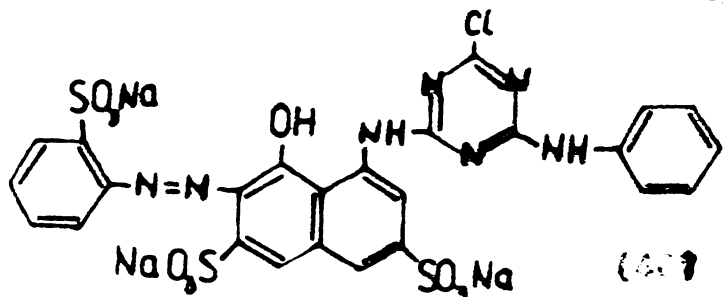


Tabloul 2. Structuri de coloranți monohalo-triazinici.

Structura Denumirea comercială	Culoarea material vopsirii	Material textil vopsit	Biblio- grafie
-----------------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------

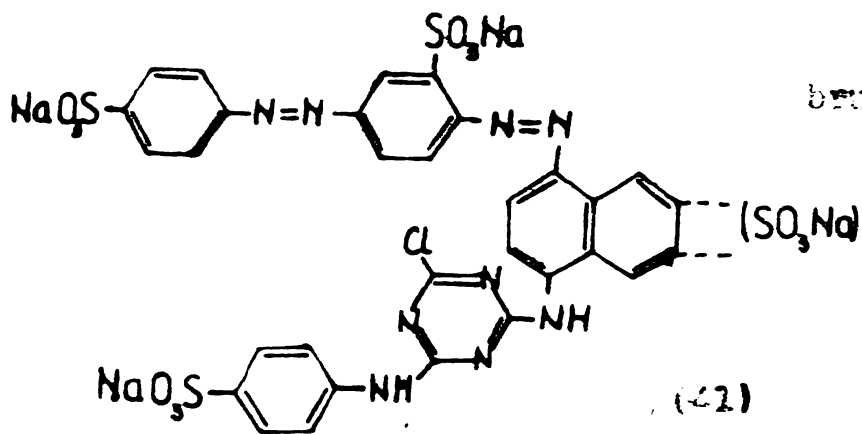
464 332
340 E





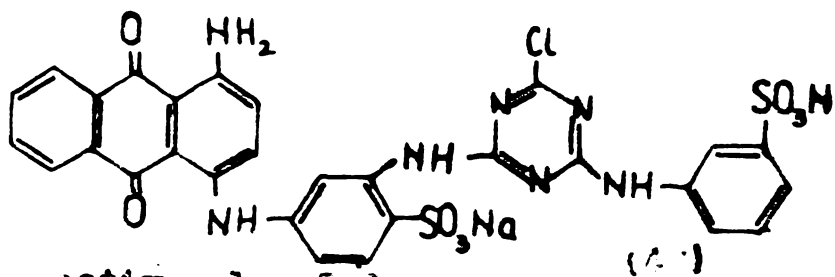
Regu- V: C, H, N, S
 albastric I: C, H, N, S

reactive blue 10 (C.I. 1021)



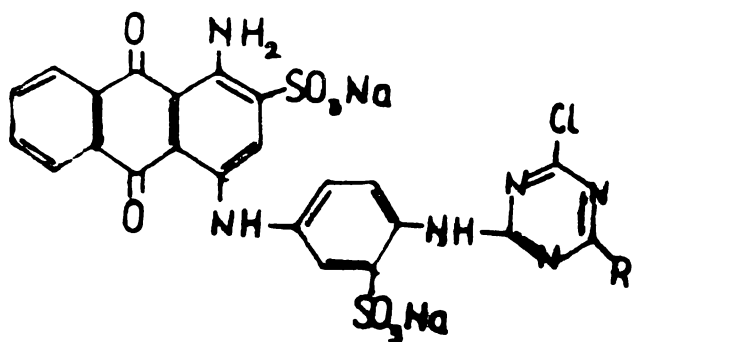
brun V: C, H, N, S
 I: C, H, N, S

reactive brown 1 (C.I. 20)



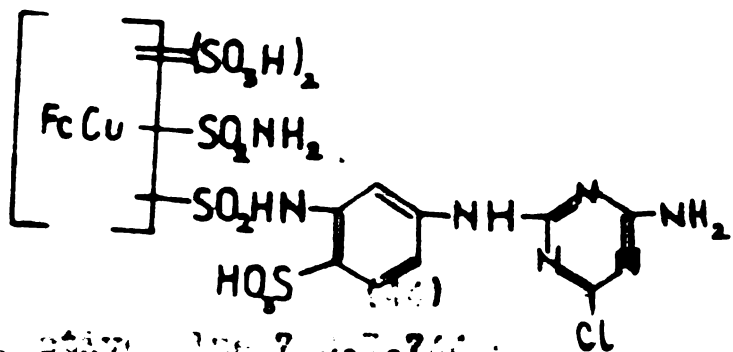
albastric V: C, H, N, S
 I: C, H, N, S

reactive blue 5 (C.I. 1025)



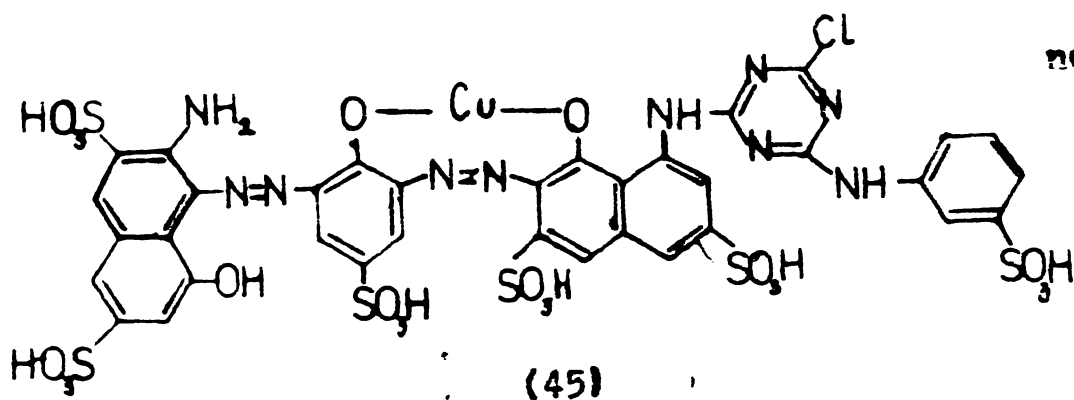
albastric V: C, H, N, S
 I: C, H, N, S

reactive blue (C.I. 1021)

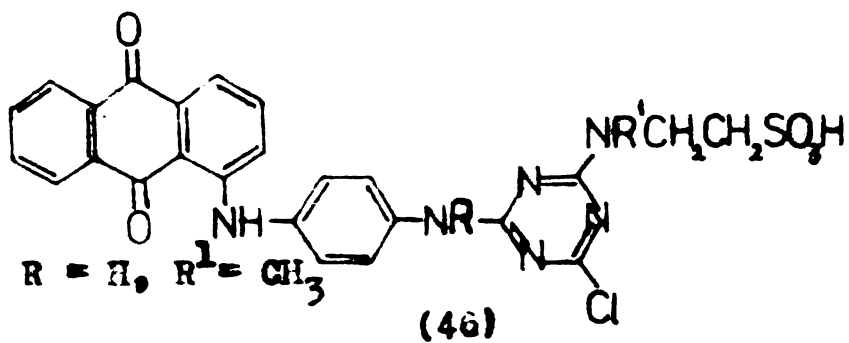


albastru- V: C, H, N, S
 veronic I: C, H, N, S

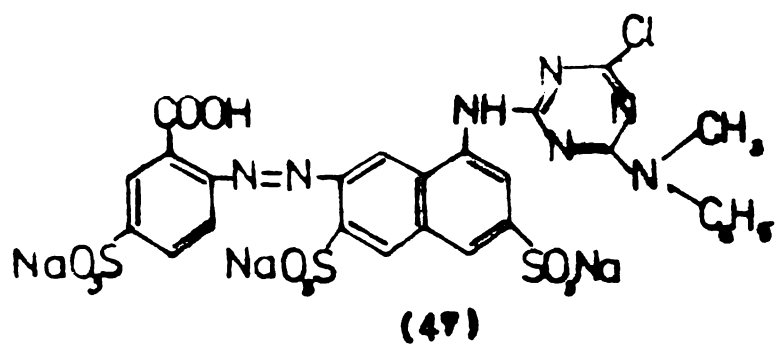
reactive blue 7 (C.I. 7000)



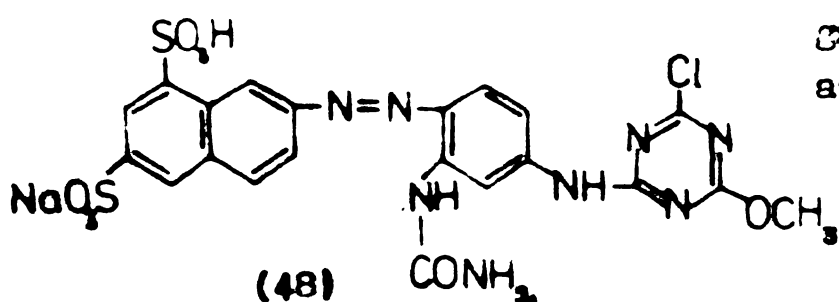
neagră V: C. 49



albastră V: C. 50



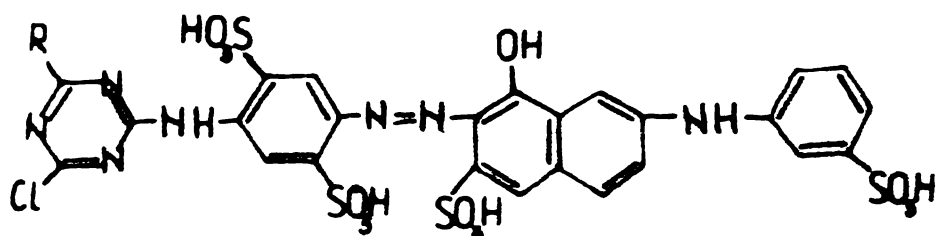
52



galben-aurie

V: C.

54



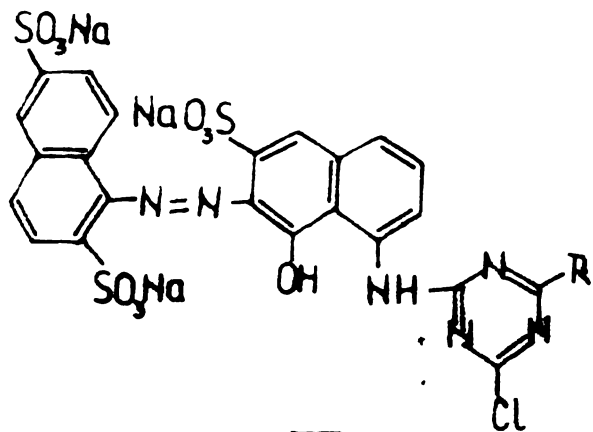
brun -
roșcată

V: C.

25

R = NH₂, izo-OPr

(49)



roșie

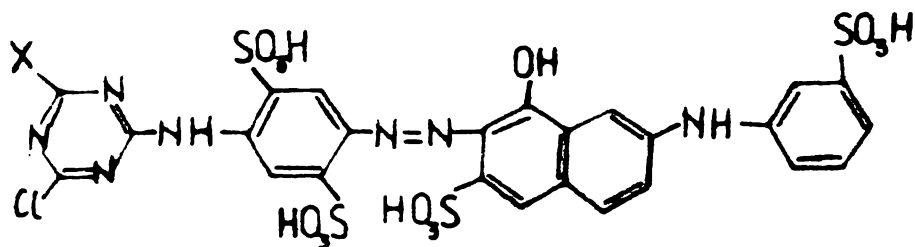
V: C.

26

R = NH₂,

-NH

(50)

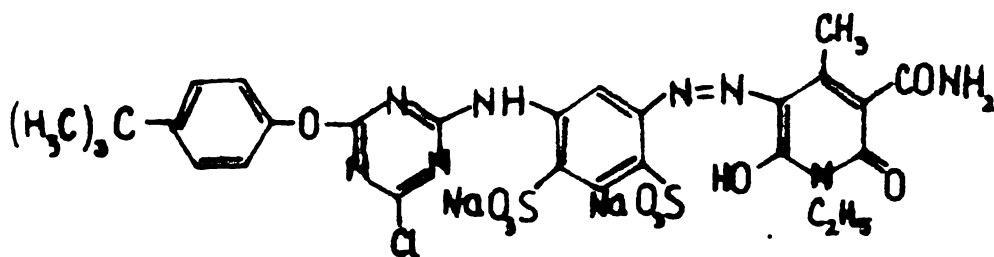


brun-roșcată V: C, 7.

32

X = NH₂, OCH(CH₃)₂

(51)

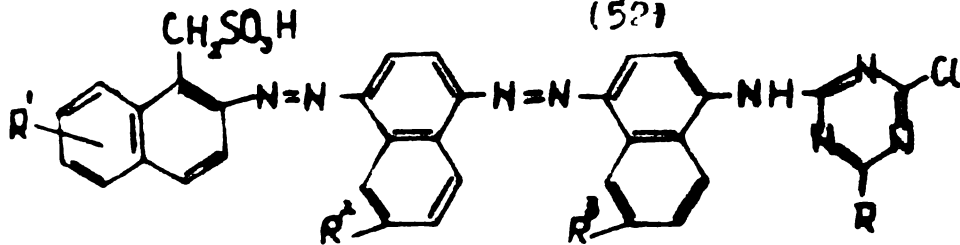


galben-
verzuie

V: L.

35

(52)



brună

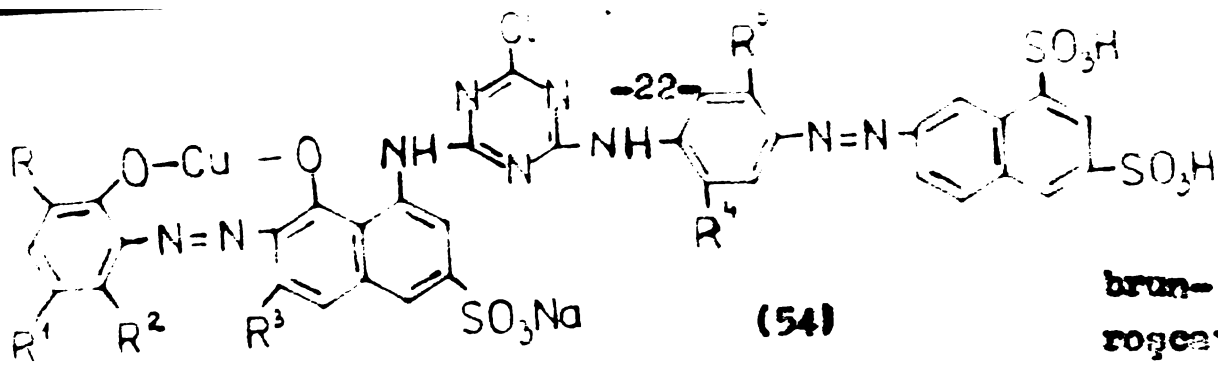
V: C.

36

R = NH₂

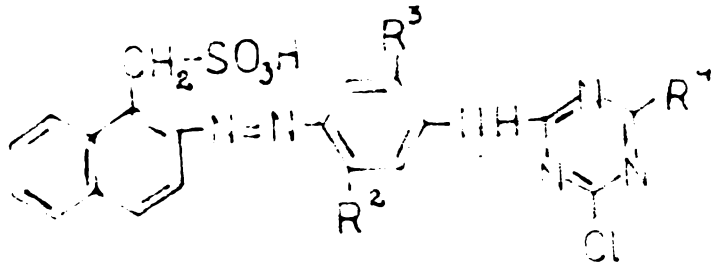
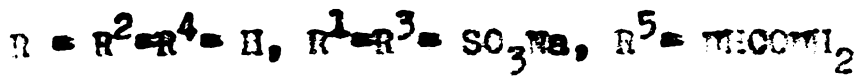
R', R', R' = H, SO₃H

(53)



brun-
roșcată

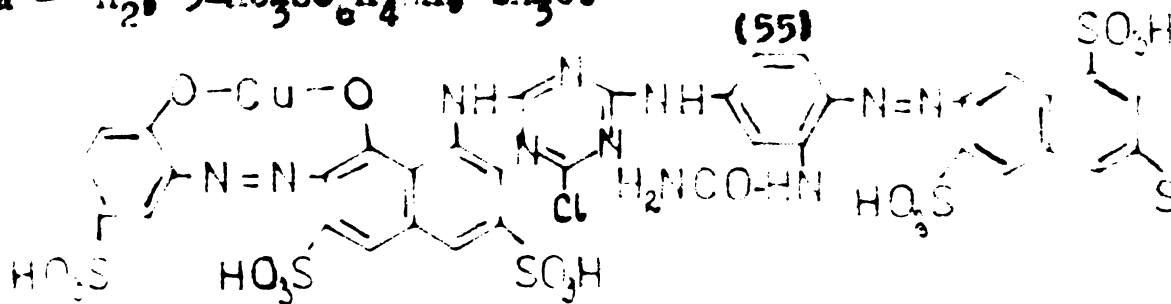
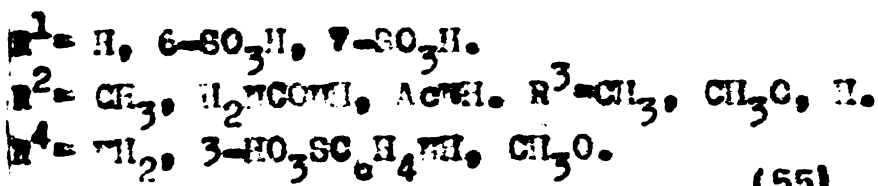
V: C. 57



galben →
roșie

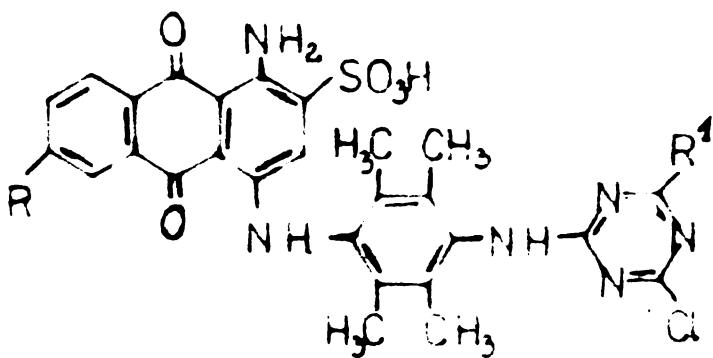
V: C.

59



brun- V: C. 61
roșiatică

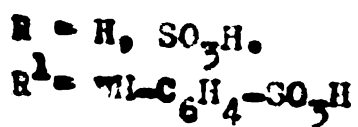
(56)



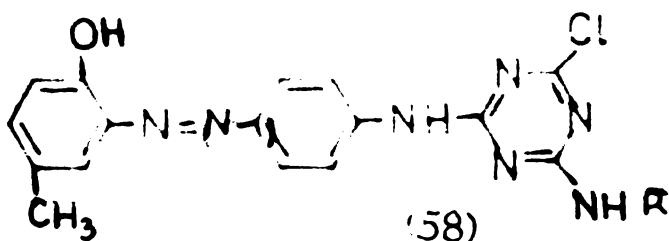
albastră

V: C.

62



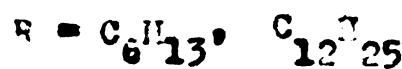
(57)

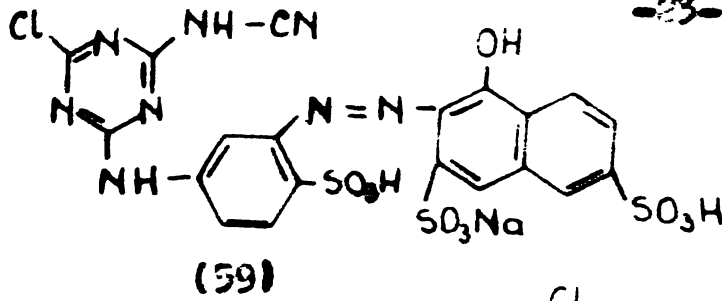


galbenă

V: W

63

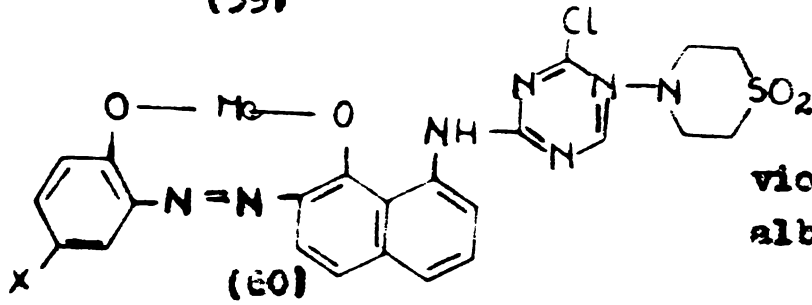




roşie

V: C.

69

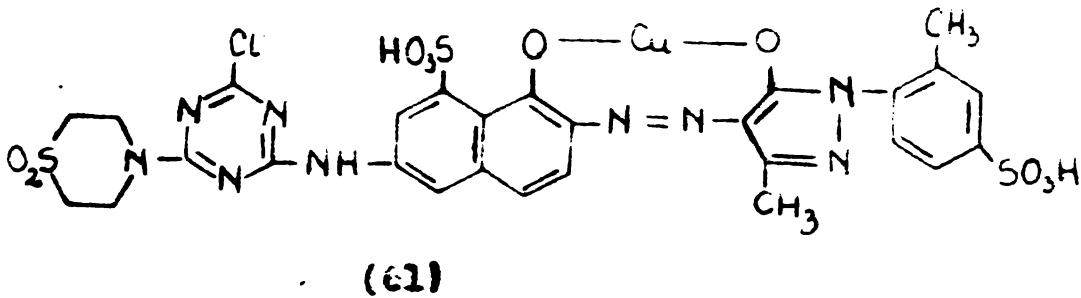


violet-
albastru

V: C.

72

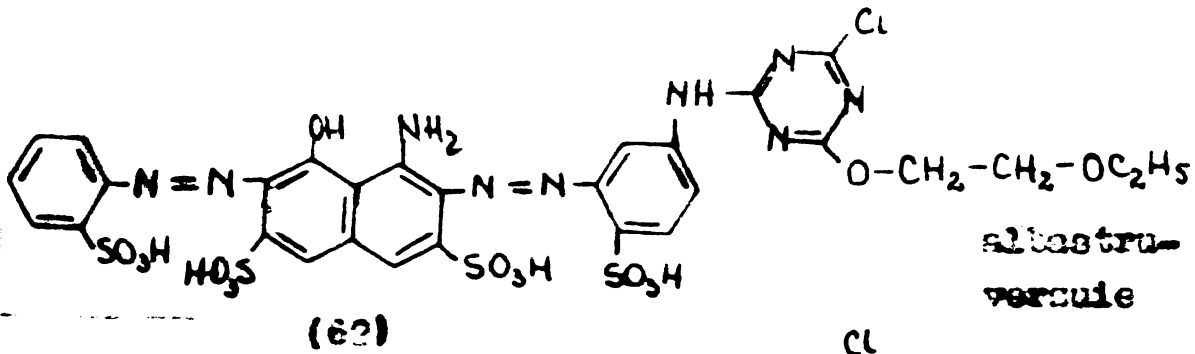
$X = SO_3H, Me = Cu,$
 $X = Cl, Me = O, 5 Br.$



roşu-
brună

V: C.

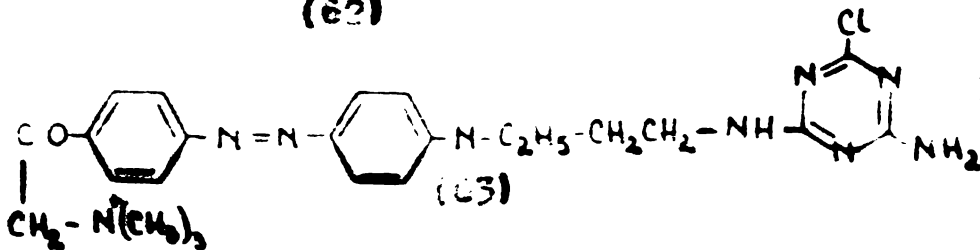
73



albastru-
vercui

V: C.

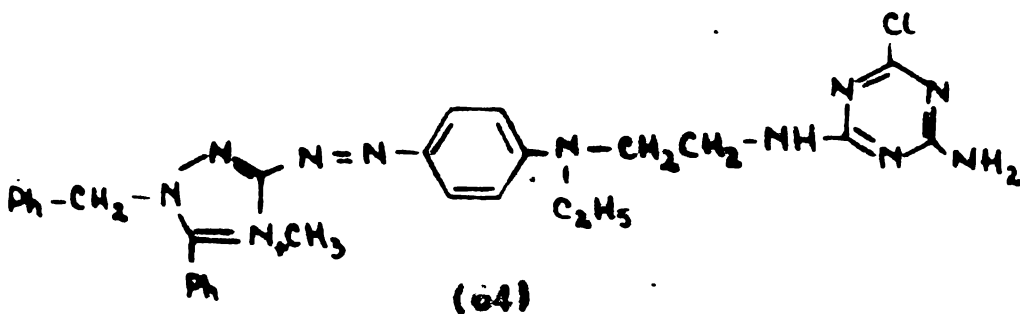
75



portocalie

V: I, A.

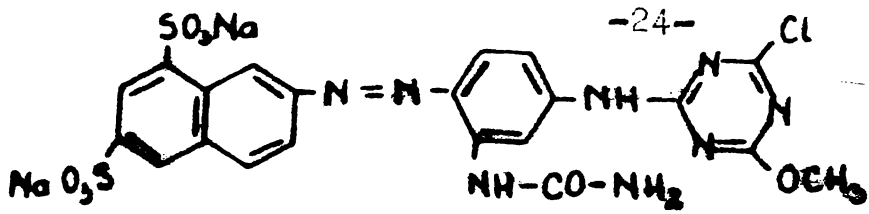
76



roşie

V: I, A.

77

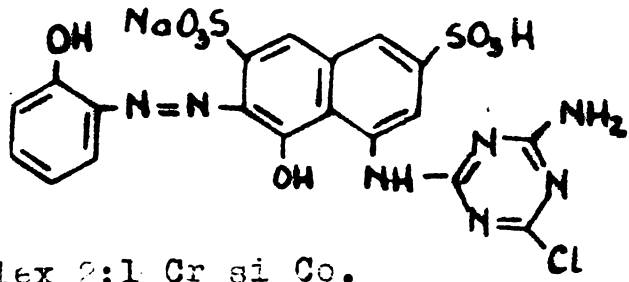


galben-aurie

V: C.

79

(65)



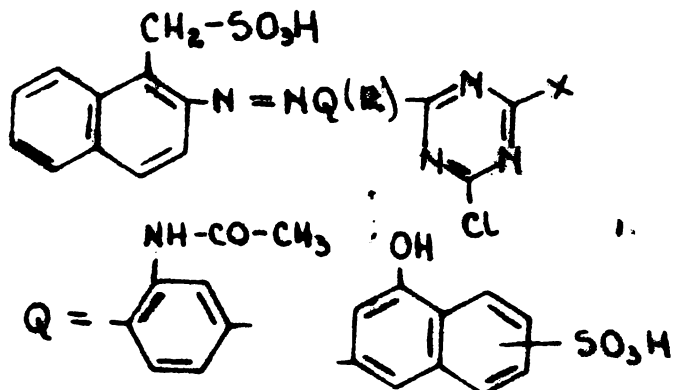
neagră

V: C.

80

Complex 2:1 Cr și Co.

(66)



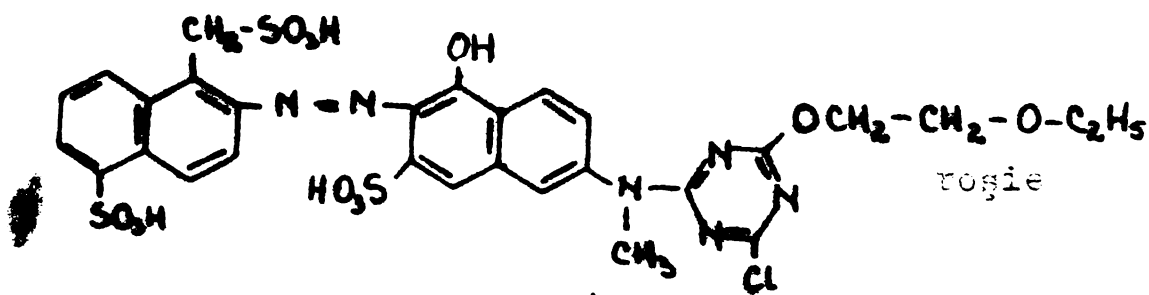
verde →
roșu-albăstrui

V: C.

82

(R = H, Me; X = OCH₃, -NHCH₂CH₃)

(67)

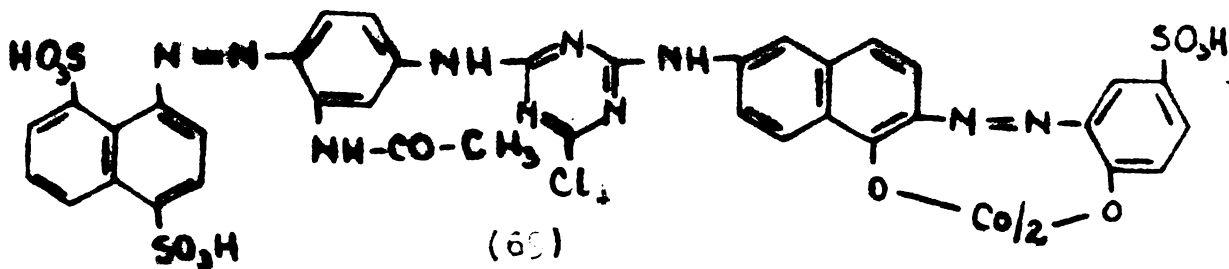


roșie

V: C.

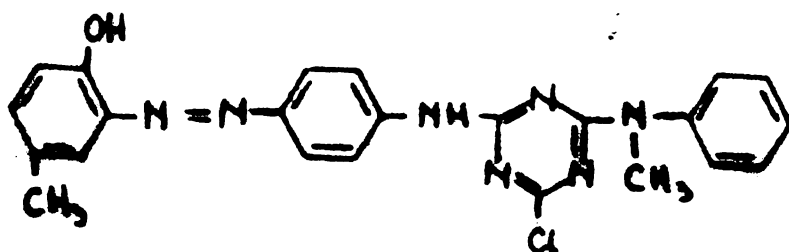
82

(68)



brună V: C 82

(69)

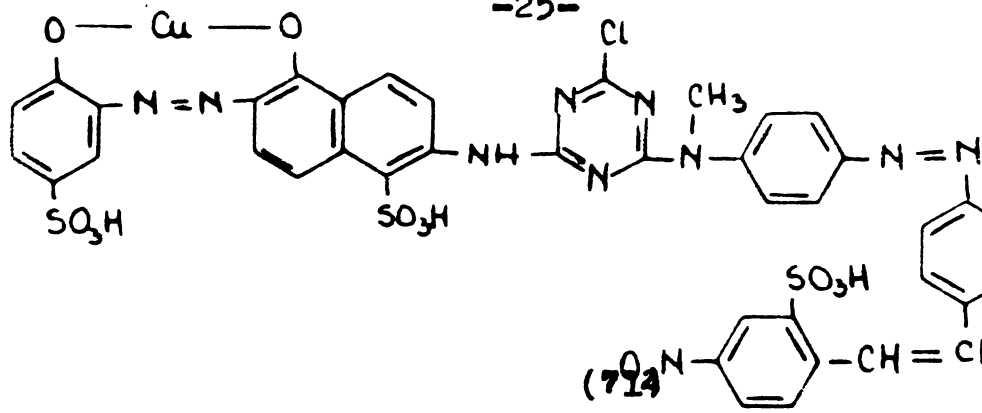


galbenă

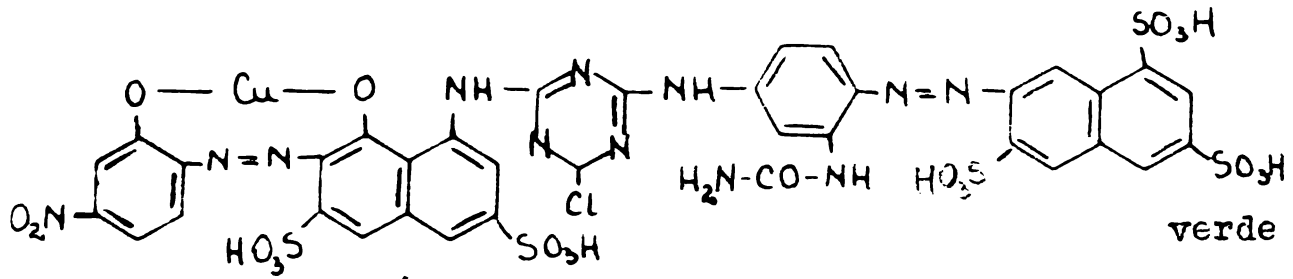
V: N.

83

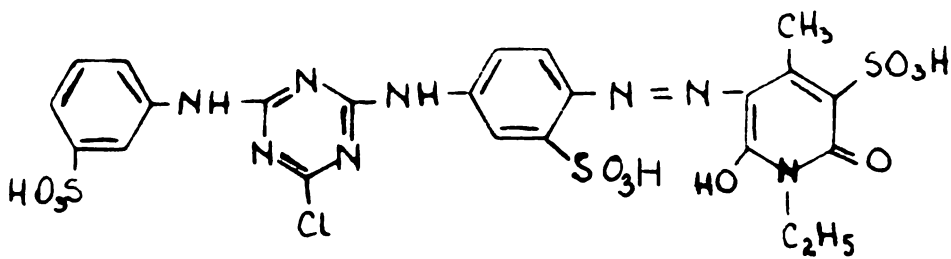
(70)



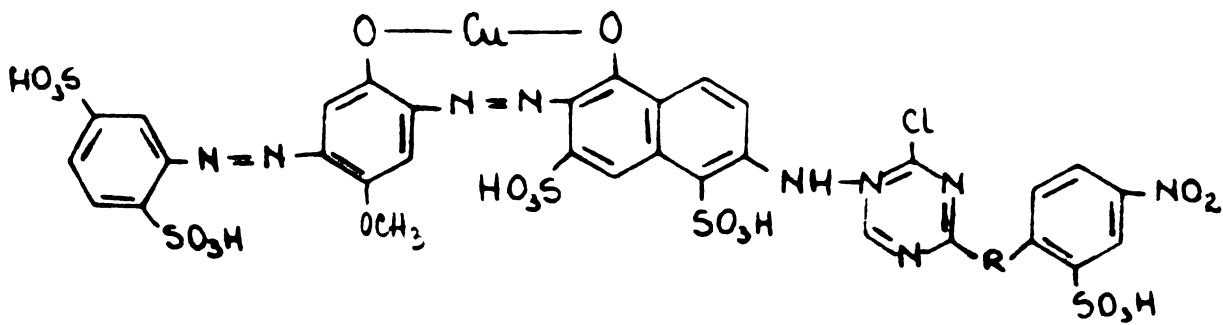
brun- V:C. 84
portocalie



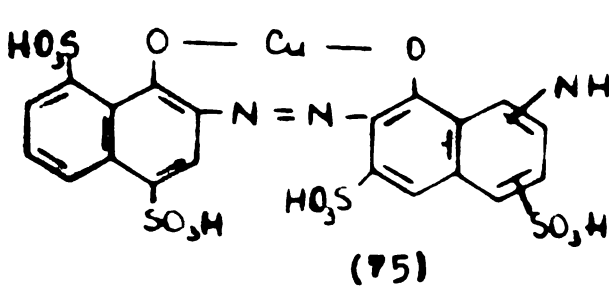
verde V:C. 88



galben- V:C. 89
verzuie

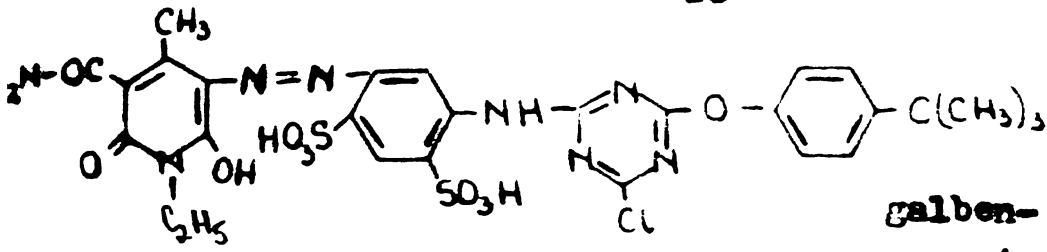


neagră V: C. 91



verde V: C. 93



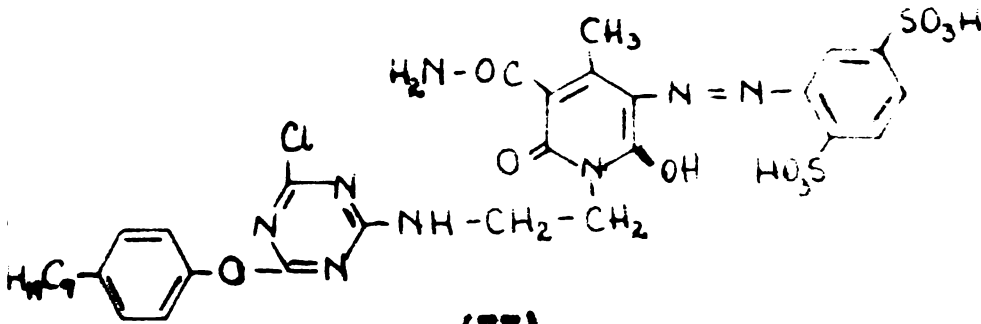


(76)

galben-
verzuie

V:K, W.

94

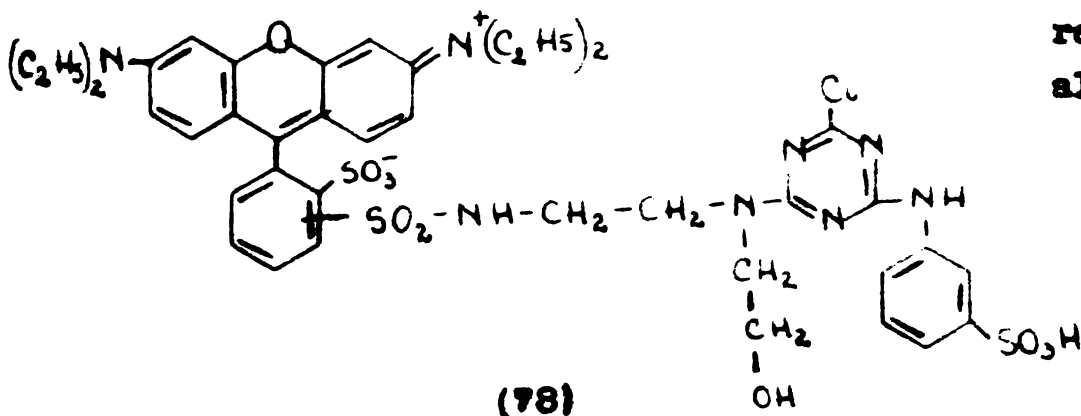


(77)

galben-
verzuie

V:K, W.

94

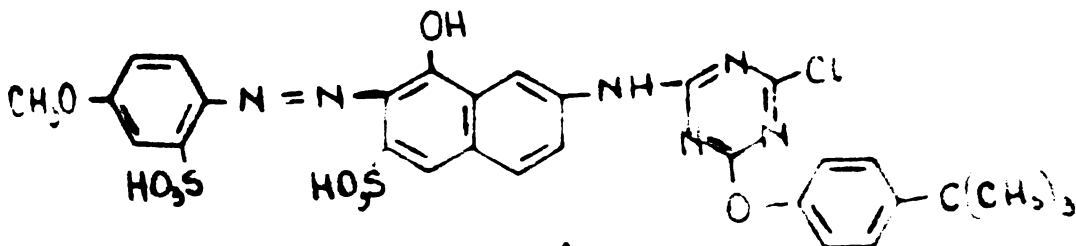


(78)

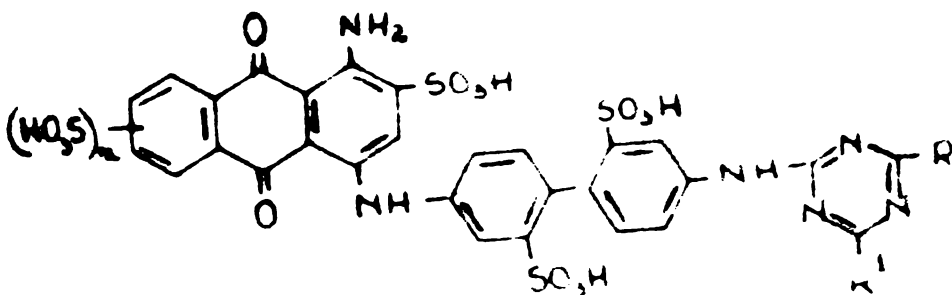
rogu-
albästruie

V: C.

96



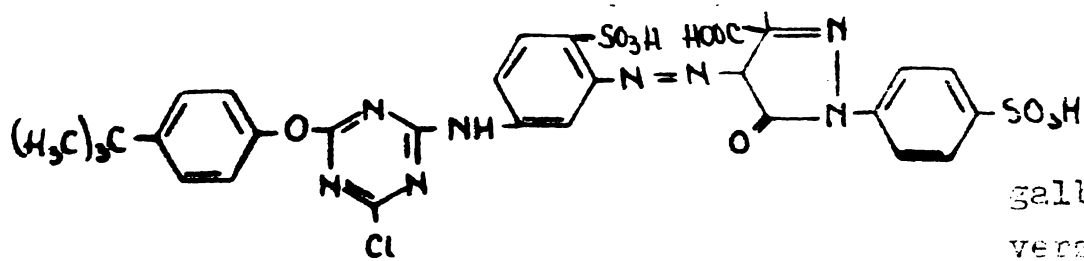
(79)



(80)

albasträ V: C, L, W. 99

R = Cl, Br; R¹ = H₂, CH₃, PhO, HSCl₂, PhNH₂; n = 0-2.

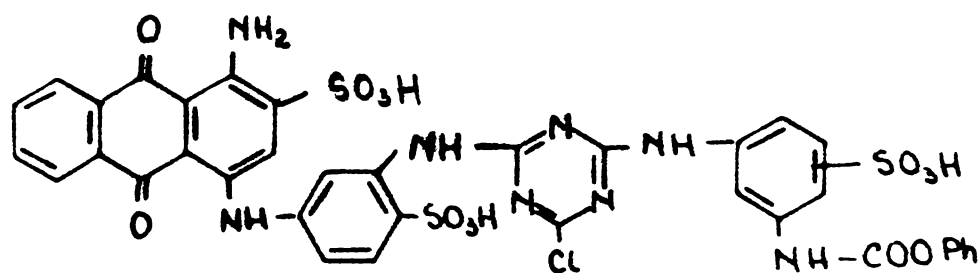


(81)

galben-
verzuie

V: L.

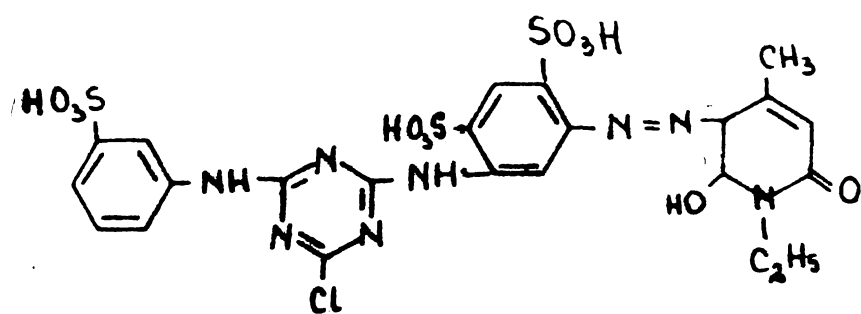
100



(82)

albastrü

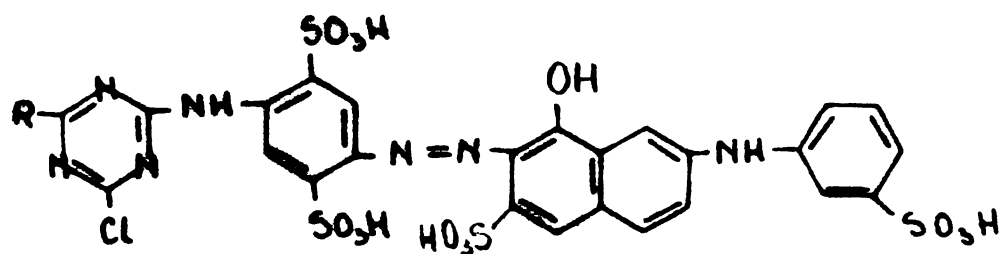
V: C. 101



(83)

galben-
verzuie

V: C. 103



(84)

brun-
rogentü

V: C. 104

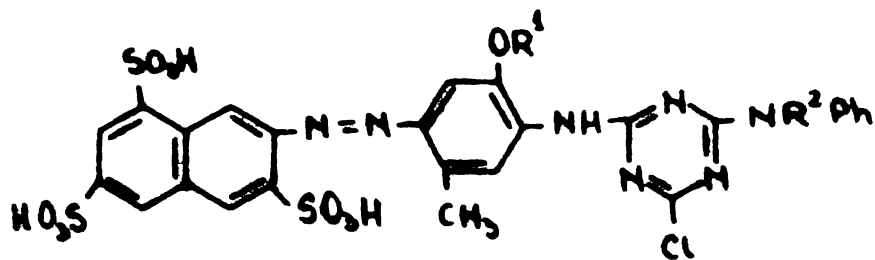
Idem structura 45.

R = -N(CH₂CH₂CH₂)₂, -N(CH₂CH₂CH₂OH)₂.

(85)

albastrü

V: C. 106



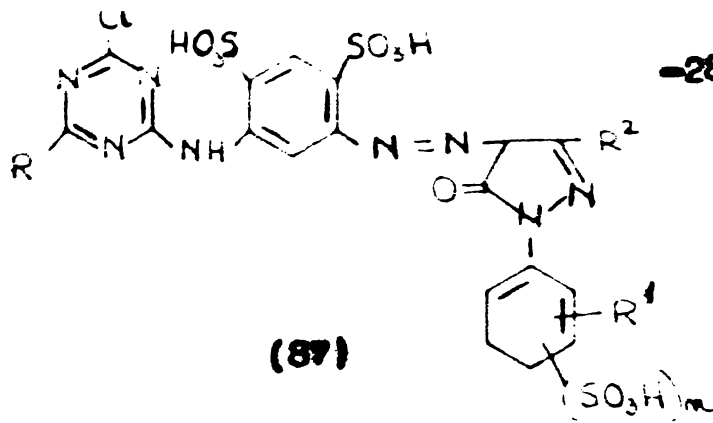
(86)

galben

V: C, L, L. 107

R¹ = CH₃, C₂H₅

R² = H, CH₃, C₂H₅.

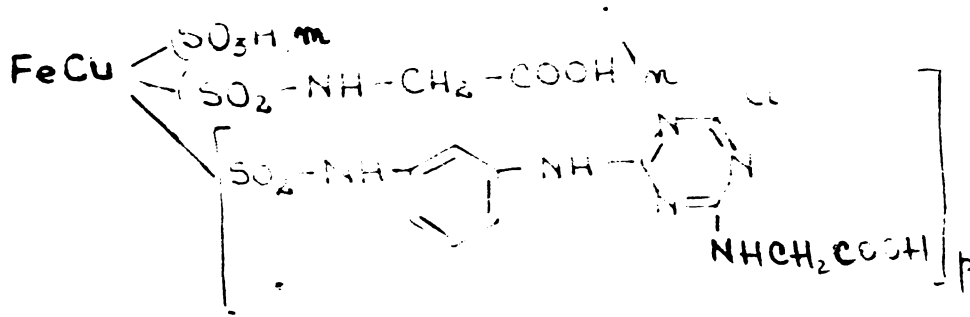


galbenă

V: C.

108

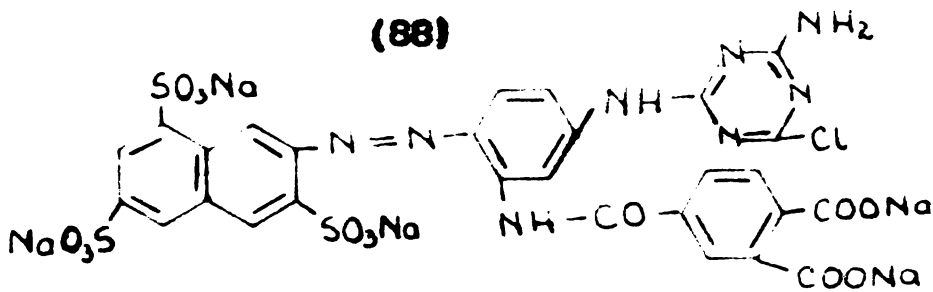
R = NH₂ ; R¹, R² = CH₃



albastru-
verzuie

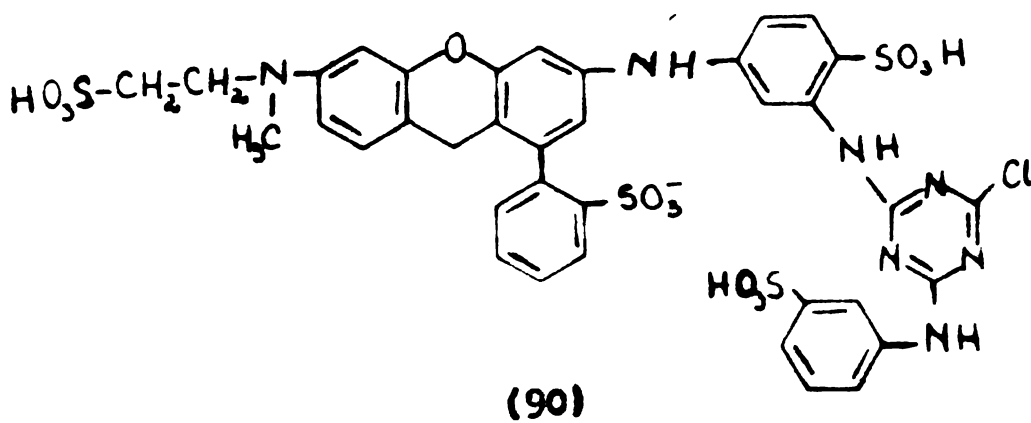
V: C. 109

m = 0-2, n = 1-2, p = 1, m + n + p = 2-4.



brun-
gălbuie

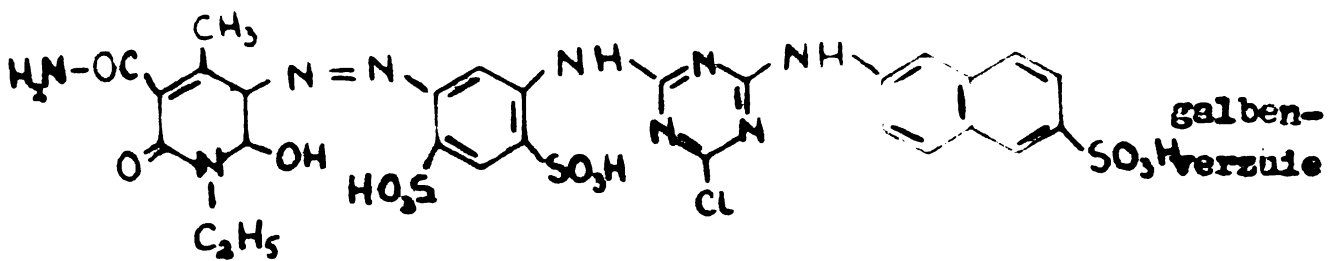
V: C.112



violetă

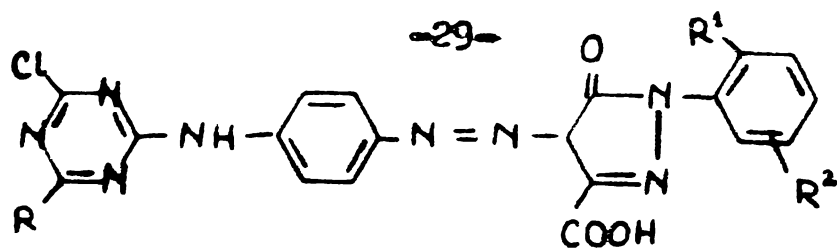
V: C

113

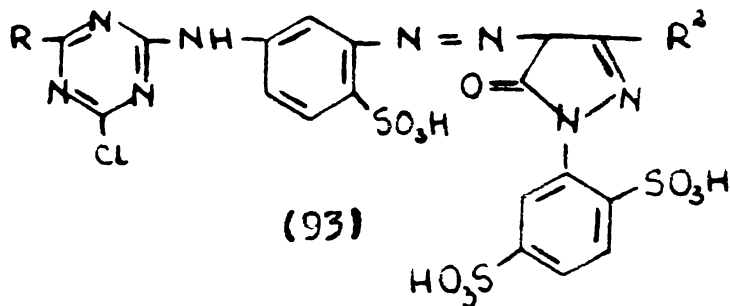
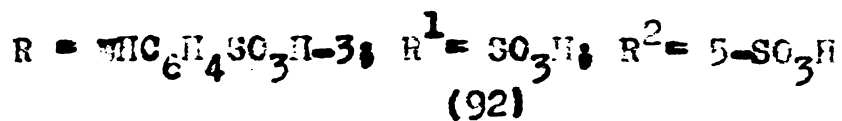


galben-
verzuie

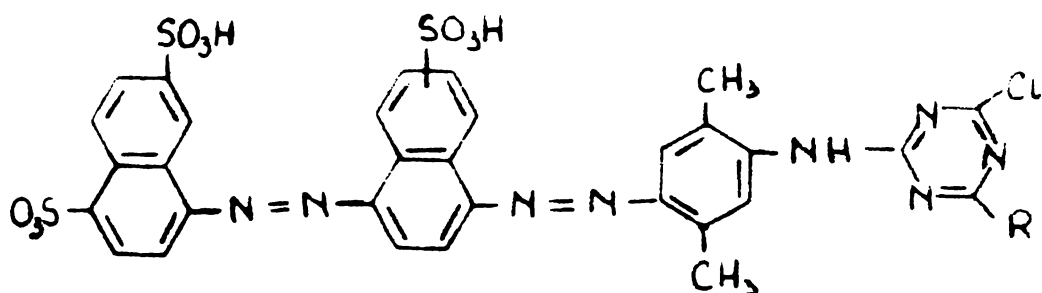
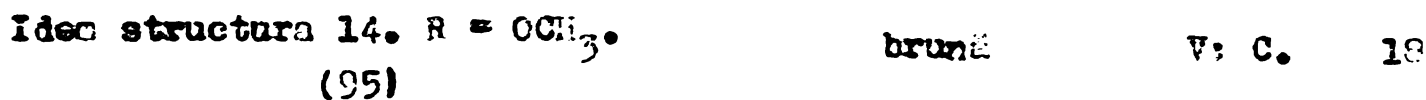
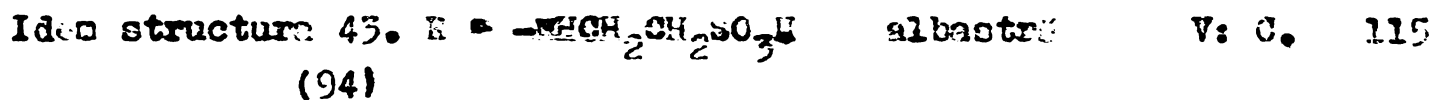
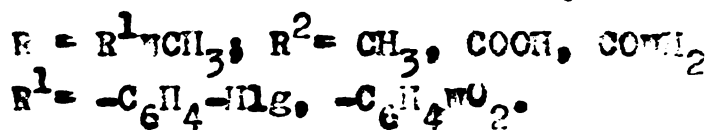
V: C.114



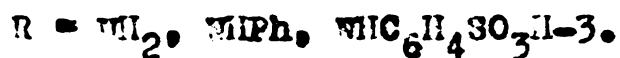
portocalie V: C. 116



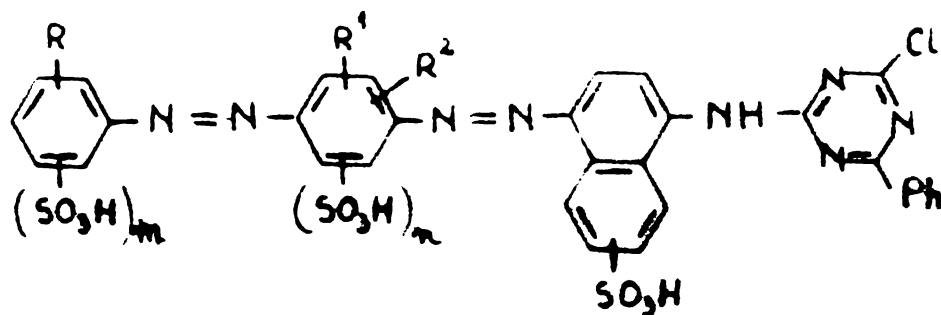
galbenă V: C. 117



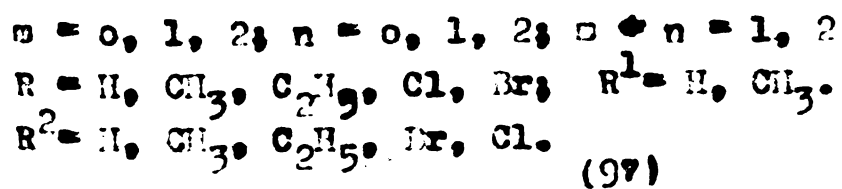
brună V: C. 121

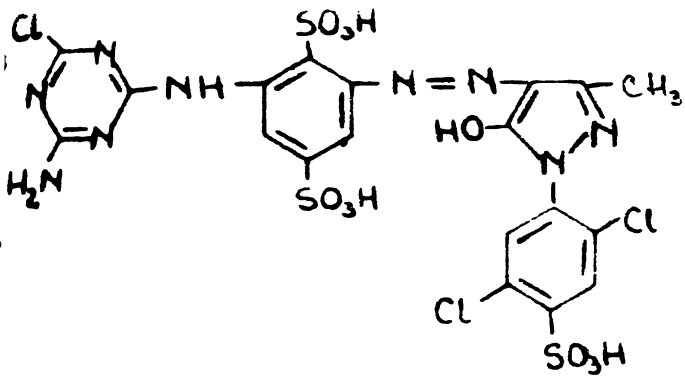


(96)



brun-
gălbui → V: C. 122
brună



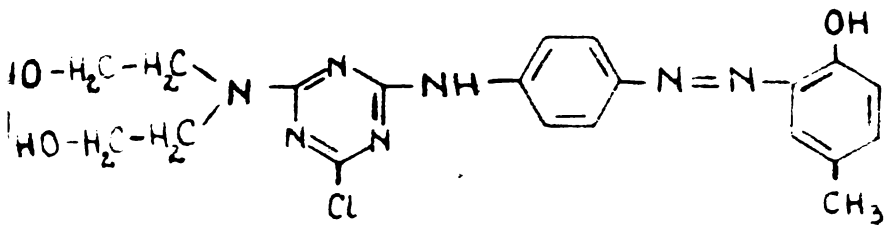


(98)

galben-
versuie

V: C.

123

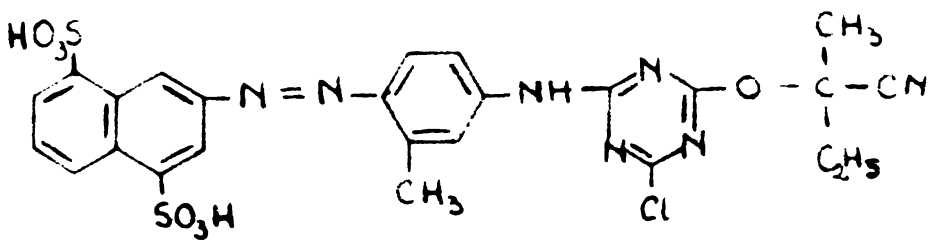


(99)

galbenä

V: W.

130

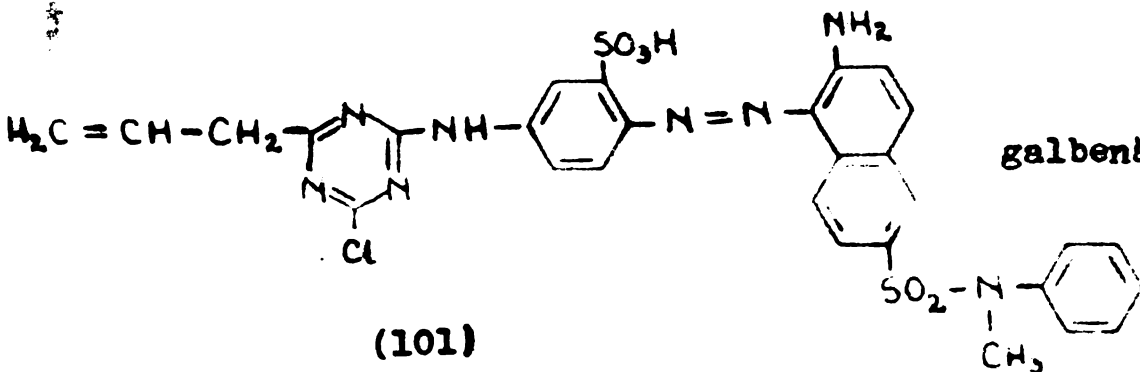


(100)

galbenä

V: C.

156

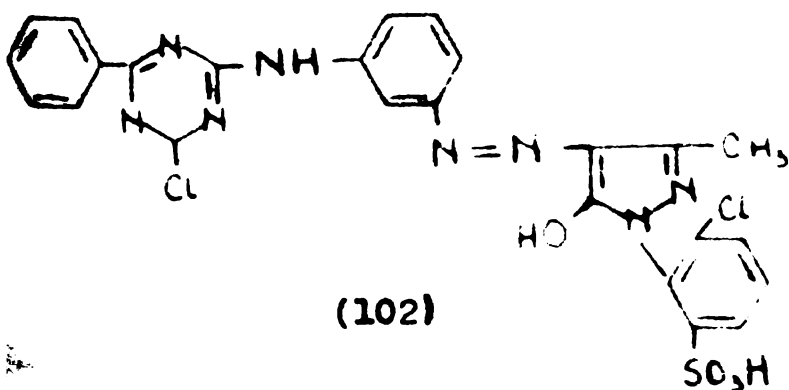


(101)

galbenä

V: L.

167



(102)

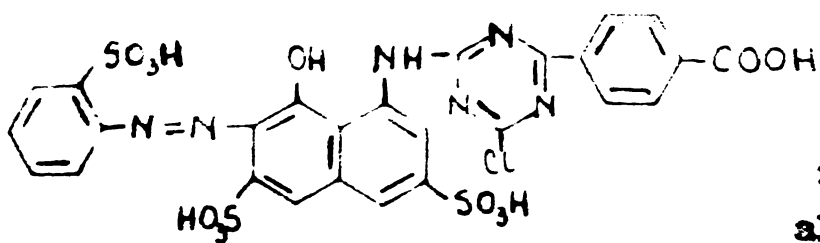
galbenä

171

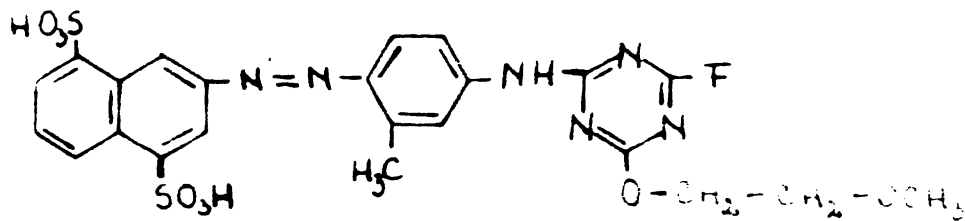
roşu-
albăstruie

V: C.

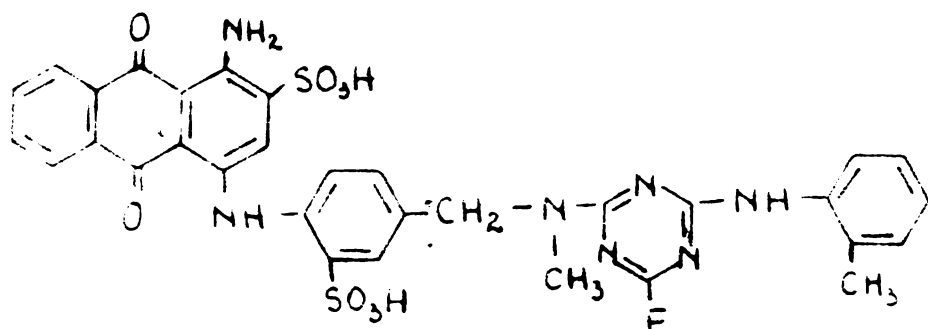
147



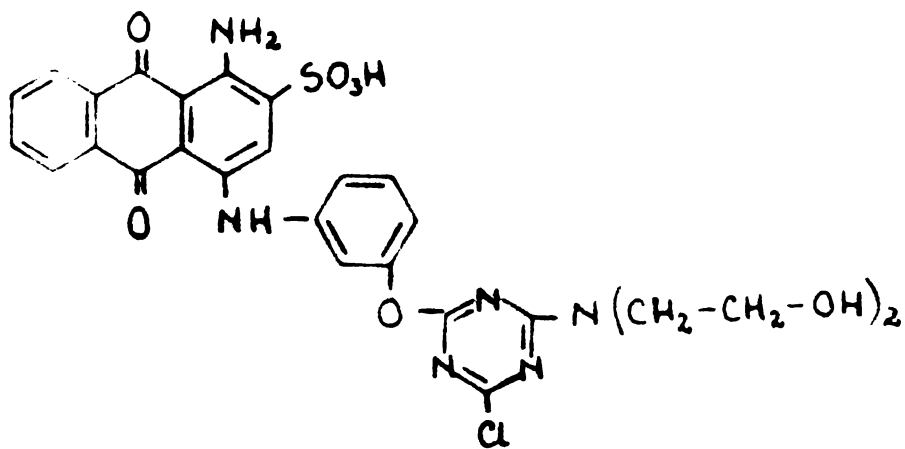
(103)



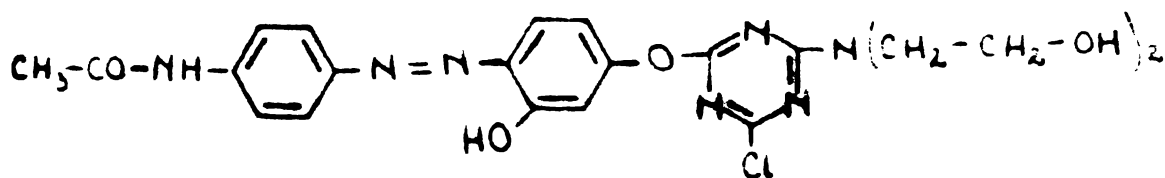
(104)



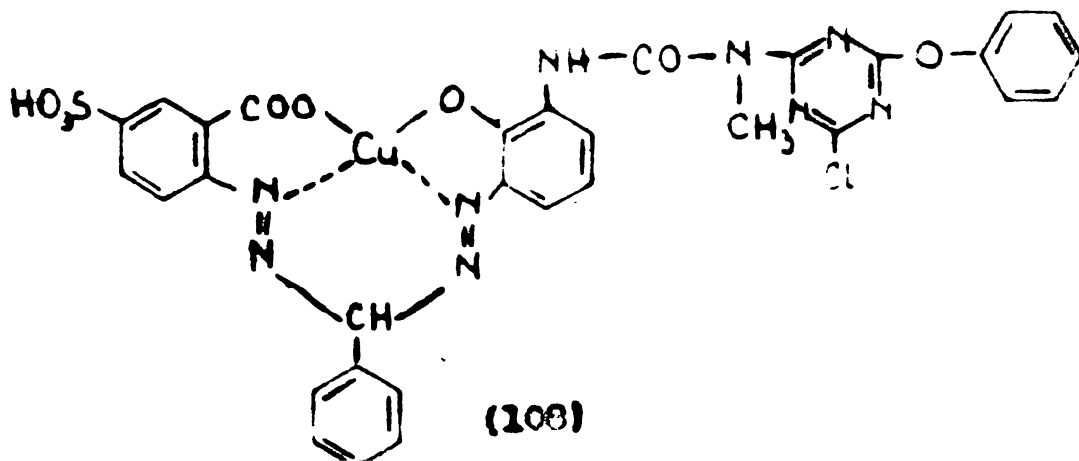
(105)



(106)



(107)

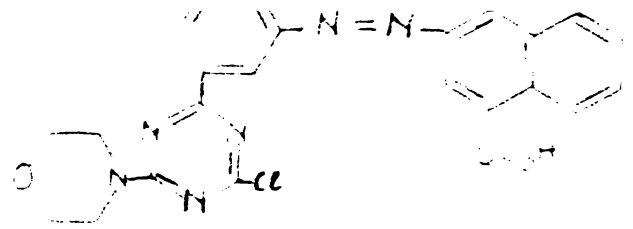


(108)

albastru

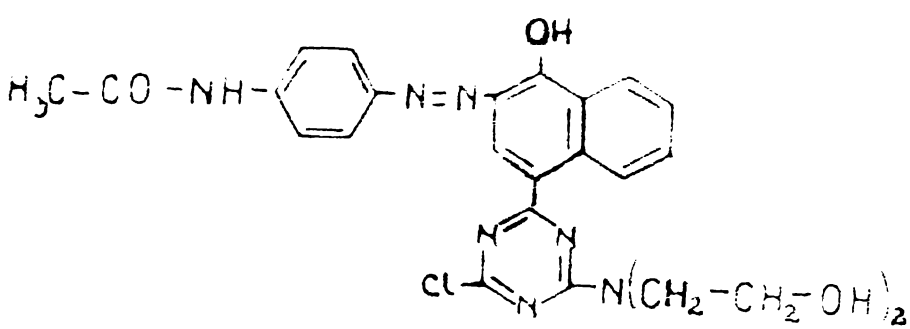
V: C

135



roșie aprins V: C 188

(109)



roșie V: N. 184

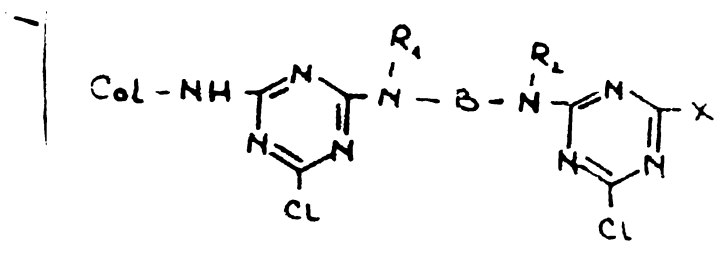
(110)

2.3. Coloranți cu mai multe grupe reactive

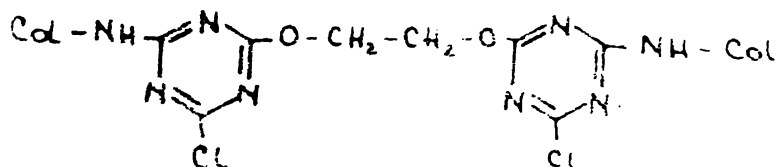
Randamentele mari de fixare și rezistențele mari la spălare a coloranților cu mai multe grupe reactive (marca Precion Supra, I.C.I.) au făcut ca aceștia să fie studiați sistematic și să primească importanță tehnică majoră. Un dezavantaj al acestor coloranți îl constituie coeficientul molar de extincție mai redus datorită "balastului" la creșterea.

2.3.1. Coloranți cu mai multe grupe clor-1,3,5-triazolinice

În 1961 I.C.I. a lansat pe piață coloranți de tipul :



B = punte ; X = Cl, NH₂ ; R₁, R₂ = H, Alchil unde de exemplu B = C₆H₄SO₃H ; R₁ = CH₃ ; R₂ = H ; X = NH₂ ¹⁹⁰ pentru ca ulterior o serie de firme să breveteze coloranți de acest tip, ca Nipon Kayaku pentru coloranți cu două resturi clortriazinice legate prin rest al acidului 4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonic ¹⁹¹, ¹⁹², iar ACHA coloranți cu structură :



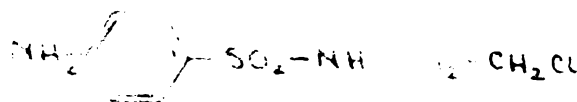
În afara coloranților cu punți necolorante între reziduurile reactive, în cadrul mărcii Procion Supra, I.C.I. a lansat și coloranți cu mai multe reziduuri clortriazinaminice în cromofor ¹⁹⁵, care s-au bucurat de succes încât și alte firme de coloranți au dezvoltat acest tip structural.

2.3.2. Coloranți cu reziduu monoclor-1,3,5-triazinic și alte grupe reactive

În 1959 cercetătorii de la Jassella au fost primii care au estimat valoarea coloranților care combină două grupe reactive diferite în moleculă ¹⁹⁶, alături de restul clortriazinic utilizând și cel tri- și tetraclorpirimidinic sau triclorpurinic.

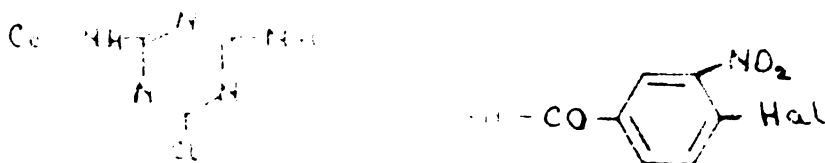
În replică, firmele Hoechst și I.C.I. brevetează coloranți ce conțin grupa aminică alături de grupa vinilsulfonică (sau derivații lor) ^{197,198}.

Acest tip de coloranți polifuncționali a fost dezvoltat ulterior de I.C.I. care brevetează combinațiile halo-1,3,5-triazinilor cu N(β-cloretil)sulfanilamide, ca de exemplu



legate de diverși cromofori ¹⁹⁹⁻²⁰⁹. Alte brevete ale I.C.I. revendică amine cu grupe reactive halohidrinice sau epoxidice ²¹⁰⁻²¹².

Prin adădire la puntea triazinică, compușii aromatici cu grupe mobile anionice s-au dovedit de asemenea propice ca grupe reactive secundare ^{213,214}, ca de exemplu :

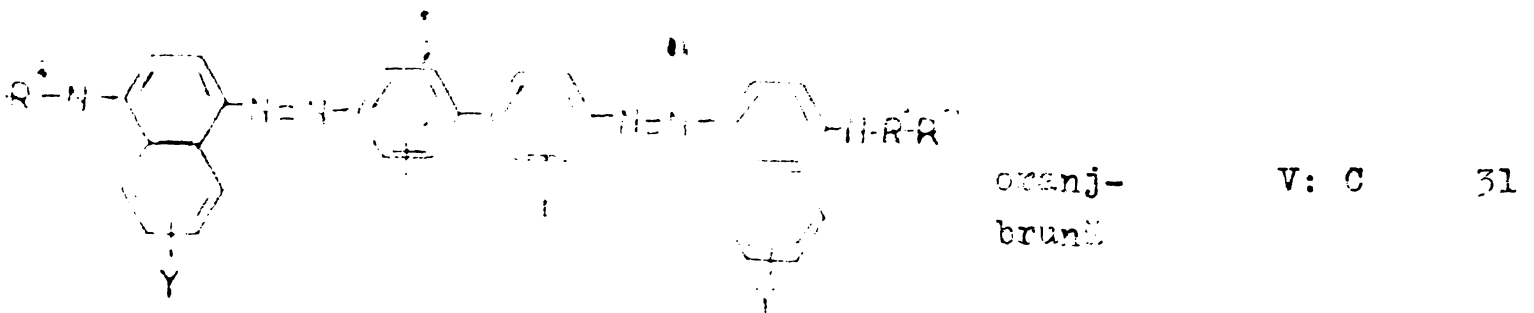


În sfârșit trebuie menționați coloranții care conțin o grupă monoclor-1,3,5-triazinică și altă grupă reactivă independentă una

de calitate, cum sint coloranții difuncționali pentru poliamide descoperiți de I.J.I. 199-205 sau coloranții lipșiți de grupa acidului sulfonic ²¹⁵ brevetați în 1957 de BASF.

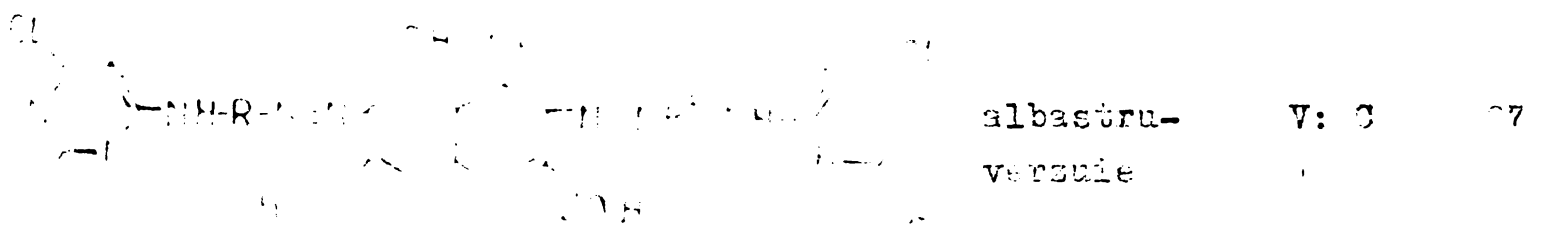
Tabloul 1. Structuri de coloranți cu mai multe grupe reactive.

Structura Denumirea comercială	Culoarea vopsirii	Material textil vopsit	Biblio- grafie
-----------------------------------	----------------------	------------------------------	-------------------



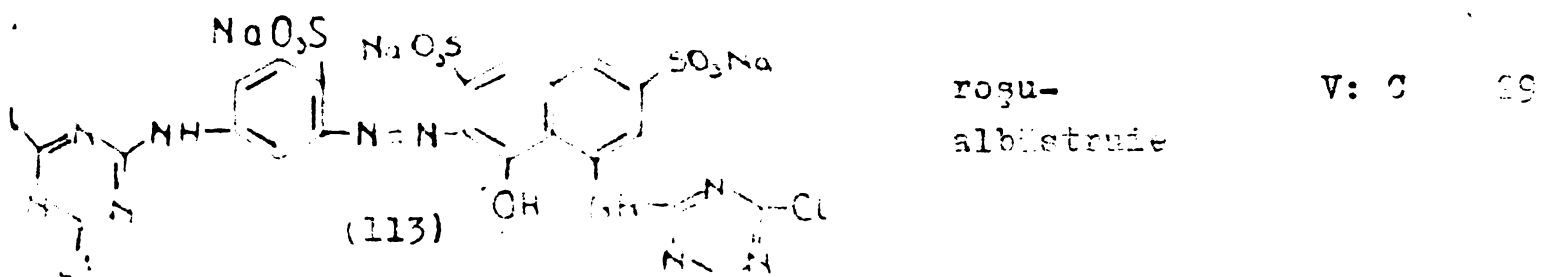
$R^1 = -C_3H_7, Cl_2, R^2 = H, PhCl_2, C_2H_5$
 $= p-SC_3H_7, 3-COOH; Y = 5,6,7-SC_3H_7$

(111)

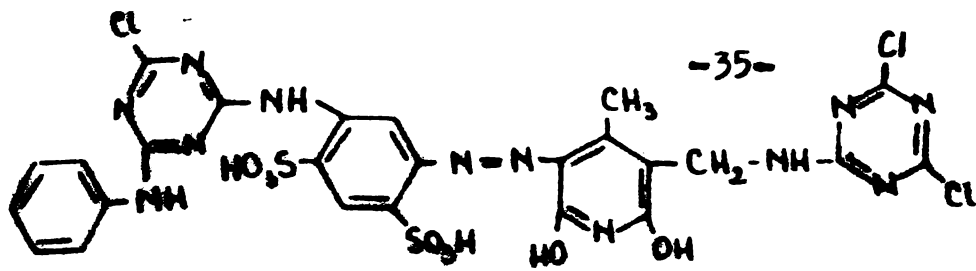


$R^1 = C_6H_5SO_3H(m)$

(112)



$R^1 = H, SO_3Na; R^4 = Cl$

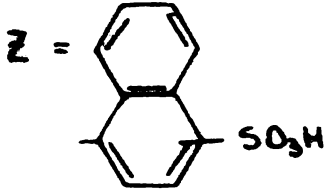
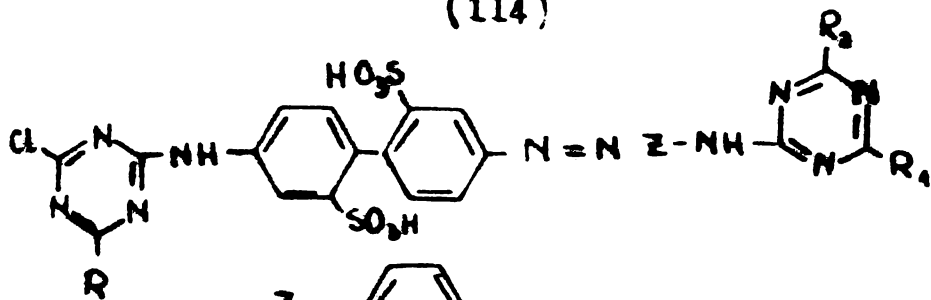


(114)

galben-verzuie

V: C

37

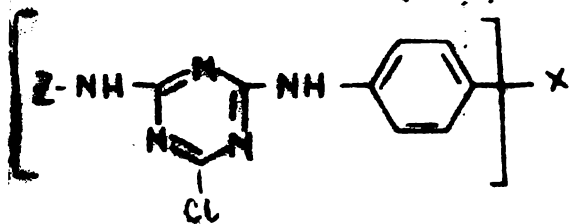


R, R₁, R₂ = Cl, Ph, H, OCH₃.

(115)

oranj → V: C
roșu-albaștrii

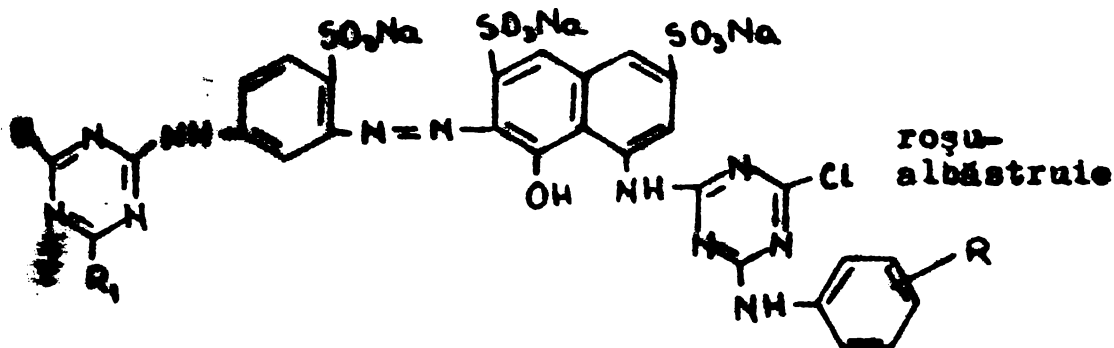
40



oranj-gălbui → V: C
albaștru

X = O, SO₂; Z = rest col. aminoazoic cuprat.

(116)



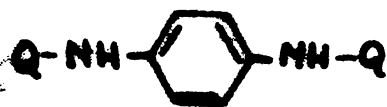
roșu-albaștrii

V: C

29

R₁ = NHC₁₀H₇-1, NHPPh

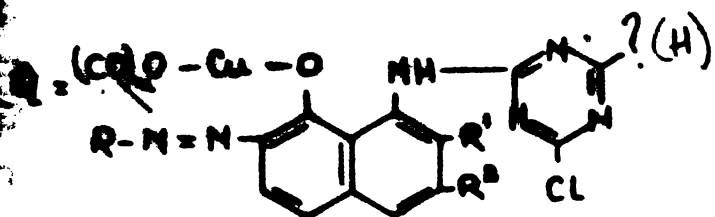
(117)



aloaștru-roșiată → albaștră

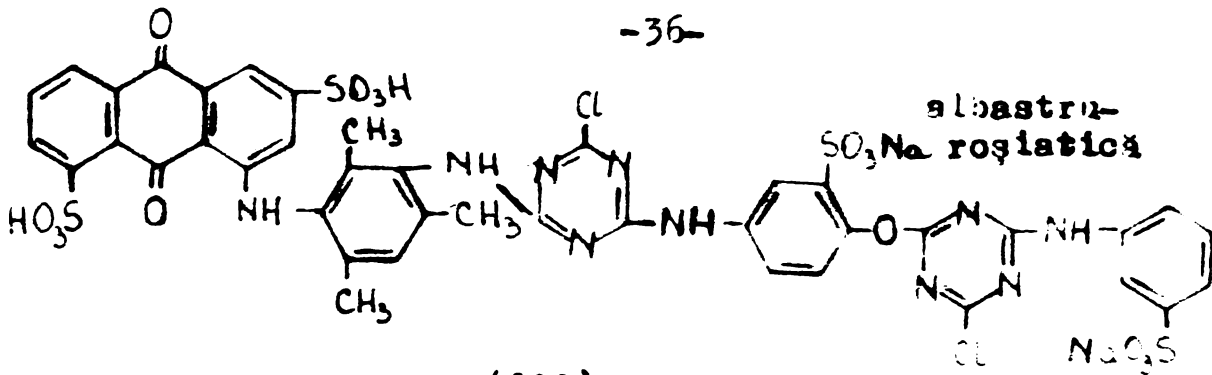
V: C

53

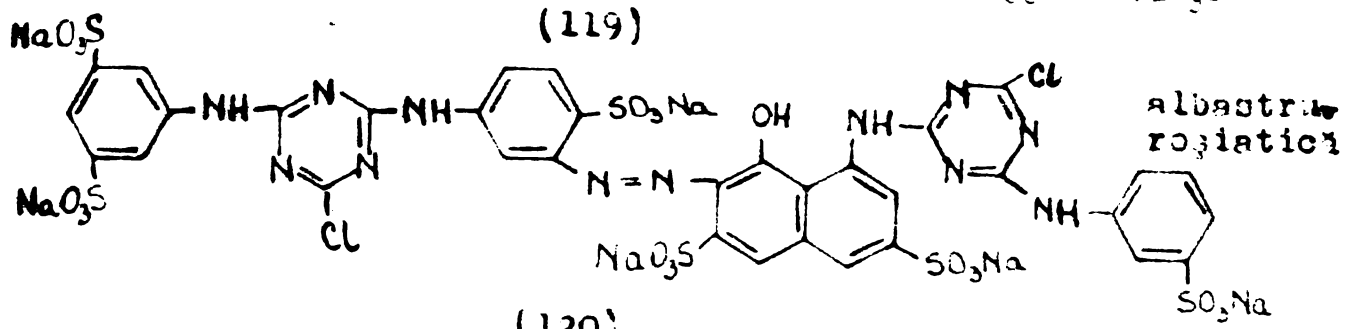


R¹, R² = H, SO₃Na; R = C₆H₅, -C₁₀H₇

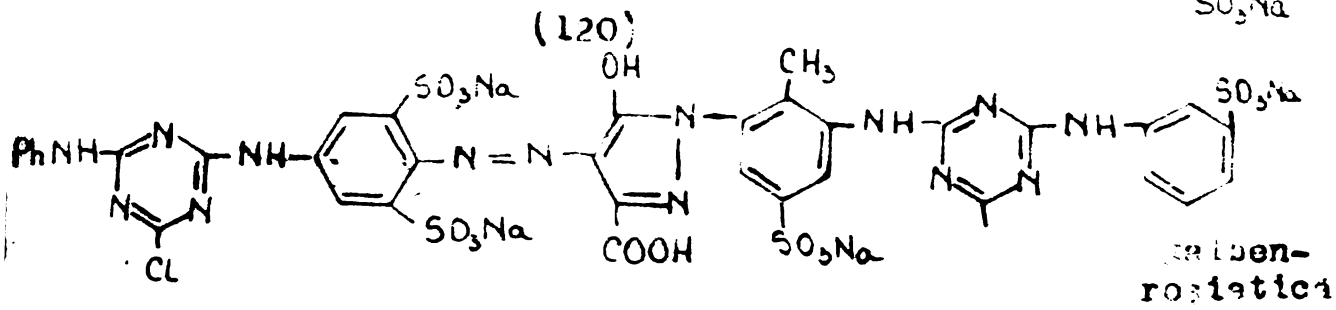
(118)



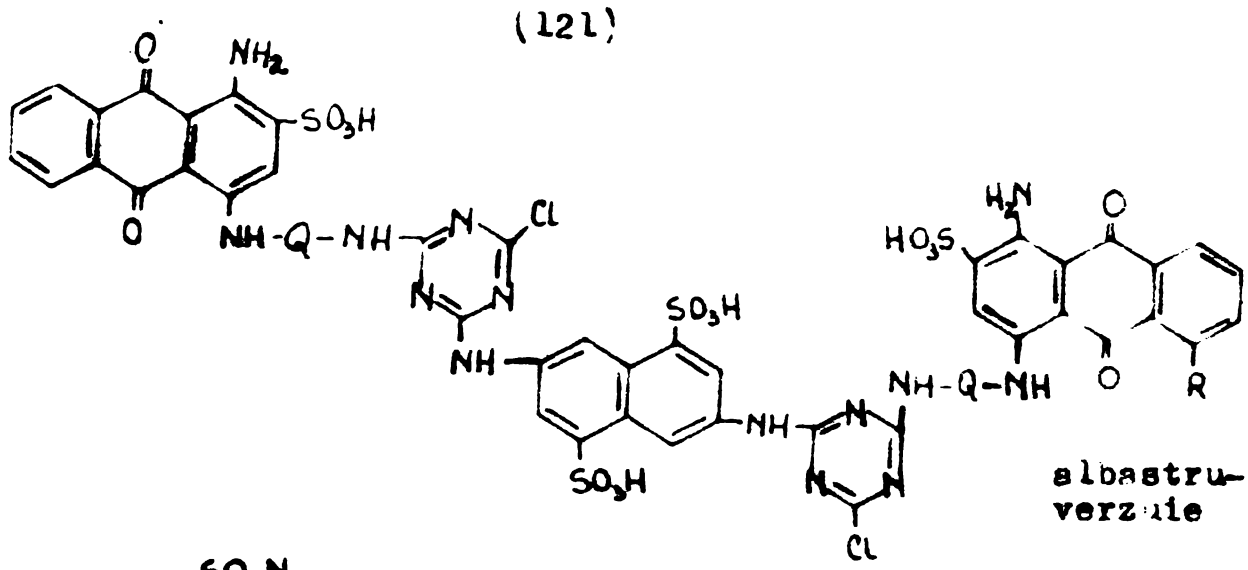
V: C 55



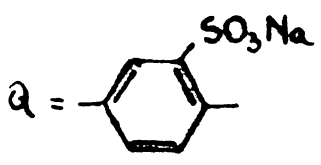
V: C 59



V: C 58

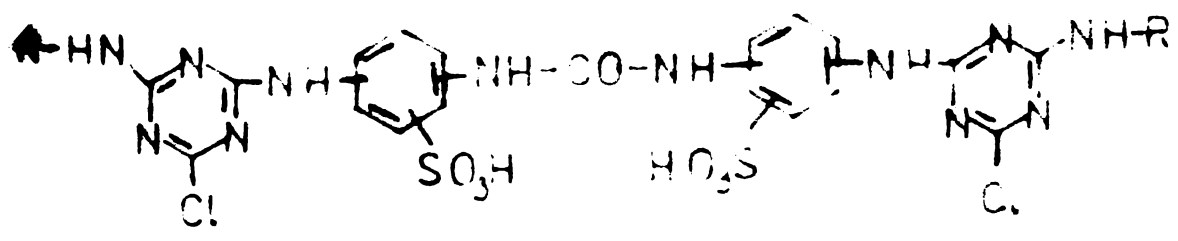


V: C 60



R = H, SO₃H.

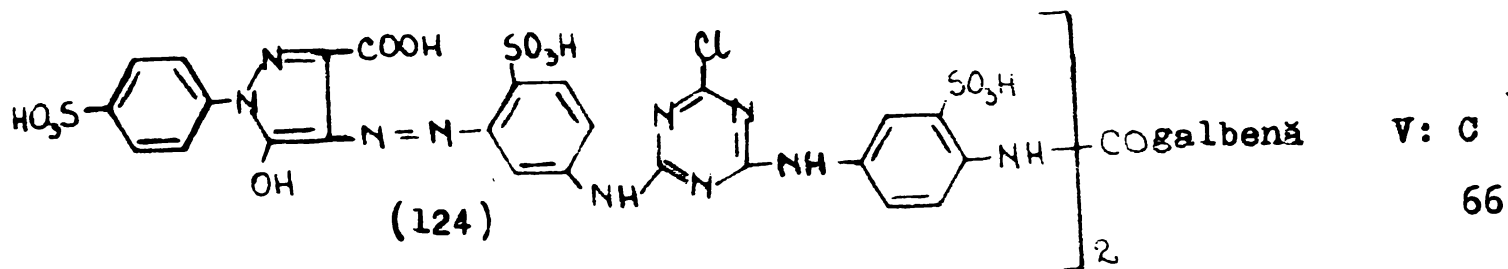
(122)



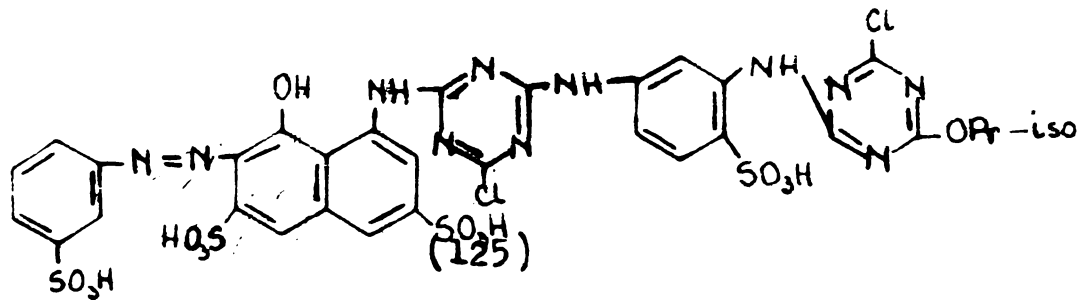
V: C 64

R = rest colorant.

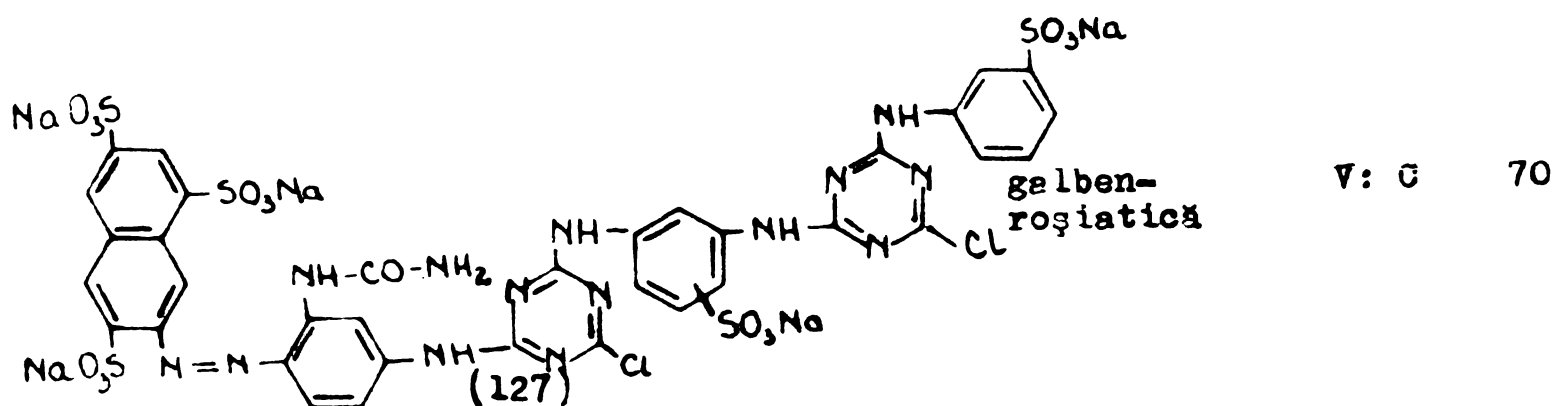
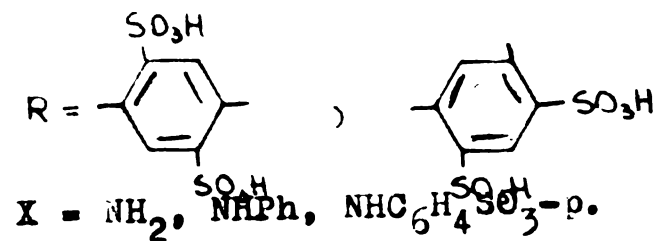
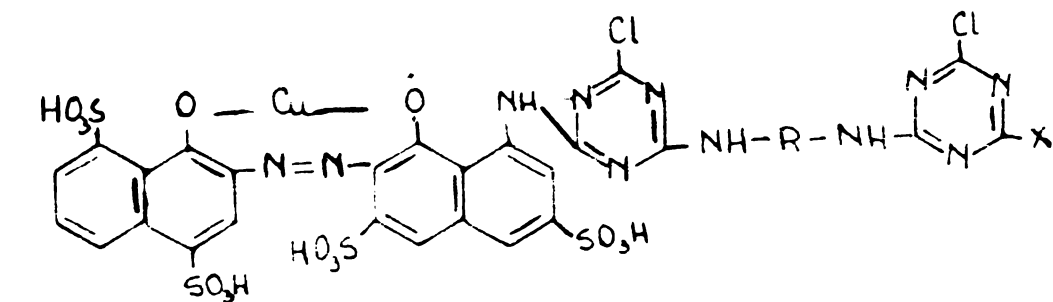
(123)



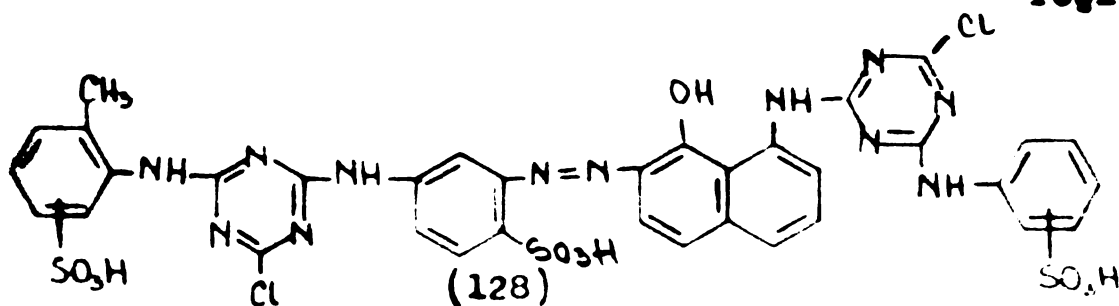
roșie V: C 67

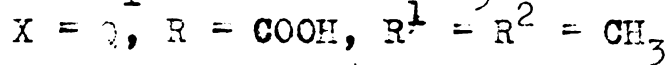
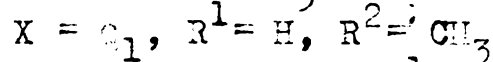
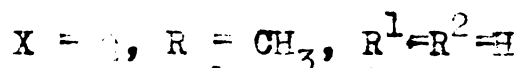
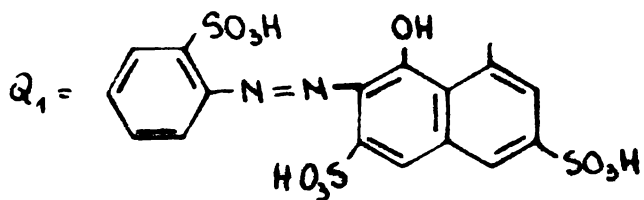
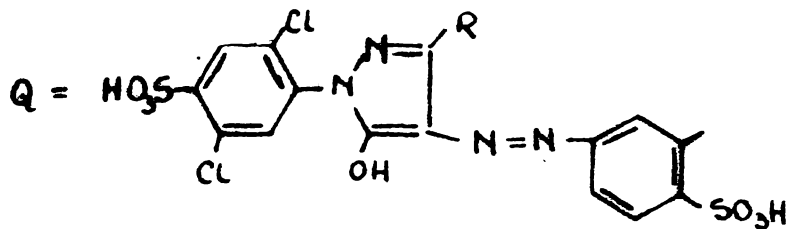
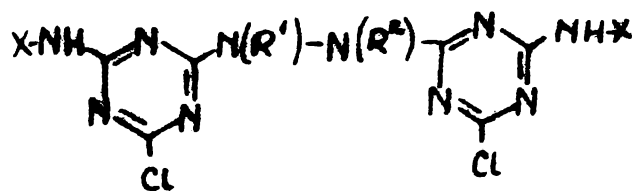


albastră V: C 68



roșie V: C, M, A. 71





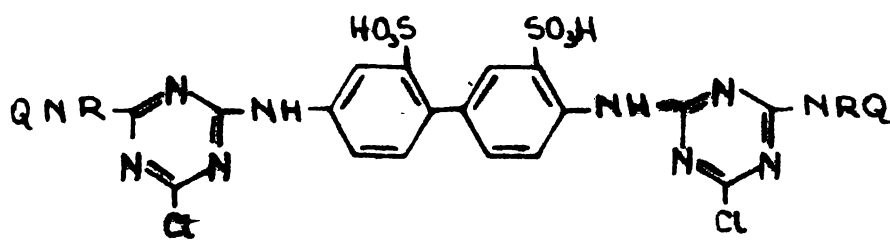
galben-verzuie

roşie

galben-verzuie

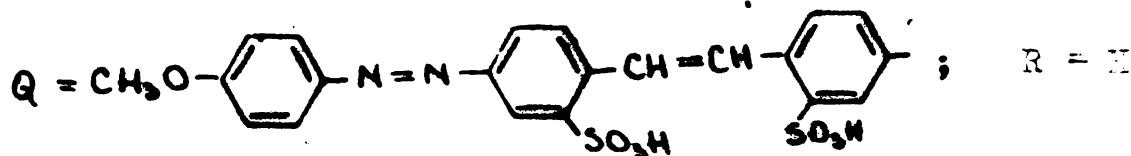
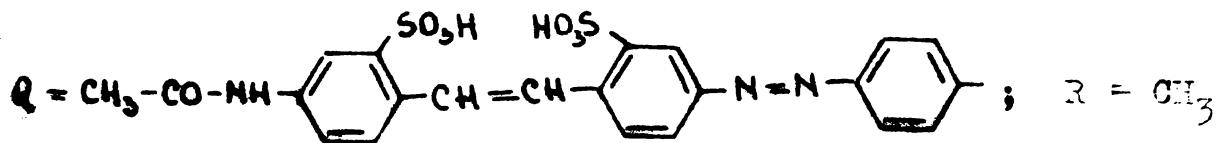
V: C

(129)

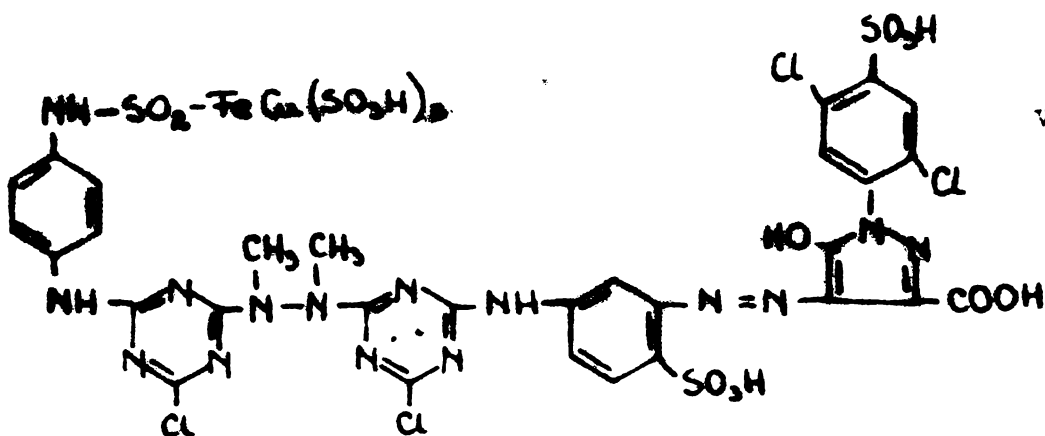


galben-
roşiatie

V: C



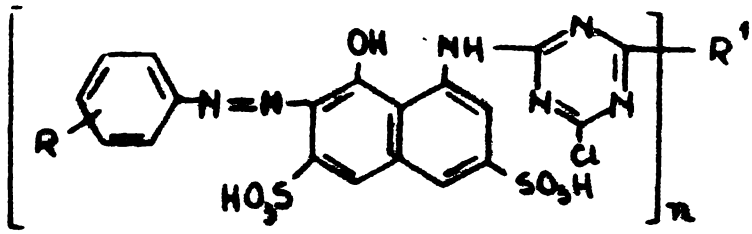
(130)



verde

V: C

(131)



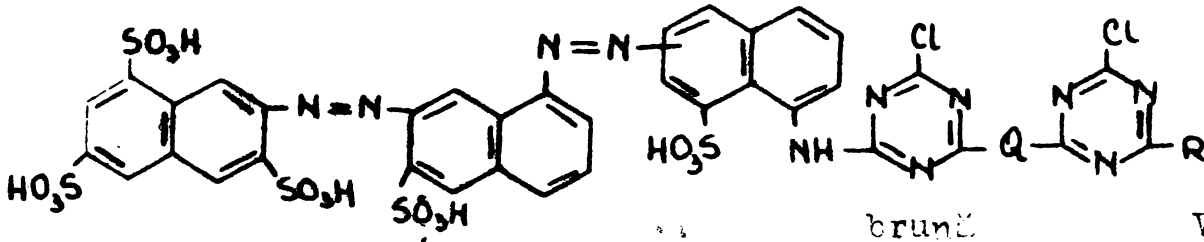
roşie

V: C

87

$R = \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}; R^1 = \text{NCH}_3\text{Ph}, \text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}, \text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2;$
 $n = 2-3$

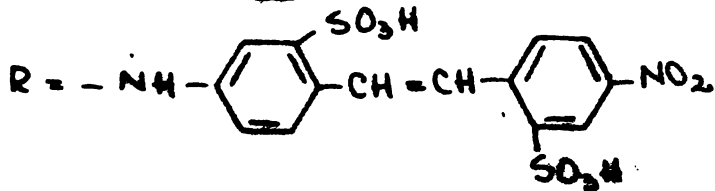
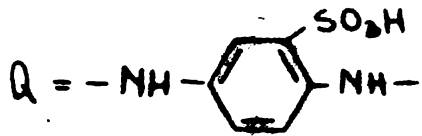
(132)



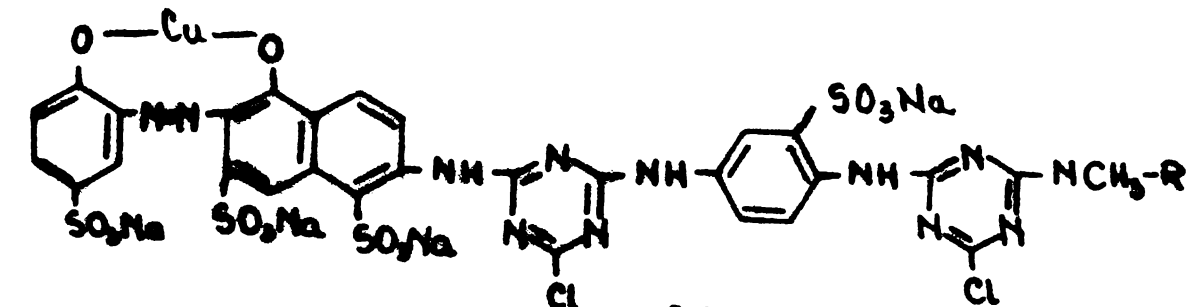
brun

V: C

80



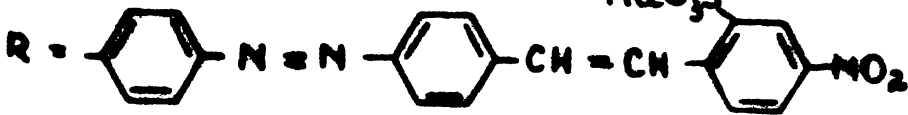
(133)



brun-

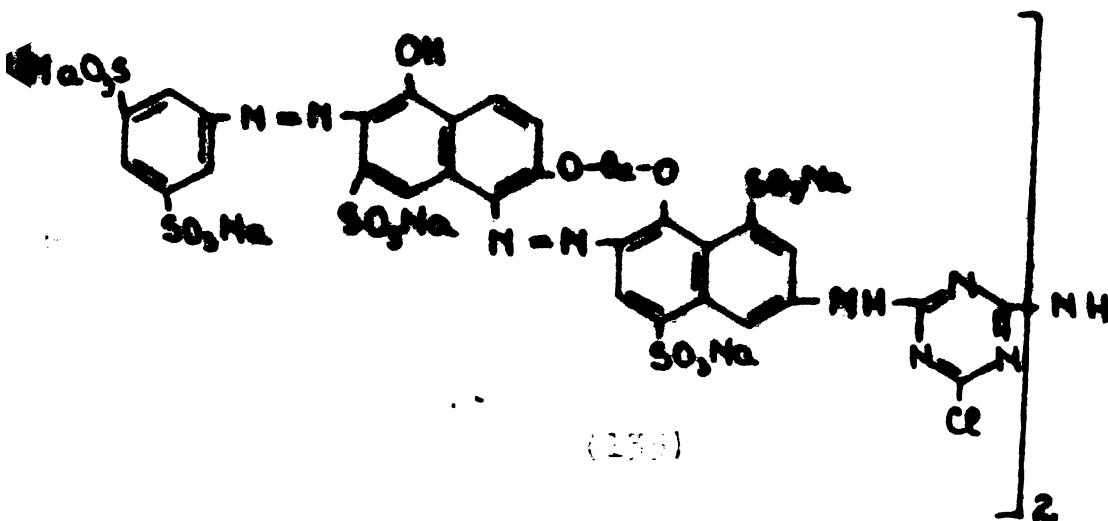
V: C

82



portocalie

(134)

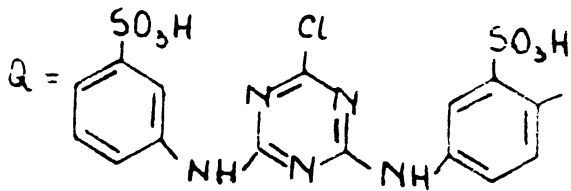
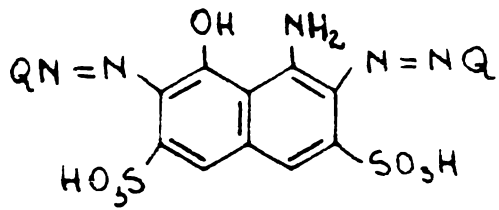
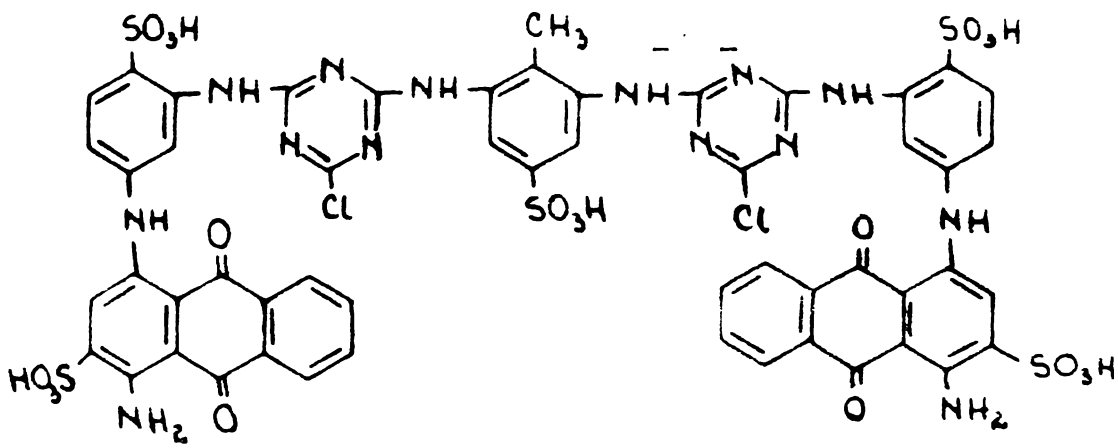


albastru

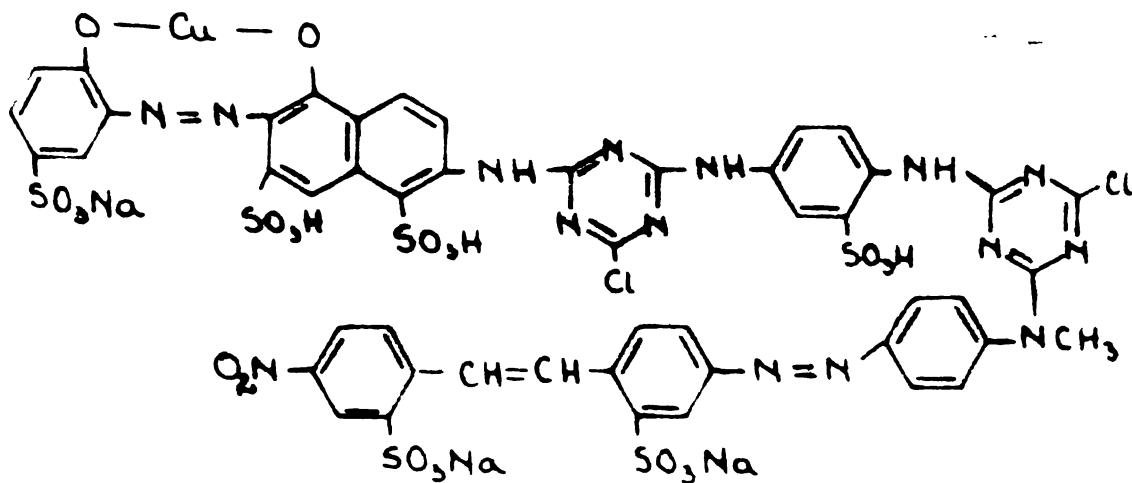
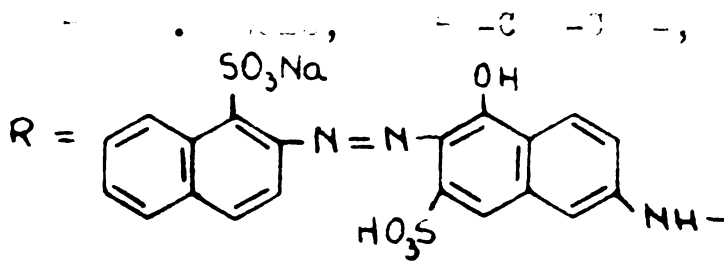
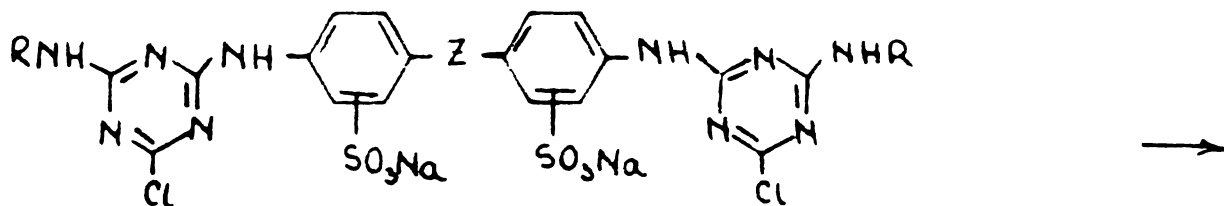
V: C

95

(135)

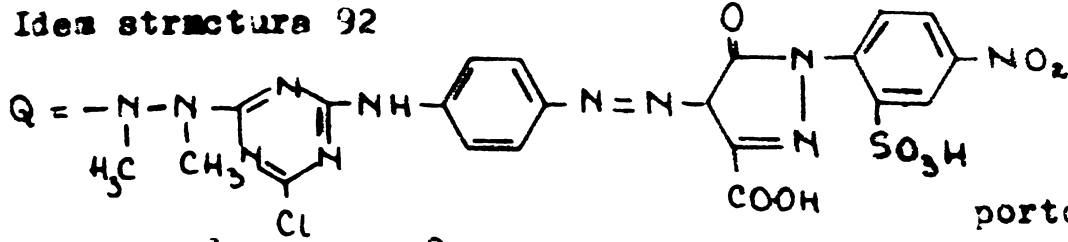


(7)



Idea structura 92

-41-

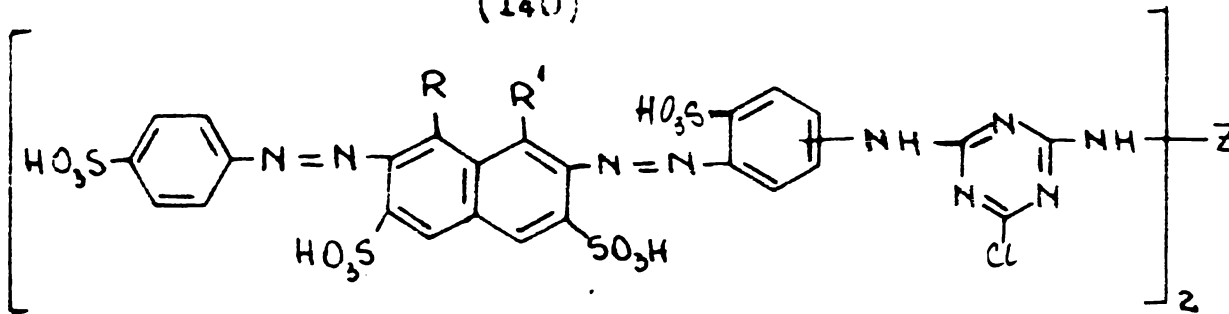


portocalie

V: C 116

R = C, R¹ = SO₃H, R² = 4-NO₂.

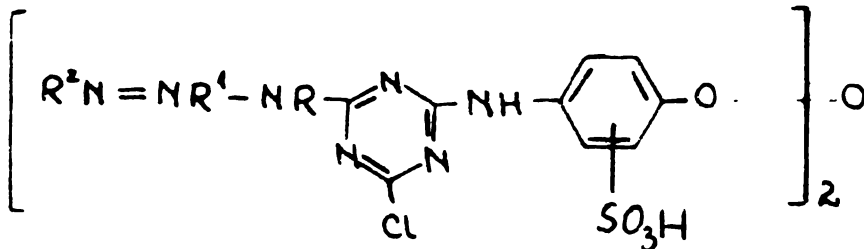
(140)



R = OH, NH₂; R¹ = NH₂, OH; Z = p-C₆H₄, p-C₆H₄-albestru-verzuie

V: C 118

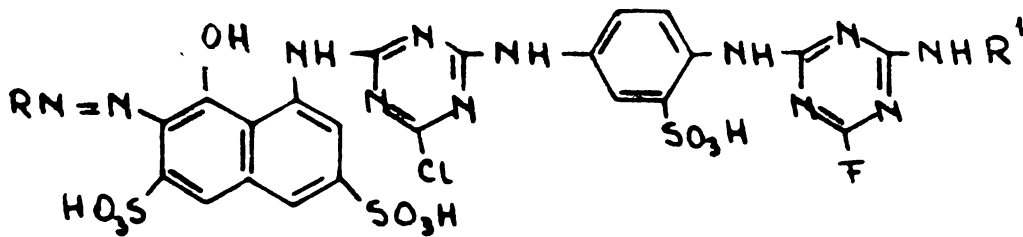
(141)



V: C 120

R¹, R²-radicali alilcoloranților azoici

(142)



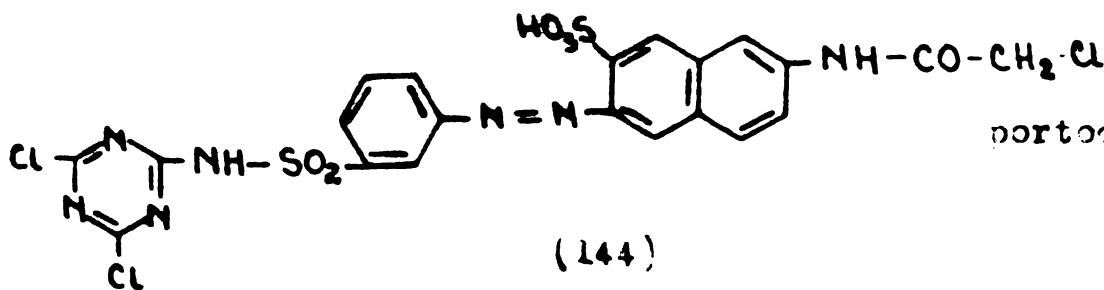
roșie

V: C 124

R = azocromofor ca grupa SO₃H

R¹ = C₆H₄(SO₃H)-5

(143)

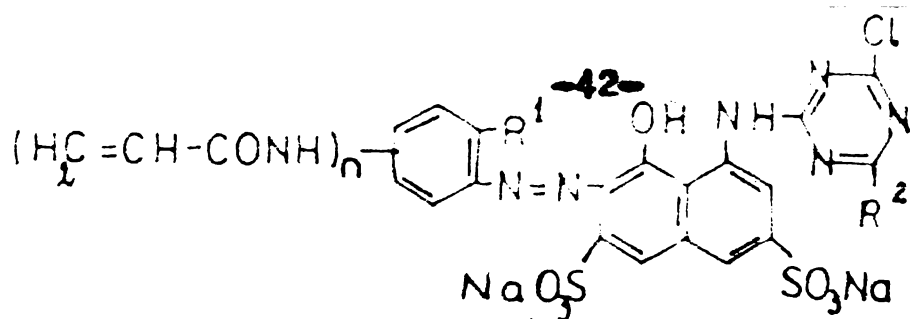


portocalie

V: C 131

132

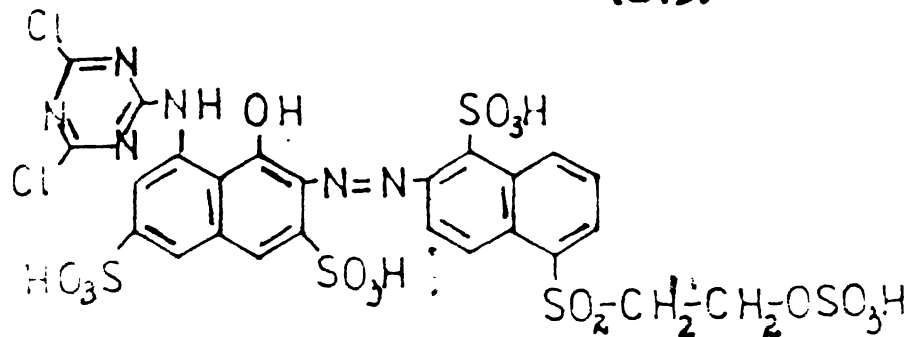
(144)



$n = 1, 2$
 $R^1 = H, SO_3Na$
 $R^2 = Cl$

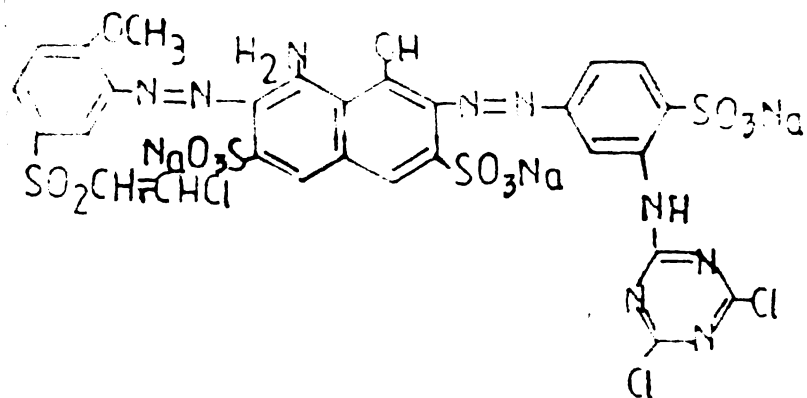
roșu- V: C 19
albăstruie

(145)



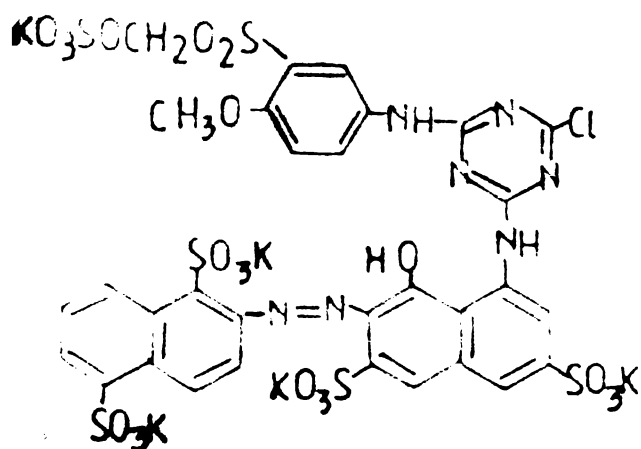
(146)

roșu- V: C 22
albăstruie



(147)

albastră V: C 38



(148)

roșie V: C 110

3. SINTEZA COLORANTILOR REACTIVI 1,3,5-TRIAZINICI

Prin descoperirea coloranților reactivi a devenit posibilă vopsirea numeroaselor fibre textile cu coloranți ce conțin practic orice sistem cromofor. Din numărul mare de compuși investigați, importanța economică cea mai mare o au pînă în prezent derivații azoici, antrachinonici și ftalocianinici care formează baza seriilor de coloranți comerciali reactivi. Banda cea mai largă de nuanțe este acoperită de compuși azoici care conțin practic orice nuanță de la galben-verzui pînă la negru. Nuanțele de albastru și verde cu rezistențe la lumină ridicate ale vopsirilor se obțin folosind coloranți antrachinonici, în timp ce pentru obținerea nuanțelor de albastru-verzui se folosesc acizii sulfonici ai ftalocianinei de cupru și nichel iar în combinație cu coloranți galbeni pentru a sintetiza coloranți verzi.

3.1. Coloranți 2,4-dihalo-1,3,5-triazin-6-aminici

Coloranții de acest tip se obțin de obicei prin condensarea clorurii de cianuril, dispersată în prealabil prin dizolvare într-un solvent organic (de obicei acetonă) și reprecipitare fină peste apă cu gheață sau prin simplă agitare cu apă cu gheață, cu amino-derivați în 3 variante :

- a) condensare cu un aminocolorant (varianta I)
- b) condensare cu un intermediar aminic aromatic și cuplarea compusului rezultat cu o diazo-componentă (varianta II)
- c) condensare cu o diamină aromatică, diazotarea compusului rezultat și cuplare cu o componentă de cuplare (varianta III).

Reacțiile de condensare au loc în mediu apos sau apos-organic (funcție de solubilitățile reactanților) la 0-5°C și pH cca 6 menținut prin neutralizarea acidului eliberat prin adăugarea treptată a unei soluții apoase de Na_2CO_3 sau NaOH , sfîrșitul condensării fiind marcat de încetarea consumului de baze. Produsele rezultate, de obicei solubile în apă sub formă de săruri de sodiu, se

izolează prin salifiere și filtrare. Deoarece diclorotriazinele hidrolizează ușor în cataliză acidă, pastele de coloranți se amestecă cu Na_2HPO_4 și KH_2PO_4 care au rolul de a menține un pH aproape de neutru, după care se usucă de obicei în vid la temperatura ambianță.

În tabelul de mai jos se indică succesiunea fazelor de sinteză a unor coloranți comerciali brevetati diclor-s-triazinici. Rapoartele molare ale reactanților sînt 1:1, iar condițiile de pH, temperatură, timpul de reacție sînt cele indicate anterior.

Tabelul 4. Sintesa coloranților diclor-1,3,5-triazinici

Nr. structură colorant	Mod de sinteză (Varianta)
1	acid ortanilic → acid I condensat cu clorură de cianuril (I)
2	acid 2-amino-5-metoxibenzensulfonic → acid I condensat cu clorură de cianuril (I)
3	acid 3-amino-4-hidroxi-benzensulfonic → acid 2-amino-8-hidroxi-1,6-naftalindisulfonic, condensare cu clorură de cianuril și formarea complexului de Cu (I)
4	acid 6-amino-m-toluensulfonic → acid II condensat cu clorură de cianuril (I)
5	acid 5-amino-2-anilinobenzensulfonic → acid II condensat cu clorură de cianuril (I)
7	anilină → acid II monocondensat cu clorura de cianuril (I)
8	monocondensarea acidului I cu clorura de cianuril și cuplare cu acidul Tobias diazotat (II)
13	acid 2-amino-1,4-benzendisulfonic → 5-metil-2-metoxianilină diazotat și cuplat cu cantitatea echimolară de 1-(3-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolonă, sarea trisodică a compusului diazoic condensată cu clorura de cianuril (I)
21	acid 2,5-diamino-1,4-benzendisulfonic → acid 4-hidroxi-6-(3-sulfoanilino)-2-naftalinsulfonic condensat cu clorura de cianuril (I)
27	acid 2-amino-3,6,8-naftalintrisulfonic → 3-acetamido-1-etil-6-hidroxi-4-metil-2-piridonă dezacetilată și condensat cu clorura de cianuril (I)

3.2. Coloranți monohalo-1,3,5-triazinici

Acești coloranți se obțin din coloranții diclortriazinici preparați prin variantele descrise anterior, prin înlocuirea unuia din cei doi atomi de clor reactiv din restul triazinic cu un substituent nelabil, cum sînt grupele NH_2 , NHR , HNO_2 , $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, OH , OR etc. sau un alt aminocolorant (variante IV). Operația are loc imediat după sinteza colorantului diclortriazinic fără izolarea acestuia din masa de reacție prin tratare cu NH_3 , RNH_2 , $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ etc. la $30-40^\circ\text{C}$ și $\text{pH} = 6-7$. Hidracidul pus în libertate în urma condensării se neutralizează cu NaOH , Na_2CO_3 sau H_3CCOONa .

O altă variantă de sinteză (V) recurge la legarea prealabilă a substituentului incolor la clorura de cianuril, la temperatură joasă și ulterior la $30-40^\circ\text{C}$, a colorantului. pH -ul în ambele faze este 6-7. În unele cazuri produsul de condensare se diazotează și se cuplează cu o componentă de cuplare (variante VI) sau rar clortriazina substituită se cuplează cu o diazocomponentă (variante VII).

Produsele rezultate prin aceste variante sînt de obicei solubile în apă și se izolează prin salifiere și filtrare. Datorită tendinței scăzute de hidroliză coloranții de acest tip nu se amestecă cu săruri tampon.

În tabelul de mai jos se indică fazele de sinteză a unora din coloranții prezentați la capitolele 2.2 și 2.3.

Tabelul 5. Sinteza coloranților monohalo-1,3,5-triazinici

Nr. structurii colorant	Mod de sinteză (Variantă)
34	acid 4-amino-3-hidroxi-7-nitro-1-naftalinsulfonic → acid I, monocondensat cu clorura de cianuril, apoi cu NH_3 și complexare (IV)
35	acid 5-acetamido-2-aminobensensulfonic → acid I, monocondensat cu clorura de cianuril, apoi cu acid ortanilic (IV)
36	acid 2-amino-1-fenol-4-sulfonic → acid I, monocondensare cu clorura de cianuril, apoi cu acid metanilic și cuprare (IV)

Nr. struc- tură colorant	Mod de sinteză (Variantă)
41	acid sulfanilic \rightarrow acid o-aminobenzensulfonic \rightarrow 1,6 (și 1,7) acid Cleve, monocondensare cu clorura de cianuril și apoi cu acid sulfanilic (IV)
45	acid " $\xleftarrow{(2)}$ acid 3,5-diamino-4-hidroxibenzensulfonic $\xrightarrow{(1)}$ acid H, cuprare și condensare cu monocondensatul acid metanilic - clorură de cianuril (V)
46	Condensarea acidului 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachinon-2,4'-disulfonic cu clorura de cianuril și condensare cu $H_3CNHCH_2CH_2SO_3Na$ (IV)
56	Monocondensarea clorurii de cianuril cu sarea trisodică a acidului 7-(4-amino-2-ureidofenil)azo-1,3,6-naftalintrisulfonic și apoi cu complexul de Cu a acidului 4-amino-5-hidroxi-6-(2-hidroxi-5-sulfofenil)azo-2,7-naftalindisulfonic (IV)
57	Monocondensarea acidului anilin-2,5-disulfonic cu clorura de cianuril și apoi cu acidul 1-amino-4-(4-amino-2,3,5,6-tetrametilanelino)-antrachinon-2-sulfonic (V)
59	Monocondensarea 2,4-diclor-6-(cianamino)-1,3,5-triazinei cu acid 2,4-diaminobenzensulfonic \rightarrow acid 4-hidroxi-2,7-naftalindisulfonic (IV)
62	2-(2-etoxietoxi)-4,6-diclortriazina condensată cu acid 2,4-diaminobenzensulfonic, diazotare și cuplare cu acid metanilic \rightarrow acid H (VI)
64	Cuplarea 1-benzil-3-amino-5-fenil-1,2,4-triazolului diazetat cu 6-[2-(N-etilanilino)etilamino] 2,4-diclor-1,3,5-triazină, metilare cu sulfat de metil și condensare cu amoniac (VII)
72	Monocondensarea complexului de Cu a acidului 4-amino-5-hidroxi-6(2-hidroxi-4-nitrofenil)azo-2,7-naftalindisulfonic cu clorura de cianuril și condensare cu sarea trisodică a acidului 4-(4-amino-2-ureidofenil)azo-2,5,7-naftalintrisulfonic

Nr. structură colorant	Mod de sinteză (Variantă)
73	Monocondensarea clorurii de cianuril cu acid metanilic și acid 2,4-diaminobenzensulfonic, diazotare și cuplare cu 1-etil-6-hidroxi-4-metil-2-piridon-3-sulfonic (VI)
74	Monocondensarea sării tetrasodice a complexului de Cu a acidului 2-amino-6-[4-(2,5-disulfofenil)azo-2-hidroxi-5-metoxifenil]azo-5-hidroxi-1,7-naftalindisulfonic cu clorura de cianuril și apoi cu sarea disodică a acidului 4-nitro-4'-[4-(metilamino)fenilazo]-stilben-2,2'-disulfonic (IV)
76	Monocondensarea acidului 1,3-fenilendiamin-4,6-disulfonic cu clorura de cianuril, diazotare, cuplare cu 1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxi-2-piridonă și condensare cu p-terț.butilfenol (V)
78	Monocondensarea clorurii de cianuril cu acid metanilic și apoi cu Acid Red 52 clorsulfonat și condensat cu $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ (V)
81	Monocondensarea clorurii de cianuril cu acid 2,4-diaminobenzensulfonic, diazotare și cuplare cu acid 1-(4-sulfofenil)5-pirazolon-3-carboxilic urmată de condensare cu p-terț.butilfenol (VI)
82	Monocondensarea acidului 1-amino-4-(3-amino-4-sulfoanilino)-2-antrachinensulfonic cu clorura de cianuril, condensare cu acidul 2,4-diaminobenzensulfonic și benzoilare (IV)
88	Clorsulfenarea ftlocianinei de Cu, tratare cu H_2NCH_2COOH și N-acetil-1,3-fenilendiamină, dezaetilare cu acid clorhidric, monocondensare cu clorura de cianuril și apoi cu H_2NCH_2COOH (IV)
90	Condensarea 2-(3-sulfoanilino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinei cu produsul de condensare a 3,6-diclor-9-(2-sulfofenil) xantiliu hidroxidului cu acidul 2,4-diaminobenzensulfonic (IV)

.....
Nr. struc-
tură colo-
rant

Mod de sinteză (Variantă)

-
- | | |
|----|---|
| 91 | Monocondensarea clorurii de cianuril cu acidul 1,3-fenilendiamin-4,6-disulfonic, diazotare, cuplare cu 3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpiridonă-2 și condensare cu acidul 2-naftilamin-6-sulfonic |
|----|---|
-

3.3. Coloranți cu mai multe grupe reactive

Sinteză acestor coloranți se realizează în general prin aplicarea metodelor indicate la capitolele 3.1 și 3.2, cu deosebirea că în cazul coloranților cu mai multe grupe halo-1,3,5-triazinice se folosesc pentru formarea "punților" diamine, iar în cazul coloranților cu rest halo-1,3,5-triazinic și alte grupe reactive se folosesc fie coloranți obținuți din componente ce conțin grupele reactive (de exemplu coloranți azoici sintetizați prin cuplarea sărurilor de diazoniu obținute din amine aromatice ce conțin gruparea β -sulfatoestilsulfonil), fie grupele reactive se introduc ulterior.

Tabloul 6. Sinteză coloranților cu mai multe grupe reactive.

.....
Nr. struc-
tură colo-
rant

Mod de sinteză

-
- | | |
|-----|--|
| 111 | Monocondensarea acidului 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfonic \rightarrow acid 4-amino-1-naftalinsulfonic cu clorura de cianuril |
| 113 | Monocondensarea clorurii de cianuril cu acidul 2,4-diaminobenzensulfonic, diazotare și cuplare cu produsul de monocondensare a clorurii de cianuril cu acidul I. |
| 120 | Monocondensarea clorurii de cianuril cu acidul 2,4-diaminobenzensulfonic și apoi cu acidul 1-aminobenzen-3,5-disulfonic, diazotare, cuplare cu acid II și în final condensare cu produsul de monocondensare a clorurii de cianuril cu acidul metanilic |
-

Nr. structură colorant	Mod de sinteză
122	Condensarea sării disodice a acidului 1-amino-4-(3-amino-2,4,6-trimetil-5-sulfofenil)amino-2-antrachinonsulfonic cu clorură de cianuril și apoi cu acidul 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfonic
124	Monocondensarea sării trisodice a 1-(p-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2-sulfo-5-aminofenilazo)-5-pirazolonă cu clorură de cianuril, monocondensarea produsului rezultat cu acidul 1,4-fenilendiaminosulfonic și fougere 4 ore la pH 5-6 și 30°C
125	Monocondensarea clorurii de cianuril cu acidul h la pH 2,5, apoi cu acid 1,4-fenilendiaminsulfonic la pH 3,5-4, cuplare cu acid ortanilic diazotat și condensare cu isopropoxidiclor-1,3,5-triazină
133	Diazotarea acidului 2-naftilamin-3,6,8-trisulfonic → 1-amino-6-sulfenaftalină și cuplare cu acid 8-amino-1-naftalinsulfonic, monocondensare cu clorură de cianuril și apoi cu acidul 4-amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonic
134	Monocondensarea clorurii de cianuril cu complexul de Cu a sării trisodice a acidului 6-amino-2-(2-hidroxi-5-sulfofenilazo)-1-naftel-3,5-disulfonic și acid 1,4-fenilendiaminsulfonic, iar a produsului rezultat cu produsul de monocondensare a clorurii de cianuril cu sarea disodică a acidului 4-nitro-4'-[4-(metilamino)-fenilazo]-stilben-2,2'-disulfonic
135	Monocondensarea clorurii de cianuril cu 4-(5-amino-2-sulfofenilazo)-3-carboxi-1(4-sulfofenil)-2-pirasolin-5-enă și apoi cu acidul 1,4-fenilendiaminsulfonic, iar în final condensare cu fougere în prezența fosfatului diacid de potasiu și monoacid de sodiu la pH 6,5-7,5
136	Monocondensarea succesivă a clorurii de cianuril cu acidul 1-amino-4-[(3'-aminofenil)amino]-2,4'-antrachinondisulfonic și acid 2,6-diaminotoluen-4-sulfonic

.....
Nr. struc-
tură colo-
rant

Mod de sinteză

-
- 137 Cuplarea acidului 2-amino-5-nitrobenzensulfonic →
acid II cu acid 2-amino-5-nitrobenzensulfonic diazotat
reducerea grupei nitro a colorantului diazoic, con-
densare cu clorura de cianuril și cu acid metanilic
- 139 Monocondensarea sării trisodice (complex de Cu) a aci-
dului 1-hidroxi-6-amino-[(2-hidroxi-5-sulfonil)azo]-
3,5-naftalindisulfonic cu clorura de cianuril și acid
1,4-fenilendiamin-2-sulfonic și în final condensare cu
produsul de monocondensare a clorurii de cianuril cu
sarea disodică a acidului 4-nitro-4'-[[4-(metilamino)-
fenil]azo]stilben-2,2'-disulfonic
- 142 Condensare a 2 moli colorant aminoazoic cu 2 moli clo-
rură de cianuril și 1 mol de bis(4-aminosulfonil)-
eter
- 145 Monocondensarea succesivă a clorurii de cianuril cu
acid H și anilină, cuplare cu acid 2-amino-6-(acril-
amide)-bensensulfonic diazotat
- 146 Monoclorosulfonarea acidului 2-amino-1,5-naftalindisul-
fonic, condensare cu etilenclorhidrină esterificată
cu acid sulfuric, diazotare și cuplare cu produsul de
monocondensare a acidului I cu clorura de cianuril
- 147 Diazotarea acidului 4-amino-2-(4,6-dicloro-1,3,5-
triasin-2-ilamino)bensensulfonic și cuplare cu 3-
amino-4-metoxi-β-clorvinilsulfonilbensen
- 148 Monocondensarea succesivă a 4,6-diclor-2-metoxi-1,3,5-
triasinei cu acid H și 3-(2-hidroxi-etilsulfonil)-4-
metoxianilină, apoi cuplare cu acid 2-naftilamin-
1,5-disulfonic diazotat
-

4. APLICAREA SI PROPRIETATILE COLORANTILOR REACTIVI TRIAZINICI

4.1. Formarea legăturii colorant - fibră

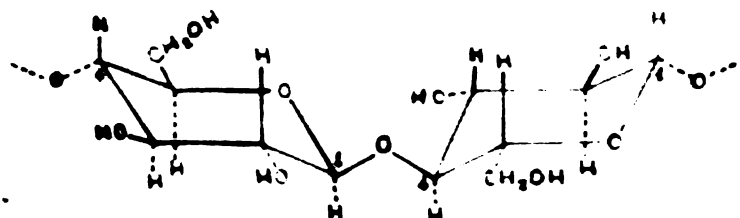
4.1.1. Fibre celulozice

Intre o moleculă de colorant și fibră se poate forma o legătură covalentă doar dacă fibra care urmează a fi vopsită conține grupe potrivite pentru substituție. Aceste grupe nu trebuie să fie doar prezente în proporție suficient de mare pentru a permite vopsiri închise ci trebuie să reacționeze în condițiile procesului de vopsire. Dintre acestea sînt convenabile grupele $-OH$, $-SH$ și $-NH_2$. Astfel de grupe sînt prezente mai cu seamă în fibrele celulozice și proteinice.

Deși primele vopsiri cu coloranți reactivi s-au realizat pe lînă, s-a constatat că fibrele celulozice sînt mai potrivite ca parteneri la reacție dat fiind că în cazul bumbacului și viscozei fibrele care fac parte dintr-un lot sînt mai omogene chimic și fizic.

Performanțe egale ale fibrelor care urmează a fi vopsite constituie prima condiție esențială pentru a se obține vopsiri uniforme cu coloranți reactivi deoarece diferențele chimice sînt pronunțat reliefate în procesul de vopsire reactiv.

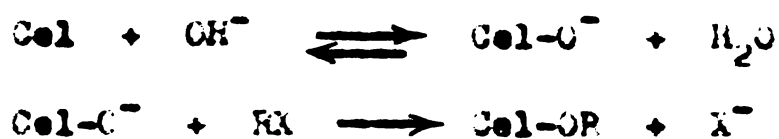
Celuloza este o polisaharidă insolubilă în apă, formată prin condensarea 1,4 a β -D-glucopiranozidei ce conține în fiecare unitate structurală un OH primar în poziția 6 și două grupe OH secundare în pozițiile 2 și 3, care pot fi substituite. Forma conformațională adoptată este forma "șosun" în care grupa hidroximetil, care ocupă o suprafață mare, este orientată în poziție ecuatorială.



Cele trei grupe hidroxil per unitate de anhidroglucoză corespund la o capacitate de substituție teoretică de 18,5 moli/kg de fibră însă în multe cazuri capacitatea reală este mai scăzută. Doar spațiile de fibră amorfă sînt accesibile pentru majoritatea moleculelor de coloranți ^{217,223}. Deci numărul grupelor OH ale celulozei care sînt efectiv accesibile coloranților reactivi ca parteneri de reacție este mai mic decît valoarea teoretică. Hunt și colab. ²²⁴ au găsit că suprafața totală accesibilă în regiunea amorfă a fost de 71 m²/g în cazul scameilor de bumbac.

Suprafața fibrei care este accesibilă pentru vopsire (5-14% din suprafața totală) se poate determina din sorbția iodului ²¹⁷⁻²²⁰ măsurători de adsorbție de gaz ²²¹, spectroscopie IR ²²² și din date de raze X.

Interacția celulozei cu clorura de cianuril care a condus la primul colorant reactiv pentru bumbac a fost descris în detaliu de Haller și Hackendorn ²²⁵⁻²²⁷ ca și de Reid și colab. ²²⁸. Aceste reacții au loc în mediu apos alcalin la temperatură relativ redusă. Concentrația de alcalii necesară pentru reacție depinde în general de reactivitatea sistemului reactiv utilizat. Reacția are loc în maniera reacției Schotten-Baumann ca o substituție nucleofilă bimoleculară via anion de celuloză, care poate fi formulat ca Cel-O⁻ ²²⁹. În ecuația următoare R reprezintă substituentul, iar X grupa labilă înlocuită de anionul de celuloză :-



Gradul de substituție determină măsura în care structura fină a fibrei este schimbată printr-o astfel de reacție de substituție.

În toate cazurile are loc în primul rînd o substituție a suprafeței amorfe ²³⁰⁻²³¹. În funcție de reactant, legăturile care se formează cu celuloza sînt de tip eteric sau esteric. Capacitatea de substituție a celor trei grupe hidroxil a unității de anhidroglucoză este de asemenea diferită ²³². Studii intense referitoare la distribuția substituenților în reacțiile cu celuloza au arătat că grupa hidroxil C-2 este preferată în cazul eterificărilor în timp ce grupa hidroxil C-6 în cazul reacțiilor de esterificare. Reactivitatea grupelor hidroxilice primare și secundare din celuloza

regenerată în acetilările eterogene și omogene, determinată cu ajutorul metodei cu trifenilmetan ^{233,234}, a arătat că în acetilarea omogenă are loc o substituție preferențială a grupărilor hidroxilice primare. În acetilarea eterogenă, grupele OH primare nu sînt preferate clar în stadiul inițial, însă pe parcursul reacției această preferință devine evidentă.

În general, poziția 2 este cea mai reactivă. Din această cauză grupele reactive alifatică vor substitui celuloza de preferință în poziția 2 ^{235,236}. La sistemele reactive unde punctul de atac este ecranat steric în poziția 2 reacția are loc în principal în poziția 6. Acestea constituie în același timp sisteme reactive care formează legături de tip esteric.

Egmann ^{237,238} subliniază că derivații triazinici reacționează doar în poziția 6. Primele cercetări fundamentale referitoare la reacția coloranților reactivi cu grupări OH alifatică primare și secundare au fost efectuate de către Dawson și colab. ²³⁹. Acești autori au comparat viteza de reacție a unor coloranți diși monoclortriazinici cu alcooli primari și secundari, într-o soluție apoasă alcalină. Conform acestor cercetări raportul vitezei de reacție a grupărilor OH primare față de cele secundare a fost 3,7 - 7,2 pentru coloranții diclortriazinici și 13,4 - 15,2 pentru coloranții monoclortriazinici. Deoarece coloranții diclortriazinici sînt mult mai reactivi decît cei monoclortriazinici substituirea grupei OH secundare va crește odată cu creșterea reactivității grupei reactive.

A fost destul de dificil să se stabilească poziția de substituție ceea ce s-a realizat prin izolarea fragmentelor corespunzătoare de celuloză vopsită rezultate la scindarea legăturii glucoză - colorant în timpul hidrolizei. Aceste dificultăți nu au putut fi depășite decît prin folosirea unor sisteme reactive speciale.

Pentru a investiga reacția coloranților reactivi cu carbohidrați - independent de condițiile speciale ale reacției colorant-fibră - diverși autori ^{14,239-241} au efectuat reacții model cu polialcooli solubili, zaharuri și acizeni. Compușii model utilizați de preferință au fost sorbitolul, manitolul și glicosidele care au grupări OH primare și secundare comparabile în număr cu grupările OH primare și secundare ale celulozei. D-Glucosa și celobioza conțin fiecare în plus o grupă OH liberă glucosidică care nu este prezentă în celuloză ca partener de reacție sau dacă există, doar în

cantități neglijabile ca grupare finală.

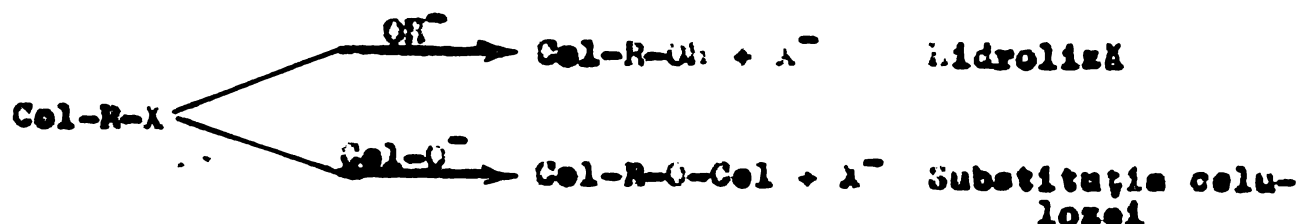
Baumgarte ²⁴² a examinat ca modele corespunzătoare α -metil-glucosida care are doar o grupare OH primară și 3 secundare, și α -metil-D-izorhamnosida în care poziția 6 este absentă.

S-au folosit în astfel de studii de asemenea și acizii gluconic și zaharic. Rezultatele analizei cromatografice ale produselor de reacție cu coloranți clortriazinici a zaharidelor studiate au arătat că atât grupările OH primare cât și cele secundare ale carbohidraților constituie parteneri de reacție posibili pentru un colorant reactiv. Singurul compus la care nu s-a constatat o astfel de reacție a fost acidul zaharic. În general, o astfel de reacție nu se constată nici cu alginatul de sodiu ²⁴³. După cum s-a afirmat anterior, acest fapt a fost interpretat ca o indicație a faptului că grupele OH secundare sînt nereactive în astfel de reacții ²³⁷. O explicație a acestui fapt este că sarcina negativă a anionilor de carboxilat împiedică adsorbția anionilor de colorant ²⁴⁴.

De asemenea, și alți polimeri ce conțin grupe hidroxilice, ca de exemplu alcoolul polivinilic, pot fi parteneri de reacție pentru coloranții reactivi ^{245,246}.

Cea mai importantă condiție prealabilă pentru o metodă de vopsire a bumbacului, de utilitate practică, bazată pe modificarea chimică a fibrei celulozice, este posibilitatea de a se lucra în mediu apos. Realizarea acestei condiții a fost contrară punctului de vedere general în privința performanțelor unor sisteme reactive în reacția cu celuloza în mediu apos alcalin. Chiar după publicarea lucrărilor lui Rattee, Bohnert și Weingarten ²⁴⁷, Bergmann ²³⁸ și Vickerstaff ²⁴⁸ care au arătat că este posibil în principiu să se vopsească în nuanțe închise cu rezistențe satisfăcătoare la spălare fibre celulozice în mediu apos alcalin cu coloranți reactivi, solubili în apă, nu au existat interpretări concordante a faptului că majoritatea colorantului reactiv nu reacționează cu apa, ci cu celuloza.

S-au emis o serie de ipoteze pentru a explica substituția preferențială a celulozei față de hidroliză :



Una din primele teorii care a încercat să explice substituția preferențială a celulozei a fost aceea a lui Sumner și colab. ²⁴⁹⁻²⁵¹, potrivit căreia acest fapt se datorește concentrației mai mari de Cel-O^- în comparație cu OH^- în fibră, ceea ce implică postularea unui coeficient de disociere superior al celulozei față de apă. După Zollinger ²⁵²⁻²⁵⁵ moleculele de colorant legate de fibră prezintă o tendință redusă de hidroliză din motive sterice.

Bohnert și Weingarten ²⁴⁷ ca și Beckmann, Hildebrand și Pesenecker ²⁴¹ explică preferința pentru reacția fibră-colorant prin caracterul nucleofil mai pronunțat al hidroxilului alifatic în comparație cu apa. Acest punct de vedere a fost confirmat de experiențele lui Dawson, Fern și Preston ²³⁹, Ackerman și Dussy ²⁵⁶ cu substanțe model în mediu apos alcalin.

Comparându-se viteza de reacție a colorantului Procion Red H-6B cu n-propanol, izopropanol și apă ²³⁹ s-a constatat o viteză de reacție net superioară cu cei doi alcooli.

Se poate explica substituția preferențială a celulozei în comparație cu hidroliza pe baza următorului mecanism. Dacă un colorant reactiv coexistă cu celuloza în mediu apos alcalin atât grupele OH^- ale apei cit și ale celulozei sînt disponibile ca parteneri de reacție pentru colorant. Aceste grupe intră în ecuația de reacție în forma lor disociată ca OH^- și Cel-O^- ²⁴⁷⁻²⁴⁹. În condițiile în care molecula de colorant intră în sfera grupei Cel-O^- , această grupă reacționează cu grupa electrofilă a colorantului de cea 150 ori mai rapid decît OH^- ²⁵⁷. Prin urmare, substituția celulozei în mediu apos este o reacție controlată cinetic care se bazează pe caracterul nucleofil mai pronunțat al grupelor R-O^- în comparație cu cel al grupei OH^- . Condiția fundamentală pentru vopsirea reactivă a fibrelor celulozice este reactivitatea superioară a Cel-O^- în comparație cu apa.

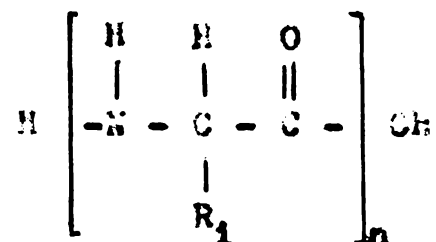
Cu toate acestea, reacția, dintr-o soluție aposă, a unui colorant reactiv cu o fibră celulozică este posibilă doar dacă se atinge pe fibră concentrația de echilibru suficient de ridicată, astfel încît particulele care reacționează cu fibra să fie deplasate din baia de vopsire suficient de rapid. Cu alte cuvinte, fibra trebuie să prezinte o capacitate de adsorbție satisfăcătoare pentru colorant. Această proprietate care este cunoscută sub denumirea de substantivitate este cea de a doua condiție fundamentală care trebuie îndeplinită pentru o reacție colorant-fibră.

În plus, trebuie să permită difuzia relativ ușoară în spațiile intermicelare chiar la temperaturi scăzute, condiție îndeplinită în majoritatea cazurilor de interacție colorant reactiv - fibră celulozică.

Reactivitatea este îmbunătățită prin creșterea concentrației de Cel-O⁻ în fibră. Bumbacul mercerizat sau tratat caustic reacționează mai ușor cu coloranții reactivi decât cel nepretratat.

4.1.2. Proteină și fibre poliamidice

Fibrele proteice includ lina, mohairul, fibrele proteice regenerate și mătasea naturală. Deoarece ele sînt amestecuri de diverși aminoacizi condensați constau din diverși monomeri^{258, 259} în contrast cu poliamidele sintetice și prin urmare conțin diferite grupe cu reactivitate diferită, față de sistemele reactive. Toate fibrele proteice au în comun următorul lanț principal avînd terminal grupea NH₂ și COOH :



Din cauza greutatei moleculare ridicate a lanțului și a grupelor NH, OH și SH disponibile din lanțul colateral, grupele terminale sînt lipsite de importanță deoarece nu joacă nici un rol în reacție, în contrast cu poliamidele sintetice.

Lanțurile colaterale pot fi subdivizate în 7 grupe :

număr de lanțuri colaterale
(moli/100 kg lînă)

Acide	65
Bazice	82
Fenolice	26
Alcoalice	152
Tip amidic	81
Cu conținut de sulf	104
Hidrocarbură	351

Dintre acestea următoarele grupe sînt potrivite ca partenerii pentru coloranți reactivi : grupele hidroxil a serinei și treoninei,

grupa SH a cisteinei, grupe OH fenolică a tirozinei, grupa NH_2 a lisinei, grupa NH a histidinei ²⁶⁰⁻²⁶³.

Doar regiunea amorfă din fibra proteinică este accesibilă reacției fără modificarea proprietăților fibrei, regiune în care sînt localizați de altfel majoritatea aminoacizilor reactivi.

În timp ce mătasea oferă rezistență redusă la penetrația colorantului, în lînă pătrunderea este obstrucționată de o peliculă rezistentă.

Reacția între colorant și fibră poate avea loc deci dependent de un proces de adsorbție care, contrar celulozei, implică un mecanism de vopsire dependent de pH. Deci echilibrul adsorbției moleculelor de colorant ce conțin grupe sulfonice trebuie să se afle în domeniul acid pentru a permite o reacție cu randament rezonabil. Pe de altă parte, $-\text{O}^-$, a cărui formare este esențială pentru substituția grupelor OH, necesită un pH de 8-9. În aceste condiții capacitatea colorantului anionic de a se îndrepta spre fibra încărcată negativ este extrem de scăzută. De altfel, flota alcalină, în special la temperaturi peste 45°C , duce la ruperea punții cistonice a lînii ^{264,265}. Însă o reacție declanșată în domeniul acid printr-un proces de adsorbție poate fi continuată prin creșterea pH-ului, de exemplu printr-un tratament ulterior blînd cu amoniac. Punțile cisteinice nu sînt prezente în mătasea naturală. Pe lângă aceasta, proporția de grupe amoniacale din mătase este mai scăzută decît în lînă fiind doar de 4,1 echivalenți de NH_2 per 100 kg de fibră. Grupele OH ale serinei, care este prezentă din abundență oferă de altfel posibilități de reacție suficiente în domeniul slab alcalin (75 echivalenți per 100 kg fibră).

Grupa SH poate fi partener de reacție ținînd seama de nucleofilicitatea ridicată ²⁶⁶.

S-au efectuat reacții model cu aminoacizi și derivați ²⁶⁷⁻²⁷⁴ pentru a se stabili condițiile de basicitate pentru reacția coloranților reactivi cu proteine. S-a constatat că grupele amino primare și secundare, de exemplu din glicină și N-acetilhistidină reacționează la valori de pH peste 5 ²⁷⁵, grupele OH alifatic, de exemplu în N-benzoilserină reacționează la valori de pH peste 10, iar grupele SH sînt accesibile la pH 4. Pe baza acestor reacții model a devenit posibil să se identifice grupele SH, OH fenolic și grupele NH ca parteneri probabili de reacție în condițiile de vopsire.

4.2. Reactivitate

Proprietatea cea mai caracteristică a unui colorant reactiv este reactivitatea față de fibră. Se acceptă ca măsură a reactivității unui colorant reactiv viteza de hidroliză a sa în anumite condiții de pH și temperatură ²⁸⁰⁻²⁹⁸. Constanta de hidroliză k_h măsurată la temperatură și pH constante, utilizată pentru această reacție de ordin pseudo-monomolecular, este valabilă doar pentru coloranții care reacționează în mediu alcalin cu grupele Cel-O⁻ ale celulozei.

Nu există nici o relație general valabilă între reactivitatea în mediu acid față de grupele aminice din lină și constanta k_h determinată în mediu alcalin. Până în prezent nu este posibilă o evaluare simplă și generală a reactivității grupărilor reactive față de lină. Este totuși posibilă o comparare a reactivității prin compararea vitezei de reacție cu un compus model adecvat, de exemplu cu un aminoacid. Derivarea și determinarea constantei de hidroliză k_h , ca o măsură a reactivității colorantului reactiv în mediu alcalin apos, se bazează pe ecuația pentru reacțiile bicolore, care este valabilă pentru majoritatea sistemelor reactive. Conform acestei ecuații descreșterea în timp ($d[R]$) a concentrației de colorant reactiv dintr-o soluție de colorant este proporțională cu concentrația de colorant și concentrația bazei [OH⁻]:

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_T = k_h b_1 \cdot [R][OH^-] \quad (1)$$

Dacă reacția are loc la pH constant, [OH⁻] poate fi inclus în constanta $k_h b_1$, încît să se obțină o expresie generală pentru determinarea valorii [R].

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_{T,pH} = k_h [R] \quad (2)$$

Valoarea lui k_h se obține din (2) prin integrare sau exprimând logaritmic (x reprezintă cantitatea de colorant care reacționează în decursul timpului t), se obține:

$$-\int \frac{d[R]}{[R]} = k_h \int dt \quad (3)$$

$$k_h = \frac{2,303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - x} \quad (4)$$

În această ecuație $[R]_0$ este cantitatea de colorant reactiv la timpul $t = 0$. Conform ecuației (4) k_h se calculează simplu dacă se determină prin analiză $[R]_0$ și x .

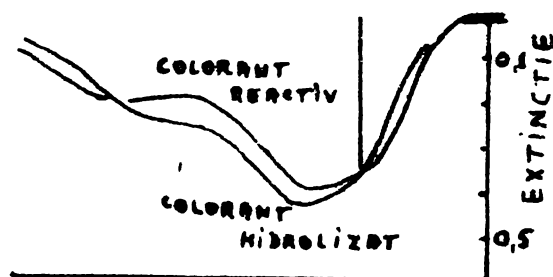


Fig. 1. Determinarea punctului izobetic la colorantul Portocaliu Procion 4-6.

O metodă generală de determinare este separarea cromatografică a produsului inițial și a produsului de hidroliză și evaluarea spectrofotometrică a zonelor separate 279-287.

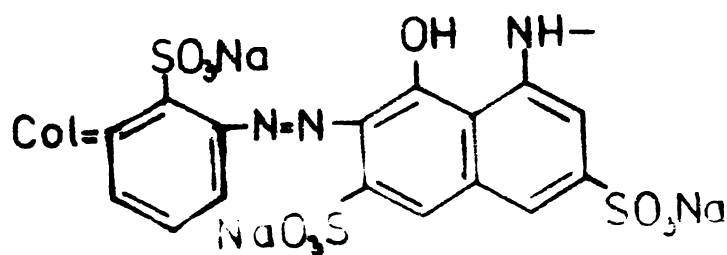
Valori precise și reproductibile ale k_h , pot fi obținute astfel printr-o serie de măsurători în timp la pH și temperatură menținute strict. În unele cazuri micșorarea cantității inițiale de colorant sau formarea produsului de hidroliză poate fi urmărită direct fotometric sau potențometric prin determinarea ionului de clor cu soluție de $AgNO_3$ 0,1 N 285.

În tabelul de mai jos se indică valorile constantelor de viteză pseudomonomoleculare pentru coloranții monoclor- și diclortriazinici cu același sistem cromofor.

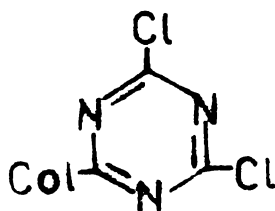
Valorile indicate în tabelul 7 s-au obținut prin determinări cromatografice. Modificările conținutului de coloranți reactivi pot fi determinate însă și prin titrarea consumului de seleniu al unei soluții de colorant cu concentrația coloranți cunoscută la un pH constant sau prin vapare.

Titrarea este de valoare practică doar dacă se cunoaște concentrația totală de colorant reactiv în amestecul de reacție ceea ce este adesea dificil de determinat datorită reacțiilor secundare. Metoda vaporirii este cea ^{mai} inexactă dintre metodele descrise fiind utilizată mai mult pentru determinarea stabilității băilor de vapare.

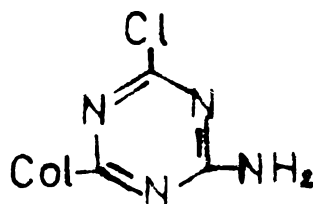
Tabelul 7. Constantele de viteză pseudomonomoleculare la pH = 10 și 60°C.



k_h



0,33



0,0047

4.2.1. Dependenta reactivității de pH și temperatura

Dacă se acceptă ca măsură a reactivității viteza de hidroliză în procesul bimolecular cu OH^- al apei la pH constant și această relație este strict valabilă, viteza de reacție a colorantului reactiv ar trebui să se modifice cu factorul 10 pentru fiecare unitate de pH. De fapt la o serie de coloranți reactivi triazinici s-au constatat abateri, în special dacă constantele pseudomonomoleculare s-au transformat în constante bimoleculare prin împărțire la concentrația OH^- . Din figură se constată că constantele bimoleculare a unor coloranți Procion se micșorează într-un anumit domeniu de pH, fapt ce a fost atribuit unei modificări a reactivității ²⁷⁹.

Această modificare a reactivității cu pH-ul a fost investi-

gată de Ackerman și Dussy ²⁸³, Ingamells, Sumner și Williams ²⁹⁷, Kleb, Sasse și Siegel ²⁹⁹, etc. și a fost explicată prin apariția unui proces de disociere. Grupa fenolică din molecula de colorant este cea mai susceptibilă la disociere.

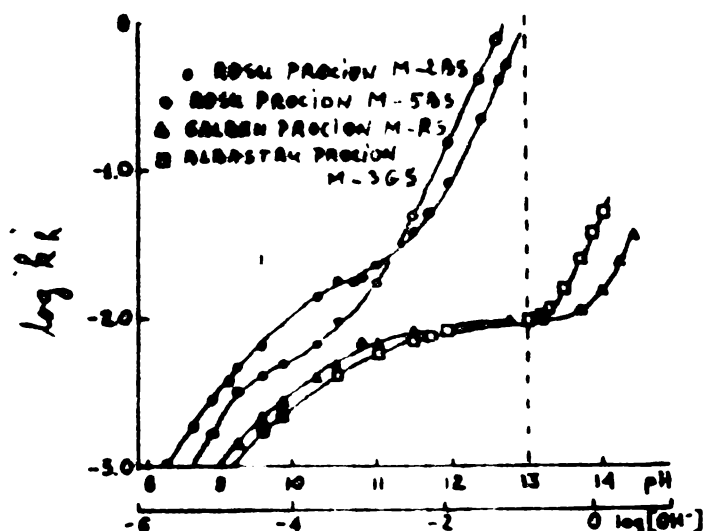


Fig. Variația constantelor pseudomonomoleculare k_p a unor coloranți Procion în funcție de pH.

În privința dependenței de temperatură a vitezei de reacție a acestor coloranți s-a constatat o mărire a vitezei de cea 3 ori la o creștere a temperaturii cu 10°C ceea ce corespunde la o energie de activare de aproximativ 24 kcal/mol.

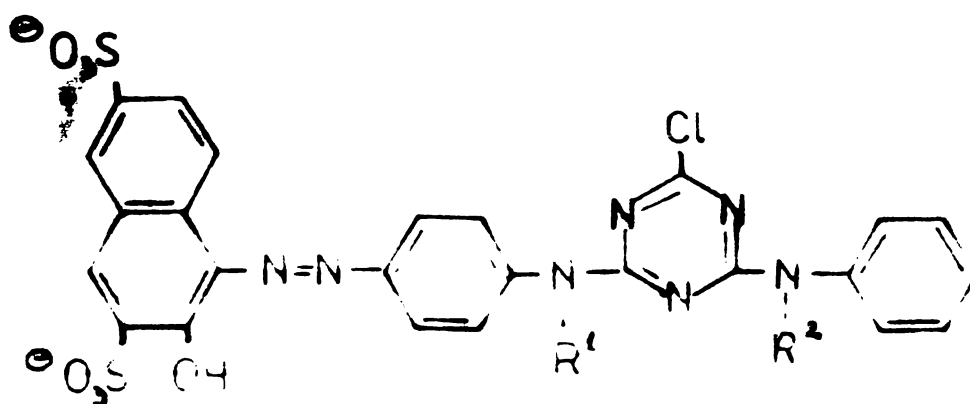
4.2.2. Influența electrolitului și concentrației asupra reactivității

Deoarece coloranții reactivi au doar o substantivitate scăzută este necesară clorură de sodiu pentru vopsirea din soluție diluată.

Component al flotei de impregnare alcaline în cazul folosirii metodei de impregnare prin două flote, sarea mărește absorbția colorantului pe celuloză și previne separarea colorantului de pe fibră de către soluția de impregnare. Electrolitul ecranază forțele de respingere dintre celuloza încărcată negativ și anionii de colorant. Dar este de așteptat pe baza mecanismului de reacție ca sarea să exercite un efect pozitiv asupra vitezei de reacție a

colorantului deoarece medii polare vor facilita formarea stării de tranziție sau intermediare de tipul complexului Keisenheimer. Dependența vitezei de reacție de concentrația ionilor din mediul de reacție este cunoscută sub denumirea de efect salin primar ^{301, 302}. De fapt se poate demonstra un efect salin primar atât pentru hidroliză cât și pentru substituția clorului reactiv, folosind compuși model solubili. Este de asemenea posibilă să se exercite datorită sării o influență pozitivă asupra substituției celulozei chiar dacă procesul de migrare pe fibră (care depinde de cantitatea de electrolit prezentă) s-a încheiat. Această influență pozitivă a sării asupra substituției celulozei poate fi folosită de exemplu pulverizând soluția de fixare pe fibră fără a se forma însă fază lichidă în țesătură. Pe lângă aceasta efectul salin va mări valoarea p_H-ului intern. Dacă colorantul precipită datorită unui exces de electrolit viteza reacției va scădea.

S-au efectuat de asemenea studii în soluții de concentrație ridicată și în cazul coloranților, care au tendința de a forma agregate. Conform investigațiilor lui Jatyner și colab. ²⁹³, Rys ²⁹⁴ asupra hidrolizei coloranților monoclorotriazinici, influența echilibrului de asociere poate fi determinată din cinetica hidrolizei coloranților. După acești autori un colorant cu structura



formează agregate dacă concentrația de colorant este 6×10^{-4} mol/l, dar nu formează la o concentrație de 6×10^{-6} mol/l. Rezultate similare au fost obținute de către Rys ²⁹⁴, care explică anomaliile din studiile cinetice parțial prin tautomerie și parțial prin echilibrul de asociere.

4.2.3. Efectul catalizatorilor asupra reactivității

Cercetările întreprinse pentru mărirea reactivității coloranților monoclorotriazinici au condus la descoperirea unor substanțe ca anumite amine terțiare, hidrazine, hidrazone etc., care măresc reactivitatea coloranților reactivi 1,3,5-triazinici de 4-8 ori. Asemenea produse au fost comercializate sub denumirea de catalizatori Cibacron CCF sau CCI ³¹⁶⁻³²². Această posibilitate este importantă pentru vopsirea cu coloranți monoclorotriazinici prin metoda exhaustivă ³²¹, prin metoda de vopsire la rece, pentru imprimare ^{316, 318}, cit și pentru metoda de vopsire continuă ^{321,322}. O altă posibilitate oferită de utilizarea unor astfel de produse este că se pot folosi coloranți din aceeași serie în condiții diferite de aplicare iar reactivitatea poate fi ajustată în funcție de cerințele impuse de procesul de vopsire sau imprimare.

Se folosesc în proporție de 0,1-10% față de colorant compuși cu formula :



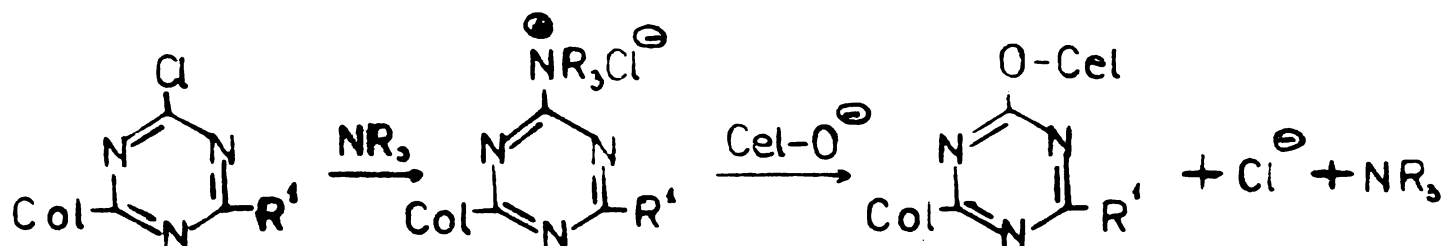
unde :

R^1 și R^2 sînt grupe alchil sau alchilen cu 1-4 atomi de carbon

R^3 - grupe alchilen cu 1-10 atomi de carbon

$X = H$ sau OH , $Y = E$ sau CH .

După Dawson ³²³ și Stamm ³²⁴ reactivitatea se modifică conform următorului mecanism :



Într-urmare procesul catalitic este o cuaternizare a aminei la atomul de carbon electrophil al triazinei, complexul de tranziție format reacționînd mai ușor cu anionul de celuloză decît cu monoclorotriazina.

Efectul catalitic crește cu creșterea basicității aminei terțiare și cu creșterea electronegativității substituentului R^1 . Deci efectul catalizatorului asupra vitezei de reacție este diferit de la

colorant la colorant.

4.2.4. Difuzie și substantivitate

Înainte ca un colorant reactiv să poată reacționa cu o fibră celulozică este necesar să migreze spre fibră din soluția apoasă. Deoarece doar fracția din colorant care a migrat se fixează pe fibră, în timp ce colorantul rămas în soluție poate hidroliza în condițiile reacției, se poate stabili o relație cantitativă între constanta vitezei de reacție, constanta de difuzie și cantitatea de colorant care a migrat pe fibră.

Deci cele trei date fundamentale care descriu performanțele de vopsire ale unui colorant reactiv sînt proprietățile de difuzie, substantivitatea și reactivitatea ³²⁵.

După Sumner ³²⁵ ecuația (5) descrie relația între viteza reacției colorant-celuloză (K_{cel}), cantitatea de colorant fixată substantiv pe fibră (Q_p) și constanta de difuzie (D):

$$Q_p = C_p \left(t + \frac{1}{2 K_{cel}} \right) \cdot (D \cdot K_{cel})^{1/2} \quad (5)$$

unde :

Q_p - cantitatea de colorant care reacționează cu fibra în timpul t

C_p - concentrația de colorant în substrat

K_{cel} - constanta vitezei de reacție pentru reacția fibră-colorant

D - constanta de difuzie

t - timpul

Prin diferențierea ecuației, după Rattee ³²⁶, eficiența (F), ce însumează substituția celulozei și hidroliza, are expresia :

$$F = 2.3 \left(\frac{D}{K_h} \right)^{1/2} \quad S = \frac{Q_p}{C_h} \quad (6)$$

În această ecuație I este o constantă caracteristică pentru fiecare colorant $[(K_{cel}/K_h)]^{1/2}$ în timp ce S reprezintă substantivitatea. Descreșterea lui F cu creșterea temperaturii este atribuită descreșterii substantivității S și creșterii lui K_{cel} . Dacă vopsirea se realizează cu o floță diluată, randamentul este direct proporțional cu substantivitatea ceea ce rezultă din relația anterioară.

Este dificil să se măsoare constanta de difuzie D direct în

condițiile de vopsire deoarece colorantul va reacționa în mediu alcalin atât cu celuloza cit și cu apa încât se pot trage concluzii indirecte doar din măsurători în domeniul neutru. Sumner și Taylor ³²⁷ au ajuns la concluzia că diferențele în privința capacității de difuzie între diverși coloranți reactivi 1,3,5-triazinici sînt considerabile. Pe de altă parte, la unii coloranți constanta de difuzie crește cu creșterea pH-ului în timp ce la alții descrește (tab. 7)

Viteza de difuzie nu guvernează doar procesul de fixare ci și viteza cu care fracția de colorant nefixată este spălată ³²⁸. Influența difuziunii este notabilă în special în procesul de imprimare.

După Zollinger substantivitatea $S = C_F/C_H$ se calculează determinînd valorile absorbției în procente în faza de echilibru, luînd în considerare raportul de flotă L :

$$S = \frac{L \cdot E}{100 - E}$$

Din motive lesne de înțeles, proprietățile de difuzie și de substantivitate operează în sensuri opuse.

Capponi și Senn ³³⁰ au reprezentat radicalul coeficienților relativi de difuzie în funcție de procentul de epuizare al flotei. Coloranți cu constituție similară au fost localizați pe benzi înguste pornind de la colțul de sus stînga spre cel de jos dreapta. Termenul "constituție similară" semnifică atât sistem cromofoar cit și grupă reactivă identice. Influența diferitelor sisteme cromofoare este prezentată schematic în figura 3 .

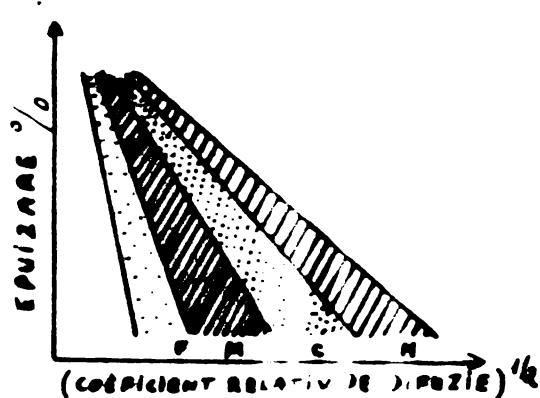


Fig. 3 Influența constituției chimice a coloranților reactivi asupra substantivității și proprietăților de difuzie
 N - coloranți nepetalizați ; C - colorant complex metalic 1 : 1 ; K - colorant complex metalic 2 : 1, coloranți ftalocianinici.

Tabel 2a Valori extrapolate ale coeficientului de difuzie ($\text{cm}^2/\text{min} \times 10^6$)
 în soluție alcoolică la un anumit volum și concentrație de
 colorant (D_p în mol/l)

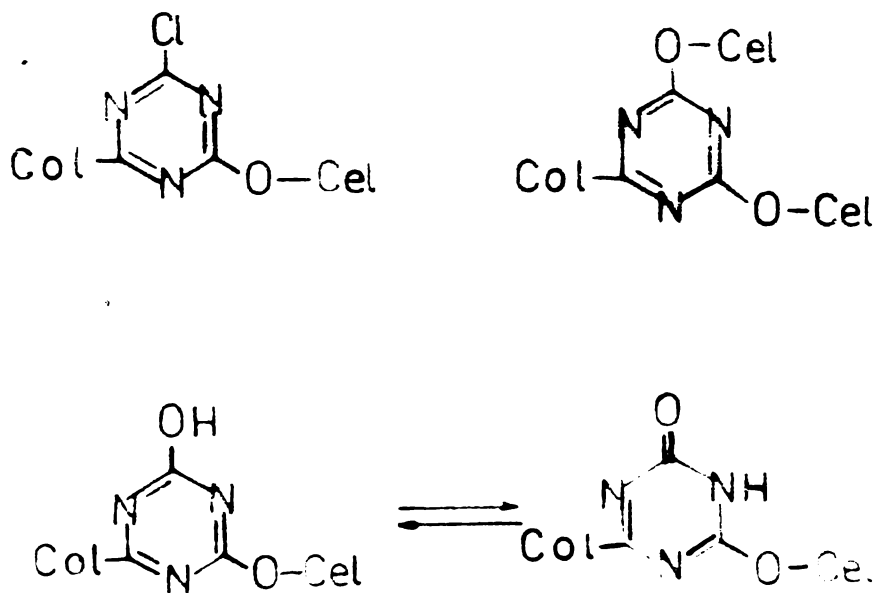
Masa de colorant în soluție: $0,4 \times 10^{-3}$ g și $0,6 \times 10^{-3}$ g
 Volumul soluției: 10 cm^3 și 10 cm^3
 Temperatura: 20°C și 20°C

D_p	$0,4 \times 10^{-3}$ g	$0,6 \times 10^{-3}$ g	$0,4 \times 10^{-3}$ g	$0,6 \times 10^{-3}$ g	$0,4 \times 10^{-3}$ g	$0,6 \times 10^{-3}$ g
6,0	280	270	5,9	7,2	6,7	40
8,0	280	270	6,6	6,1	7,4	36
10,1	280	270	7,4	6,6	8,0	30
12,7	280	280	7,2	6,9	11	23
15,0	300	300	8,2	10	12	11
17,5	300	400	6,6	11	13	8,9
19,9	400	500	7,5	12	14	10
22,4	600	700	11	14	17	13
24,7	1300	1500	13	17	20	16

Notă: Determinările s-au făcut pe fibră de viscoză, temperatură 20°C , mol $0,5\%$, concentrația tonică.

4.2.5. Performanțele reactive ale coloranților diclor-1,3,5-triazinici

Conform investigațiilor lui Rattee 331,332, Fern și Preston 333, Dawson 334 și T.Vickersstaff 335, al doilea atom de clor a colorantului diclorotriazinic determină o mărire a randamentului total al vopsirii de până la 20%. Se pot distinge alături cele trei tipuri de legături colorant-fibră și forma tautomeră cetonică :



O substituție polifuncțională a celulozei poate produce însă și o micșorare a rezistenței materialului textil.

4.3. Procesul de vopsire privit ca reacție eterogenă

4.3.1. Viteza de fixare și randamentul

4.3.1.1. Fibre celulozice

În contrast cu hidroliza și reacțiile model omogene, fixarea colorantului reactiv pe fibră este o reacție chimică eterogenă în care procesele de adsorbție și reacția chimică cu celuloza și apa se suprapun și se influențează reciproc. Un colorant reactiv este caracterizat și prin randamentul de fixare ce poate fi atins în condiții diferite de fixare. Un alt factor important este viteza acestui proces de fixare. Acești doi factori pot fi determinați

din curbele de fixare în care se reprezintă randamentul în funcție de timp. Ackermann și Dussy, Capponi și Barthold, Thum și Benz, etc. 336-341 au publicat astfel de curbe pentru vopsiri cu coloranți reactivi prin diverse tehnici de vopsire din care se indică în figura 4 una dintre acestea.

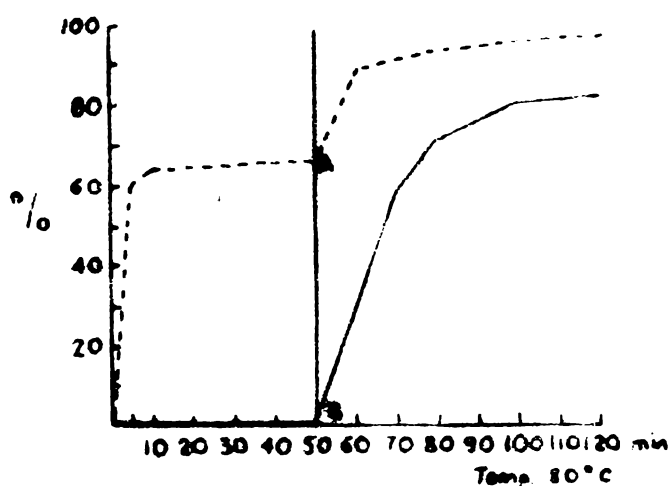


Fig. 4 Efectul timpului de adăugare a alcaliilor asupra curbelor de epuizare și de fixare. Fibre de viscoză fixată cu Na_2CO_3 , prin metodă în două faze. Adăugare de alcalii după 30 minute, vopsire cu 1% Albastru marin Cibacron RS. A - curba de epuizare ; B - curba de fixare.

Curba de fixare în cazul vopsirii exhaustive a fost obținută prin determinarea fotometrică a conținutului de colorant din flota de vopsire atât înainte cât și după procesul de vopsire. Frația de colorant fixată substantiv pe floa s-a extras separat.

Viteza de fixare se măsoară cu ajutorul curbei de fixare fiind însă o mărime ce nu depinde doar de viteza de reacție ci și de echilibrul de absorbție ³⁴² al colorantului, de viteza de difuzie, de accesibilitatea ^{343, 344} grupelor Cel-OH și în procesele continue de viteza de încălzire a materialului textil. În funcție de condițiile de aplicare predomină unul sau altul dintre efecte. În general viteza de fixare crește cu creșterea reactivității, substantivității și difuziunii ^{345, 346}.

Luându-se în considerare o serie de ipoteze simplificatoare ³⁴⁷⁻³⁴⁹, s-a obținut formula :

$$\frac{\text{Col}_{\text{fixat}}}{\text{Col}_{\text{hidrolizat}}} = \frac{k_{\text{Col}} [\text{Col-OH}]}{k_{\text{h}} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (7)$$

Această formulă este valabilă pentru reacțiile monomoleculare la care se presupune că $[\text{Col-OH}]$ și $[\text{H}_2\text{O}]$ nu se modifică în timpul reacției. Deoarece hidroliza are loc cu aceeași viteză în soluție ca și pe fibră ³⁵⁰ constantele de hidroliză calculate independent pot fi inserate pentru k_{h} .

4.3.1.1.1. Influența pH-ului și a temperaturii

Hildebrand și Kuth ³⁵¹, van der Aals ³⁵² au constatat că mărirea pH-ului conduce la creșterea pronunțată a vitezei de fixare. Curbele de fixare prezintă o pantă mai pronunțată și se aplatizează după timpi de fixare mai scurți.

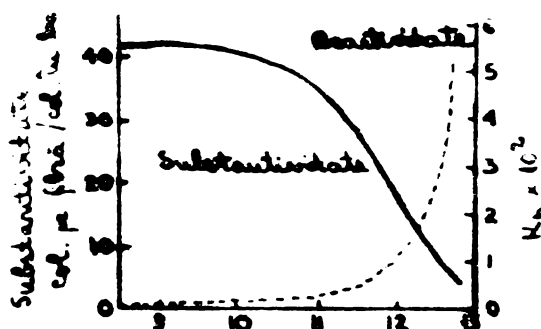


Fig. 5 Influența pH-ului asupra substantivității și reactivității colorantului Roșu brilliant Precion L-2BS ^{353,354}.

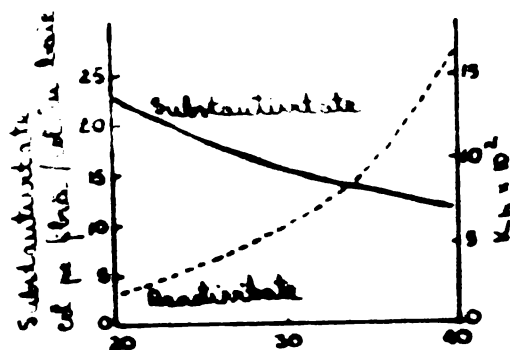


Fig. 6 Influența temperaturii asupra substantivității și reactivității colorantului Roșu brilliant L-2BS.

4.3.1.1.2. Influența auxiliarelor asupra fixării

S-a constatat a fi utilă utilizarea ureei ca auxiliar în procesul de fixare când vopsirea fibrei se face din flotă concentrată sau se imprimă. Acțiunea ureei constă într-o mărire a vitezei de fixare și a randamentului, determinând și o mărire a penetrabilității materialului textil ³⁵⁵⁻³⁵⁹.

În cazul imprimării pe fibrele de viscoasă randamentul maxim este deseori obținut printr-o pretratare cu o soluție de uree ³⁶⁰.

Cantitatea de uree necesară pentru o fixare optimă este diferită și depinde de substantivitate și de temperatura de fixare. Ea acționează ca agent de gonflare a celulozei ³⁶¹⁻³⁶⁴, mărește viteza de difuzie a colorantului în fibră ³⁶⁵ și previne suprauscarea celulozei în timpul uscării și depositării ³⁶⁶.

4.3.1.2. Lână și fibre poliamidice

Criteriul de bază pentru vopsirea rezistentă a lână și coloranții reactivi este gradul de fixare covalentă a colorantului pe fibră ³⁶⁷. Aceasta este determinat de proprietățile individuale ale fiecărui colorant și de condițiile de fixare. Cei mai importanți factori care guvernează reacția sînt temperatura și pH-ul mediului de reacție. Acești factori determină atât gradul de adsorbție cât și gradul de fixare. Ambele procese pot fi separate și pot fi descrise prin curbele de adsorbție și fixare. Un exemplu este indicat în figura 7.

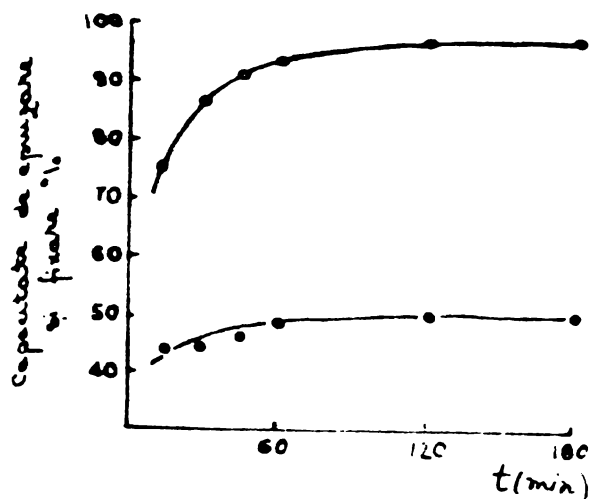


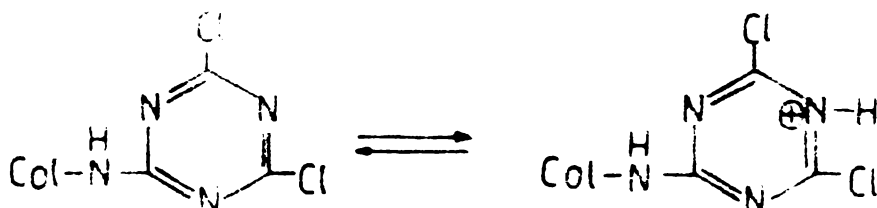
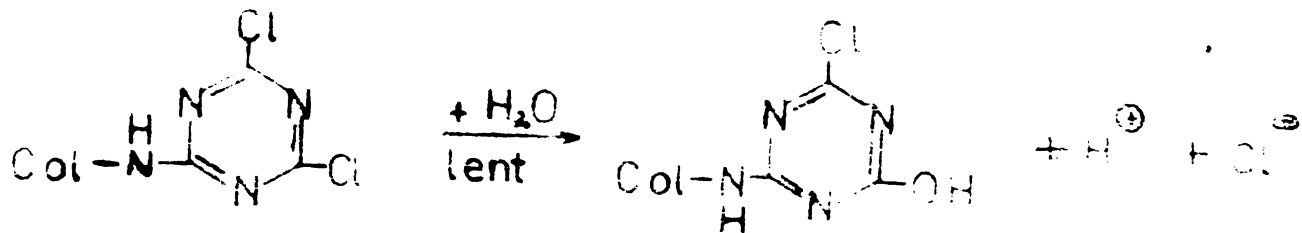
Fig. 7 Randamentul fixării și epuizării băii de vopsire a lână cu coloranți Procion la 100°C.
● fixarea coloranților Procion ;
○ epuizarea coloranților Procion.

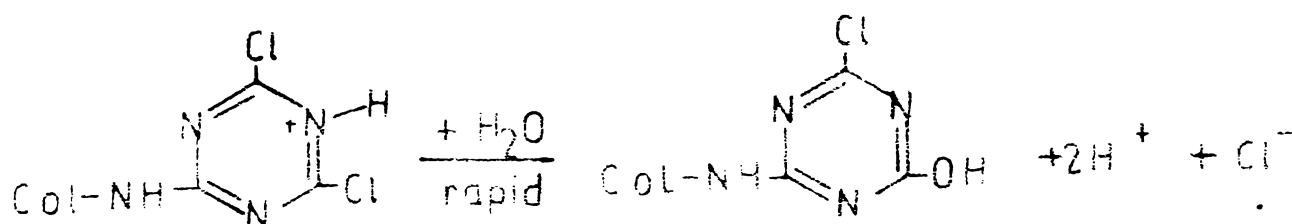
4.4. Condiții de aplicare

4.4.1. Hidroliza și viteza de hidroliză în formulări de coloranți

Faptul că coloranții reactivi triazinici reacționează cu apa este decisiv atît pentru randamentul vopsirii cît și pentru performanțele de aplicare înainte de vopsire sau imprimare. Aceste proprietăți de aplicare sînt : stabilitatea la depozitare a coloranților, stabilitatea flotelor de vopsire și a pastelor pentru imprimare precum și modificările în conținutul de colorant reactiv cauzate de degradarea la cald a formulărilor de coloranți 378-380.

Stabilitatea în timpul uscării și depozitării este guvernată de valoarea pH-ului soluției din care s-a izolat colorantul. Unii coloranți pot fi izolați în condiții de aciditate scăzută fără o scădere a reactivității prin hidroliză pe cînd la alți coloranți ce se protonază cu ușurință ^{381, 382} izolarea și depozitarea se poate face doar în condiții neutre. Coloranții diclorotriazinici se izolează optim în prezența unor sisteme tampon. Dacă astfel de amestecuri tampon se încorporează în produsul comercial, stabilitatea formulărilor de coloranți este considerabil îmbunătățită deoarece orice urmă de acid clorhidric poate fi responsabilă pentru reacția autocatalitică indicată mai jos, care va inactiva cantități mari de colorant într-un timp scurt:





Deoarece în procesul de vopsire colorantul și celuloza sînt puse în contact înainte de adăugarea carbonatului de sodiu, dacă vopsirea se realizează în flotă diluată, poate apărea un interval de timp intermediar lung între alcalinizarea soluției de colorant și reacția colorant-fibră.

Timpul în care o formulare de colorant poate fi depozitată fără o modificare notabilă a reactivității poartă denumirea de stabilitatea flotei (fig. 8), sau stabilitatea pastei pentru imprimerie.

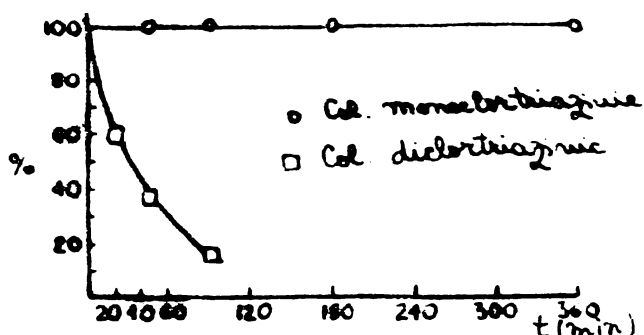


Fig. 8. Hidroliza coloranților mono- și diclorotriazinici în flote alcalinizate cu carbonat de sodiu. Concentrație colorant 10^{-2} mol/l, 20 g/l carbonat de sodiu, 100 g/l uree, 25 °C.

În acest interval de timp valoarea pH-ului formulării de colorant scade.

4.4.2. Metode de epuizare

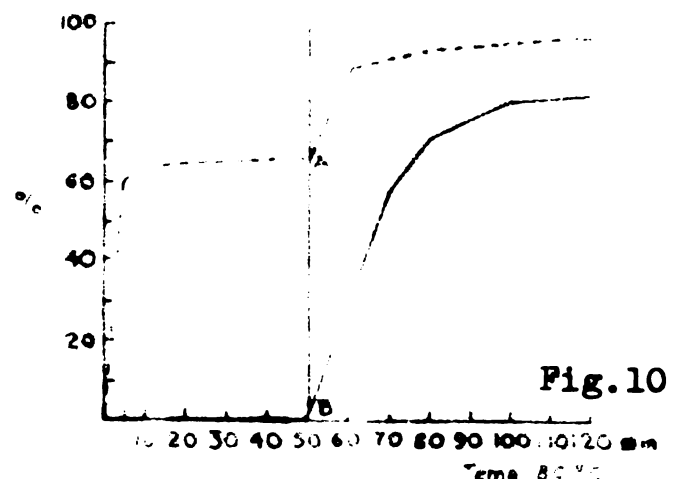
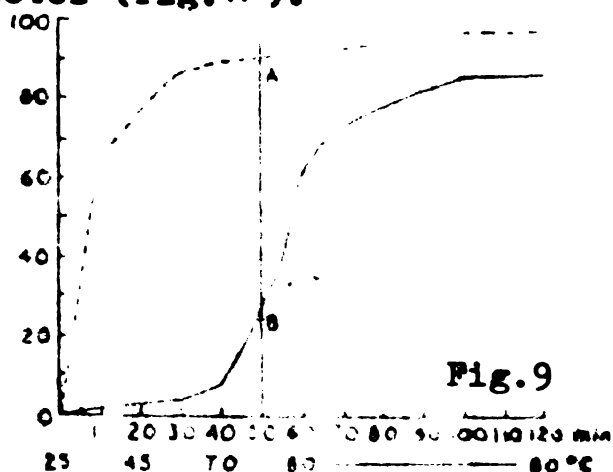
Vopsirea în flote diluate se realizează în mod obișnuit în 2 faze : adsorbția fizică din flota cu săruri datorită substantivității și reacția cu fibra, accelerată prin adăugarea de alcalii, după ce s-a ajuns la un echilibru de adsorbție. Prima fază durează în mod obișnuit 30 minute, iar cea de a doua 90 minute.

Performanțele diverselor serii de coloranți sînt diferite constatîndu-se totodată diferențe caracteristice chiar între coloranții din aceeași serie 383-386.

Figura 9. prezintă un exemplu de vopsire substantivă cu co-

lorantul Albastru închis Cibacron B2 prin metoda în două faze. Alături de această metodă cunoscută ca "metoda normală de vopsire" s-a dezvoltat o altă metodă într-o singură fază. În figura se indică un exemplu pentru această metodă de vopsire cu colorantul indicat anterior. Sarea, baza și colorantul se adaugă concomitent. Vopsirea se începe la temperatură scăzută, iar gradul de adsorbție necesar se atinge prin încălzire progresivă până la temperatura de fixare. Tehnic este relativ ușor a se conduce vopsirea în acest mod, însă rezultatele nu sînt cele optime.

Un alt procedeu ce permite un control mai riguros al procesului de epuizare este procedeul cunoscut și sub denumirea de "metodă de vopsire prin migrare". La această metodă colorantul este utilizat în același mod ca la metoda normală de vopsire însă adăugarea sării se face în porțiuni mici înainte de adăugarea alcaliilor. Aceasta permite un control foarte bun al procesului de adsorbție chiar și în cazul coloranților substantivi și a flotelor diluate. În mod obișnuit se utilizează soda calcinată indiferent de reactivitate și doar în cazuri excepționale, de exemplu la temperaturi ridicate, pentru a se asigura o penetrație mai bună se folosește bicarbonatul de sodiu. În cazul tipurilor cu reactivitate mai scăzută și flote diluate se utilizează uneori hidroxidul de sodiu, fosfatul trisodic sau amestecuri de hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu anhidru. Ajustarea vitezei de reacție, pentru a se atinge timp de reacție doriti de cea 2 ore, se realizează prin temperatură de vopsire : 20-30°C la coloranții diclorotriazinici cu reactivitate mare (Procion B) și 60-70°C la coloranții monoclorotriazinici (Procion R, Cibacron). Coloranții cu o viteză de vopsire satisfăcătoare la 20-40°C sînt cunoscuți sub denumirea de "coloranți reci", iar cei la care vopsirea se realizează la 60-80°C sînt denumiți "coloranți calzi". Prin creșterea temperaturii are loc o scădere a substantivității care este compensată prin mărirea cantității de clorură de sodiu adăugată flotei (fig. 4).



Figurile 9 și 10 prezintă vopsirea pe viscoză în două faze, respectiv într-o singură fază. A - curba de egalizare, B - curba de fixare.

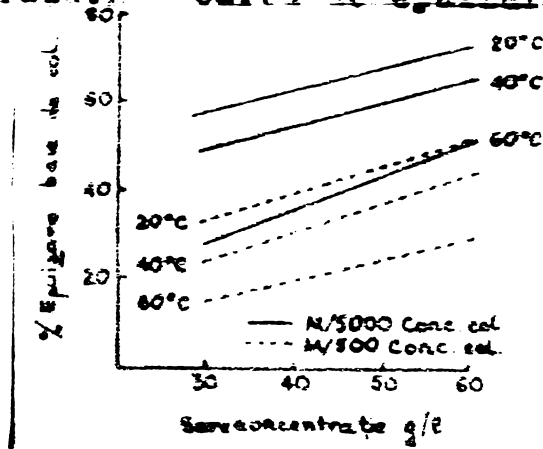


Fig. 11. Sensibilitatea față de clorură de sodiu la o vopsire rece" tipică cu colorant Procion la diverse temperaturi - Roșu Procion M-5BS (CI Reactive Red 2).

Conținutul de clorură de sodiu este de aproximativ 50 g/l de clorură de sodiu sau sulfat de sodiu pentru "coloranții reci", 50-100 g/l pentru "coloranții calzi" putînd ajunge în unele cazuri de vopsire în flote diluate pînă la 200 g/l. Raportul de flotă depinde de natura materialului textil și de aparatura utilizată variînd între 5:1 și 50:1.

Ungermann ³⁸⁸, Sumner și Vickerstaff ³⁸⁹, Fowler ³⁹⁰, Rattee ^{391, 392}, Marshall ³⁹³, Haelters ³⁹⁴, Bell ³⁹⁵, Schulze-Brancke ³⁹⁶, Fröhlich ³⁹⁷, Reuben și Hall ³⁹⁸ au cercetat vopsirea celulozei, realizată pe căi diferite și pe o mare varietate de calități de fibre, exploatînd variate posibilități tehnice.

Tabelul de mai jos compară condițiile de vopsire cu coloranți mono- și diclorotriazinici prin metoda jig.

Tabelul 8.

Compararea condițiilor de vopsire prin metoda jig cu coloranți Procion M și Procion H

	Coloranți Procion M	Coloranți Procion H
Temperatură	30-60°C	60-90°C
Alcalii	Carbonat de sodiu anh. sau carbonat de sodiu anh./bicarbonat de sodiu	Hidroxid de sodiu
Concentrația electrolitului	30-60 g/l	40-100 g/l
Timp de vopsire fără săpunire	aprox. 1 h	aprox. 1 h

4.4.3. Vopsirea continuă și metode de imprimare

Procesele de vopsire continuă și imprimerie diferă din punct de vedere cinetic de metodele prin epuizare în primul rând prin viteza de fixare superioară. Colorantul nu este transportat din floață spre fibră doar prin procesul de epuizare ci și prin vaporizarea fazei lichide. Substantivitatea prea mare va deranja procesul de impregnare și poate duce la neuniformități 399-403. Pe de altă parte dacă substantivitatea colorantului este insuficientă, colorantul va migra în cazul în care materialul este uscat în condiții neomogene. Coloranții cu substantivitate scăzută și capacități de difuzie mare sunt cei mai potriviți pentru vopsiri continue și imprimerie 404,405.

Fixarea se realizează prin tratament șoc cu alcalii, prin șoc termic sau prin combinarea lor 406.

În funcție de utilizarea simultană sau separată a alcaliilor și colorantului, aceste metode se subdivid în procese cu una sau două băi sau în una sau două faze 407-409.

Metoda "într-o singură baie" și "în două băi" a fost elaborată pentru imprimaria și vopsirea poliesterului în amestec cu celuloza 410-412.

Metoda "într-o singură baie" constă în aplicarea colorantului pe materialul textil cu alcalii și fixare prin tratare cu abur la 100-102°C.

Metoda "în două băi" constă în impregnare cu uree, aplicarea unui tratament intermediar de uscare și fixare, după trecerea materialului textil printr-o baie cu alcalii, fixarea realizându-se prin tratare cu abur. Fixarea poate fi realizată însă și prin șoc de alcalii fără tratament cu abur dacă se mărește temperatura băii 413. De exemplu, imprimaturile neutre cu coloranții Roșu brilliant M-2BS sau Rubinia Procion M-BS sunt fixate după o uscare intermediară, într-o baie formată din 20 părți carbonat de sodiu anhidru, 0,6 părți hidroxid de sodiu, 10 părți sulfat de sodiu și 100 părți apă, timp de fixare 15 secunde la 30°C. Pentru coloranți cu reactivitate scăzută se mărește temperatura de fixare până la 95°C în funcție de reactivitate. După impregnarea cu o floață de dezvoltare alcalină a imprimaturilor sau vopsirilor uscate, fixarea se poate realiza prin simplă expunere la aer.

4.5. Degradarea legăturii colorant-fibră

Dacă o fibră textilă vopsită se clătește pînă ce apa de clătire devine limpede, și dacă fibra este apoi expusă la tratament acid sau alcalin, gradul de sîngerare depinde de pH și temperatură. Deci o parte din colorantul legat chimic de celuloză este scindată prin hidroliză, fracția scindată depinzînd de stabilitatea legăturii. Acest colorant va colora baia de tratament sau în testele uzuale de rezistențe la tratamente umede materialul martor. Chiar dacă cantitatea este redusă, această hidroliză poate determina o scădere considerabilă a rezistenței la tratamente umede. Dependența hidrolizei de pH permite tragerea unor concluzii referitoare la mecanismul reacției de disociere în timp ce dependența de temperatură permite obținerea unor informații asupra energiei de activare ⁴¹⁵.

Constantele de hidroliză pentru o anumită temperatură se obțin prin fierberea materialului textil vopsit și determinarea la diverse intervale de timp a cantității de colorant hidrolizat (procente față de cantitatea de colorant prezent) ^{415,416}. Pentru o serie de coloranți reacția în faza inițială este pseudomonomoleculară.

Experiențele lui Zollinger ^{417,418} au arătat că cinetica hidrolizei nu urmează o lege simplă ci se poate modifica în funcție de tipul legăturilor.

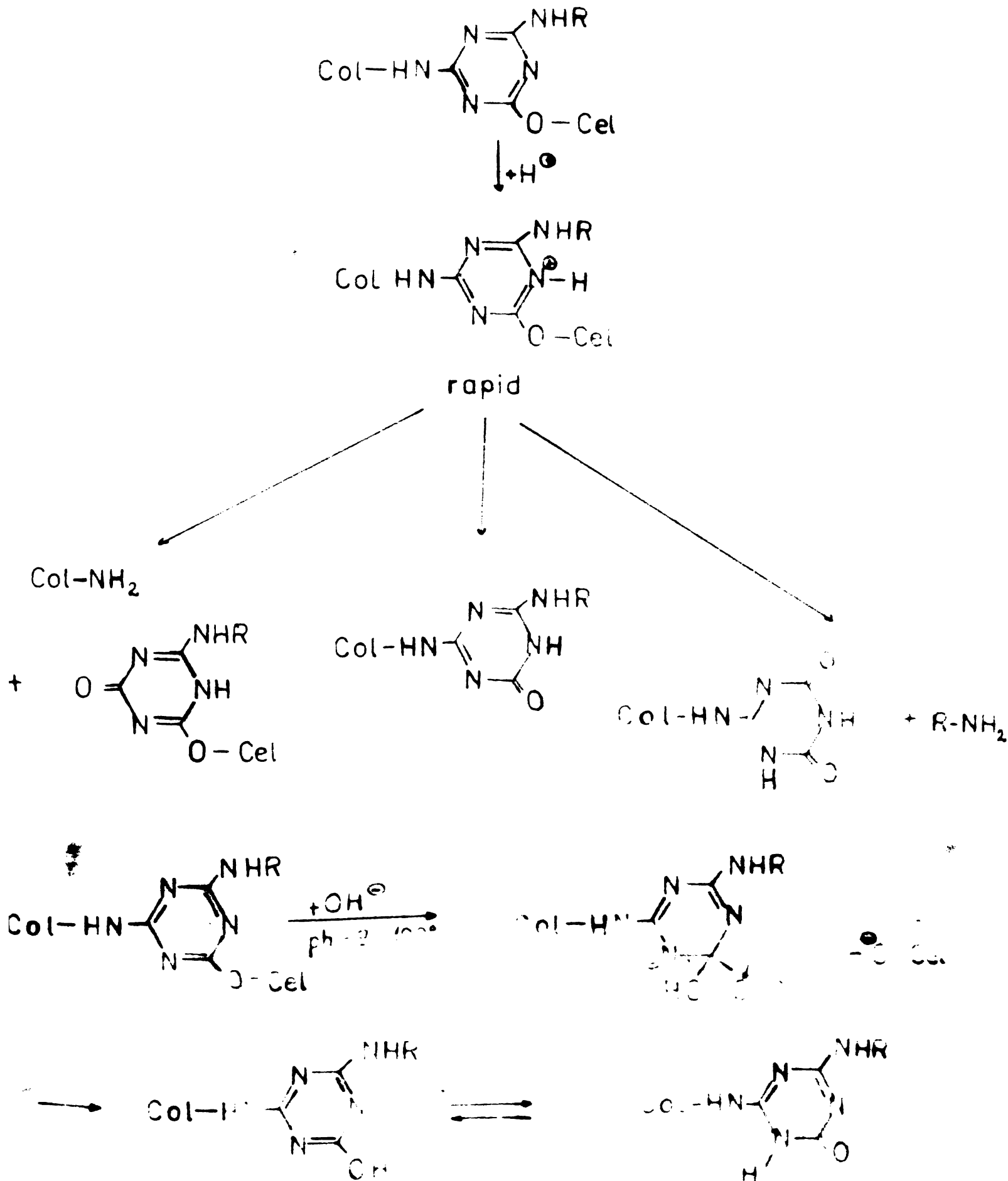
Din studiul curbelor de hidroliză publicate în literatură rezultă că vopsirile pe celuloză prezintă un maxim de stabilitate între pH 6 și pH 7 și că cantitatea de colorant hidrolizat crește la valori de pH peste și sub acest interval.

În privința mecanismului hidrolizei coloranților triazinici Rattee ⁴¹⁹ propune mecanismele prezentate în schemele de mai jos.

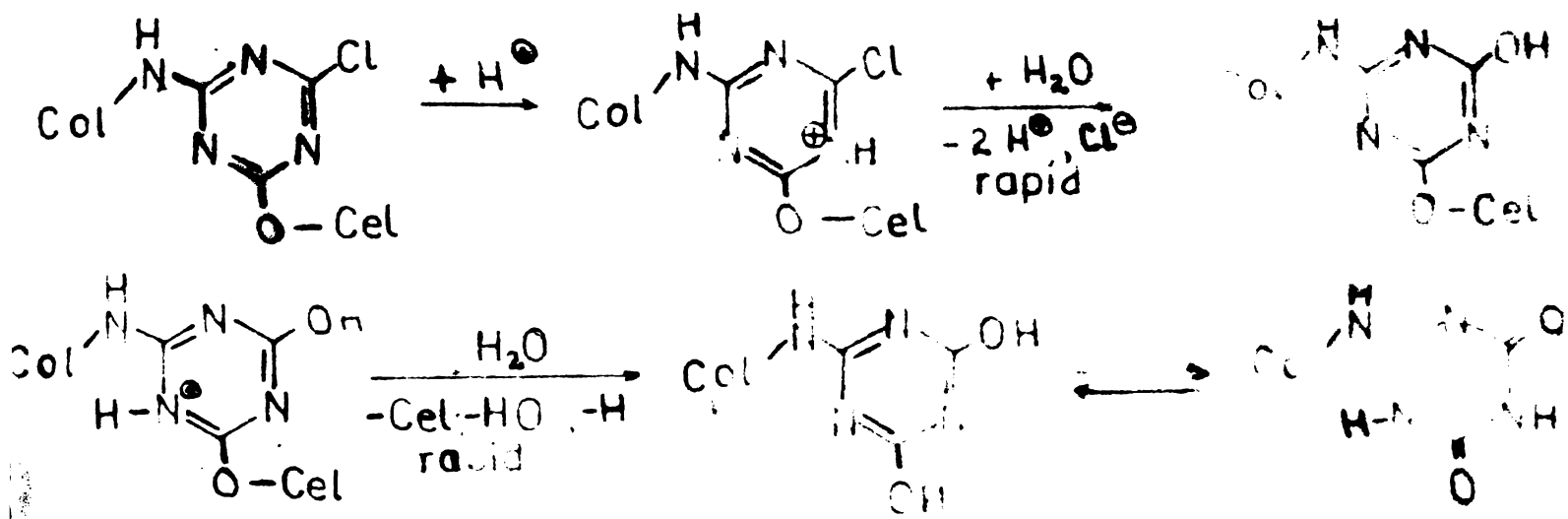
Contrar acestui punct de vedere Zollinger ⁴¹⁷ presupune o cataliză specifică a ionului hidroxeniu, bazîndu-și concluziile pe dependența pronunțată a hidrolizei acide a legăturii colorant-fibră de pH. Cinetica este explicată prin formarea ionului de triazoniu ca etapă intermediară. Ionul de triazoniu prezintă o reactivitate superioară triazinei deoarece are loc o creștere a electro-positivității carbonului de legătură prin asocierea unui proton, încît se realizează un atac mai ușor al ionului triazoniu de către molecula de apă. Accelerarea este proporțională cu concentrația protonilor ^{417,418}. Mecanismul propus s-a bazat și pe constatarea experimentală că nu s-au regăsit coloranți monoclortriazinici prin

degradarea vopseirilor cu celeranți diclorotriazinici.

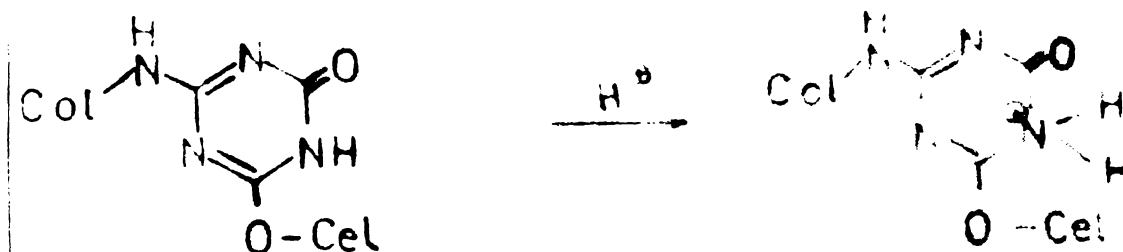
Mecanismele degradărilor în mediu acid și basic propuse de Rattee sînt următoarele :



Mecanismul degradării în mediu acid propus de Zollinger este următorul :



Acidul pus în libertate prezintă un efect autocatalitic :



Coloranții dihalotriazinici pot ataca la celuloză bi-funcțional. Astfel de legături pot fi responsabile pentru modificarea cineticii reacției de ordin pseudomonomolecular.

În astfel de coloranți unul din cei doi atomi de clor va reacționa cu celuloza. Al doilea atom va rămâne fie neschimbat, va fi hidrolizat sau va reacționa de asemenea cu celuloza. Pentru a preveni hidroliza celui de al doilea atom de clor în timpul spălării, materialul vopsit poate fi tratat ulterior cu o soluție de etilendiamină de concentrație 1 g/l. Colorantul hidrolizat este reținut pe fibră sub formă de precipitat insolubil în apă dacă tratarea ulterioară se efectuează cu produși de condensare diciandiamidă-formaldehidă, compuși policuaternari sau derivați ai guanidinei : mărcile Levogen (Bayer) sau Fixanol PN (I.C.I.).

Investigații recente asupra hidrolizei colorant - fibră catalizată acid au arătat că constanta bimoleculară de hidroliză este independentă de concentrația ionilor din mediul de reacție.

Cinetice se pot distinge două tipuri de astfel de legături : una care este prezentă în concentrație relativ scăzută și hidrolizează foarte rapid și alta care este mai stabilă.

5. CERCETARI ORIGINALE

5.1. Introducere

Deși coloranții reactivi 1,3,5-triazinici reprezintă o clasă vastă de coloranți cu importanță aplicativă deosebită, lansați pe piață încă din 1956, studii sistematice legate de sinteza acestora lipsesc în literatura de specialitate.

Deoarece marea majoritate a coloranților reactivi 1,3,5-triazinici de importanță comercială se obțin prin condensarea clorurii de cianuril cu aminocoloranți, și în primul rând aminoazeicii, prezenta teză și-a propus să aducă o contribuție la optimizarea sintezei acestora prin elucidarea cineticii și mecanismului reacției de hidroliză a 2,4,6-triclor-1,3,5-triazinei în mediu de apă-dioxan, respectiv de condensare a acestora cu coloranți aminoazeicii.

Pentru elucidarea cineticii și mecanismului reacțiilor de mono- și dicondensare a clorurii de cianuril cu coloranți aminoazeicii s-au utilizat drept substanțe model 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți respectiv produsele lor de monocondensare cu clorura de cianuril. S-au elaborat de asemenea procedee de sinteză a unor 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți, 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite și 2-clor-4,6-bis(arilazoarilamino)-1,3,5-triazine substituite de înaltă puritate care s-au caracterizat prin proprietățile lor spectroscopice. S-au determinat în plus în cazul 4-aminoazobenzenilor-4'-substituiți sintetizați constantele de basicitate, utilizate în corelările cu constantele cinetice.

5.2. Sinteză și caracterizarea unor 4-amino- și 4-nitroazobenzeni 4'-substituiți și a produsilor de mono- și dicondensare cu clorura de cianuril

5.2.1. Sinteză și caracterizarea unor 4-amino- și 4'-nitroazobenzeni 4'-substituiți

5.2.1.1. Sinteză și caracterizarea prin cromatografie în strat subțire, analiză elementară și puncte de topire

4-Aminozobenzenu și unii din derivații săi 4'-substituiți sînt compuși cunoscuți de mult timp și utilizați drept coloranți baziici direcți pentru lînă, mătase și piele tăbăcită sau cu mordanți pentru bumbac și alte fibre celulozice : 4-aminozobenzenu (Colour Index 11.000 Solvent Yellow 1)⁴²⁰, 4'-nitro-4-aminozobenzenu (Colour Index 11.005 Disperse Orange 3)⁴²⁰, 4'-dimetilamino-4-aminozobenzenu (Colour Index 11.025 Disperse Black 3)⁴²⁰.

Datorită condițiilor de puritate severe ce se impun substanțelor ce se utilizează în studiile cinetice a fost necesară fie îmbunătățirea rețetelor de sinteză existente fie elaborarea unor noi rețete. În majoritatea cazurilor au fost necesare purificări ale produșilor bruți pentru a se obține produse perfect unitare.

4'-Metil-, 4'-nitro-, 4'-clor-, 4'-acetil- și 4'-carboxi-4-aminozobenzenui s-au obținut prin reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu ale anilinelor 4'-substituite cu anilină avînd gruparea amino protejată prin combinația bisulfitică a formaldehidei 421,422,425.

4'-Dimetilamino- și 4'-hidroxi-4-aminozobenzenui s-au sintetizat prin cuplarea p-nitroanilinei diazotate cu N,N-dimetilanilină, respectiv cu fenol, urmată de reducere cu sulfură de sodiu⁴²³.

4-Aminozobenzenu s-a obținut prin transpoziția N¹N³-difeniltriazenei⁴²⁴ iar acidul 4-aminobenzen-4'-sulfonic prin sulfonarea 4-aminozobenzenui⁴²⁵.

Purificarea produșilor s-a realizat prin extracții, recristalizări fracționate, disolvări și reprecipitări pînă la existența unei singure componente în cromatogramă. La analizele cromatografice în strat subțire s-au utilizat plăci de silicagel G "Merck", grosime strat 0,25 mm, iar drept eluenți clorură de metilen (A) și benzen-acetonă 16:1 (B). Developarea s-a realizat prin procedeul ascendent.

În tabelul 9 sînt indicați coloranții sintetizați, valorile R_F pentru cei doi eluenți, punctele de topire și rezultatele analizei elementare.

Tabela 3. Caracterisarea esențelor 4,4'-diaminotoluil sintetizată prin cromatografie în strat subțire, după ce toată și analiza elementară.



R ₂ (A)	R ₁ (B)	Culoarea spotului	dat.	Analiza elementară					
				C	H	N	O		
112	0,17	brună	194-196	67,97	6,71	25,21	0,01	6,42	25,11
110	0,13	neclust	191-192	67,53	5,02	19,72	0,00	4,37	19,56
115	0,03	galben	150-150	70,0	6,2	13,0	70,2	0,0	19,72
11	0,04	galben	126-127	73,07	5,62	21,3	73,36	5,67	21,12
13	0,52	galben	194-196	62,22	4,35	14,13	64,05	3,91	17,44
115	0,12	galben -oranj	104-106	75,31	5,07	10,02	70,6	5,62	10,21
102	0,03	brună	212-214	59,0	4,10	23,13	60,3	4,22	22,05
105	0,08	galben	au top.	55,0	4,50	17,5	60,0	4,40	17,27
105	0,08	galben	au top.	52,17	3,05	19,21	52,07	3,75	15,40
(115) 102	0,05	roșu violet	225-226 222-223	62,21	5,12	20,72	61,70	5,07	20,23
110	0,15	galben	202-203	63,43	4	10,49	62,5	3,05	10,22

După cum se observă din tabelul 9 produșii au fost suficient de puri pentru a fi utilizați pentru caracterizarea lor spectrală, pentru determinarea constantelor de basicitate și pentru studiile cinetice.

5.2.1.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet

Compușii azoici aromatici pot prezenta doi diastereoisomeri Z și E dintre care izomerul E se obține preferențial⁴³².

Gruparea azo din E azobenzen se manifestă în spectrul electronic prin două benzi, una intensă la lungimi de undă relativ mari (442,3 nm în etanol) și intensitate redusă ($\lg \epsilon = 2,71$) datorită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ și alta permisă la lungimi de undă mai mici (319,6 nm în etanol) și de intensitate relativ mare ($\lg \epsilon = 4,33$).

Introducerea unor grupări donoare de electroni în poziția para a unuia dintre nucleele aromatice determină un efect batocrom pronunțat^{432,433}. În 4-aminoazobenzeni tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ apare la 389 nm⁴³⁴.

În tabelul 10 se indică lungimile de undă și coeficienții molari de extincție a benzilor de absorbție în vizibil și ultraviolet în metanol și 1,2-dicloroetan a produșilor sintetizați.

Spectrele înregistrate de noi la concentrații între $4 \cdot 10^{-5} M$ și $8 \cdot 10^{-5} M$ au permis în toate cazurile decelarea tranziției permise care apare la o lungime de undă cuprinsă între 370 și 444 nm (tabelul 10, benzi de absorbție notate cu A) și cu o intensitate relativ mare ($\lg \epsilon = 4,3-4,4$).

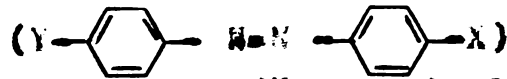
După cum este obișnuit și în cazul unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ scăderea polarității solventului are un efect hipsocrom (tabelul 10).

Substituirea în poziția 4' a 4-aminoazobenzenilor prin diverse grupări determină un efect marcat asupra poziției benzii în spectre, intensitatea rămânând practic constantă în limitele erorilor experimentale. Reprezentând grafic lungimea de undă în funcție de parametrul Hammett σ se obține o corelare satisfăcătoare de forma :

$$\lambda = 33,8 \sigma + 395,7 \text{ (nm)} \quad (r = 0,960)$$

Astfel de corelări sînt cunoscute în cazul benzenilor mono-substituiți⁴⁴² și a azobenzenilor substituiți⁴³⁴. În ambele cazuri se constată existența unei frînturi a dreptei de corelare în drep-

Tabelul 10. Spectrele de absorbție în vizibil și UV a azobenzenilor 4,4'-disubstituiți sintetizați



(lungimea de undă a maximului de absorbție în nm și logaritmul coeficientului molar de extincție - în paranteză)

X	Y	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂	H ₂ O	Date în literatură
(H ₃ C) ₂ N	NH ₂	B 256 (4,03) 322 (2,78)	420(4,48)	-	
		A 370 (4,34)			
HO	NH ₂	B 251 (4,02) A 390 (4,39) C 418 (4,47) D 450 (4,47)	A 385 (4,40)	-	HCl 2N: 350(4,36), 470(3,83) NaOH 1N: 445(4,46) ⁴³⁵
H ₃ C	NH ₂	A 389 (4,37)	A 382 (4,40)	-	
H	NH ₂	B 248 (3,94) A 390 (4,35)	A 382 (4,33)	-	Etanol: 248(3,97) ⁴³⁶ ; 388 (4,41) ⁴³⁵ ; 389(4,76) ⁴³⁴ ; Acetat de etil: 380(4,4) ⁴³⁷ ; Ciclohexan: 365(4,43) ⁴³⁸ ; Apă: 376(4,32), 427 inflex. (4,10) ⁴³⁸ ; eter etilic: 380 (4,45) ⁴³⁸ .
Cl	NH ₂	A 392 (4,19)	-	-	
H ₃ C-CO	NH ₂	B 273 (4,12) A 420 (4,34)	A 404 (4,37)	-	
NO ₂	NH ₂	B 277 (3,98) A 444 (4,36)	273 (3,95) A 426 (4,31)	-	Etanol: 442(4,37) ⁴³⁵ , 445 ⁴³⁴ ; Apă: 230(4,5), 275(4,5), 350 (4,1), 390(4,0) ⁴³⁹

Tabelul 10 (continuare)

X	Y	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂	H ₂ O	Date din literatură
COOH	NH ₂	B 268 (4,11) A 411 (4,41)	-	A 390 (4,23)	
SO ₃ Na	NH ₂	E 262 (4,04) A 401 (4,39)	-	A 389 (4,03)	
(H ₃ C) ₂ N	NO ₂	B 282 (4,11) A 481 (4,44)	A 482 (4,36)	-	Stanol: 478(4,52) ⁴³⁵ , 295(4,1); 473(4,53) ⁴⁴⁰ ; Stanol-PCl: 330(3,81), 509(4,79); Sta- nol-pHO: 510(4,78); pH ₂ 508 (4,7); pH 8 493(4,47) ⁴⁴¹ ; Benzon: 280(4,1), 460(4,5) ⁴³⁵ ; ster de petrol: 280(4,1), 430 (4,5); Metanol: 280(4,1), 480 (4,5) ⁴⁴¹
HO	NO ₂	B 256 (3,9) A 362 (4,35)	A 373 (4,37)	-	Stanol: 385 ⁴³²

tul produsului nesubstituit.

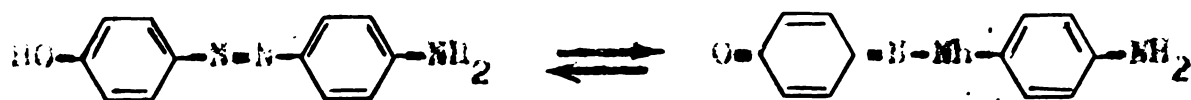
Substituenții atrăgători sau donori de electroni determină efecte batocrono datorită conjugării sistemului. În cazul 4-amino-azobenzenilor 4'-substituiți se poate obține însă o singură corela-re liniară pentru toți substituenții din 4'.

Corelări similare au fost obținute de noi pe baza datelor din literatură ⁴³⁴ pentru cazul 4-dimetilamino-, 4-cianetil, etilamino-, 4-dicloretilaminoazobenzenilor 4'-substituiți.

-N(CH ₃) ₂	$\lambda = 40,3 \sigma^- + 409,5$	$r = 0,954$
-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	$\lambda = 36,1 \sigma^- + 400,7$	$r = 0,980$
-N(CH ₂ CH ₃) ₂	$\lambda = 34,9 \sigma^- + 396,8$	$r = 0,975$

Corelarea Hammett cu parametrii σ^- ilustrează o influență conjugativă directă importantă a substituenților din 4' asupra sistemului nesaturat. Importanța substituenților greșiți pe gruparea amino asupra factorilor de proporționalitate reflectă implicarea acestor grupări în conjugarea cu substituenții din poziția 4'.

În cazul 4'-hidroxi-4-aminoazobenzenei apar două benzi la numere de undă mai mari decât cele așteptate pentru tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ a grupelor azo la 418 și 450 nm. Ambele sînt benzi intense și pot fi atribuite tautomerului de tip chinonic în echilibru cu cel benzenic ^{432,442} (tabelul 10, benzi marcate cu C).



Tautomerii chinonici prezintă o deplasare batocromă de 60-70 nm față de cei azoici ^{432,443}.

În unele cazuri au putut fi surprinse în spectrele de ultraviolet a 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți și una din benzile tranzițiilor nucleului aromatic : banda p sau 1L_2 care apare între 200 și 270 nm ($\log \epsilon = 3-4$) și în benzenei monosubstituiți ⁴⁴² (tabelul 10, benzi notate cu B). Ea se situează la lungimi de undă relativ mari (240-270 nm) ceea ce atestă din nou conjugarea importantă a acestor molecule.

5.2.1.3. Spectrele de infraroșu

Principalele benzi ale spectrului de infraroșu ale 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți sînt cuprinse în tabelul 11.

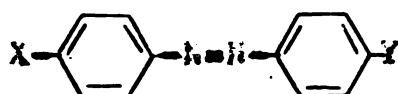
S-au identificat benzile de țârie medie corespunzătoare vibrației de valență N=N în trans-azobenzenei între 1380-1420 cm^{-1} . În câțiva azobenzenei monosubstituiți astfel de benzi au fost identificate în jur de 1400-1420 cm^{-1} ^{444,445}.

În cazul compușilor analizați introducerea unor grupări atrăgătoare de electroni deplasează ușor banda spre numere de undă mai mari iar cele dătoare spre numere de undă mai mici ⁴⁴⁵.

Au putut fi identificați și două benzi de valență CN, una în jur de 1330-1260 cm^{-1} care au atribuit-o legăturilor Ar-NH₂ și una în jur de 1120-1150 cm^{-1} care ar putea fi atribuită grupării Ar-N= ⁴⁴⁵.

Vibrațiile de valență NH₂ apar în stare solidă în domeniul

Tabelul 11. Benzile caracteristice grupării azo și amino în spectrul de infraroșu al azobenzenilor 4,4'-disubstituiți (cm^{-1})



X	Y	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	ν_{NH_2}	δ_{NH_2}	ν_{NH_2}	ν_{NH_2}
$(\text{CH}_3)_2\text{N-}$	$-\text{NH}_2$	1400	1220	1150	1590	3350	3450
HO-	$-\text{NH}_2$	1380	1220	1150	1590		
CH_3-	$-\text{NH}_2$	1400	1300	1130	1590	3300	3400
H-	$-\text{NH}_2$	1405	1300	1120	1590	3350	3450
Cl-	$-\text{NH}_2$	1410	1250	1130	1590	3300	3400
$\text{H}_3\text{CCO-}$	$-\text{NH}_2$						
$\text{O}_2\text{K-}$	$-\text{NH}_2$	1420	1320	1120	1620	3390	3480
$-\text{COONa}$	$-\text{NH}_2$	1400	1280	1120	1580	3300	3380
$-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NH}_2$	1390	1280	1110	1620	3320	3400
$(\text{CH}_3)_2\text{N-}$	$-\text{NO}_2$	1420	-	1120	-	-	-
HO-	$-\text{NO}_2$	1400	-	1140	-	-	-

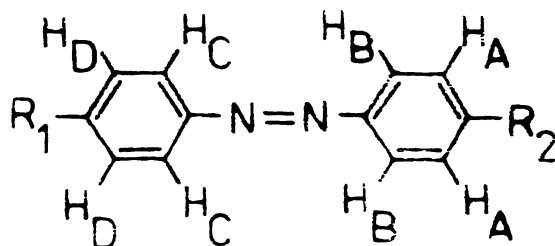
3300-3390 cm^{-1} (simetrică) și 3380-3450 cm^{-1} (asimetrică), în conformitate cu datele din literatură ⁴⁴⁵.

În spectrul de infraroșu al 4'-hidroxi-4-aminoazobenzenului și al 4-nitro-4-hidroxi-azobenzenului în stare solidă nu s-a putut identifica nici o bandă peste 1600 cm^{-1} ceea ce exclude existența tautomerilor chinonici în rețeaua cristalină.

5.2.1.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară

Protonii aromatici din azobenzeni 4,4'-disubstituiți formează două sisteme de tip A_2B_2 (sau A_2X_2) care sînt relativ ușor de analizat ⁴⁴⁶. Valorile deplasărilor chimice și ale constantelor de cuplaj sînt prezentate în tabelul 12.

Tabelul 12. Deplasări chimice și constante de cuplaj ale 4-aminoazobenzenilor 4'-substituiți



		δ (ppm)				J (Hz)			
R_1	R_2	δ_A	δ_B	δ_C	δ_D	δ_{R_1}	δ_{R_2}	J_{AB}	J_{CD}
$(H_3C)_2N$	NH_2	6,73	7,68	7,77	6,75	3,06	4,88	8,75	9,25
HO	NH_2	6,72	7,65	7,70	6,91	9,74	5,54	8,75	9,00
H_3C	NH_2	6,77	7,73	7,73	7,30	2,43	4,75	8,75	8,50
H	NH_2	6,71	7,82	7,80	7,48	7,48	4,03	8,75	-
H_3C-CO	NH_2	6,77	7,78	7,85	8,07	2,65	5,54	8,75	8,50
NO_2	NH_2	6,77	7,82	7,91	8,33	-	5,24	8,75	9,00
COO^-Na^+	NH_2	6,75	7,77	7,85	8,13	-	6,35	8,75	8,50
$SO_3^-Na^+$	NH_2	6,74	7,71	7,73	7,86	-	6,00	8,75	9,00
NO_2	$\nu(CH_3)_2$	6,83	7,92	7,98	8,38	-	3,19	9,00	9,25
NO_2	OH	7,01	7,92	8,03	8,42	-	3,74	8,75	9,25

Protonii H_B și H_C din pozițiile 2 și respectiv 2' sînt desactivați de dubla legătură N=N vecină, avînd deplasări chimice normale pentru izomerii anti din azoderivații aromatici.⁴⁴⁷ Influența substituenților asupra deplasărilor chimice ale acestor protoni este relativ mică ($\delta = 7,65 - 7,85$ ppm) cu excepția derivatului substituit cu grupa nitro care deplasează acești protoni cu cea 0,2 ppm spre cîmpuri mai joase.

Protonii H_A și H_D sînt în schimb mai mult influențați de substituenți. În derivații 4-aminoazobenzenului protonii din vecinătatea grupeii NH_2 (mai ecranati decît în benzen cu cea 0,5 ppm) au deplasări chimice practic egale în toți compușii (6,71 - 6,77 ppm) ceea ce evidențiază o influență practic neglijabilă a substituenților

din poziția 4'. Protonii H_D din vecinătatea substituenților din 4' sînt evident supuși influenței acestor substituenți, fiind mai corenați (pentru $R_1 = CH_3-CO, NO_2, COO^-, SO_3^-$) decît în 4-aminoazobenzene. Semnalele protonilor din grupele R_1 și R_2 au valori normale ale deplasărilor chimice. În cazul 4'-metil-4-aminoazobenzenei grupa metil are deplasarea chimică la cimpuri mai joase (2,43 ppm) ceea ce corespunde pentru izomerul anti ⁴⁴⁸. În 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți protonii aminici au deplasări chimice corespunzătoare unor amine aromatice, fiind relativ puțin influențați de substituenții din 4', variația deplasărilor chimice fiind datorată foarte probabil schimbărilor de concentrație sau solvent.

Valorile constantelor de cuplaj vicinale $^3J_{AB}$ și $^3J_{CD}$ sînt de asemenea obișnuite pentru cuplaje aromatice între protonii situați în poziția orto (8,50-9,25 Hz). Substituenții influențează doar foarte puțin aceste cuplaje.

5.2.1.5. Constantele de basicitate

Determinarea constantelor pK_a a 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți s-a efectuat spectrofotometric în apă-metanol (50% în volum) la $20^\circ \pm 1^\circ C$ (tabelul 13).

Valorile pK_a corelează liniar cu constantele σ Hammett în conformitate cu relația :

$$pK_a = -0,72 \sigma + 2,4627 \quad r = 0,995$$

Corelarea cu valoarea σ demonstrează că protonarea azotului aminic este relativ puțin sensibilă la efectele conjugative directe ale grupărilor grefate pe cel de al doilea radical fenilic. În cazul anilinelor meta și para-substituite valoarea constantei ρ a fost găsită incomparabil mai mare (4,56 în apă ⁴⁴⁹, 3,55 în apă-dioxan (70%) ⁴⁵¹ sau 4,03 în metanol ⁴⁵⁰).

Comparînd aceste rezultate cu cele deduse pe baza spectrelor de ultraviolet, rezultă că influența conjugativă a substituenților din poziția 4' este mult mai importantă în starea excitată a 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți decît în starea fundamentală.

Tabelul 13. Valorile pK_a a 4-aminoazobenzenilor 4'-substituiți în metanol-apă (50% vol) la $20 \pm 1^\circ C$.



X	σ	Maxim absorbție (nm)		pK_a	pK_a (lit)
		moleculă neutră	Cation		
$(H_3C)_2$	-0,83	461	504	$3,06 \pm 0,01$ $1,78 \pm 0,01$	
HO	-0,37	380	523	$2,74 \pm 0,01$	
μ_3	-0,17	384	507	$2,56 \pm 0,02$	$2,82 H_2O^{452}$
H	0,00	383	499	$2,50 \pm 0,01$	$2,76 H_2O^{452}$ $2,79 H_2O^{452}$
Cl	0,227	389	501	$2,24 \pm 0,02$	
CH_3CO	0,502	386	353	$2,16 \pm 0,02$	
NO_2	0,778	441	498	$1,88 \pm 0,01$	

5.2.2. Sinteză și caracterizarea unor 2-(arilazobenzilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite⁴⁵⁴

5.2.2.1. Sinteză și caracterizarea prin cromatografie în strat subțire, analiză elementară și puncte de topire

2-(Arilazobenzilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinele substituite s-au sintetizat prin monocondensarea în mediu de acetonă-apă a clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți de înaltă puritate.

Purificarea produselor s-a realizat prin recristalizări fracționate, extracții și reprecipitări.

Tabelul 14. Caracterizarea 2-(arilsulfonilamino)-4,6-diolor-1,3,5-triazinilor substituite sintetizate, prin cromatografie în strat subțire, puncte de topire și analiză elementară.

Procedee	Cromatografie în strat subțire		Puncte de topire		Analiza elementară							
	R_F	R_F	°C	°C	N	S	C	H	N	S		
1a (H ₂ O) ₂	0,50	0,22	galben-brun	>300	52,3	3,9	25,25	-	50,35	3,62	20,0	
1b H ₂ O	0,21	0,21	galben-verde	>300	-	-	21,7	13,65	-	-	22,0	19,25
1c H ₂ O	0,52	0,35	galben	200-214,5	70,0	0,2	19,9	-	74,2	6,1	19,3	-
1d H ₂ O	0,55	0,35	galben	216-217	52,19	2,32	20,23	-	51,13	2,09	20,17	-
1e Cl	0,67	0,30	galben	203-214,5	47,46	2,39	22,14	-	46,59	2,26	22,51	-
1f H ₂ O	0,46	0,16	galben	267-269	52,75	3,12	21,7	-	52,70	2,34	21,79	-
1g H ₂ O	0,57	0,32	galben-oraș	270-271	-	-	22,64	14,2	-	-	22,32	-

Aluzent: benzen-oxetonă 10:1

Aluzent: clorură de metilan

Puritatea s-a verificat prin analiză elementară, puncte de topire și cromatografie în strat subțire, pe plăci de silicagel G, eluenți benzen-acetonă 16:1 și clorură de metilen (tabelul 14).

Din acest tabel se observă puritatea lor înaltă ceea ce a permis utilizarea lor pentru studii cinetice și caracterizării spectrale.

5.2.2.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet

În tabelul 15 se indică lungimile de undă și coeficienții molari de extincție a benzilor de absorbție în metanol și 1,2-dicloroetan, în care acești produși au fost suficient de solubili.

După cum se observă din acest tabel, cu excepția dimetilaminoderivatului, în toate cazurile condensarea cu clorura de cianuril are un pronunțat efect hipsocrom (de cea 20-50 nm) asupra tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ a sistemului azoic. Astrei față de absorbția produșilor neocondensați (tabelul 10) se constată o deplasare de 22 nm (I_c), 30 nm (I_d), 36 nm (I_f) și 46 nm (I_g) în dicloroetan. Această conjugare este pe deplin explicată de conjugarea sistemului triazinic cu electronii neparticipanți ai atomului de azot aminic, care nu mai sînt disponibili - decît în măsură mai redusă - pentru o conjugare extinsă în sistemul azoic. Deplasarea este cu atît mai pronunțată cu cît substituentul din 4' prezintă un efect mezoer atrăgător de electroni mai marcat. În același context este de remarcat că în cazul derivaților 4'-substituiți prin gruparea dimetilamino se înregistrează prin condensare un ușor efect batocrom, ceea ce explică prin creșterea ponderii donoare de electroni a grupării dimetilamino datorită pozitivării atomului de azot aminic din capătul opus al sistemului conjugat.

Tabelul 15. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet a 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite (I) (lungimea de undă a maximumului de absorbție în nm și logaritmul zecimal al coeficientului molar de extincție în paranteză).

Structură colorant	X	Solvent	
		CH ₃ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂
I _a	• (H ₃ C) ₂ N	318 (3,95)	322 (4,23)
		428 (4,38)	430 (4,39)
I _o	H ₃ C	358 (4,41)	360 (4,44)
I _d	H	352 (4,34)	352 (4,40)

Tabelul 15 (continuare)

Structură colorant	λ	Solvent	
		CH ₃ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂
I _o	Cl	362 (4,40)	362 (4,44)
I _f	H ₃ C-CO	-	368 (4,48)
I _g	NO ₂	-	380 (4,37)

5.2.2.3. Spectrele de infraroșu

Principalele benzi din spectrele de infraroșu care confirmă structura propusă se indică în tabelul 16.

Inelul triazinic, după cum era de așteptat, apare prin patru benzi caracteristice - vibrațiile de valență ale inelului triazinic în jur de 1530-1540 și 1490 cm⁻¹ și vibrațiile de deformare în plan la 870 - 880 cm⁻¹ și în afara planului în jur de 790 cm⁻¹ 455-459.

Banda de la 840 cm⁻¹ este atribuită vibrației de valență C-Cl 459.

Se pot observa benzi de valență N-H și C-N relativ puțin afectate de elementele structurale greuate în para față de gruparea azo. Benzile nucleului aromatic confirmă modul de substituție di-1,4 sau mono al acestor sisteme 460.

5.2.2.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară

Deplasările chimice și constantele de cuplaj pentru protonii aromatici și cei ai substituenților λ din 2-(erilazonfilazino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinole substituite sintetizate sînt prezentate în tabelul 17.

Spre deosebire de 4-aminoazobenzeneii 4'-substituiți (tabelul 12) protonii A și B din nucleul aromatic legat de nucleul triazinic din compuși (1) au deplasări chimice practic identice ceea ce are ca urmare transformarea quartetului de tip A₂B₂ într-un singlet ascuțit, care este numai puțin influențat de natura substituenților din 4' (δ = 7,87 - 7,99 ppm). Protonii C și D din poziția 2' au deplasări chimice apropiate de cele ale protonilor similari din 4-

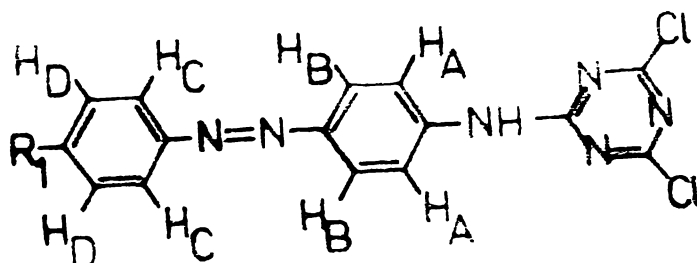
Tabelul 16. Brevile caracteristici ale spectrului IR al 2-(arilazoetileno)-4,6-dimetil-1,3,5-triazinilor substituite (I) (cm^{-1})

Proces	Substituția arilului									
	ν_{aril}	δ_{aril}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\delta_{\text{C-H}}$
1a (C_6H_5)	1540	670	730	3400	1410	1220 1370	3200	1600	1520	-
1b (NO_2)	1530	670	730	3400	1420	1220 1360	3200	1530 1605	1510	-
1c (C_6H_5)	1540	670	730	3400	1410	1220 1360	3200	1600	1520	680 ^{a)}
1d (C_6H_5)	1540	660	730	3400	1420	1220 1360	3320	1600	1520	680 ^{a)}
1e (C_6H_5)	1540	660	730	3400	1410	1220 1360	3200	1530 1605	1510	-
1f (C_6H_5)	1530	670	730	3400	1420	1220 1360	3200	1530 1605	1510	-
1g (NO_2)	1540	670	730	3400	1420	1220 1360	3200	1530 1605	1510	-

a) monosubstituită : o) $\nu_{\text{C=O}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$; d) $\nu_{\text{C-H}} = 3110, 3160 \text{ cm}^{-1}$
 b) 1,4-disubstituită : e) $\nu_{\text{C=O}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{NO}_2} = 1550 \text{ cm}^{-1}$

aminoazobenzenei 4'-substituiți. În schimb protonii grupei NH sînt deplasați spre cîmpuri foarte joase (11,2 - 11,4 ppm) datorită efectului atrăgător de electroni al nucleului triazinic.

Tabelul 17. Deplasări chimice și constante de cuplaj ale 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite.



Struc- tură	X	δ (ppm)					J (Hz)		
		δ_A	δ_B	δ_C	δ_D	δ_λ	δ_{NH}	J_{AB}	J_{CD}
I _a	(H ₃ C) ₂ N	7,87	7,87	7,89	6,80	3,13	11,25	0	8,75
I _b	H ₃ C	7,90	7,90	7,82	7,36	2,47	11,39	0	8,5
I _d	H	7,93	7,93	7,90	7,51	7,58	11,18	0	-
I _e	Cl	7,91	7,91	7,89	7,54	-	11,21	0	8,75
I _f	H ₃ C-CO	7,97	7,97	7,96	8,14	2,68	11,35	0	8,50
I _g	NO ₂	7,99	7,99	8,05	8,40	-	11,25	0	3,00

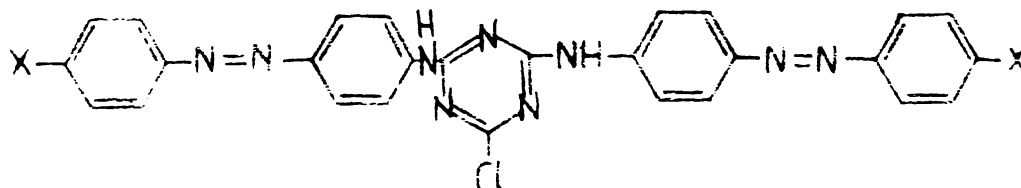
5.2.3. Sinteza și caracterizarea unor 2-clor-4,6-bis-(arilazoarilamino)-1,3,5-triazine substituite ⁴⁵⁴

5.2.3.1. Sinteza și caracterizarea prin cromatografie în strat subțire, analiză elementară și puncte de topire

2-Clor-4,6-bis(arilazoarilamino)-1,3,5-triazinele substituite de înaltă puritate indicate în continuare s-au obținut prin dicondensarea clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți corespunzători în mediu de diexan-apă și purificare prin tehnicile indicate la coloranții aminoazoici și produsele lor de monocondensare cu clorura de cianuril. Nu s-au putut obține 4'-hidroxi- și 4'-acetil derivații în stare pură datorită formării în condițiile energice ale dicondensării (a se vedea partea experimentală) a

unor coloranți bruți foarte impuri, din care nu s-a reușit izolarea produșilor urmăriți.

Tabelul 18. Caracterizarea 2-clor-4,6-bis(arylazoarilamino)-1,3,5-triazinelor substituite sintetizate prin cromatografie în strat subțire, puncte de topire și analiză elementară.



Produs	Cromatografie în strat subțire		P.t. °C	Analiză elementară							
	R_F^{H} (A)	R_F^{NH} (B)		Culoarea spotului	teoretic				experimental		
X				%C	%H	%N	%Cl	%C	%H	%N	%Cl
IIa (H ₃ C) ₂ N	0,34	0,23	gal-ben brună →360	-	-	26,02	6,00	-	-	25,85	6,12
IIc H ₃ C	0,39	0,18	gal-ben verzui 231-232	-	-	23,5	6,64	-	-	23,62	6,87
IId H	0,40	0,19	gal-ben verzui 220-221,5	-	-	24,9	7,02	-	-	25,2	7,11
IIf Cl	0,46	0,16	gal-benă 309-310	-	-	21,9	18,52	-	-	21,6	18,21
IIg NO ₂	0,32	0,19	gal-ben brună >360	-	-	27,2	6,29	-	-	27,45	6,33

- n) Eluent bensen-acetonă 16:1
 mm) Eluent clorură de metilen

5.2.3.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet

Produșii de dicondensare a clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzonii 4'-substituiți sînt în general practic insolubili în

solvenți organici. Fac excepție derivații 4-aminoazobenzenuului și 4'-metil-4-aminoazobenzenuului, solubili în diclorețan, și a 4'-clor-4-aminoazobenzenuului, solubil în dimetilformamidă. În tabelul 19 se indică lungimea de undă a maximumului de absorbție și logaritmul zecimal al coeficientului molar de extincție în acești solvenți.

Tabelul 19. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet a 2-clor-4,6-bis(fenilazofenilamino)-1,3,5-triazinei, 2-clor-4,6-bis(4-metil)fenilazofenil -1,3,5-triazinei și 2-clor-4,6-bis(4-clor)fenilazofenil -1,3,5-triazinei.

X	Solvent	λ_{\max} (nm)	lg ϵ
H ₃ C	Diclorețan	363	4,67
H	Diclorețan	360	4,61
Cl	Dimetilformamidă	386	4,60

Și în cazul 2-clor-4,6-bis(arylazofenilamino)-1,3,5-triazinelor substituie cu excepția dimetilaminoderivatului, se constată - la fel ca la producția de monocondensare - un efect hipsocron pronunțat asupra tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ a sistemului azoic. Explicarea acestui fenomen este indicată anterior (capitolul 5.2.2.2).

5.2.3.3. Spectrele de infraroșu

Producții disubstituiți prin grupări arilaminice (tabelul 20) se diferențiază de cele monosubstituite doar printr-un număr de undă cu cea $\times 10$ cm⁻¹ mai mare a benzii de valență a inelului din domeniul 1530-1570 cm⁻¹. Alți benzile de valență ale inelului triazinic sînt și vibrațiile de deformare în plan și în afara planului sînt plasate la numere de undă foarte apropiate de cele ale 2-fenilazofenilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituie.

Tabelul 20. Bensele caracteristice din spectrul IR al 2-clor-4,6-bis(arilasoarilamino)-1,3,5-triazinelor substituite (II) (cm^{-1}).

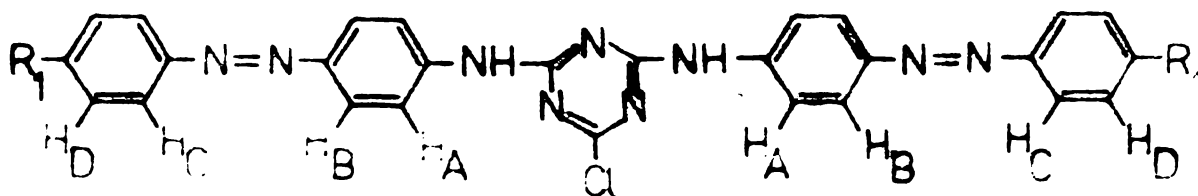
Pro- dus	X	Structură triazinică											
		ν_{inel}	ν_{inel}	δ_{inel}	δ_{inel}	$\nu_{\text{R-N}}$	ν_{CN}	ν_{NH}	ν_{ar}	ν_{ar}	δ_{Cl}		
IIa	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$	1560	1480	860	790	1400	1220 1380	3200	1590	1530	-	-	810 ^{b)}
IIc	H_3C	1570	1490	870	795	1400	1220 1380	3200	1600	1510	-	-	830 ^{b)}
II d	H	1560	1480	850	790	1420	1220 1380	3200	1595 1610	1510	680 ^{a)}	770 ^{a)}	820 ^{b)}
IIe	Cl	1560	1490	860	790	1420	1220 1380	3200	1600 1610	1510	-	-	830 ^{b)}
II R	$\text{NO}_2^{\text{c)}$	1560	1490	860	790	1410	1220 1390	3300	1600	1510	-	-	830 ^{b)}

a) monosubstituit; b) 1,4-disubstituit; c) $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{a}}$ = 1320 $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{b}}$ = 1550

5.2.3.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară

Din motivele indicate la capitolul 5.2.3.2 s-a reușit determinarea spectrelor RMN doar la compușii IIc, II d și IIe (tabelul 21).

Tabelul 21. Deplasări chimice și constante de cuplaj ale unor 2-clor-4,6-bis(arilasoarilamino)-1,3,5-triazine substituite



Struc- tură	X	δ (ppm)						J (Hz)	
		δ_A	δ_B	δ_C	δ_D	δ_E	δ_{NH}	J_{AB}	J_{CD}
IIc	H_3C	7,97	7,97	7,83	7,37	2,48	10,50	0	8,50
II d	H	8,00	8,00	7,90	7,53	7,60	10,42	0	-
IIe	Cl	7,99	7,99	7,93	7,56	-	10,60	0	8,75

După cum se observă din tabelul 21 compuşii (II) prezintă spectre RMP asemănătoare cu compuşii (I). Protonii A și B au și în acest caz deplasări chimice identice prezentându-se ca un singlet. Protonii C și D au deplasări chimice similare cu cele ale protonilor din 4-aminoasebensenii 4'-substituiți iar protonii NH sînt deplasați spre câmpuri joase datorită efectului desactivant al nucleului triazinic.

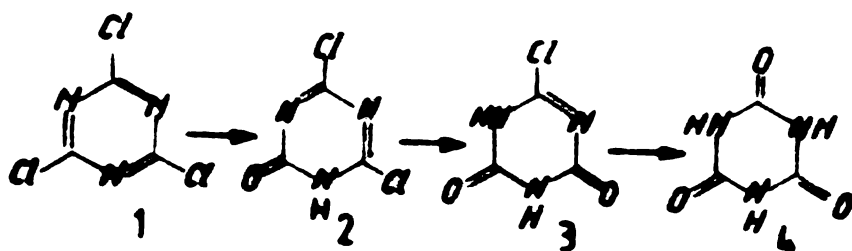
Se evidențiază și pe această cale conjugarea importantă a electronilor neparticipanți ai azotului aminic cu sistemul triazinic care face ca rolul donator de electroni al acestui atom față de cel azoic să fie aproape integral anihilat.

5.3. Hidroliza clorurii de cianurii

Reacțiile care stau la baza sintezei coloranților reactivi 1,3,5-triazinici (dar și a unor ierbicide selective, a unor intermediari pentru mase plastice și produși farmaceutici) în care este implicată clorura de cianurii sînt substituții nucleofile la sistemul triazinic și se efectuează de preferință în apă sau amestecuri de solvenți cu un conținut apreciabil de apă.

Reacția de hidroliză este în consecință o reacție paralelă care afectează randamentul în produsul util.

Publicațiile în domeniul hidrolizei clorurii de cianurii sînt relativ limitate. Deși este de așteptat ca procesul de hidroliză să decurgă în trei etape succesive de viteză progresiv mai redusă :



cu formarea acidului cianuric ca produs final, totuși doar 2,4-diclor-6-hidroxi-1,3,5-triazina a fost obținută prin hidroliza selectivă a clorurii de cianurii ⁴⁶¹. Studiile cinetice sînt relativ puține și incomplete. Astfel s-a găsit că reacția decurge într-ade-

vâr în trei etape succesive. Clorura de cianuril hidrolizează mult mai repede decât 2,4-diclor-6-hidroxi-1,3,5-triazina iar aceasta mult mai rapid decât 2-clor-4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina. Studiind separat hidroliza celor trei compuși ⁴⁶² s-a găsit că doar ultimii doi sînt sensibili la cataliza acidă, toți trei fiind însă sensibili la cataliza nucleofilă a ionilor de acetat, fosfat sau carbonat ⁴⁶².

Mecanismul hidrolizei în apă-acetonă a fost investigat relativ recent ⁴⁶³ găsindu-se pentru hidroliza la 2,4-diclor-6-hidroxi-1,3,5-triazină ca etapă lentă eliminarea ionului de clor din complexul format rapid prin atacul nucleofil al unui ion de hidroxil sau moleculă de apă la clorura de cianuril. Nici în acest caz nu a fost pusă în evidență o cataliză acidă ci doar o cataliză nucleofilă a ionului de acetat.

5.3.1. Produsul de reacție și etapele procesului de hidroliză în dioxan-apă ⁴⁶⁶

Deși produsul final al reacției de hidroliză a clorurii de cianuril este cunoscut - acidul cianuric - s-a verificat dacă randamentele în condițiile cercetărilor cinetice corespund cu o reacție unitară.

S-a urmărit astfel cantitatea de acid cianuric format prin hidroliza la 45°C în dioxan-apă cu 30% și 90% vol. apă găsindu-se la durată suficient de lungi randamente peste 98%. Cantitatea de ion de clor formată în aceleași condiții, determinată atât prin dozare cu acetat de argint cit și prin măsurări directe de conductibilitate asupra sistemului reactiv, corespunde cu o conversie cantitativă (a se vedea partea experimentală). Urmărind o perioadă mai îndelungată prin măsurători conductimetrice hidroliza clorurii de cianuril în dioxan-apă cu 30% și 90% vol.apă s-a găsit că viteza de reacție scade după formarea primului mol de ioni de clor dintr-un mol de clorură de cianuril.

Figura 12 reprezintă variația cu conversia a unor constante aparente de hidroliză, calculate pentru o expresie cinetică de ordinul I față de concentrația totală de clor activ :

$$\frac{dx}{dt} = k(3 a_0 - x)$$

unde : a_0 - concentrația inițială a clorurii de cianuril

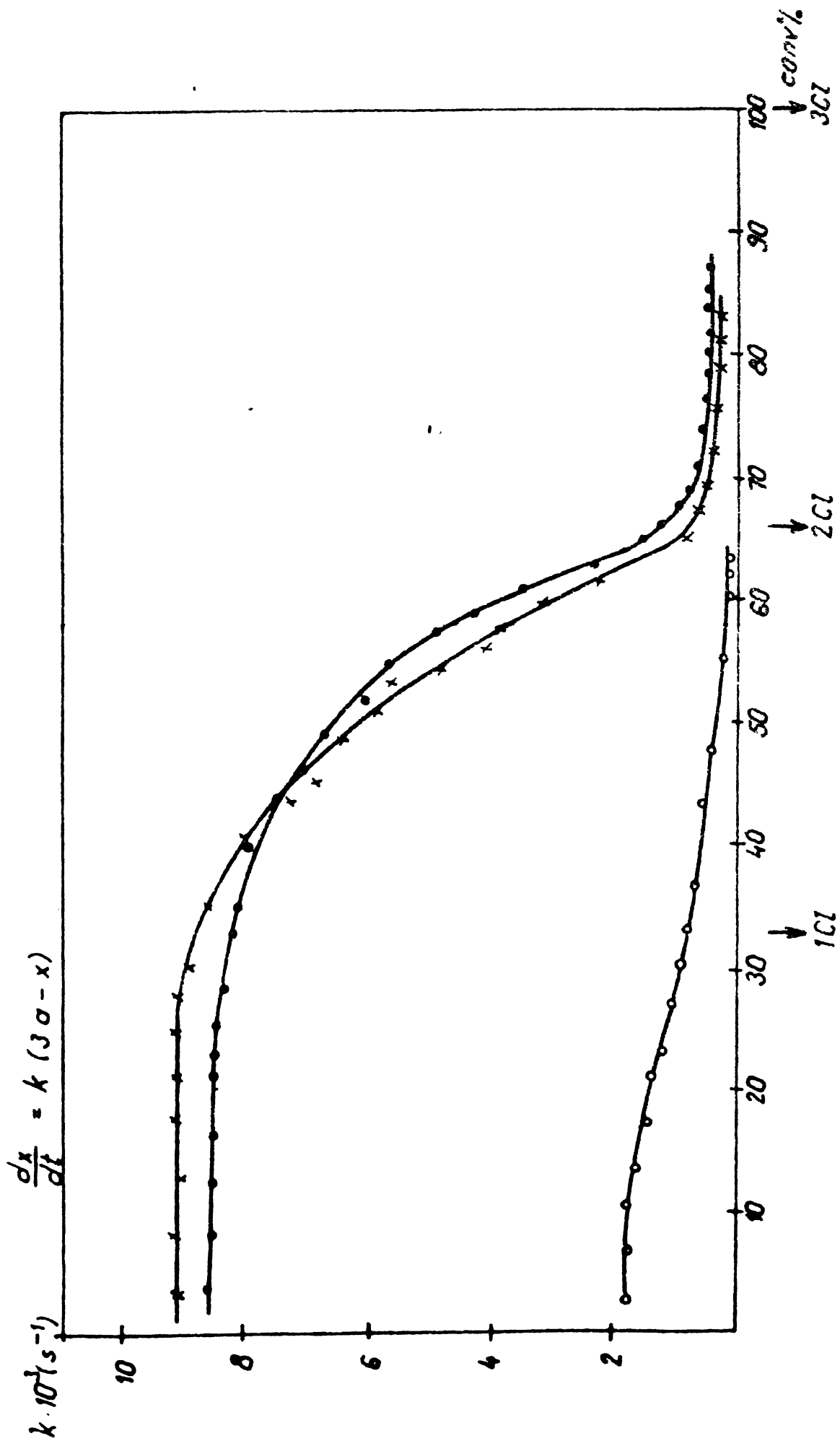


Fig. 12. Variația constantelor de viteză aparente de ordin pseudo-zero în funcție de conținutul la diroxolan total și a clorurii de diroxolan la 40°C în:
 x - diroxan-epă 14/30 vol/vol (an), 7.10⁻² mol/l;
 ● - diroxan-epă 30/70 vol/vol (an), 6.7.10⁻² mol/l;
 ○ - diroxan-epă 70/30 vol/vol (an), 2.7.10⁻² mol/l.

După cum se vede din figura 12 pînă la conversii globale a clorului legat în ioni de clor de cea 25%, ceea ce corespunde cu o conversie a clorurii de cianuril în 2,4-diclor-6-hidroxi-1,3,5-triazină de cea 75%, constantele de viteză nu se modifică practic cu conversia. La conversii mai mari se observă o scădere lentă a constantelor de viteză, ceea ce ilustrează inițierea și apoi preponderența unui proces mai lent, etapa a doua de hidroliză. Treccrea de la etapa 1 la etapa 2 nu este deosebit de netă deoarece constantele de viteză sînt aproximativ de același ordin de mărime. Din diagramă se poate aprecia că etapei a doua îi corespunde o constantă de viteză de $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (conversie de 50%), deoarece constantele aparente ale primei etape trebuiesc multiplicare prin 3 iar a celei de a doua prin 2 datorită faptului că în expresia cinetică s-a introdus concentrația de clor activ, față de cea $3 \times 9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (conversie 10%) pentru etapa 1, deci de cea 2 ori mai mică (dioxan cu 70% respectiv 90% vol.apă).

O diferență mai mare apare între etapa 1 și etapa 2 în cazul reacției în dioxan cu 30% vol. apă ($3 \times 1,8 \cdot 10^{-4} : 2 \times 0,8 \cdot 10^{-4} = 3,4$ ori). Între etapa a doua de hidroliză și etapa a treia diferențele de viteză sînt considerabil mai mari: la 70% și 90% vol. apă în dioxan rapoartele constantelor de viteză sînt: $2 \times 6 \cdot 10^{-3} : 0,25 \cdot 10^{-3} = 48$ și la 30% vol. apă $2 \times 0,8 \cdot 10^{-3} : 0,2 \cdot 10^{-3} = 16$).

Rezultă de aici că hidroliza decurge în etape succesive suficiente de distincte pentru a fi posibilă măsurarea cinetică a reacției de formare a 2,4-diclor-6-hidroxi-1,3,5-triazinei, la conversii ce nu depășesc 60-70%. Această din urmă reacție este de fapt importantă pentru procesele paralele consumatoare de clorură de cianuril la sinteza coloranților sau ierbicidelor selective.

5.3.2. Cinetica și mecanismul hidrolizei clorurii de cianuril în dioxan-apă ⁴⁶⁶

În tabelul 22 sînt prezentate constantele de ordin pseudoune a hidrolizei clorurii de cianuril la concentrații variabile de apă în dioxan și temperaturi cuprinse între 19 și 44°C.

Figurile 13 și 14 prezintă corelarea constantelor de viteză cu parametrii caracteristici ai amestecului de solvenți dioxan-apă.

După cum reiese clar din acestea la concentrații de apă de cea 60-70% vol. are loc o schimbare esențială în mecanismul de reacție al procesului. Dacă la concentrații mai mici de apă viteza de

Tabelul 22. Constantele de hidroliză a clorurii de cianuril
($0,6 - 1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) în primă etapă în dioxan-apă

Vol. H ₂ O	ρ_{H_2O}	α) α_T	β) β	t (°C)	Conversia (%)	$k \cdot 10^3 (s^{-1})$
(mol/l sol)						
30	16,68	50,9	0,02	19	68	0,68
				35	70	1,98
				44	74	3,65
35	19,44	51,6	0,39	19	72	1,02
				44	76	5,5
40	22,23	52,3	0,72	19	66	1,56
				35	67	4,65
				44	65	8,22
45	25,00	53,0	1,05	19	60	1,93
				44	71	14,2
50	27,79	53,6	1,31	19	60	2,90
				35	65	7,87
				44	70	15,7
60	33,33	55,7	1,91	19	66	6,00
				35	70	15,00
				44	60	33,3
70	38,85	57,0	2,31	19	66	7,65
				35	70	15,2
				44	70	34,2
80	44,55	58,6	2,88	19	65	6,06
				35	73	17,9
				44	66	35
90	50,00	61,1	3,22	19	68	4,38
				35	61	18,4
				44	70	33,6
108,7	54,02	62,8	3,46	19	68	3,8
				35	66	20,3
				44	66	30,7

ii) Parametrii după Reichardt și Dieroth, calculați prin interpolare din datele existente în ⁴⁶⁴ conform ecuației :

$$V = -29,51 E_T + 0,3518 E_T^2 + 620,86 \quad (10-50\% \text{ vol apă}).$$

iii) Parametru după Grünwald și Winstein calculat prin interpolare din datele existente în ⁴⁶⁵ conform ecuațiilor :

$$V = 12,874 Y + 1,539 Y^2 + 29,748 \quad (10-50\% \text{ vol apă})$$

$$V = 13,848 Y + 1,515 Y^2 + 29,951 \quad (50-100\% \text{ vol apă})$$

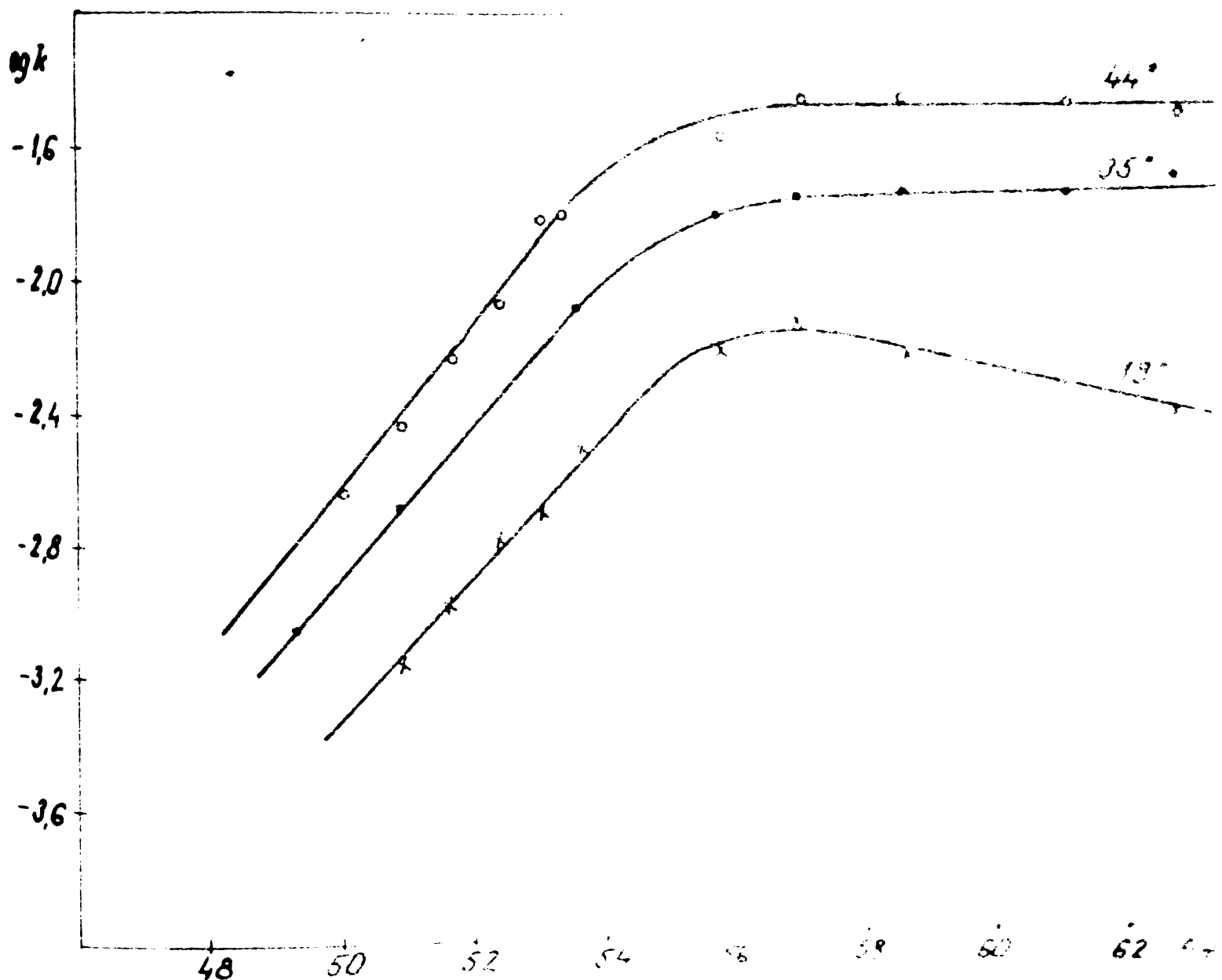


Fig. 11. Variația logaritmului constantelor de viteză de ordin pseudoum în funcție de parametrul E_T .

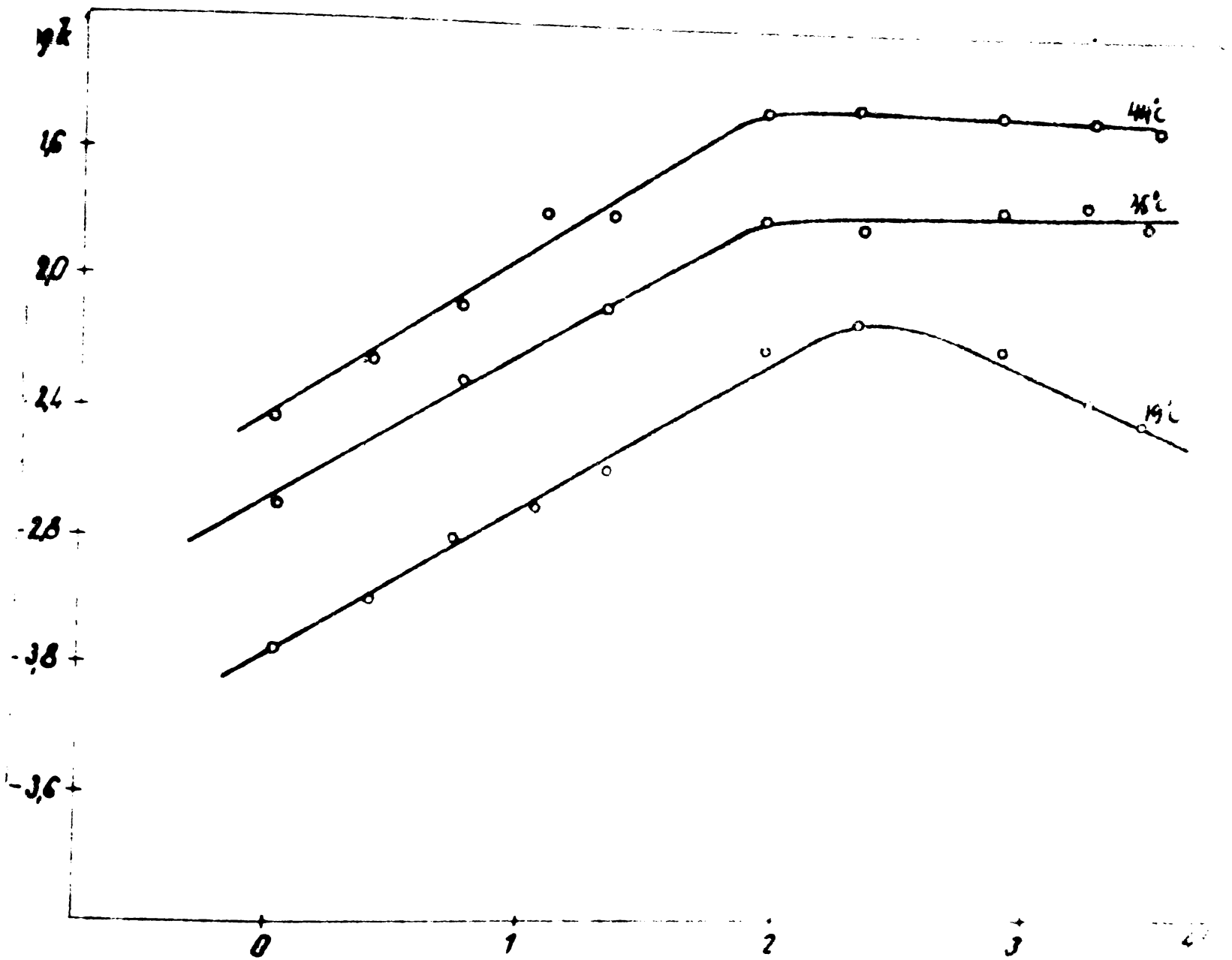


Fig. 14. Variația logaritmului constantelor de viteză de ordin pseudoum în funcție de parametrul Y .

reacție crește marcat cu polaritatea amestecului :

19°	$\log k = -14,812 + 0,229 K_T$	$(r = 0,995)$
	$\log k = -3,171 + 0,467 Y$	$(r = 0,995)$
35°	$\log k = -14,004 + 0,222 K_T$	$(r = 0,993)$
	$\log k = -2,698 + 0,466 Y$	$(r = 0,996)$
44°	$\log k = -15,488 + 0,256 K_T$	$(r = 0,976)$
	$\log k = -2,444 + 0,521 Y$	$(r = 0,974)$

la concentrații mai mari rămâne constantă sau scade ușor :

19°	$\log k = 0,750 - 0,050 E_T$	$(r = 0,995)$	
	$\log k = -1,506 - 0,256 Y$	$(r = 0,980)$	
35°	$\log k = -2,891 + 0,019 E_T$	$(r = 0,940)$	
	$\log k = -2,054 + 0,103 Y$	$(r = 0,983)$	
44°	$\log k = -0,997 - 0,008 E_T$		$k_{med} = (3,34 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} s^{-1}$
	$\log k = -1,373 - 0,035 E_T$		

Același rezultat se obține realizând o reprezentare izocinetică $\log k_{44^\circ}$ ca funcție de $\log k_{19^\circ}$ (fig.15).

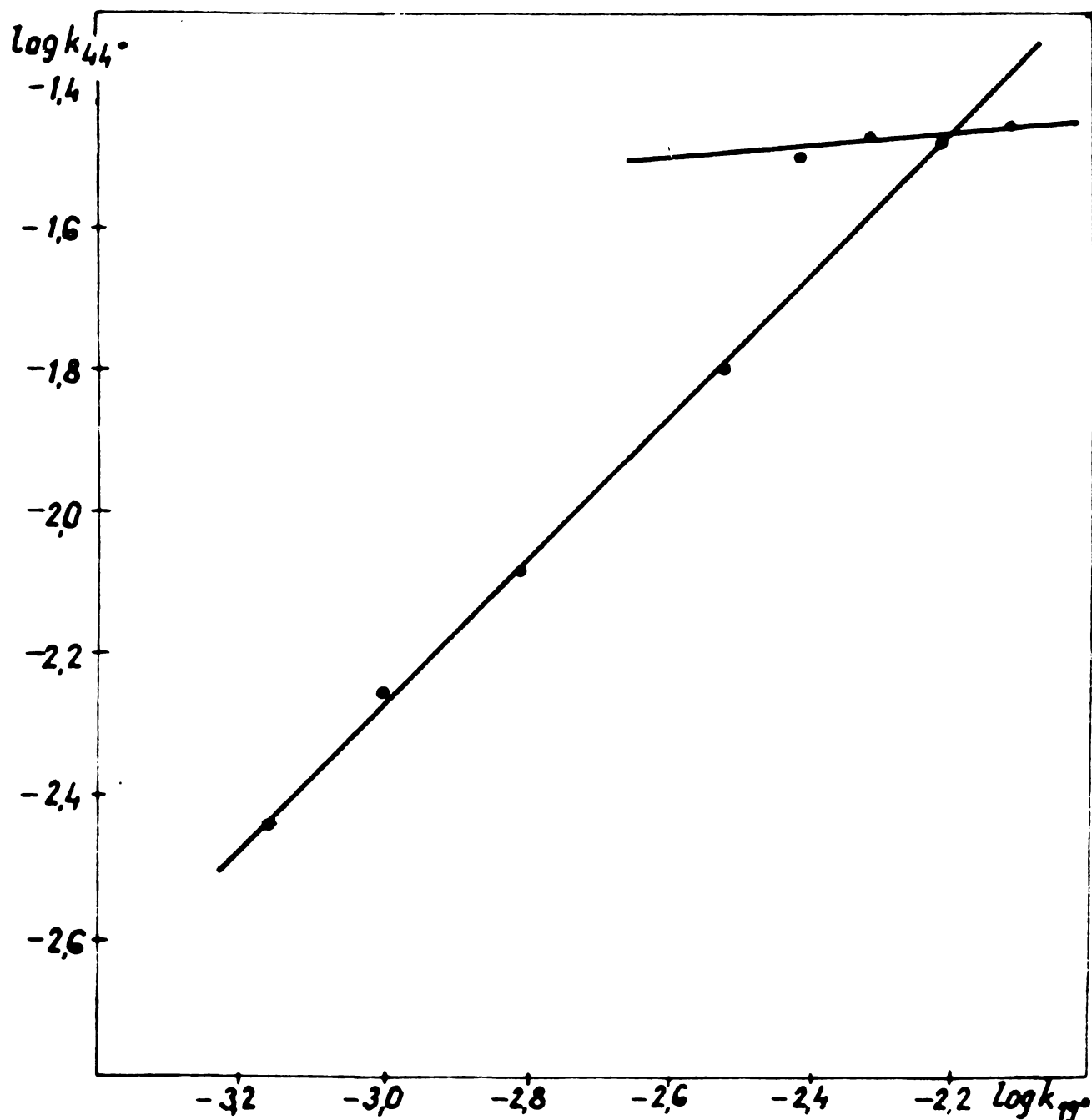


Fig.15. Variația logaritmului constantelor de viteză de ordin pseudounu la 44°C în funcție de logaritmul constantelor la 19°C.

$$\log k_{44}^0 = 0,814 + 1,019 \log k_{19}^0 \quad (r = 0,974) \quad (0-70\%)$$

$$\log k_{44}^0 = -1,131 + 0,153 \log k_{19}^0 \quad (r = 0,814) \quad (60-100\%)$$

In tabelul 23 sînt cuprinși parametrii aparenti de activare ai procesului de hidroliză pentru diverse concentrații ale apei în dioxan. Representarea grafică a acestor parametri în funcție de polaritatea mediului (E_T) (figura 16) redă aceeași schimbare esențială de mecanism de reacție.

Tabelul 23. Entropii și entalpii de activare pentru hidroliza clorurii de cianuril în prima etapă

% Vol. H ₂ O	E_T	ΔS^\ddagger cal/mol°C	ΔH^\ddagger Kcal/mol	r	ΔS_0^\ddagger n) cal/mol°C
30	50,7	-31,73	11,44	0,999	32,31
35	51,6	-30,00	11,71	-	31,51
40	52,3	-29,81	11,52	0,999	31,59
50	53,6	-29,23	11,34	0,996	31,40
60	55,7	-27,05	11,58	0,989	29,53
70	57	-27,87	11,29	0,964	30,62
80	58,6	-25,23	12,09	0,998	-
90	61,1	-20,28	13,64	0,999	-
98,7	62,8	-15,65	15,11	0,989	-

$$n) \quad \Delta S_0^\ddagger = \Delta S^\ddagger - 3,198 \ln C_{H_2O}$$

Este interesant de remarcat că deși viteza de reacție crește foarte mult cu concentrația apei în domeniul 0-70% vol.apă totuși parametrii de activare se modifică relativ puțin, energia de activare rămânînd practic constantă iar entropia de activare crescînd ușor :

$$\Delta S^\ddagger = -74,916 + 0,859 E_T \quad (r = 0,964)$$

$$\Delta H^\ddagger = 11,687 - 0,003 E_T \quad \Delta H_{med}^\ddagger = 11,52 \pm 0,14 \text{ kcal/mol}$$

Au loc în schimb modificări esențiale în valoarea acestor parametri odată cu creșterea capacității de solvatură în domeniul concentrațiilor mai mari de 70% apă :

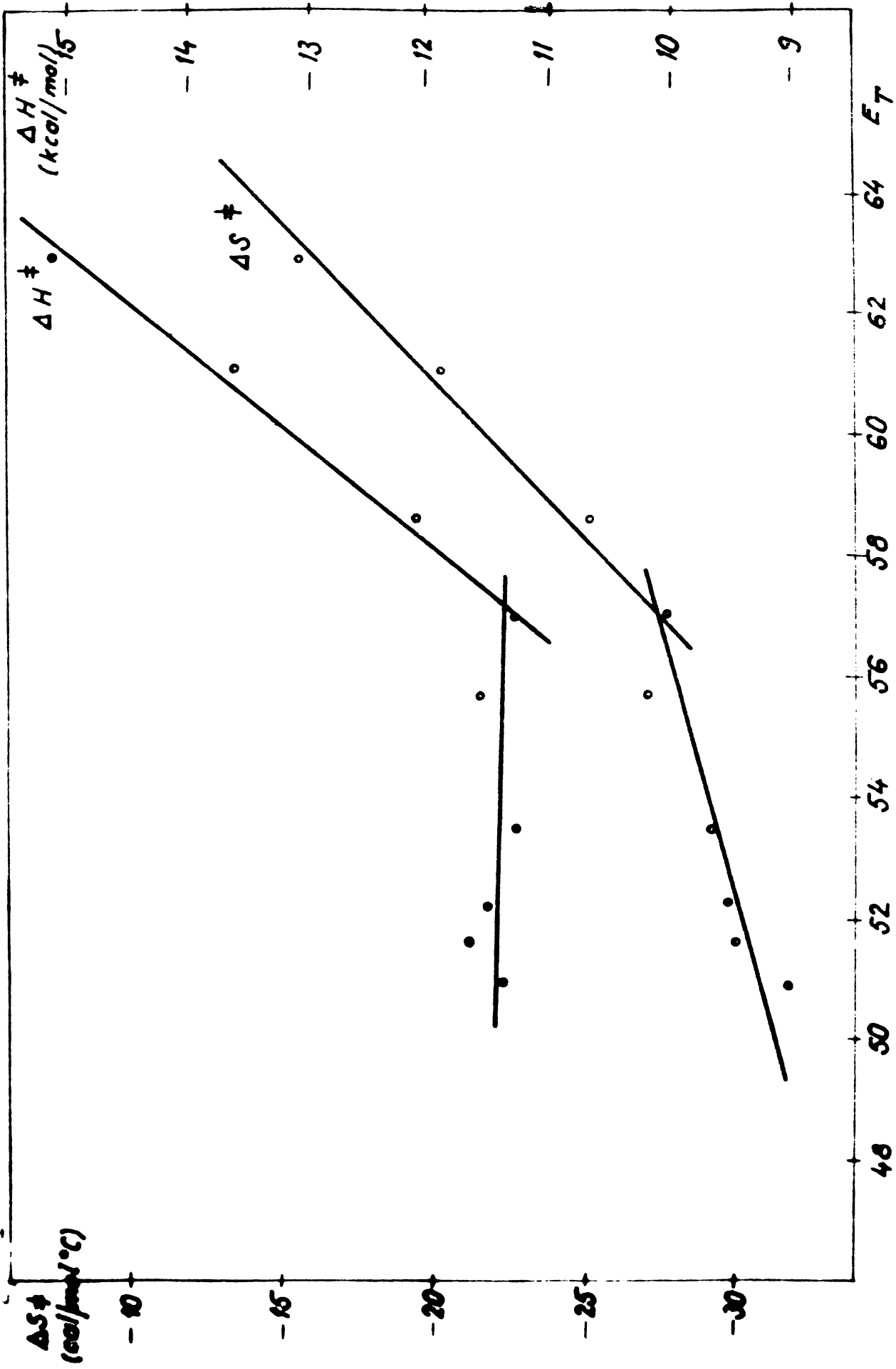


Fig. 1. Variability parameters of the polymerization of styrene in the process of polymerization.

$$\Delta S^{\ddagger} = -123,698 + 1,702 R_T \quad (r = 0,961)$$

$$\Delta H^{\ddagger} = -18,411 + 0,528 R_T \quad (r = 0,957)$$

De aici se poate conchide că în fapt creșterea vitezei de reacție în domeniul 0-60% vol. apă se datorește mai degrabă creșterii concentrației apei decât schimbării capacității de solvatare a mediului. Reprezentarea logaritmului constantelor de viteză în funcție de concentrația apei (figura 17) duce la următoarele corelații liniare :

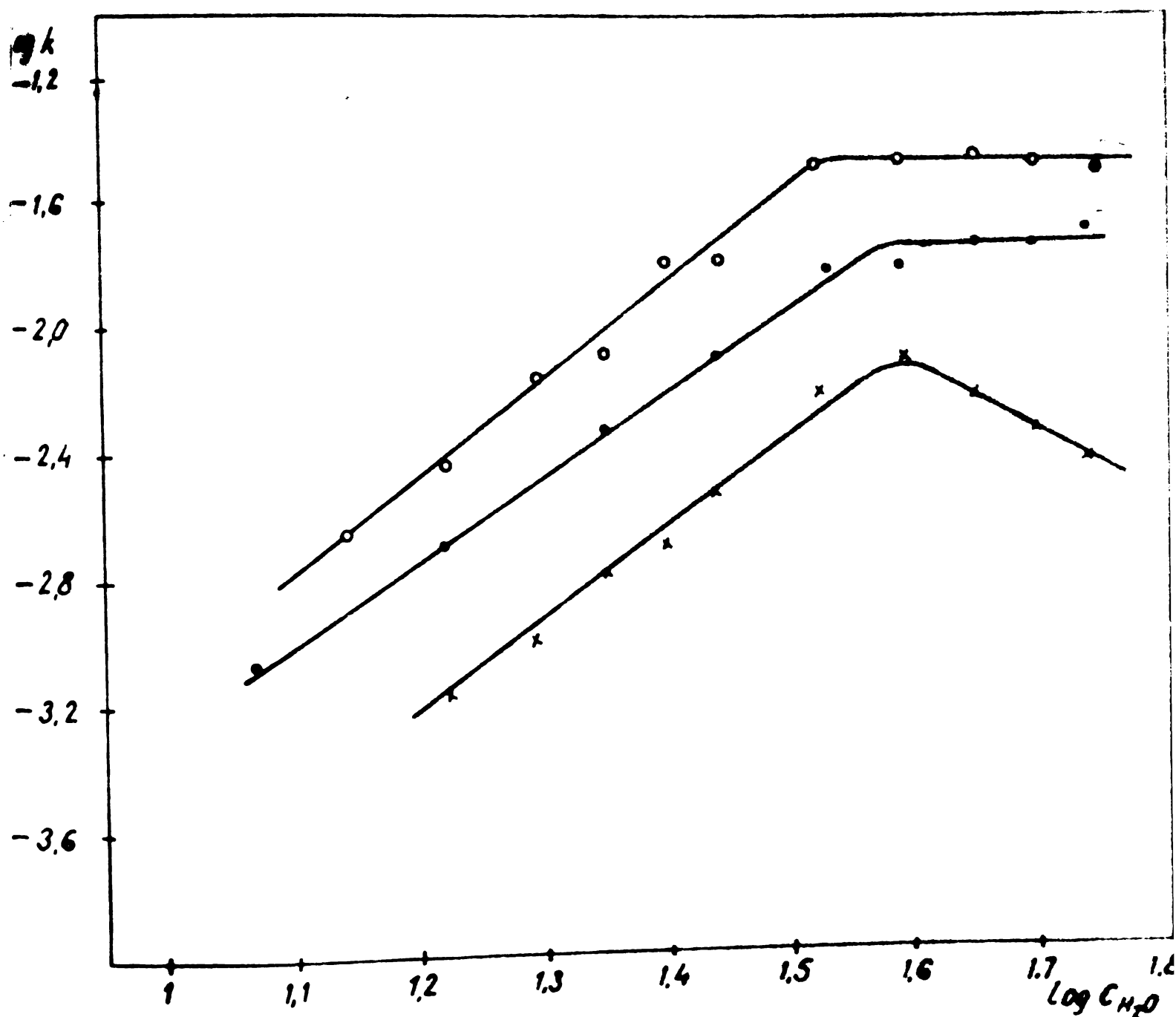


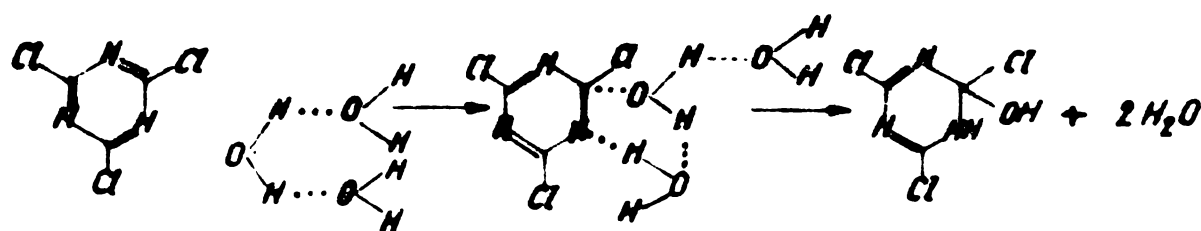
Fig. 17. Variația logaritmului constantelor de viteză de ordin pseudoum în funcție de logaritmul concentrației apei.

sub 60% vol.apă :

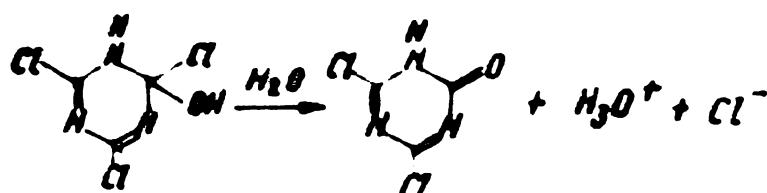
$$\begin{aligned}
 19^{\circ} \quad \log k &= -6,991 + 3,105 \log C_{H_2O} & (r = 0,992) \\
 35^{\circ} \quad \log k &= -6,129 + 2,807 \log C_{H_2O} & (r = 0,999) \\
 44^{\circ} \quad \log k &= -6,409 + 3,237 \log C_{H_2O} & (r = 0,988)
 \end{aligned}$$

Tinând seama de ordinul de cea 3 de reacție față de concentrația apei se pot recalcula entropiile de activare pentru un proces de ordinul 3 față de apă, valorile fiind consemnate în tabelul 23. După cum se vede în fapt entropiile astfel corectate rămân practic constante. La concentrații peste 60% vol.apă, dimpotrivă, se pare că aceasta nu mai joacă un rol direct în etapa lentă a reacției ci efectul de solvatare devine esențial. Creșterea capacității de solvatare are ca efect o creștere considerabilă a entropiei de activare paralel cu una a entalpiei de activare. Prin aceasta valorile mici ale entalpiei și entropiei corespunzătoare unui proces bimolecular în domeniul 0-60% vol.apă devin relativ mari, mai degrabă corespunzătoare unui proces monomolecular în domeniul 60-100% apă.

Se poate în consecință admite că la concentrații mici de apă etapa lentă este constituită din atacul nucleofil al unei molecule de apă asociată probabil cu alte două molecule :



La concentrații mai mari de apă viteza acestui proces întrece cea a reacției monomoleculare de eliminare a anionului clor și a unui proton care devine lentă :



Acest proces este dependent de puterea de solvatare a mediului față de ionul de clor și de hidroxeniu formați. Cu cât puterea de solvatare este mai mare cu atât procesul ia un curs monomolecular mai distinct ceea ce presupune alături de o ordine mai redusă în starea de tranziție, deci o entropie de activare mai ridicată și o entalpie mai mare de activare.

Pentru confirmarea acestui mecanism au fost măsurate vitezele de reacție în dioxan-apă grea la concentrații de 30% D₂O și 70% D₂O. Valorile obținute și efectul izotopic cinetic sînt cuprinse în tabelul 24.

Tabelul 24. Efecte izotopice cinetice la hidroliza clorurii de cianuril în dioxan-apă la 35°C.

vol. H ₂ O	k _D · 10 ³	k _H /k _D
30	0,925	2,14
70	10,7	1,42

După cum se vede în ambele cazuri cercetate efectul izotopic cinetic este relativ important. Se poate considera că alături de un efect izotopic cinetic secundar, în unele situații intervine probabil în etapa lentă și un transfer de protoni.

Efectul cinetic izotopic marcat mai important pentru atacul nucleofil al apei în prima etapă (concentrații în apă 0-60% vol.) se explică fără îndoială prin contribuția mai importantă a transferului de proton în etapa lentă.

Concluziile noastre privind mecanismul hidrolizei clorurii de cianuril se apropie foarte mult de cele ale lui H. Zollinger și colab.⁴⁶³ privind hidroliza alculină în apă cu 9% acetona la 10°C. Autorii au găsit de asemenea că etapa lentă eliminarea unui ion de clor și a unui proton dintr-un intermediar format prin adăugarea ionu-

lui hidroxil la clorura de cianuril.

În ceea ce privește realizarea proceselor de substituție nucleofilă a atomilor de clor din clorura de cianuril cu amine alifatică sau aromatică pentru obținerea de ierbicide sau coloranți este de semnalat că este posibilă operarea cu soluții apos-organice cu o concentrație în solvent organic cuprinsă între 0-40%. La concentrații mici în solvent organic, concentrația clorurii de cianuril solubilizată este foarte mică și toate procesele au un curs relativ lent. Hidroliza nu este favorizată dacă concentrația în apă crește peste 60-70% vol. întrucât viteza acestui proces rămâne practic constantă față de acest parametru.

La concentrații mai mari de solvent organic, toate procesele devin mai rapide datorită creșterii concentrației în clorură de cianuril. Este de semnalat însă că adăugarea unor săruri alcaline de acizi slabi (acetati, carbonați) în exces pentru îndepărtarea acidului clorhidric format la reacția clorurii de cianuril cu amine alifatică sau aromatică este complet neindicată deoarece anionii acestora prezintă o marcată cataliză nucleofilă la hidroliza clorurii de cianuril ^{462,463}. Este preferată menținerea unui pH slab acid (6-7) prin adăugarea continuă controlată a unei soluții de hidroxid de sodiu.

5.4. Cinetica și mecanismul reacției clorurii de cianuril cu 4-aminosobenzoni 4'-substituiți ⁴⁶⁷

Descoperirea coloranților reactivi de tip 1,3,5-triazinic a trezit un interes deosebit pentru studiul reacției clorurii de cianuril cu aminele aromatice. Prima sinteză de 2-arilamino-4,6-diclor-1,3,5-triazină fusese realizată încă din 1886 ⁴⁶⁸ iar cercetările ulterioare sistematice ⁴⁶⁹⁻⁴⁷⁰ au demonstrat că introducerea unei grupări arilamino în nucleul triazinic micșorează considerabil viteza de reacție de substituție nucleofilă a atomilor de clor rămași. Era deci deschisă calea sintezei unor derivați mono- și diarilaminați prin substituția directă a clorului din clorura de cianuril în etape succesive. Astfel a fost obținută o gamă întregă de coloranți reactivi mono- și diclor-1,3,5-triazinici care în bună parte au trecut în fabricație la scară mare.

Cercetări cinetice pentru precizarea mecanismului acestor reacții se găsesc însă relativ puține în literatura de specialitate.

Studiul cinetic al reacției clorurii de cianuril ⁴⁷¹ sau a fluorurii de cianuril ⁴⁷² cu amine aromatice simple a demonstrat că acest proces adoptă un mecanism de adăție-eliminare în etapa lentă atacul nucleofil al aminei (clorură de cianuril) sau eliminarea fluorului (fluorura de cianuril).

În continuare se indică studiile noastre legate de cinetica reacției clorurii de cianuril cu 4-aminobenzonii 4'-substituiți, modele relativ simple ale coloranților azoici obișnuiți utilizați în sinteza coloranților reactivi triazinici pentru precizarea mecanismului de reacție și a determinării vitezei de reacție în condiții apropiate de cele tehnologice. Aceste date vor putea servi și la modelarea reacției în vederea optimizării obținerii acestor coloranți.

Produsele de reacție ale clorurii de cianuril cu 4'-dimetil-amino-4-aminobenzon (35°C, 11% vol.apă în dioxan) și 4-aminobenzon (44°C, 49% apă în dioxan) au fost urmărite în condițiile studiilor cinetice prin prelevare de probe și cromatografie lichid/lichid. Cu acest prilej s-a demonstrat că la durate relativ reduse de timp, corespunzătoare cu o reacție practic completă, în prima etapă de substituție pot fi identificate numai produsele monosubstituției. Produsele de disubstituție apar doar în condiții mai energice de reacție.

Cinetica reacției 4-aminobenzonilor 4'-substituiți cu clorura de cianuril a fost studiată în dioxan apos prin urmărirea variației conductibilității soluției. La un raport molar 4-aminobenzon/clorură de cianuril de 7-18 a fost posibil calculul unor constante de ordin pseudounu care apoi prin împărțire la concentrația cunoscută a 4-aminobenzonului 4'-substituit au fost transformate în constantele de ordin doi (tabelele 25 și 26).

După cum se vede din tabelul 25 constantele de ordin doi nu se modifică în limita erorilor experimentale la schimbarea raportului reactanților. Ele corelează bine (tabelul 26 și figurile 18 și 19) cu constantele de substituent Hammett și valorile pK_a determinate experimental :

$$\begin{aligned} \log k_2 &= 0,660 - 0,653 \sigma & (r = 0,997) & \text{(apă/dioxan v/v} \\ & & & \text{11/89,9)} \\ \log k_2 &= -1,557 + 0,900 pK_a & (r = 0,997) & \text{(apă/dioxan v/v} \\ & & & \text{11/89,9)} \\ \log k_2 &= 1,567 - 0,722 \sigma & (r = 0,999) & \text{(apă/dioxan v/v 45/55)} \\ \log k_2 &= -0,907 + 1,000 pK_a & (r = 0,997) & \text{(apă/dioxan v/v 45/55)} \end{aligned}$$

Tabelul 25. Constante de viteză de ordin doi pentru reacția clorurii de cianuril cu 4-aminoazobensen în dioxan apos la 35,1°C.

Vol. apă în dioxan	Cons. clorurii de cianuril mol/1.10 ⁵	Conc. 4-aminoazobensen mol/1.10 ⁵	Raport molar	k ₂	k _{2 med}
11,1	112	829	7,4	4,4	
11,1	121	1390	11,5	4,9	4,6
11,1	132	2410	18,2	4,7	
45	5,94	42,7	7,2	39,1	
45	5,94	65,9	11,1	38,4	38,4
45	5,94	104	17,6	37,8	

Tabelul 26. Constante de viteză de ordin doi (k₂) pentru reacția clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzeni 4⁺ substituiți (X-C₆H₄-N=N-C₆H₄-NH₂) la 35,1°C.

X	σ ⁺ 473	pK _a	k ₂ în dioxan apă 11/89,9 vol/vol	k ₂ în dioxan apă 45/55 vol/vol
(CH ₃) ₂ N-	-0,830	3,06	14,8	-
NO-	-0,370	2,74	8,26	67,2
H ₃ C-	-0,170	2,56	6,3	48,1
H-	0	2,50	4,88	36,4
Cl-	+0,227	2,24	3,00	-
H ₃ C-CO-	+0,502	2,16	2,25	16,3
O ₂ N-	+0,778	1,88	1,35	9,9

După cum reiese clar, 4-aminoazobenzenii intervin în etapa lentă a procesului ca agenți nucleofili. Reacțiile de mai sus permit calculul constantelor de viteză atât în cazul unor derivați simpli pentru care se cunosc din literatură valori σ⁺ cât și pentru

combinații cu structură complexă pentru care valorile pK_a sînt accesibile prin determinări experimentale relativ ușor realizabile ⁴⁵³.

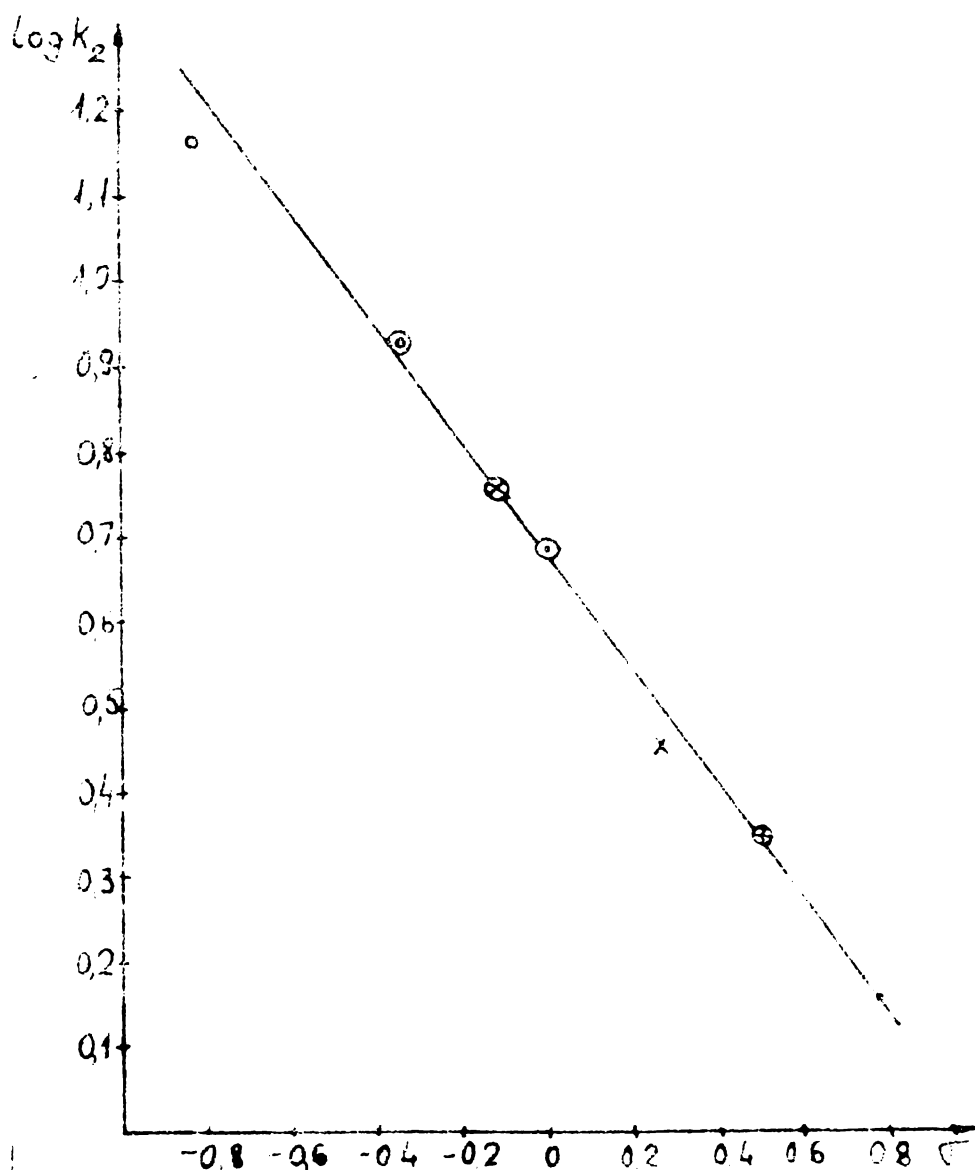


Fig. 18. Variația $\log k_2$ cu parametrul \bar{U} la condensarea clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzenii 4'-substituiți la $35,1^\circ\text{C}$ în dioxan-apă (88,9/11,1 v/v).

Constantele de viteză ale reacției 4'-nitro-4-aminoazobenzenului cu clorura de cianuril în dioxan apos de diverse concentrații sînt prezentate în tabelul 27. După cum se poate observa din acest tabel și mai cu seamă din figurile 20 și 21 care reprezintă variația logaritmului constantei de viteză în funcție de logaritmul concentrației apei, respectiv parametrul \bar{U}_p , se pot defini

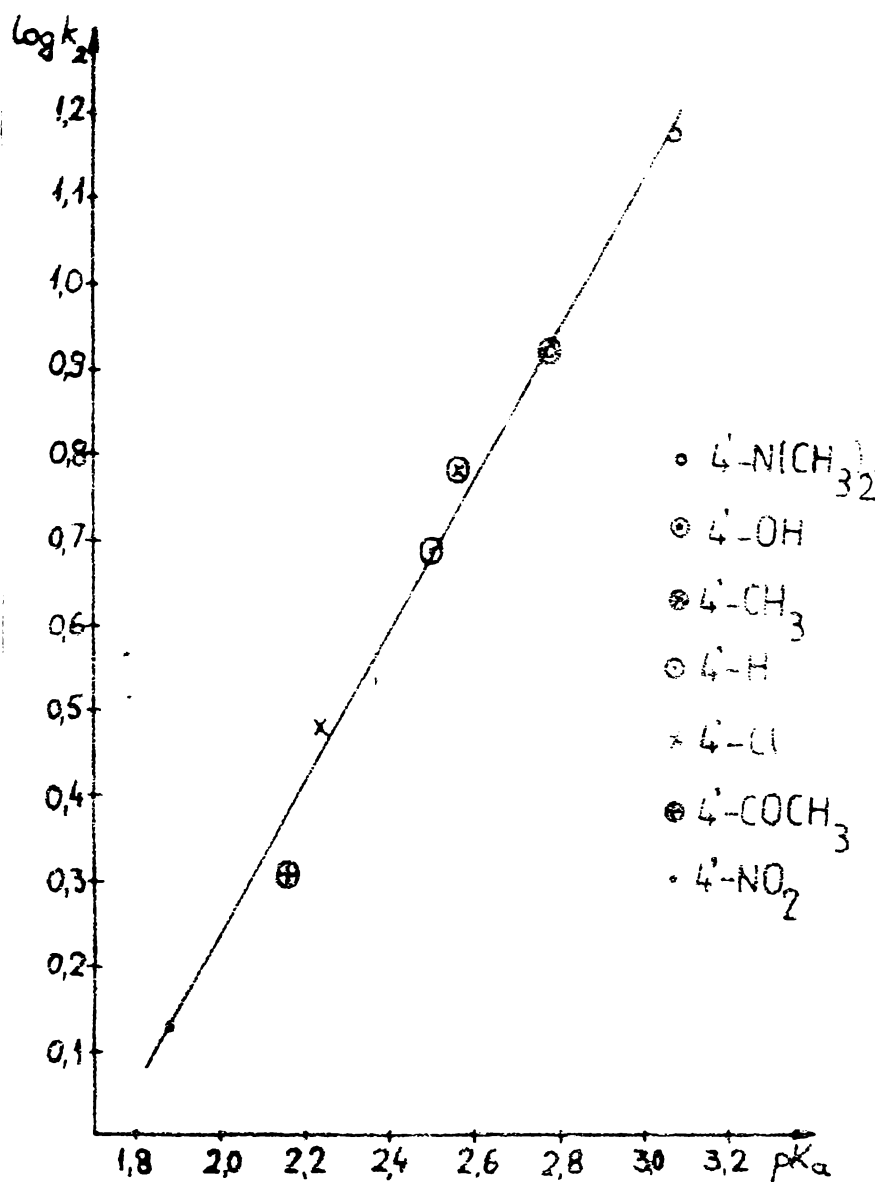


Fig. 19. Variația $\log k_2$ cu pK_a la condensarea clorurii de cianuril cu 4-aminoanobenzonii 4'-substituiți la $35,1^\circ\text{C}$ în dioxan-apă (88,9/11,1 V/V).

două domenii distincte ale reacției. La concentrații sub 30% apă constantele de viteză depind în măsură mai mică de concentrația apei după cum rezultă și din corelările liniare :

$$\log k_2 = -4,437 + 0,098 A_T \quad r = 0,998$$

$$\log k_2 = -0,619 + 0,968 \log C_{H_2O} \quad r = 0,998$$

$$\log k_2 = 0,597 + 0,252 Y \quad r = 0,999$$

La concentrații peste 30% apă dependența constantelor de viteză de concentrația apei este mult mai marcată și poate fi exprimată cantitativ prin corelările liniare :

$$\begin{aligned} \log k_2 &= -9,112 + 0,190 E_T & r &= 0,991 \\ \log k_2 &= -2,271 + 2,313 \log C_{H_2O} & r &= 0,991 \\ \log k_2 &= 0,557 + 0,386 Y & r &= 0,990 \end{aligned}$$

Tabelul 27. Constantele de viteză bimoleculare pentru reacția clorurii de cianuril cu 4'-nitro-4-aminoazobenzen în dioxan anhidru și apos de diferite concentrații la 35,1°C.

% vol.apă în dioxan	C _{H₂O} mol/l	E _T ^{a)}	Y ^{b)}	k ₂ l/mol.s
0	0	36,0	-5,80	0,13 ^{c)}
8,4	4,66	46,2 ^{e)}	-2,28 ^{e)}	1,09
11	6,17	47,0 ^{e)}	-1,86 ^{e)}	1,34 ^{e)}
				1,45
15	8,33	48,0 ^{e)}	-1,37 ^{e)}	1,82
21	11,66	49,2 ^{e)}	-0,75 ^{e)}	2,54
25,2	14	50,0 ^{e)}	-0,36 ^{e)}	3,16
30	16,68	50,9	0,02	3,70
35	19,44	51,6	0,39	4,78
40	22,23	52,3 ^{e)}	0,72	7,14
45	25,00	53,0 ^{e)}	1,05 ^{e)}	9,90
49,2	27,35	53,5 ^{e)}	1,31 ^{e)}	13,74

a) Parametru după Reichardt și Dimroth, valori din ⁴⁶⁴ sau extrapolate pe baza celor existente în această lucrare (notate cu e).

b) Parametru după Grünwald și Winstein, valori din ⁴⁶⁵ sau extrapolate pe baza celor existente în această lucrare (notate cu e).

c) Constantă obținută prin metoda spectrofotometrică (a se vedea partea experimentală).

Parametrii aparenti de activare pentru 4-aminoazobenzen și 4'-nitro-4-aminoazobenzen la două concentrații de apă în dioxan sînt cuprinse în tabelul 28. Din aceste date rezultă că la concentrații mai mari de apă scade în măsură importantă atât entropia și entalpia de activare.

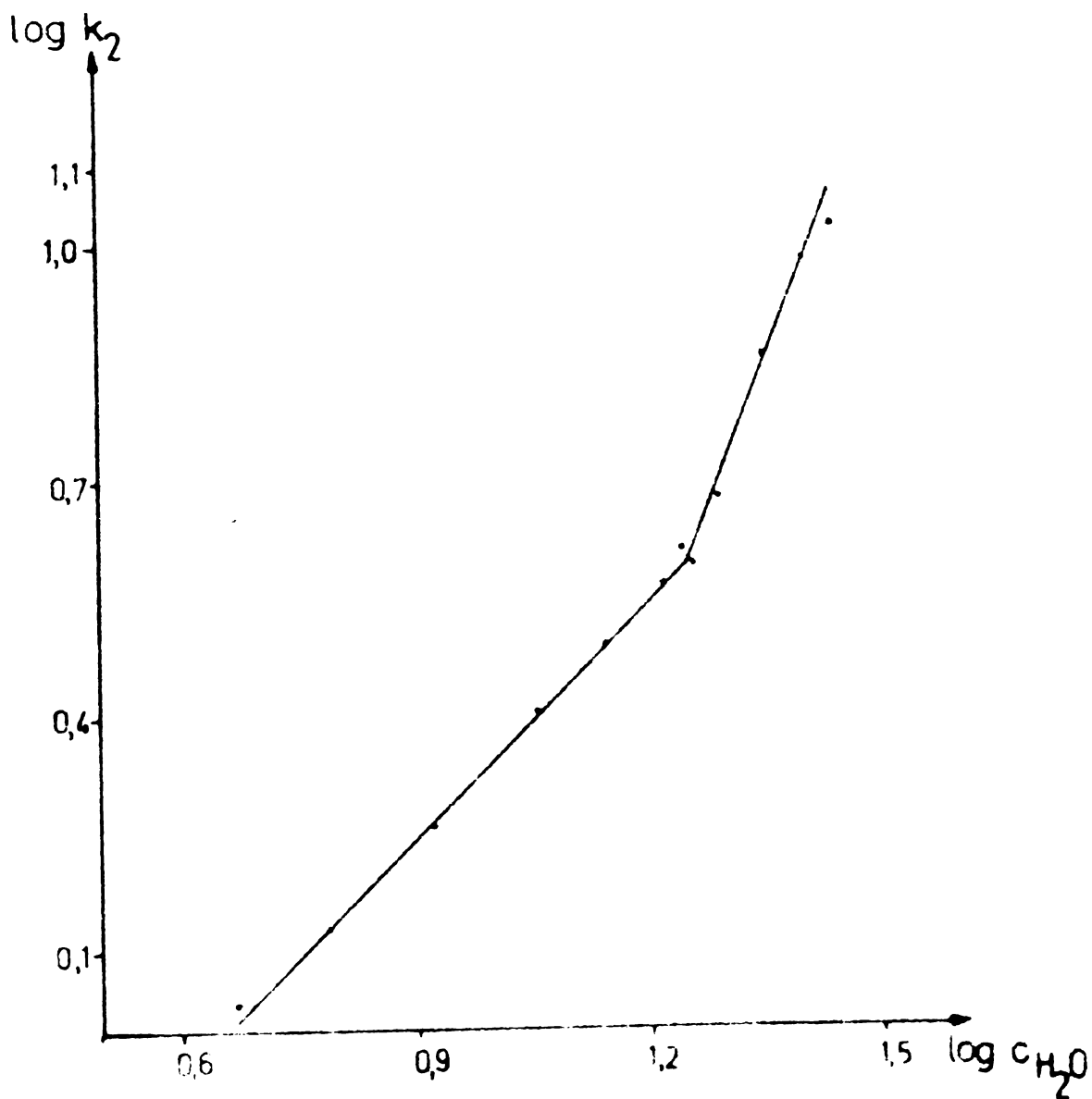
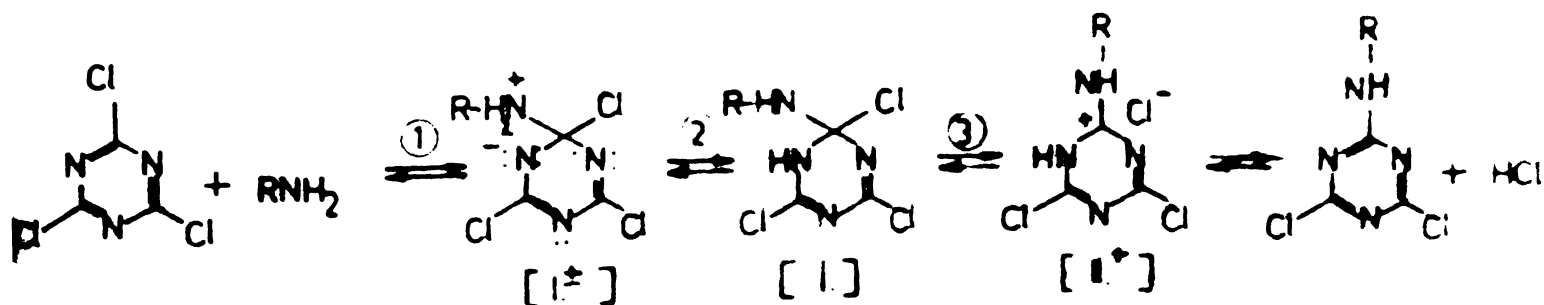


Fig. 20. Variația $\log k_2$ cu $\log C_{H_2O}$ la condensarea clorurii de cianuril cu 4'-nitro-4-aminoazobenzen în dioxan-apă ($t = 35,1^\circ C$).

Reacția clorurii de cianuril cu aminele printr-un mecanism de adiție-eliminare care este fără indoială singurul probabil în astfel de procese ^{472,473} poate decurge conform schemei de mai jos:



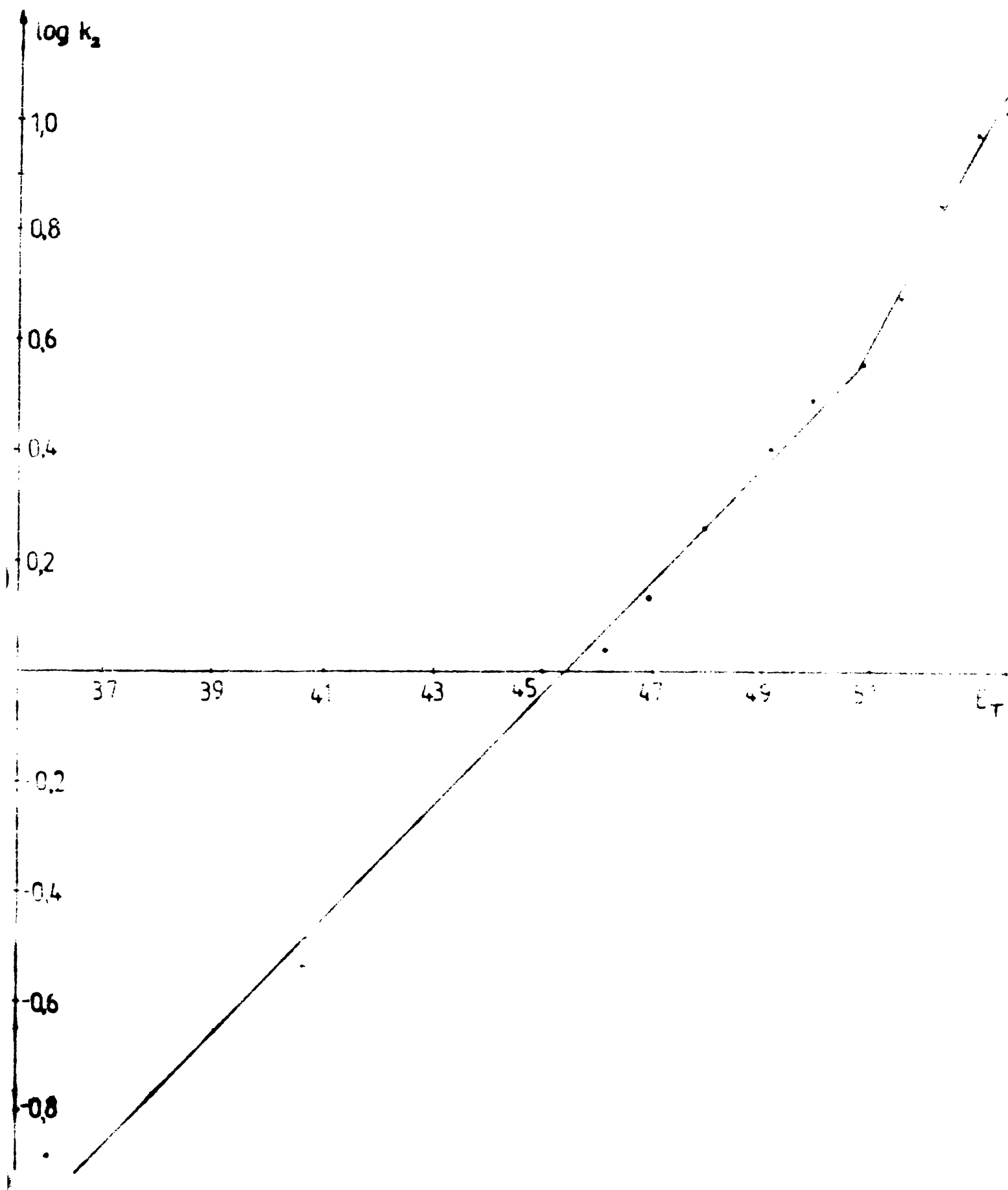


Fig.21. Variația $\log k_2$ cu parametrul k_1 la condensarea clorurii de cianuril cu 4'-nitro-4-aminosobensen în dioxan anhidru și apor la 35,1°C.

Aprioric nu se poate preciza care etapă este lentă și care dintre intermediarii posibili sînt efectiv în proces. Intrucît nu s-a observat o cataliză acidă care ar fi trebuit să ducă la un proces autocatalitic se poate elimina mecanismul ce constă în transferul unui proton la clorura de cianuril urmat de atacul nucleofil al aminei. De fapt este unanim cunoscut că basicitatea redusă a clorurii de cianuril o face insensibilă la cataliză acidă ⁴⁷⁴.

Tabelul 28. Parametrii aparenti de activare ai reacției clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți ($X-C_6H_4-N=N-C_6H_4NH_2$) în dioxan-apă.

X	$\frac{H_2O}{v/v}$	t°C	k ₂	ΔS^\ddagger cal/mol°C	ΔH^\ddagger kcal/mol
H	11,1	15,3	1,75	-26,6	8,3
		25,6	3,13		
		35,1	4,66		
		45,2	7,70		
	45	25	30,5		
		35,1	38,4		
45		51,2			
O ₂ ^v	11	15,3	0,26	-8,5	14,6
		25,6	0,62		
		35,1	1,35		
		45,2	3,19		
	49,2	18,9	6,74	-37,3	4,5
		26,0	8,21		
		35,1	10,74		
		44,0	13,50		

Lipse catalizei basice observate prin dependența constantelor de ordin pseudounu la puterea întâia a concentrației aminei atât la concentrații mari cât și la concentrații mici de apă exclude posibilitatea intervenției în concentrații mari a intermediarilor amfionici (I[±]) și cationici (I⁺) a căror transformare în produși ar trebui să fie catalizată basic. Rezultă deci probabil ca intermediar cu viață mai lungă în sistem cel neutru (1).

Formarea intermediarului I poate fi posibilă fie direct din reactanți dar atunci trebuie acceptată o asistență basică a atacului nucleofil care asigură deprotonarea aminei odată cu acest atac, ceea ce nu s-a observat și deci trebuie exclus, fie prin transfer rapid ulterior de proton prin intermediul solventului protic (apa) și aprotic (dioxan).

Produsul de reacție poate să rezulte prin expulzarea clorului urmat de un foarte rapid transfer de proton de la intermediarul cationic (II^+).

În aceste condiții etape lente ale procesului pot fi considerate fie atacul nucleofil al aminei (1) fie eliminarea clorului (3).

Schimbarea importanței polarității solventului pentru viteza de reacție la creșterea concentrației apei peste 30% poate fi interpretată prin modificarea etapei lente. Entropia mai scăzută a procesului la concentrații mari de apă pledează pentru un proces bimolecular deci atacul nucleofil în etapa lentă (1). Entropia mai ridicată la concentrații mici de apă indică drept etapă lentă eliminarea monomoleculară a ionului de clor (3).

Sensibilitatea diferită a celor două etape la efectele de solvent se explică prin polaritatea diferită a stării de tranziție. Întrucât în prima stare de tranziție are loc atât un atac nucleofil cit și un transfer de proton iar în a doua stit eliminarea ionului de clor cit și eliminarea unui proton este evident că polaritatea stării de tranziție este condiționată de cele două procese simultane sau aproape simultane. Cu cât sînt mai simultane aceste procese, cu atât starea de tranziție este mai polară.

Din cele observate la monosubstituția clorurii de cianurii starea de tranziție a atacului nucleofil este mai polară decît cea a eliminării anionului de clor.

5.5. Cinetica și mecanismul reacției 2-(arilasofenilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituie cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți ⁴⁸⁵

Cinetica reacției 2,4-diclor-6-fenilasofenilamino-1,3,5-triazinelor cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți a fost studiată

În limita erorilor experimentale (apreciate la 7-10%) constantele de viteză de ordin doi nu depind de raportul dintre reactivități ceea ce exclude o cataliză prin amina aromatică precum și o autocataliză (tabelul 29, nr.4-6).

4-Aminozobenzonii 4'-substituiți joacă rol de agenți nucleofili în etapa lentă sau într-un preechilibru rapid după cum reiese din corelarea bună de tip Hammett (figura 22) și cu pK_a , a logaritmului constantelor de viteză (cu excepția 4-amino-4'-nitrozobenzonului) :

$$\log k_2 = -0,964 - 0,270\sigma \quad r = 0,996$$

$$\log k_2 = -1,900 + 0,379 pK_a \quad r = 0,988$$

În tabelul 30 se indică constantele de viteză la reacția 4-aminozobenzonilor 4'-substituiți cu 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite în nucleul aromatic prin grupările nitro și dimetilamino. Cu excepția 4'-nitro-4-aminozobenzonului s-a găsit și în acest caz o bună corelare Hammett (figura 23) cu pK_a a logaritmului constantelor de viteză :

$$(H_3C)_2^N \quad \log k = -1,165 - 0,513\sigma \quad r = 0,999$$

$$\log k = -2,934 + 0,717 pK_a \quad r = 0,990$$

$$O_2^N \quad \log k = -0,866 - 0,471\sigma \quad r = 0,993$$

$$\log k = -2,498 + 0,661 pK_a \quad r = 0,982$$

Se atestă astfel din nou rolul nucleofil al 4-aminozobenzonilor în proces.

În tabelul 31 sînt cuprinse constantele de viteză de ordin doi a 4-aminozobenzonului cu 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine divers substituite în nucleul benzenic. În afara produsului substituit cu gruparea dimetilamino toți ceilalți au o viteză de reacție aproape constantă. O corelare Hammett (figura 24) a logaritmilor constantelor de viteză :

$$\log k_2 = -0,952 + 0,029\sigma \quad r = 0,956$$

demonstrează că substituentul din nucleul aromatic nu are practic nici un efect asupra reactivității triazinei.

Rezultă de aici o transmisie puțin importantă a efectelor electronice ale substituenților prin intermediul grupării amino și amino la nivelul nucleului triazinic.

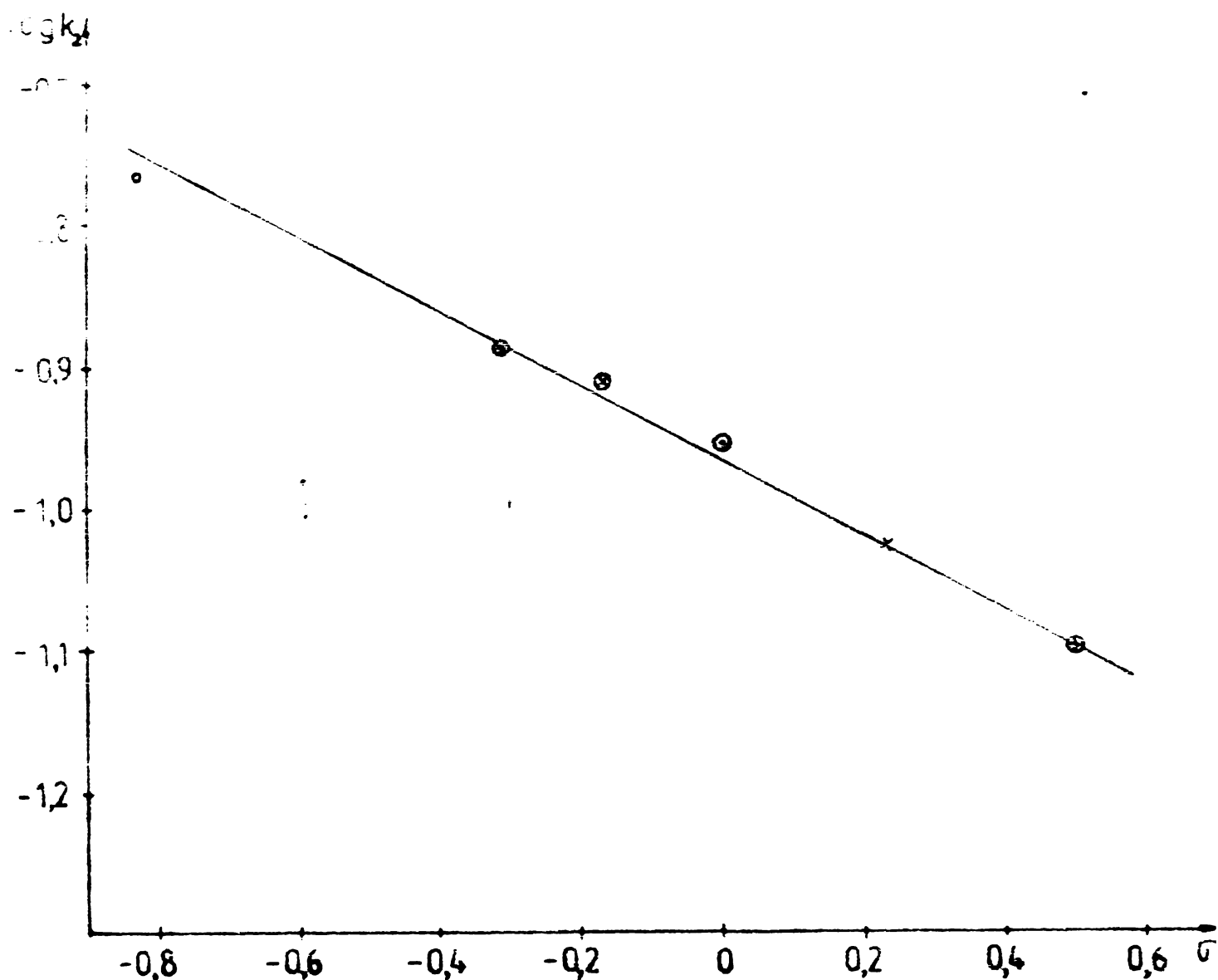
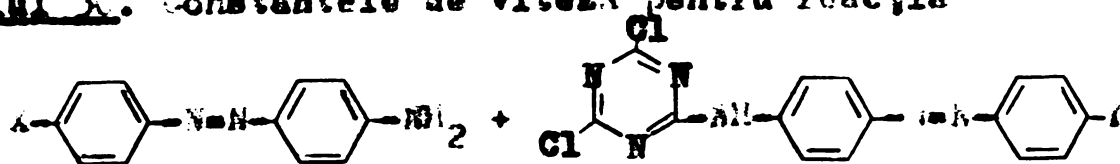


Fig. 22. Variația $\log k_2$ cu parametrul σ la condensarea 4-aminoazobenzeneilor 4'-substituiți cu 2-(arilazocaril-amino)-4,6-dialer-1,3,5-triazinele substituite în nucleul aromatic cu substituentul de aceeași natură ca în 4-aminoazobenzenei, în dioxan-apă 60/40 v/v la $t = 80,4^\circ\text{C}$. (• 4'-Nitro, X-4'-clor, ⊙ 4'-hidrogen, ⊗ 4'-Acetil, ○ 4'-Dimetilamino, ⊙ 4'-hidroxi, ⊕ 4'-acetil).

Tabelul 32 ilustrează influența compoziției solventului asupra vitezei de reacție în două cazuri distincte. Este vorba de reacția 4-aminoazobenzeneului cu produsul de monosubstituție derivând de la acesta și a 4'-nitro-4-aminoazobenzeneului cu derivatul de monosubstituție corespunzător (figura 25).

Tabelul 3. Constantele de viteză pentru reacția



în dioxan apos (40% volum ap^l) la 50,4°C.

Nr.	Y	X	$k_2 \cdot 10^2$ l/mol.sec	k_2^s/k_2^a	k_2^{as}/k_2^{ss}
1.	(CH ₃) ₂ CH-	O ₂ N-	9,4	0,608	0,0675
2.		CH ₃ CO-	3,83	0,408	0,111
3.		Cl-	5,29	0,555	0,172
4.		H-	6,75	0,608	0,262
5.		CH ₃ -	8,45	0,708	0,328
6.		HO-	10,1	0,775	0,458
7.		(CH ₃) ₂ CH-	18,7	1,000	1,000
8.	O ₂ N-	O ₂ N-	15,5	1,000	1,000
9.		CH ₃ CO-	8,0	0,516	1,646
10.		Cl-	10,5	0,677	2,556
11.		H-	14,1	0,910	3,879
12.		CH ₃ -	16,8	1,083	4,858
13.		HO-	18,2	1,174	6,788
14.		(CH ₃) ₂ CH-	35,2	2,271	14,819

II) Raportul între vitezele de reacție în formarea triazinei asimetrice și simetrice substituite pentru cazul reacției 4-aminoazobenzeneilor 4'-substituiți cu arilazocarilamino-2,4-dicloro-1,3,5-triazine substituite în nucleul aromatic prin gruparea HO₂ și (CH₃)₂CH-

III) Raportul dintre constantele de monosubstituație a 4-aminoazobenzeneului respectiv și a 4-amino-4'-dimetilaminobenzeneului respectiv 4-amino-4'-nitrozobenzeneului (a se vedea cap.5.4) la 35,1°C în dioxan-apă 55/44 vol/vol.

În figura 26 sînt prezentate variațiile logaritmicului constantelor de viteză cu unul din parametrii caracteristici ai polarității solventului - Y iar în figura 27 variația log k₂ cu parametrul E_T la nitroderivat.

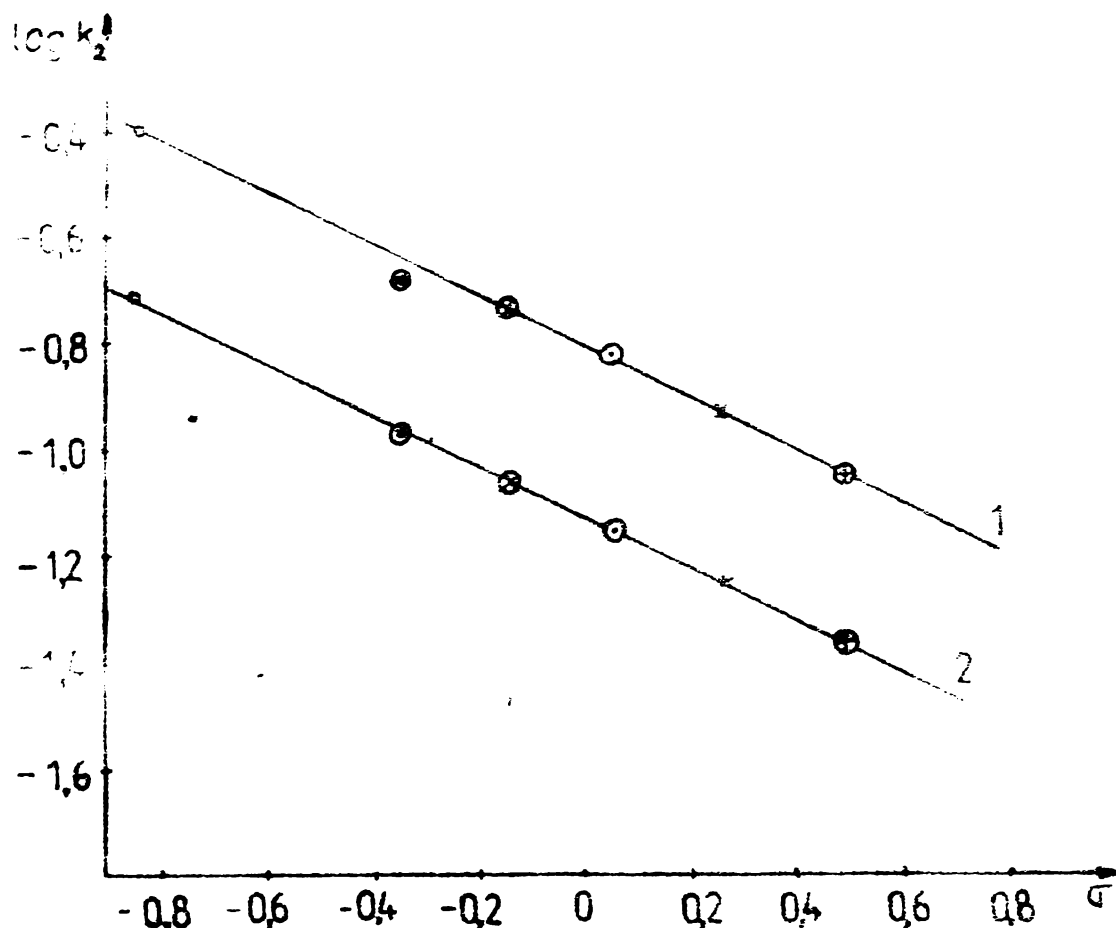
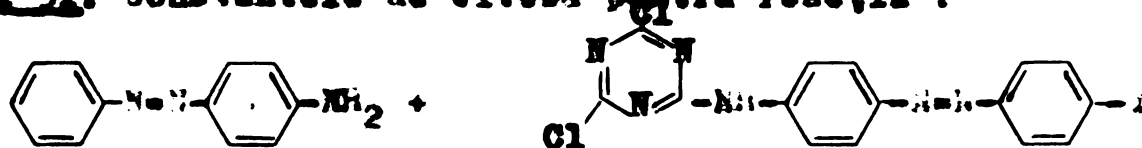


Fig. 23. Variația $\log k_2$ cu parametrul σ la condensarea (4-dimetilamino)azofenilamino-4,6-diclor-1,3,5-triazinei (1) și [(4-nitrofenil)azofenilamino]-4,6-diclor-1,3,5-triazinei (2) cu 4-aminoazobenzoni 4'-substituiți în dioxan-apă 60/40 v/v la 80,4°C. (• 4'-Nitro, × 4'-Clor, ○ 4'-Hidrogen, ⊗ 4'-Acetil, ⊙ 4'-Dimetilamino, ⊕ 4'-Hidroxil-, ⊕ 4'-Acetil).

Tabelul 11. Constantele de viteză pentru reacția :



în dioxan-apă (40 vol. H₂O/100 vol. dioxan) la 80,4°C.

nr.	X	$k_2 \cdot 10^2$ l/mol.sec
1.	NO ₂	11,7
2.	CH ₃ CO	11,5
3.	Cl	11,5
4.	H	11,1
5.	CH ₃	11,1
6.	HO	10,8
7.	(CH ₃) ₂ N	6,75

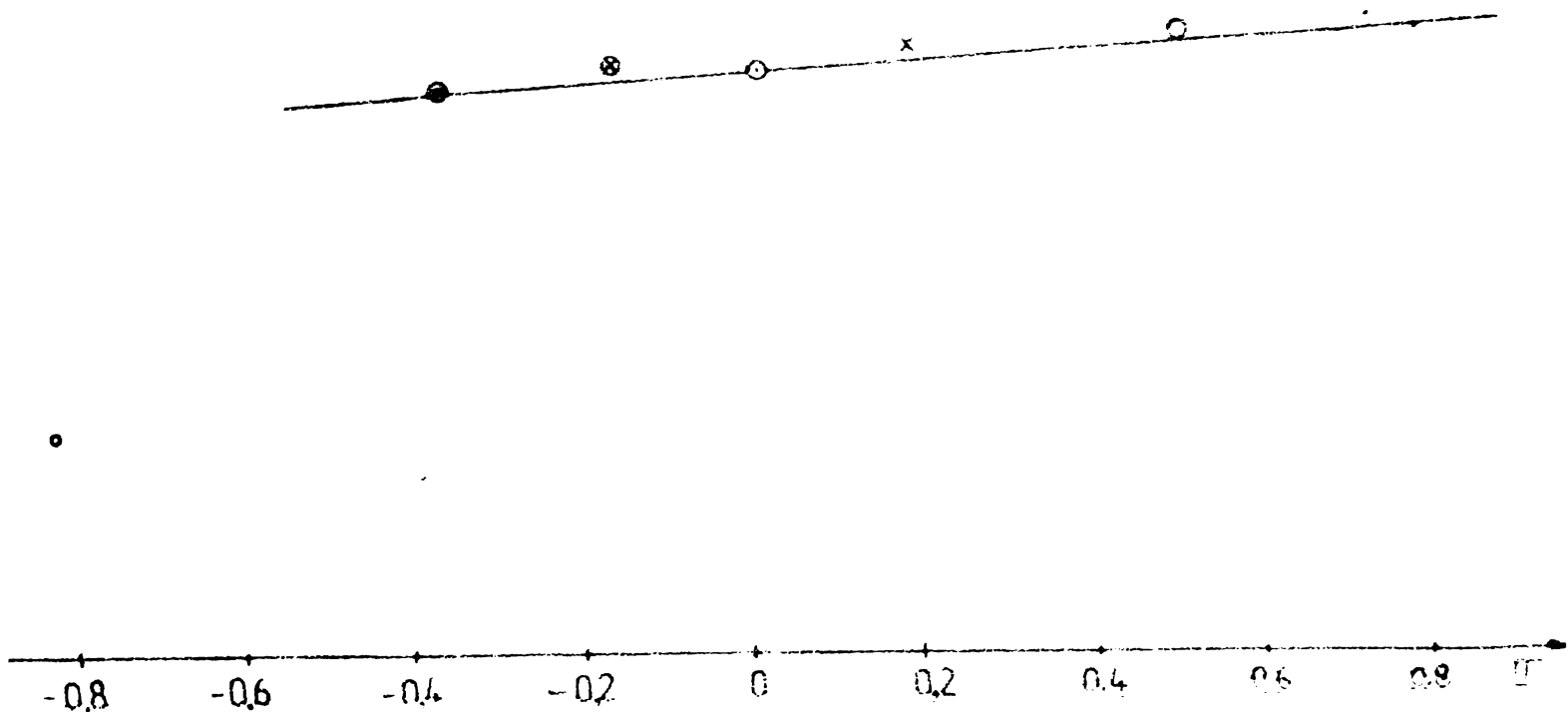
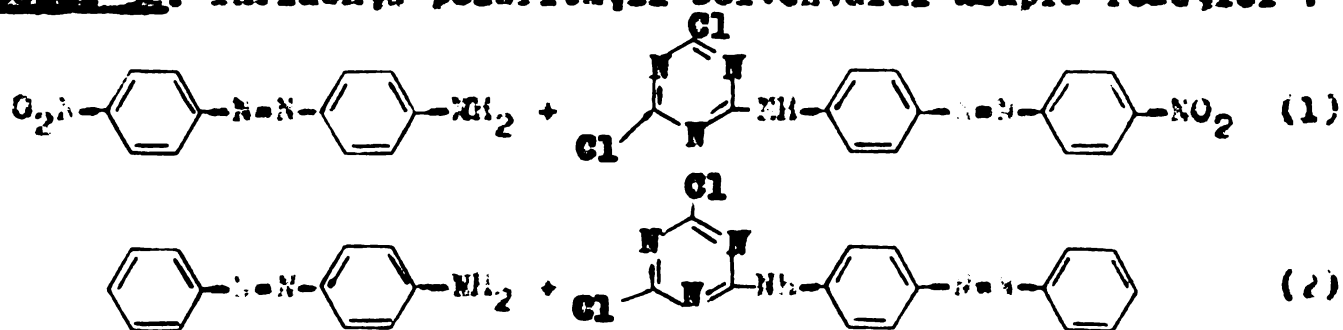


Fig. 24. Variația $\log k_2$ cu parametrul σ la condensarea 4-amino-azobenzenuului cu 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite în dioxan-apă 60/40 v/v la 80,4°C.
 (• 4'-Nitro, × 4'-Clor, ⊙ 4'-hidrogen, ⊗ 4'-acetil, ⊙ 4'-Dimetilamino, ⊕ 4'-hidroxi, ⊕ 4'-acetil).

Tabelul 12. Influența polarității solventului asupra reacției :



la 80,4°C.

Nr.	vol. H ₂ O in dioxan	conc. H ₂ O mol/l	σ ¹⁾ K_T	ρ (2)	$k_2 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$
					1/mol.sec (1)	1/mol.sec (2)
1.	11,1	6,17	47	-1,00	4,75	-
2.	21,0	11,66	49,2	-0,75	8,80	-
3.	30,0	16,66	50,9	0,02	12,0	2,3
4.	35,0	19,44	51,6	0,39	14,0	3,9

Tabelul 12 (continuare)

Nr.	vol. H ₂ O in dioxan	conc. H ₂ O mol/l	k_T %)	γ %)	$k_2 \cdot 10^2$ 1/mol.sec (1)	$k_2 \cdot 10^2$ 1/mol.sec (2)
5.	40,0	22,23	52,3	0,72	15,0	11,0
6.	45,0	25,00	53,0	1,05	24,0	12,0
7.	43,2	27,35	53,5	1,31	32,0	13,0
8.	55,0	30,53	54,6	1,54	-	15,0
9.	60,0	33,30	55,6	1,81	-	20,0

%) Valori din ⁴⁶⁴ sau extrapolate după datele din aceasta.

%) Valori din ⁴⁶⁵ sau extrapolate după datele din aceasta.

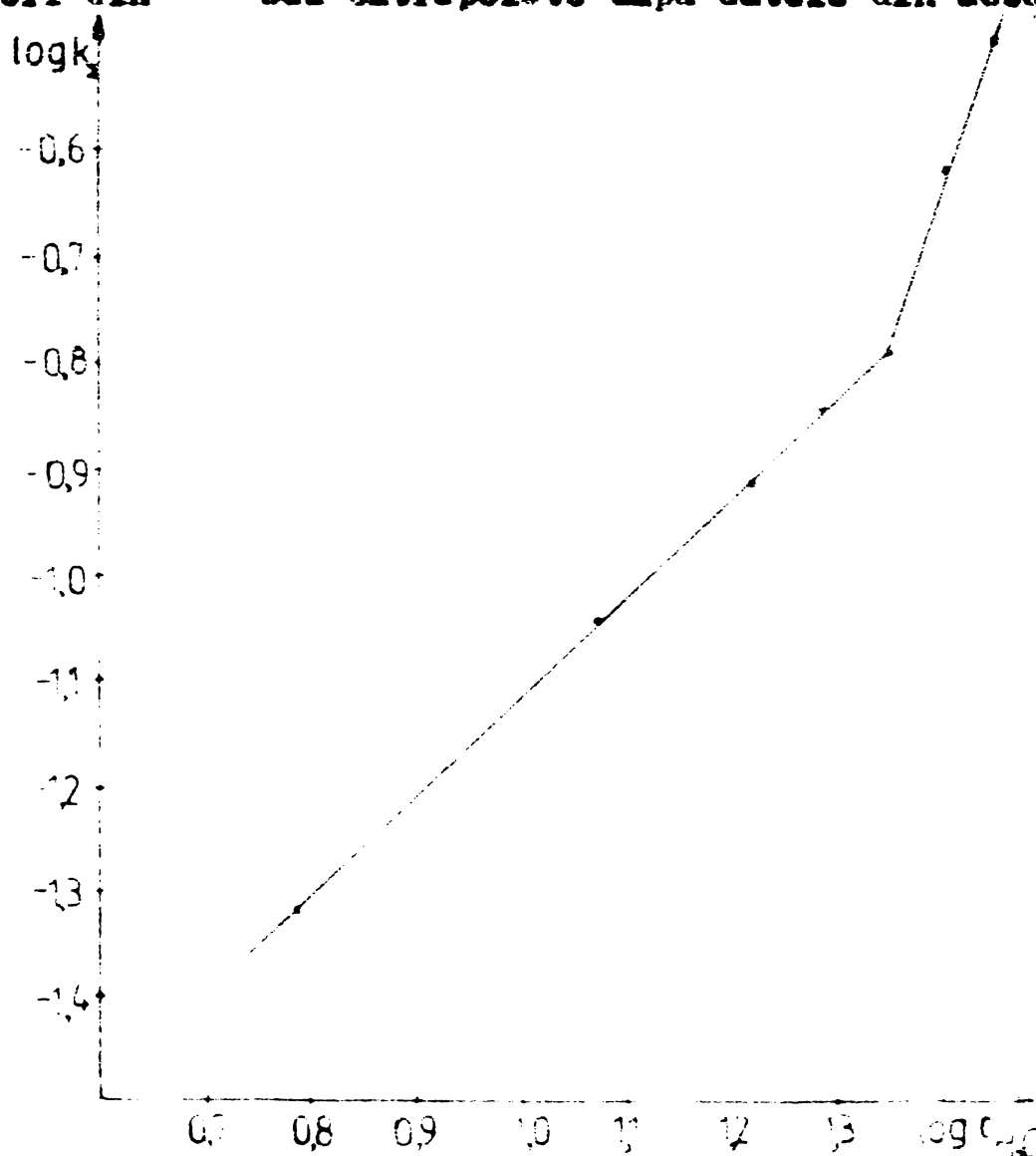


Fig. 25. Variația $\log k_2$ cu $\log C_{1,20}$ la condensarea 4'-nitro-4-aminocasebenzenului cu [(4-nitrofenil)asofenilamino]-4,6-diclor-1,3,5-triazinei în dioxan apos la 80,4°C.

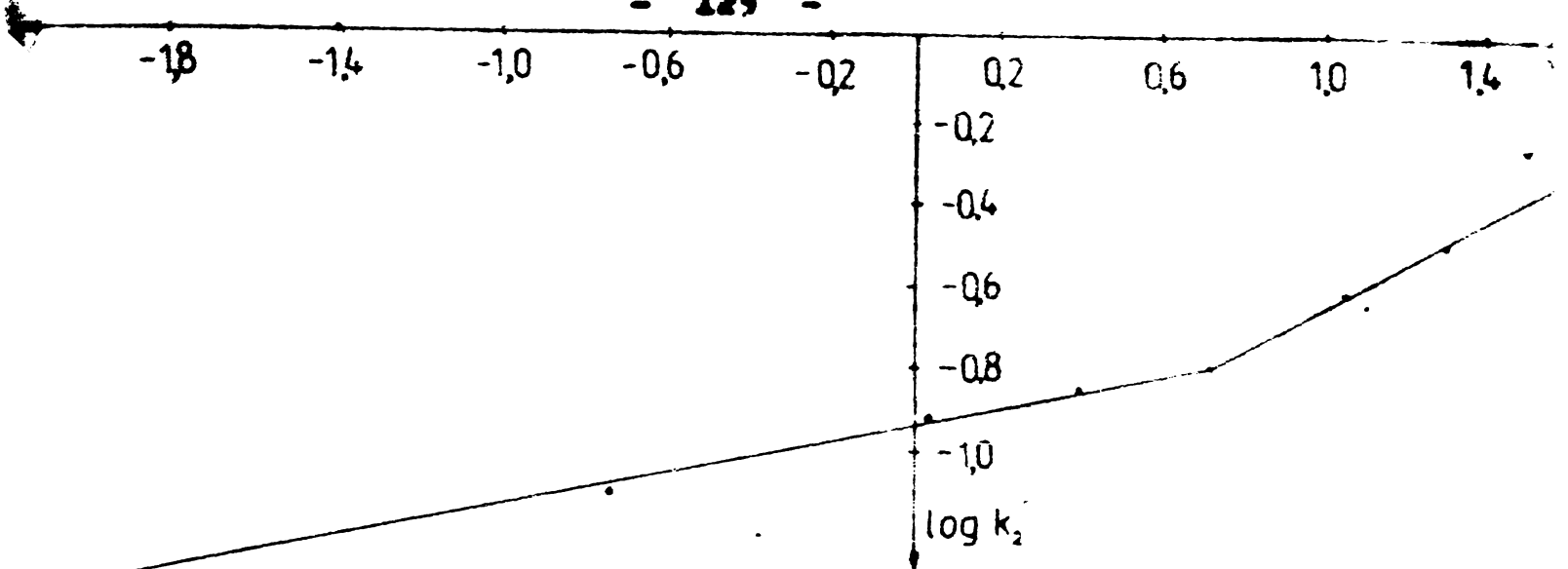


Fig. 26. Variația $\log k_2$ cu parametrul γ la condensarea 4'-nitro-4-aminoazobenzeneului cu [(4-nitrofenil)azofenilamino]-4,6-diclor-1,3,5-triazinei în dioxan apă la $80,4^\circ\text{C}$.

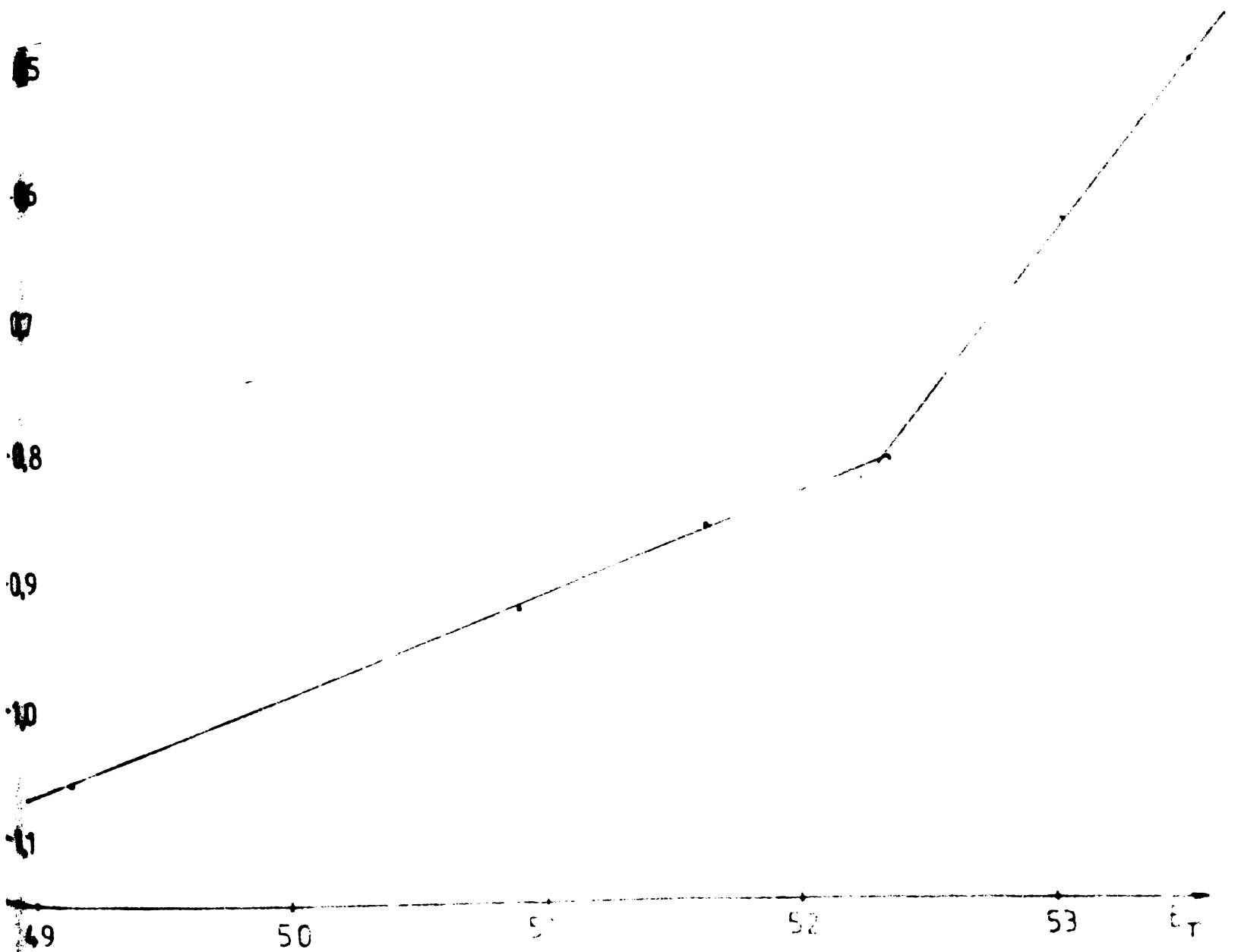


Fig. 27. Variația $\log k_2$ cu parametrul E_7 la condensarea 4-amino-4'-nitroazobenzeneului cu produsul său de monocondensare cu clorura de cianuril în dioxan-apă la $80,4^\circ\text{C}$.

Apă cum se vede din aceste figuri ambele reacții prezintă două domenii cu pante ale corelării liniare diferite - unul sub 40% volum apă în diexan și altul peste această valoare. Corelările liniare aproximative care se pot obține cu aceste date sînt următoarele :

Produsul substituit prin gruparea O_2N- (reacția 1, tabelul 32) :

sub 40%vol.apă	$\log k_2 = -3,965 + 0,060 K_T$	(r = 0,981)
	$\log k_2 = -2,034 + 0,912 \log C_{H_2O}$	(r = 0,939)
	$\log k_2 = -0,937 + 0,196 X$	(r = 0,933)
peste 40%vol.apă	$\log k_2 = -15,220 + 0,275 K_T$	(r = 0,999)
	$\log k_2 = -5,766 + 3,673 \log C_{H_2O}$	(r = 0,998)
	$\log k_2 = -1,222 + 0,564 X$	(r = 0,996)

Produsul nesubstituit (reacția 2, tabelul 32) :

sub 40%vol.apă	$\log k_2 = -26,386 + 0,485 K_T$	(r = 0,963)
	$\log k_2 = -8,281 + 5,401 \log C_{H_2O}$	(r = 0,975)
	$\log k_2 = -1,698 + 0,964 X$	(r = 0,976)
peste 40%vol.apă	$\log k_2 = -4,960 + 0,0762 K_T$	(r = 0,963)
	$\log k_2 = -2,858 + 1,391 \log C_{H_2O}$	(r = 0,949)
	$\log k_2 = -1,151 + 0,227 X$	(r = 0,946)

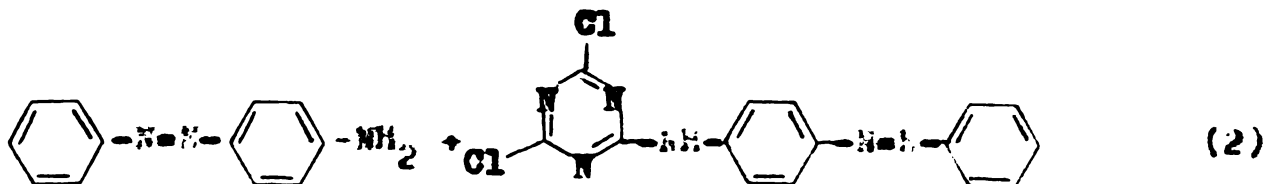
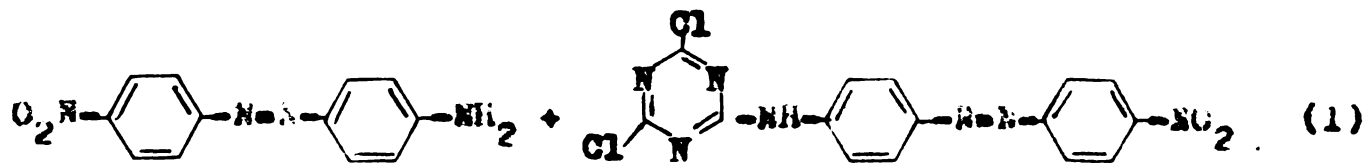
Este evident că între cele două reacții apar diferențe în mecanismul de reacție fapt care putea fi presupus și din necorelarea constantelor de viteză ale reacțiilor 4'-nitro-4-aminoazobenzenului cu parametrul Hammett sau valorile pK_a cu valorile constantelor de viteză a celorlalți 4-aminoazobenzeni substituiți.

Parametrii de activare a celor două reacții de mai sus reies din tabelul 33.

Comparînd rezultatele acestea cu cele obținute la reacția de monosubstituire unde au apărut fenomene similare de modificare a reactivității la concentrații de apă în diexan sub și peste 30% se pot deduce următoarele :

În cazul reacției produsului de substituție a clorurii de cianuril cu 4'-nitro-4-aminoazobenzen (reacția 1, tabelele 32 și 33) dependența de concentrația apei are aceeași alură cu cea înregistrată pentru monosubstituirea clorurii de cianuril cu 4'-nitro-4-aminoazobenzen. În acest din urmă caz s-a găsit pentru concentrații mici de apă coeficienți de proporționalitate a corelărilor $\log k_2$ de 0,098 (față de K_T), 0,968 (față de C_{H_2O}) și 0,252 (față de X), iar

Tabelul 11. Parametrii aparenti de activare pentru reacțiile :

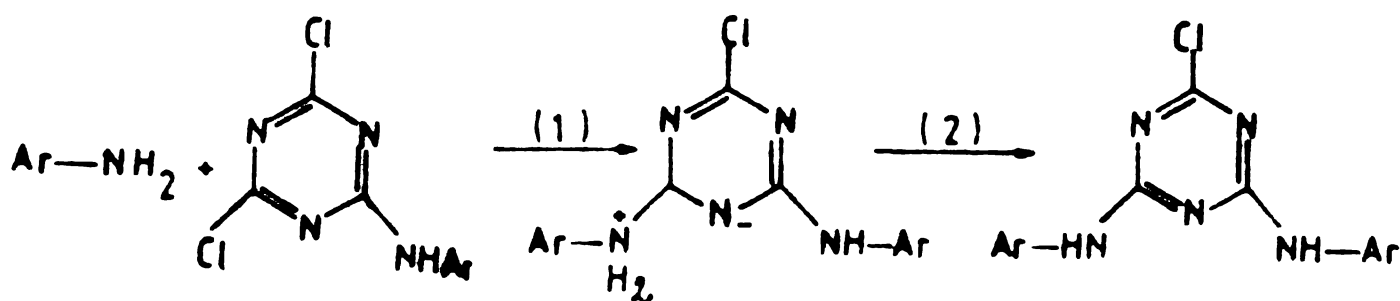


in dioxan apoa (400 volume apa).

$t^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot 10^2$ 1/mol.sec	ΔS^\ddagger cal/mol $^\circ\text{K}$	ΔH^\ddagger kcal/mol	$t^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot 10^2$ 1/mol.sec	ΔS^\ddagger cal/mol $^\circ\text{K}$	ΔH^\ddagger kcal/mol
(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)
50,5	8,07			51	2,50		
60,0	10,00			60	3,68		
69,1	12,20	-48,24	4,35	68,5	6,16	-29,83	11,10
80,4	15,50			80,4	11,10		

pentru concentrații mari de apă de 0,190 (față de ϵ_T), 2,11 (față de $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) și 0,306 (față de γ).

Puteam deci admite că avem de a face cu un mecanism similar corespunzând cu un atac nucleofil lent (1) la concentrații mari de apă și o eliminare lentă a clorului (2) din intermediarul format la concentrații mici de apă.



În cazul reacțiilor celorlalte 2-arilazocilamino-4,6-diclor-1,3,5-triazine substituite factorii de proporționalitate în cerelările cu parametri de polaritate ai solventului cât și parametri aparenti de activare corespund cu o etapă lentă a atacului nucleofil la concentrații mici de apă. Aceasta poate fi cu ușurință explicat dacă avem în vedere scăderea reactivității arilazocilamino-1,3,5-triazinei față de clorura de cianuril.

5.6. Optimizarea sintezei coloranților reactivi

1,3,5-triazinici ⁴⁷⁵

Sinteză coloranților reactivi și substantivi 1,3,5-triazinici ridică o serie de probleme deosebit de dificile de selectivitate a reacțiilor implicate. Deoarece reacțiile de mono- și di-condensare a clorurii de cianuril cu aminocoloranții au loc cu formarea de acid clorhidric care protonază în parte amina și o poate scoate din sistem, este necesară adăugarea unei baze mult mai ieftine decât amina, cum ar fi Na_2CO_3 sau NaOH pentru neutralizarea acidului clorhidric. Aceste reacții decurg în mediu apos sau amestecuri de apă-solvenți organici. În astfel de condiții alături de reacția aminei aromatice cu clorura de cianuril poate avea loc și o hidroliză parțială a acesteia cu formarea 2-hidroxi-4,6-diclor-1,3,5-triazinei. Pentru stabilirea condițiilor prin care se poate diminua sau chiar practic evita reacția de hidroliză a clorurii de cianuril s-a studiat cinetica și mecanismul acesteia (capitolul 5.3). Din acest studiu cât și din cinetica și mecanismul condensării clorurii de cianuril cu 4-aminosobenzeni 4'-substituiți (capitolul 5.4) s-au desprins o serie de concluzii de importanță practică majoră. Cu cât basicitatea aminei este mai mare cu atât selectivitatea este mai ridicată. La 4'-dizetilamino-4-aminosobenzen ($\text{pK}_a = 3,06$) raportul constantelor de monosubstituire și hidroliză este de cea 20.500 și scade pentru cazul 4'-nitro-4-aminosobenzenului ($\text{pK}_a = 1,35$) la 1380 (dioxan-apă 55/45 v/v) (figura 28 .1).

Schimbările de mecanism în funcție de polaritatea solventului în ambele procese - hidroliză și substituție - la polarități diferite ale solventului, fac ca evoluția raportului celor două

constante de viteză în funcție de parametrul K_p și prezintă forma unei curbe cu minim. În cazul reacției cu 4'-nitro-4-aminocetobenzon la 35°C (figura 28,3) raportul constantelor de viteză de 126.000 în dioxan scade pînă la cea 1300 în dioxan-apă cu 50% volum apă pentru a crește din nou la 33.000 în dioxan cu 95% volum apă.

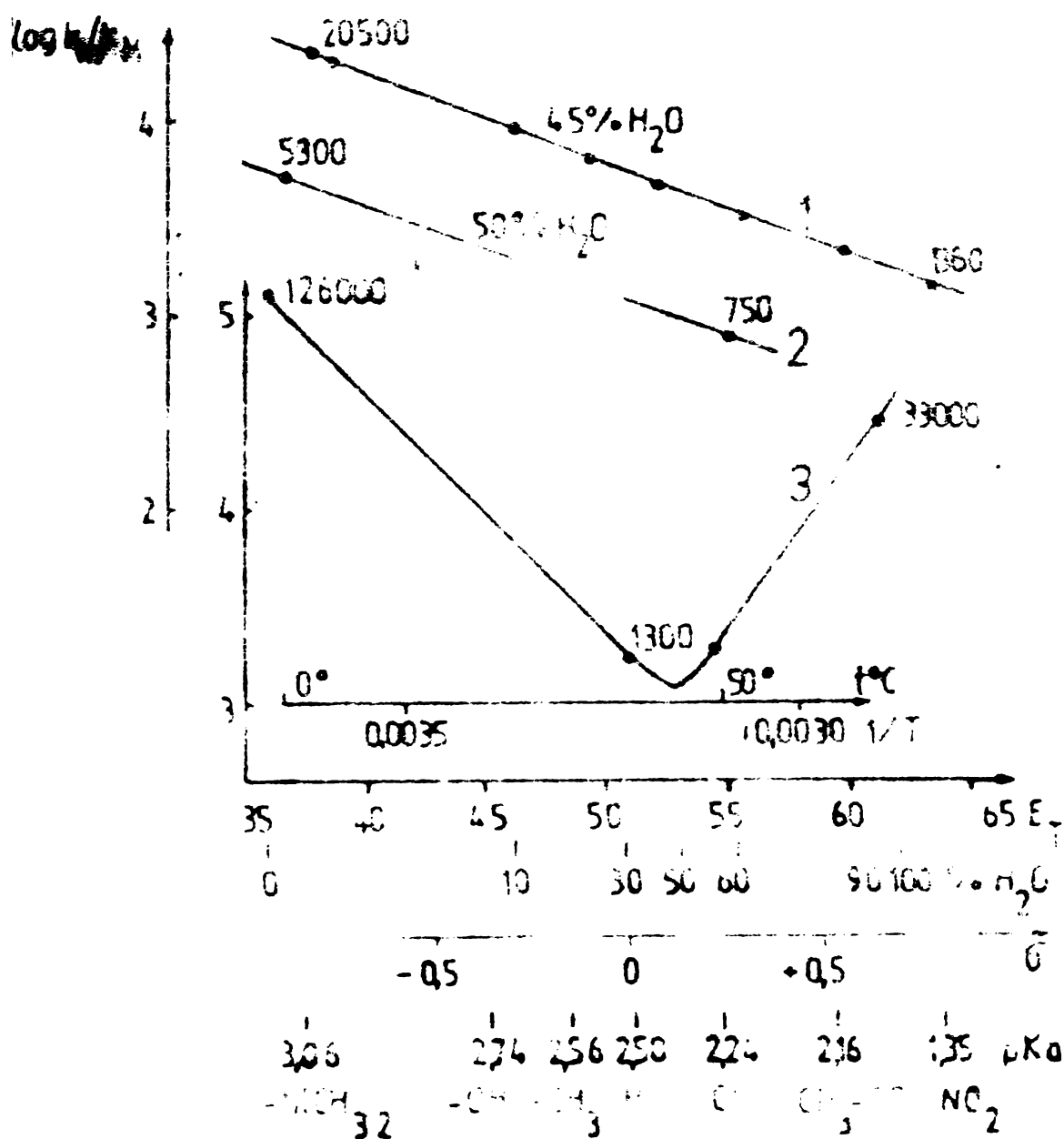


Fig. 28. Variația raportului constantelor de viteză la monosubstituția și hidroliza clorurii de cianuril în funcție de pK_a în dioxan-apă (55/45 v/v) (1), în funcție de parametrul K_p la 4'-nitro-4-aminocetobenzon la 35°C (2) și în funcție de temperatură la 4'-nitro-4-aminocetobenzon în dioxan-apă (3).

Diferența dintre energiile de activare ale celor două procese implicate determină o scădere a selectivității cu creșterea temperaturii. În cazul 4'-nitro-4-aminobenzonului în dioxan cu 50% volum apă raportul constantelor de viteză scade de la 5000 la 0°C la 750 la 50°C (figura 28, 2).

Din cele de mai sus rezultă că este posibilă asigurarea unei selectivități corespunzătoare (raportul constantelor de monosubstituție și hidroliză peste 1000) chiar în cazul aminelor puțin bazice dacă se lucrează la temperaturi cât mai scăzute și la concentrații relativ mari în apă - polarități mari de solvent sau diaprotrivă, concentrații mici de apă - polarități mici de solvent. Dacă clorura de cianuril urmează a se condensa succesiv cu doi coloranți aminoarici cu basicități diferite este evident recomandabilă în prima etapă reacția cu colorantul mai basic - deci mai reactiv - pentru a mări selectivitatea condensării față de hidroliză.

O altă problemă importantă în sinteza coloranților reactivi rezultă prin substituția nucleofilă din clorura de cianuril a doi atomi de clor prin doi aminocoloranți diferiți este asigurarea unei cât mai bune selectivități a procesului de formare a produsului asimetric, în detrimentul formării celor două produse simetrice posibile.

Doar astfel se pot obține reproducibil coloranți puri care să asigure vopsiri reproducibile.

Selectivitatea monosubstituției față de disubstituție exprimată prin raportul dintre constantele de viteză depinde de aceiași parametri dar este în general mult mai mică (figura 29).

După cum se observă din figura 29,1, selectivitatea scade cu basicitatea colorantului aminoaric. Raportul constantelor de viteză de monosubstituție (35°C) și disubstituție (80°C) scade de la 785 în cazul 4'-dimetilamino-4-aminobenzonului la 517 în cazul 4'-acetil-4-aminobenzonului.

De fapt selectivitatea exprimată în constante de 80°C este mult mai mare după cum se vede din cazul 4-aminobenzonului pentru care s-a dispus de datele necesare ($k_m 80^\circ / k_d 80^\circ = 4100$).

Temperatura practic nu influențează selectivitatea în cazul 4'-nitro-4-aminobenzonului (figura 29,2) iar creșterea polarității solventului (figura 29,3) o măsoară considerabil (la 10% volum apă în dioxan raportul constantelor de viteză este de 699 iar la 50% apă în dioxan doar de 97).

Se poate deduce de aici că pentru a favoriza monosubstituția

față de disubstituiție trebuie ca în prima etapă să fie realizată reacția cu colorantul aminoazeic cel mai basic.

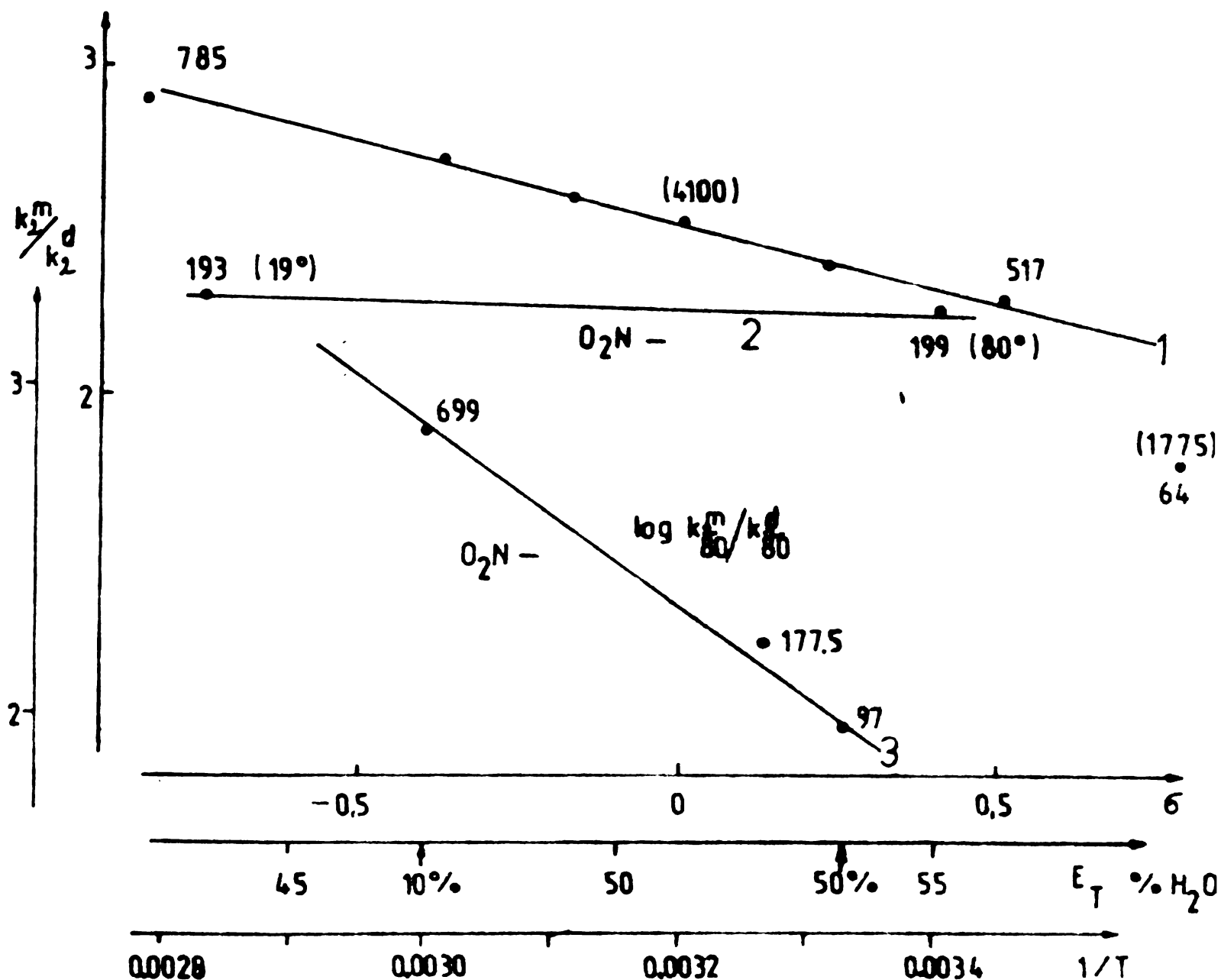


Fig.29. Variația $\log k_2^m/k_2^d$ în funcție de : basicitatea coloranților aminoazeici (1), temperatură (2) și polaritatea solventului (3) la 4'-nitro-4-aminobenzene.

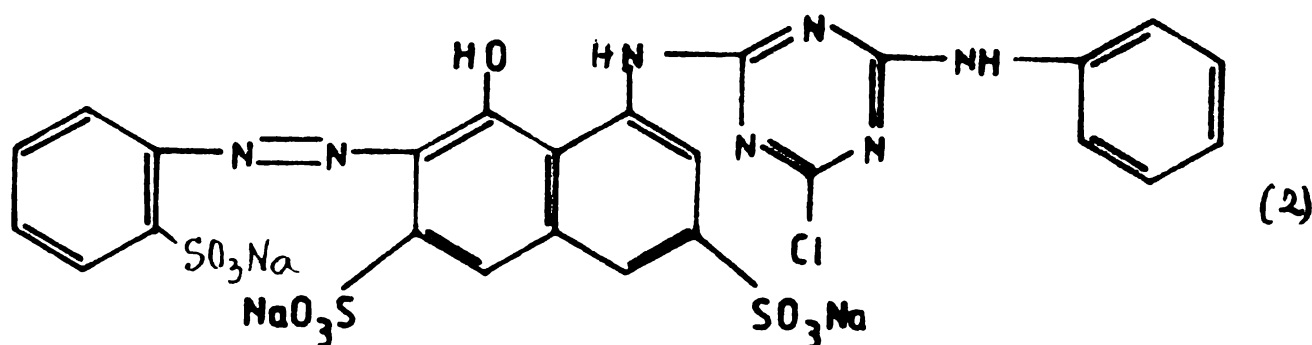
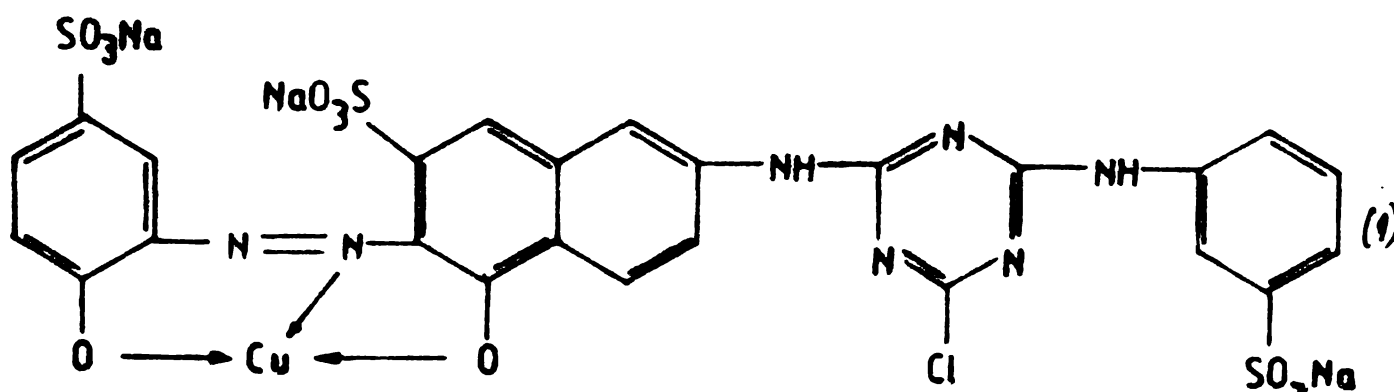
Această concluzie se suprapune cu cea privind selectivitatea aminoliză/hidroliză discutată mai sus și este în consecință categoric de recomandat.

Este de preferat ca temperatura să fie aleasă cât mai scăzută pentru a asigura selectivitatea față de hidroliză, cu atât mai

mult cu cât ea nu are nici o influență asupra selectivității mono-substituiției - disubstituiției.

Pentru o foarte bună selectivitate monosubstituiției - disubstituiției cu una monosubstituiției - hidroliză trebuie lucrat într-un solvent cu un conținut cât mai mic de apă, deci cât mai puțin polar. Acest desiderat nefiind însă realizabil din considerente economice, trebuie să se lucreze la concentrații peste 50% apă, sacrificând însă selectivitatea mono-disubstituiției. Acest sacrificiu poate fi acceptabil în cazul unor amine relativ bazice dar devine important în cel al aminelor puțin bazice.

Concluziile studiilor cinetice au fost verificate la sinteza a doi coloranți reactivi 1,3,5-triazinici comerciali: Rubiniu reactiv ^{M2A} (C.I. 17912 reactiv Red 7) și Rogu reactiv RD (C.I. 18159 Reactiv Red 3).



Colorantul Rubiniu reactiv ^{M2A} (1) s-a sintetizat prin condensarea clorurii de cianuril cu acidul metamilic ($pK_a = 3,6 - 3,78$) 476-478 și complexul de cupru al colorantului rezultat prin cuplarea acidului 2-aminofenol-4-sulfonic diazotat cu acidul I în mediu alcalin ($pK_a = 2,85$ determinat spectrofotometric prin metoda indicată la capitolul 6.6).

S-au efectuat două sinteze : una conform literaturii ¹, care recomandă reacția în prima etapă cu colorantul azoic (având bazicitatea mai scăzută) și în a doua cu acidul metanilic (mai basic), și o sinteză cu ordinea condensărilor propuse în lucrarea de față, deci invers.

Colorantul Roșu Reactiv 2b a fost obținut din clorură de cianuril prin condensare cu anilina ($pK_a = 4,6 - 4,64$) ⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁸ și colorant azoic rezultat prin cuplarea alcalină a sării de diazoniu a acidului orteanilic cu acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic ($pK_{a1} = 2,68$ determinat spectrofotometric). Și în acest caz literatura recomandă în prima etapă condensarea cu colorantul azoic mai puțin basic și apoi cu anilina. S-au efectuat condensările în aceste condiții precum și invers.

La sinteze s-au utilizat dispersii de clorură de cianuril obținute prin turnarea sub agitare energetică a unei soluții concentrate de clorură de cianuril în dioxan peste apă cu gheață.

Prima etapă de condensare s-a efectuat la $0^\circ C$ sub adăugare de soluție apoasă 10% Na_2CO_3 pentru menținerea pH-ului la 6,8 - 7 în variantele conform cu literatura și la $0^\circ C$ menținând pH-ul la valoarea 6 prin adăos treptat de NaOH în varianta nouă. În etapa a doua reacția s-a efectuat la $40^\circ C$ menținând pH-ul ca mai sus.

Detalii privind sinteza, izolarea și caracterizarea produselor sînt prezentate la partea experimentală.

Randamentele precedeeilor din literatură în coloranți reactivi asimetrice determinate spectrofotometric sînt de 82-84%. În aceste cazuri se formează cu un randament de cea 6-8% coloranți simetrici conținînd două grupări azoice și 4-6% produse de condensare simetrice conținînd două resturi arilaminice, după cum reiese din aprecierea semicuantitativă a cromatogramelor în strat subțire.

Procedul propus în lucrarea de față duce în cazul celor doi coloranți indicați la randamente de coloranți reactivi asimetrice de 94-95% (determinate spectrofotometric), practic lipsiți de produse simetrice.

În concluzie se poate afirma că prin modificări foarte simple ale proceselor tehnologice de sinteză a coloranților reactivi 1,3,5-triazinici realizate pe baza studiului cineticii și mecanismului reacției clorurii de cianuril cu apa și cu coloranții aminoazoici se pot obține atât îmbunătățiri ale randamentelor cât și ale proprietăților tinctoriale ale acestor coloranți.

6. PARTEA EXPERIMENTALA

6.1. Sinteză și purificarea 4-aminobenzenilor 4'-substituiți

6.1.1. Sinteză și purificarea 4-aminobenzenului

Pentru obținerea 4-aminobenzenului de înaltă puritate s-au folosit trei rețete diferite. Prin metoda 3 s-a obținut un produs foarte pur, cu randament relativ ridicat și prin purificări relativ puțin laborioase.

Metoda 1 ⁴²¹

28 g anilină p.a. "Reactivul" s-au dizolvat în 350 ml HCl 2n, s-a răcit la 0°C și s-a diazotat direct cu 22 g NaNO₂ 98% dizolvat în 150 ml apă. La soluția de sare de diazoniu s-au adăugat 31 g anilină p.a. dizolvată în prealabil la 0°C în 300 ml apă, la 40 ml acid acetic 2n și 120 ml HCl 2n. După menținerea sub agitare cea 15 minute s-a adăugat în picături în 2 ore un amestec de 50 ml soluție NH₃ 25% și 400 ml apă. După dispariția sării de diazoniu din masa de reacție s-a separat compusul diazaminic prin filtrare și s-a amestecat cu 140 g anilină. S-a separat apa conținută în precipitat, s-a adăugat 10 g clorhidrat de anilină uscată și s-a încălzit la 30°C timp de 2 ore și apoi la 40°C timp de 10 ore. Masa uleioasă s-a turnat sub agitare eficientă peste o soluție obținută din 200 ml HCl concentrat și 300 ml apă. Clorhidratul 4-aminobenzenului brut a precipitat sub formă unei mase închise cu slab luciu metalic. Produsul brut s-a recristalizat repetat din soluție apoasă HCl 1% și alcool etilic apos ($\eta = 60\%$).

Metoda 2 ⁴²² (rețetă a firmei "Bayer" RFG)

132 g anilină p.a. "Reactivul" s-au transformat în clorhidrat cu 17 ml HCl p.a., s-a diazotat cu 10 g NaNO₂ p.a. și s-a adăugat progresiv până pentru a nu se depășească 40°C. S-a format o emulsie roșu-brună. După 30 minute s-a întrerupt agitarea, s-a lăsat în repaus 2 ore după care s-a separat într-o pilnie de sepa-

rare stratul organic roșu închis de fază apoasă gălbuie. Fazei organice i s-a adăugat 7 g clorhidrat de anilină, masa s-a menținut sub agitare 4 ore la 40°C, s-a adăugat 10 ml NaOH 30% și în final s-a încălzit încă 4 ore la 45-47°C. După păstrare sub repaos timp de 10 ore s-a separat faza organică din care s-a antrenat anilina în exces cu vapori de apă. S-a obținut o masă neagră casantă care după mejarare s-a suspendat în 150 ml alcool etilic tehnic la 80°C. Faza lichidă s-a filtrat la cald pe placă poroasă și s-a răcit la temperatura ambiantă. 4-Aminozobenzenui cristalizat s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu 20 ml alcool etilic rece iar residuuil s-a recristalizat repetat din benzen rezultând 20 g produs organoj-brun cu p.t. 120-127°C.

Metoda 3 424

13,7 g anilină p.a. "Reactivul" s-au dizolvat într-o soluție obținută din 125 ml apă și 20 ml HCl concentrat, s-a răcit exterior la 0°C și s-a diazotat cu 5,2 g NaNO₂ p.a., adăugat sub forma unei soluții apoase 30%. La sarea de diazoniu s-a adăugat 20 g acetat de sodiu dizolvat în 40 ml apă și s-a menținut sub agitare timp de 1 oră la 15-20°C. N¹N³-difeniltriazona formată s-a separat prin filtrare, s-a uscat și s-a dizolvat în 15 g anilină p.a. după care s-a adăugat 2,5 g clorhidrat de anilină pulverizat. Amestecul de reacție s-a încălzit pe baie de apă timp de 2 ore la 40-45°C. În final s-a adăugat 15 ml acid acetic glacial dizolvat în 20 ml apă. Masa s-a menținut sub agitare timp de 30 minute după care 4-aminozobenzenui s-a separat prin filtrare și s-a spălat pe filtru cu 20 ml apă. S-a obținut după dublă recristalizare din etanol apos 4-aminozobenzenui de concentrație 99,9% ⁴³⁰ ($\eta = 725$).

6.1.2. Sinteza și purificarea 4'-etil-, 4'-clor-, 4'-nitro și 4'-carboxi-4-aminozobenzenuilor

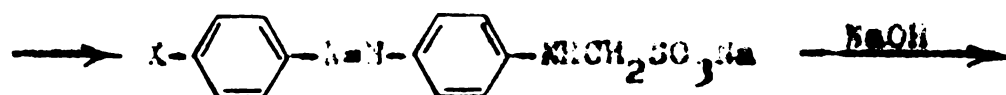
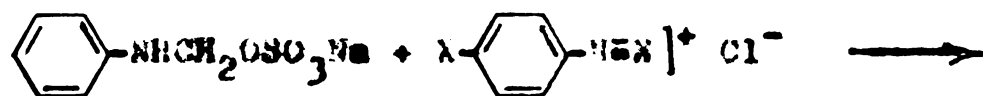
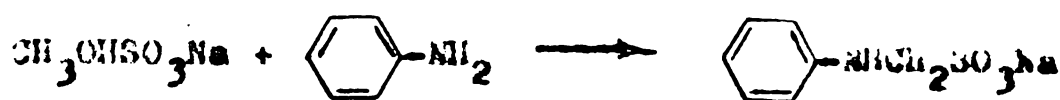
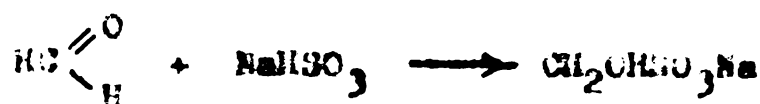
Coloranții indicați s-au sintetizat prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale anilinelor p-substituite cu anilina condensată cu combinația formaldehid-bisulfitică, urmată de hidroliză.

Majoritatea coloranților brați s-au supus unor purificări complexe pentru a se obține produși perfect unitari. Purificările s-au continuat până la dispariția coloranților paraziți decelați prin cromatografie în strat subțire, în majoritate în condițiile

indicate în tabelul 9 . În cazul coloranților la care s-au modificat condițiile de cromatografiere acestea se indică la descrierea tehnicii de purificare. Punctele de topire și rezultatele analizei elementare pentru coloranții a căror obținere se descrie în continuare se indică în același tabel.

Rețeta indicată în literatură la sinteza 4'-nitro-4-aminoazobensenului ¹, s-a adaptat cu rezultate bune și pentru sinteza celorlalți coloranți.

Succesiunea de reacții este următoarea :



Prepararea combinației formaldehid-bisulfitee și condensarea cu anilina

La 0,25 moli NaHSO₃ sub formă de soluție apoasă 40% s-a adăugat în decurs de 30 minute cantitatea stoichiometrică de formaldehidă p.a. "Flucka", sub formă de soluție 30%. La sfârșitul adăugării formaldehidei s-a atins pH-ul de 7,5. Masa de reacție s-a încălzit la 80°C și s-a menținut 30 minute sub agitare după care s-a răcit la 60°C, i s-a adăugat 0,25 moli anilină p.a. "Reactivul" în decurs de o oră. S-a continuat apoi agitarea timp de 2,5 ore la 60-65°C după care suspensia albă s-a diluat cu 500 ml^{H₂O} și s-a adăugat 0,15 moli acetat de sodiu cristalizat și s-a agitat până la

completa dizolvare. Soluția de acid metilanilin- ω -sulfonic preparat astfel s-a utilizat la sinteza coloranților aminoazoici indicați.

Sinteză 4'-etil-4-aminosobenzolului

10,7 g *p*-toluidină p.a. "Flucka" s-au suspendat în 50 ml apă, s-au adăugat 15 ml HCl p.a. și s-au diazotat direct în 30 minute la 0°C cu 7 g NaNO₂ p.a. dizolvat în 20 ml apă. Soluției de sare de diazoniu galben-brună i s-au adăugat sub agitare în decurs de 30 minute 200 ml soluție de acid metilanilin- ω -sulfonic de 0°C cu un conținut de 4,5 g anilină și 15 g acetat de sodiu cristalin. După 30 minute sarea de diazoniu a cuplat practic integral (verificat prin reacția în picături cu soluție alcalină de acid H). Masa s-a menținut sub agitare încă 30 minute după care produsul de reacție galben s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu 20 ml apă și s-a uscat la 50-55°C.

Colorantul aminoazoic cu grupa amino blocată s-a supus hidrolizei în alcool etilic apos astfel : produsul uscat s-a suspendat în 300 ml alcool etilic absolut, s-au adăugat 40 g KOH p.a. dizolvat în 80 ml apă și s-a încălzit la reflux timp de 5 ore. La adăugarea bazei are loc un viraj al masei la roșu. În finalul hidrolizei (stabilit prin cromatografiere în strat subțire a masei de reacție în condițiile indicate la 5.2.1.1) masa s-a diluat cu 400 ml pentru precipitarea colorantului. Colorantul galben-brun s-a separat prin filtrare la cald și s-a spălat pe filtru cu apă pînă la culoare slab galbenă a apei de spălare ($\eta = 92\%$).

Purificarea

Residul s-a dizolvat la 60°C în 200 ml alcool etilic absolut, s-au adăugat 50 ml apă și s-a răcit la temperatura ambiantă, după care soluția s-a decantat de substanța neagră rășinoasă separată. Soluția s-a diluat apoi la dublu cu apă iar colorantul precipitat s-a separat prin filtrare și s-a supus unei triple recristalizări din etanol apos.

Sinteză 4'-clor-4-aminosobenzolului

12,75 g *p*-cloranilină p.a. "Flucka" s-au suspendat în 100 ml apă, s-au adăugat la 50°C 30 ml HCl concentrat și s-a răcit sub agitare la 0°C. Soluției de clorhidrat de *p*-cloranilină i s-au adăugat sub agitare energetică 100 ml soluție NaNO₂ 7%, temperatura fiind menținută riguros la 0°C ⁴²⁵. Soluția de sare de diazoniu s-a introdus în decurs de 30 minute peste 150 ml soluție de acid metilanilin- ω -sulfonic cu un conținut de 9,5 g anilină și 30 g acetat de sodiu

cristalizat. După menținere timp de 3 ore la 2-5°C, reacția în picături pe hirtie de filtru cu soluție de acid H alcalinizat a indicat absența sării de diazoniu din masa de reacție. Suspensiei galben-verzui i s-au adăugat 13,5 g NaOH dizolvat în 20 ml de apă și s-a menținut sub agitare timp de 3 ore la 80-85°C. Suspensia oranj rezultată s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu 200 ml apă caldă și s-a uscat în etuvă la 40-45°C ($\eta = 94\%$).

Purificarea

Colorantul brut s-a extras în Soxhlet cu 300 ml n-butanol din care a cristalizat aminoazoderivatul care s-a separat prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu 25 ml etanol p.a. și s-a uscat la 45-50°C. Produsul s-a supus unei duble recristalizări din dimetilformamidă-apă (65/35 v/v) obținându-se cristale aciculare brun-gălbui de înaltă puritate.

Sinteza 4'-acetil-4-aminosobenzenui

13,5 g 4-aminocetofenonă p.a. "Pluska" s-au suspendat în 150 ml apă, s-au adăugat 20 ml HCl concentrat și s-a diazotat direct la 0-2°C cu 6,9 g NaNO_2 p.a. dizolvat în 20 ml apă. Durata diazotării a fost de 20 de minute.

Cuplarea s-a realizat la 0°C prin adăugarea sării de diazoniu peste 300 ml soluție de acid metilanilin- ω -sulfonic ce conține 18,6 g anilină (cantitate dublă față de cea stoichiometrică). După dispariția sării de diazoniu din masa de reacție excesul de acid metilanilin- ω -sulfonic s-a eliminat în filtrat în urma filtrării suspensiei de colorant. Colorantul brut s-a obținut prin hidroliză condusă în mod desoris la 4'-clor-4-aminosobenzen ($\eta = 89\%$).

Purificarea

Produsul de reacție conține pe lângă 4'-acetil-4-aminosobenzen, ușor solubil în dioxan, alcool etilic, acetonă, etc. o componentă roșie foarte greu solubilă în solvenți organici care s-a separat prin suspendarea colorantului brut în alcool etilic absolut la 75°C, filtrare și răcire la 10°C. Precipitatul format s-a separat prin filtrare iar filtratul s-a diluat la volum triplu cu apă. Produsul precipitat cărădăsiu s-a separat prin filtrare și s-a purificat în același mod în dioxan.

Sinteză 4'-nitro-4-aminobenzenui¹

34,5 g p-nitroanilină p.a. "Fluka" s-au dizolvat în 75 ml apă și 94 ml HCl 30% la 80-90°C. După dizolvare soluția s-a turnat peste 150 g gheață și 100 ml apă, s-a agitat 10 minute, s-a răcit exterior la 2-3°C, s-a introdus 17,4 g NaNO_2 p.a. sub formă de soluție apoasă 20% și s-a filtrat. Peste soluția de acid metilanilin- ω -sulfonic se a conținut cantitatea stoichiometrică de componentă de cuplare s-a adăugat în decurs de 30 minute soluția de sare de diazoniu și s-a condus cuplarea timp de 2 ore la 20-25°C. Spre finalul cuplării s-au adăugat 9 g acetat de sodiu cristalin.

La suspensia de colorant cărămizie s-au adăugat 111 g NaOH p.a. dizolvat în 200 ml apă și s-a încălzit 1,5 ore la 80-85°C. După răcire la 25°C s-a separat colorantul prin filtrare, s-a spălat pe filtru cu 100 ml apă de 80°C și s-a uscat la 50-60°C ($\eta = 85\%$).

Purificarea

Colorantul brut s-a extras în Soxhlet cu n-butanol, extractul s-a concentrat sub vid iar colorantul cristalin prin răcire la 0°C s-a separat prin filtrare. După uscare sub vid s-a continuat purificarea prin triplă recristalizare din toluen.

Sinteză acidului 4-aminobenzon-4'-carboxilic

25 g acid p-aminobenzoic p.a. "Reactivul" s-au suspendat în 180 ml apă, s-au adăugat 35 ml HCl concentrat iar suspensia albă s-a diazotat direct la 2-5°C cu 11,8 g NaNO_2 p.a. dizolvat în 40 ml apă. Suspensia verde deschis de sare de diazoniu s-a adăugat în picături peste 450 ml soluție de acid metilanilin- ω -sulfonic cu un conținut de 20,5 g anilină. Masa de reacție s-a tamponat continuu la pH 4 (pH-metric) cu o soluție de acetat de sodiu 10%. După încheierea cuplării (cca 3 ore) stabilită prin reacția în picături pe hirtie de filtru cu soluție alcalină de acid H, s-au adăugat 13,5 g NaOH p.a. dizolvat în 75 ml apă și s-a menținut timp de 2 ore la 75-80°C. Masa de hidroliză s-a acidulat apoi la pH 1 cu HCl concentrat, iar colorantul brun închis s-a separat prin filtrare ($\eta = 82\%$).

Purificarea

Cromatografierea în strat subțire (plăci de silicagel G, grosime de strat 0,3 mm, front de dezvoltare 20 cm) cu eluentul piridină-alcool izomilic-soluție M₁, 25:1:1:1 a evidențiat exis-

testa în produsul brut, pe lângă componenta principală galbenă cu $R_p = 0,66$, a unui colorant parazit galben-oranj ($R_p = 0,57$) care s-a eliminat pe calea descrisă mai jos.

Colorantul brut (acid liber) s-a transformat în sare de sodiu la 80°C cu o soluție de Na_2CO_3 10%, componentele insolubile de culoare închisă s-au separat prin filtrare iar filtratul s-a răcit în decurs de 5 ore la temperatura ambiantă. Colorantul oranj cristalizat s-a separat prin filtrare și s-a supus apoi unei duble recristalizări din apă în condițiile descrise mai sus. Acidul liber obținut prin acidularea soluției apoase a colorantului pur (sare de sodiu) la $60-65^\circ\text{C}$ cu HCl 12% la pH 1, se prezintă sub formă unor cristale violete greu solubile în solvenți organici.

6.1.3. Sinteza și purificarea 4-nitro- și 4-aminoazo-benzonilor substituiți în poziția 4' cu grupele dimetilamino și hidroxi

Sintesa 4-dimetilamino-4'-nitroazobenzonului

56,2 g p-nitroanilină p.a. "Fluoka" s-au suspendat în 125 ml apă, s-au adăugat 125 ml HCl concentrat și 330 g gheață, după care s-au introdus brusc 28,4 g NaNO_2 p.e. pulverulent. S-a menținut sub agitare timp de 30 minute iar insolubilele formate s-au separat prin filtrare ⁴²⁵.

46,8 ml dimetilamină p.a. s-au dizolvat în 500 ml apă cu 100 ml HCl concentrat, soluția s-a răcit la 5°C și s-a adăugat sub agitare energică în picături soluția de sare de diazoniu. S-a mărit progresiv temperatura la 15°C (în decurs de 2 ore) și s-a menținut încă 3 ore până la dispariția sării de diazoniu, verificată prin reacția în picături cu acid H . Colorantul azoic s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 70°C ($\eta = 85\%$).

Purificarea

Produsul pur s-a obținut prin dublă recristalizare din etanol p.a. "Reactivul" a colorantului brut.

Sintesa 4-amino-4'-dimetilaminazobenzonului

50 g din nitroderivatul brut s-au suspendat în 500 ml alcool etilic 96%, s-a încălzit la reflux într-un balon cu 3 gături prevăzut cu refrigerent descendent, agitator și pînă de picurare. Suspensiei i s-a adăugat în decurs de o oră sub agitare energică 100 g sulfură de sodiu p.a. "Carlo Erba" dizolvată în 300 ml apă,

după care s-a menținut sub reflux o oră. Finalul reducerii s-a verificat cromatografic în condițiile indicate în tabelul 9.

Colorantul aminoazoic brut s-a separat prin răcirea la temperatura ambianță a masei de reducere și s-a purificat prin dublă recristalizare din etanol-apă (70/30 v/v) sub formă de cristale aciculare roșii.

Sinteză 4-hidroxi-4'-nitroazobenzenui

Soluția de sare de diazoniu obținută prin diazotarea a 28,3 g p-nitroanilină p.a. "Fluka" în modul descris la sinteza dimetilaminoderivatului s-a adăugat la 5°C peste o soluție de fenol obținută prin dizolvarea a 18,9 g fenol p.a. "Carlo Erba" în 675 ml apă și 270 ml soluție acetat de sodiu 20%. După oca o oră masa de reacție a fost practic liberă de sare de diazoniu. Suspensia oranj de colorant nitroazoic s-a separat prin filtrare și s-a uscat la 40°C ($\eta = 0,8$).

Purificarea

Colorantul s-a supus unei duble recristalizări din alcool etilic p.a. obținându-se cristale aciculare de culoare roșu-purpur unitare cromatografic (condiții de dezvoltare : strat subțire silicagel G, eluent : benzen-alcool etilic 5:1).

Sinteză 4-amino-4'-hidroxi-azobenzenui

Colorantul aminoazoic s-a obținut prin reducerea colorantului nitroazoic ⁴²⁾ folosind o rețetă originală :

10 g nitrocolorant brut s-a dizolvat la cald în 250 ml alcool etilic absolut și s-a adăugat sub reflux în decurs de o oră în picături 26 g sulfură de sodiu p.a. "Carlo Erba" dizolvată în 100 ml apă. Instalația de laborator folosită a fost cea descrisă la sinteza dimetilaminoderivatului. După dispariția nitroderivatului din masa de reacție (stabilit prin cromatografie în strat subțire în condițiile indicate în tabelul 9) s-a "distruș" excesul de sulfură de sodiu prin acidulare cu acid clorhidric 15% și s-a filtrat masa de reacție la 50°C. Filtratul s-a concentrat la un volum de 200 ml din care a cristalizat aminoderivatul sub formă de plăcuțe brune de înaltă puritate.

6.1.4. Sintesa acidului 4-aminoazobenzen-4'-sulfonic

S-a obținut prin sulfonarea 4-aminoazobenzenuului cu oleum 22%, 1,5 ore la 20°C și apoi 4 ore la 40°C ($K_{\text{oleum}}/K_{\text{aminoazobenzen}} = 5,4$)¹.

S-a format un amestec de acid 4-aminoazobenzen-4'-sulfonic și acid 4-aminoazobenzen-3,4'-disulfonic care s-a separat pe baza diferențelor de solubilitate în mediu apos a sărurilor de sodiu (randament față de 4-aminoazobenzen : 20% la acidul monosulfonic și 57% la acidul disulfonic).

Purificarea

Colorantul brut (sare de sodiu) s-a dizolvat în apă distilată, la 80°C, s-a salifiat cu soluție NaCl 10%, s-a răcit în decurs de 4 ore la 25°C iar precipitatul s-a separat prin filtrare. Rezidual s-a recristalizat apoi de două ori din apă distilată prin dizolvarea sării de sodiu la 80°C până la limita de saturație, urmată de răcire lentă, separare prin filtrare a precipitatului și uscare la 70°C.

Acidul liber s-a obținut prin acidulare la cald a soluției de sare de sodiu, filtrarea precipitatului, spălare pe filtru cu apă distilată și uscare la 65-70°C.

6.2. Sintesa și purificarea 2-(arilasoxilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituie

Produsele de monocondensare s-au sintetizat prin condensarea clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzenui 4'-substituiți (raport molar 1:1), dizolvați în prealabil în acetona, la temperatura de 0-5°C timp 1-3 ore în funcție de reactivitatea colorantului aminoazolic. Soluția de clorură de cianuril în acetona (10-15%) răcită la 0°C s-a adăugat sub agitare energetică timp de 30 minute după care acidul clorhidric eliberat în urma condensării s-a neutralizat continuu cu o soluție de Na_2CO_3 10%. Desfășurarea reacțiilor de condensare s-a urmărit pH-metric. pH-ul s-a menținut strict în timpul neutralizării în intervalul 6-6,5. Condensarea s-a considerat încheiată în momentul modificării lente a pH-ului masei de reacție și a dispariției colorantului aminoazolic din amestec (stabilită prin cromatografie în strat subțire în condițiile indicate în tabelul 9).

Produsul de monocondensare cu 4-aminoazobenzen, 4'-metil, 4'-clor și 4'-nitroaminoazobenzen datorită solubilității relativ ridicate în amestecul de apă-acetonă s-au separat din masa de reacție prin concentrare sub vid și filtrare. Produsul derivați de la 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzen, 4-amino-4'-hidroxiaminoazobenzen și 4-acetil-4'-aminoazobenzen datorită solubilității lor mai scăzute în mediul de reacție s-au separat prin simplă filtrare a masei de reacție.

Purificări

Produsul de înaltă puritate s-au obținut prin recristalizări, extracții și reprecipitări ale coloranților brute până la dispariția spoturilor parasite la analiză cromatografică.

Astfel, compuşii rezultați de la 4-aminoazobenzen, 4'-metil și 4'-nitroaminoazobenzen s-au purificat prin dublă recristalizare din acetonă a coloranților brute respectivi iar clorderivatul prin spălarea coloranțului brut cu dioxan anhidru la 50°C și recristalizare din același solvent.

[(4-Dimetilaminofenil)azofenilamino]-4,6-diclor-1,3,5-triazina brută s-a purificat prin extracție în Soxhlet cu dioxan a produsului impur, concentrare sub vid a extractului, separare prin filtrare a produsului cristalizat în urma răcirii și recristalizare din dioxan anhidru iar acetilderivatul prin extracție a produsului brut cu dioxan anhidru în Soxhlet și separare prin filtrare a produsului cristalizat.

În sfârșit, [(4-hidroxifenil)azofenilamino]-4,6-diclor-1,3,5-triazina de înaltă puritate s-a obținut prin extracție în Soxhlet cu dioxan anhidru a produsului brut spălat anterior pe filtru cu dioxan anhidru rece, precipitare a coloranțului din extract cu apă la 2-5°C, filtrare, spălare a residuului cu acetonă, dizolvare în dimetilformamidă la 35-40°C, reprecipitare cu apă la 5°C și spălare rapidă cu acetonă.

Produsul puri s-au uscat în toate cazurile sub vid.

6.3. Sinteza și purificarea 2-clor-4,6-bis(arilamino)-1,3,5-triazinelor substituite

Produsul s-au sintetizat prin dicondensarea 4-aminoazobenzenilor 4'-substituiți cu clorura de cianuril (raport molar 2:1) inițial în mediu de dioxan anhidru și apoi în dioxan-apă la tempera-

turi și timpi de reacție variabile, în funcție de reactivitatea colorantului aminoazoic.

Soluția de colorant aminoazoic (2-8%) în dioxan anhidru s-a adăugat sub agitare la soluția de clorură de cianuril în același solvent (cca 5%) și s-a menținut cea 30 minute la 12-15°C. S-a adăugat apoi sub agitare energică o soluție de carbonat de sodiu 10% până la pH = 6 după care s-a mărit temperatura la 60-65°C în decurs de 30 minute și s-a menținut în acest interval timp de 2 ore la dimetilaminoderivat, 3,5 ore la metilderivat și la compusul derivat de la 4 aminoazobensen.

Datorită reactivității mai scăzute a 4'-clor și 4'-nitro-aminoazobenzenilor dicondensarea s-a condus timp de 4 respectiv 5,5 ore și temperatură de 70-75°C.

În decursul dicondensării s-a adăugat intermitent o soluție apoasă de carbonat de sodiu 10% pentru menținerea pH-ului masei de reacție în intervalul 6,2-6,5 (măsurat pH-metric). Dicondensarea s-a considerat încheiată la menținerea constantă a pH-ului timp de 15 minute.

Compușii sînt greu solubili în masa de reacție încît separarea lor s-a realizat în toate cazurile prin filtrare la 50-60°C.

Purificări

Dimetilsamino- și nitroderivații brute s-au purificat prin spălare pe filtru cu dioxan-apă 80/20 v/v a reziduurilor de la filtrarea maselor de reacție, suspendare în dioxan anhidru, filtrare la 80°C și spălare pe filtru cu dioxan anhidru.

Metil- și clorderivații de înaltă puritate s-au obținut prin extracția în Soxhlet cu acetone a coloranților brute respectivi, dizolvarea rezidului în dimetilformamidă p.a. la 5°C, precipitare cu apă distilată, filtrare și spălare rapidă pe filtru cu acetone anhidră.

2-Clor-4,6-bis(fenilazefenilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazina pură s-a obținut prin simplă spălare a produsului brut cu dioxan anhidru. Toți produșii s-au uscat sub vid.

6.4. Sinteza coloranților Rubiniu reactiv M2A și Rogu reactiv MB

Pentru sinteza coloranților Rubiniu reactiv M2A și Rogu reactiv MB (structurile indicate la 5.6) s-au sintetizat în preala-

bil coloranții mononucleice acid 2-aminofenol-4-sulfonic $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$
acid I (complex de cuarț) respectiv acid ortanilic $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ acid II.

Sinteză colorantului acid 2-aminofenol-4-sulfonic

$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ acid I și a complexului de cuarț

Sinteză s-a efectuat conform rețetei din literatură¹ dar cu unele modificări.

0,1 mol acid 2-aminofenol-4-sulfonic tehnic "Bayer" s-a dizolvat în 200 ml apă cu 12 ml HCl 30% după care masa s-a răcit la 5°C prin adăos de gheață și s-a diazotat cu 0,1 mol NaNO₂ p.a. sub formă de soluție 30% care s-a adăugat în picături sub agitare în decurs de 20 minute. Controlul sfârșitului diazotării s-a făcut cu hirtie iod-amidonată iar excesul de acid azotos s-a distrus cu acid sulfuric. În continuare s-a neutralizat acidul clorhidric cu o soluție apoasă de carbonat de sodiu 10%.

0,1 mol acid I p.a. "Chemapol" s-a dizolvat în 250 ml apă prin transformare în sare de sodiu cu soluție Na₂CO₃ 20%, s-a răcit cu 100 g gheață la 5°C după care soluției brune i s-a adăugat în picături sub agitare energetică în decurs de 30 minute sarea de diazoniu. pH-ul s-a menținut între 7 și 7,5 (măsurat pH-metric) prin adăos de soluție de Na₂CO₃ 10%.

Masa de reacție s-a agitat timp de 2 ore la 5-8°C după care s-a mărit progresiv temperatura în decurs de 30 minute la 15°C și s-a menținut încă o oră la această temperatură când s-a constatat dispariția sării de diazoniu prin reacția în picături pe hirtie de filtru cu soluție alc. lină de acid II. Colorantul roșu-cărminiu s-a separat prin filtrare și s-a spălat pe filtru cu soluție de clorură de sodiu și s-a uscat la 65-70°C.

Colorantul mononucleic brut analizat prin cromatografie în strat subțire în condițiile indicate la 6.5 prezintă un colorant parasit violet în mediu alcalin cu R_F = 0,56 (colorantul principal roșu-violet are R_F = 0,60) care s-a eliminat integral prin triplă reprecipitare din apă cu clorură de sodiu.

Spectrul de absorbție în UV-viz al colorantului pur (acid liber) prezintă în soluție apoasă de acetat de amoniu următoarele maxime de absorbție : 232 nm ($\epsilon = 27.000$), 300 nm ($\epsilon = 16.000$) și 500 nm ($\epsilon = 33.600$) iar în soluție apoasă de hidroxid de sodiu 0,1n maxime la 232 nm ($\epsilon = 27.500$), 310 nm ($\epsilon = 12.900$) și 542 nm ($\epsilon = 27.000$).

Pe baza coeficienților molarți de extincție în vizibil al colo-

ranților puri s-a stabilit concentrația acestora atât pentru calculul randamentelor cât și pentru desări la condensările ulterioare. Legea Lambert-Beer s-a verificat pentru coloranții monosoiici la concentrații cuprinse între 1,5 și $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Complexarea

Jumătate din pasta de colorant brut s-a suspendat în 250 ml apă, s-a adăugat 3 ml acid acetic glacial, 12,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 100 ml apă, 12 g acetat de sodiu cristalizat și s-a menținut sub agitare timp de 1,5 ore la $50-55^\circ\text{C}$. S-a format o suspensie brună care s-a separat prin filtrare și s-a uscat la $65-70^\circ\text{C}$. Colorantul complexat analizat cromatografic în condițiile indicate la 6.5 prezintă o singură pată roșie-violetă cu $R_f = 0,62$. Colorantul parasit prezent în colorantul brut nu a complexat și s-a eliminat total prin apele de filtrare.

Pentru caracterizarea spectrofotometrică în vizibil și ultra-violet a colorantului complexat s-au eliminat sărurile anorganice prin dublă suspendare a sa în apă distilată, urmată de filtrare și spălare pe filtru cu același solvent. Residul s-a uscat timp de 3 ore la 70°C .

Sinteza colorantului acid ortanilic \rightarrow acid II

0,1 mol acid ortanilic tehnic "Mayer" s-a dizolvat în 200 ml apă cu 25 ml soluție HCl 30%, masa s-a răcit la 5°C și s-a diazotat direct cu 0,1 mol NaNO_2 p.u. sub formă de soluție apoasă 20%, după care excesul de acid clorhidric s-a neutralizat cu soluție de Na_2CO_3 10%.

0,1 mol acid II "Flucka" s-a transformat în sare de sodiu în 350 ml apă iar soluției brune răcite la $2-5^\circ\text{C}$ i s-a adăugat în picături sub agitare energetică în decurs de 30 minute suspensia albă de diazoderivat. pH-ul s-a menținut între 8,4 și 8,6 (măsurat metric) iar temperatura între 3 și 5°C prin răcire exterioară cu gheață.

Cuplarea s-a controlat prin decelarea, în cureola unei picături din masa de reacție salifiate pe hirtie de filtru, a excesului de acid II cu 4-nitroanilină diazotată, și a diazoderivatului acidului ortanilic cu soluție alcalinizată de acid II. Durata cuplării este de 2,5 ore. În finalul cuplării s-a decelat în masa de reacție prin cromatografie în strat subțire (condițiile determinării identice cu cele aplicate la colorantul anterior) doi coloranți parașiți pe lângă cel principal roșu-violet ($R_f = 0,62$), unul roșu iar celăl-

lalt violet în atmosferă amoniacală. Aceștia s-au eliminat însă practic total prin filtrat în urma salifierii masei de reacție la soluție de clorură de sodiu 10% și filtrare.

Datorită existenței în molecula colorantului monosulfonic a trei grupe sulfonice, acesta prezintă o solubilitate ridicată în apă încît nu s-a reușit obținerea colorantului liber de săruri anorganice (izolarea din mediul apos s-a realizat prin salifiere). Pentru calculul coeficientului molar de extincție s-a spectrofotometrat o probă cu conținut cunoscut de clorură de sodiu, determinat din procentul de clor obținut prin titrare cu azotat de argint.

Colorantul prezintă în soluție apoasă de acetat de amoniu 1% maxime de absorbție la : 312 nm ($\epsilon = 11.100$) și 520 nm ($\epsilon = 27.100$) iar în soluție apoasă de NaOH 0,1n la 237 nm ($\epsilon = 24.700$), 312 nm ($\epsilon = 11.000$) și 518 nm ($\epsilon = 26.800$).

Sinteză colorantului Rubiniu reactiv 2A

Colorantul s-a sintetizat în două variante : conform rețetei din literatură ¹ și într-o variantă originală.

Modul de lucru conform rețetei din literatură ¹

0,02 mol colorant monosulfonic complexat (sare disodică) dosat prin spectrofotometrie în vizibil s-a dizolvat în 120 ml apă, s-a răcit la 2°C exterior cu gheață iar soluția obținută s-a turnat în picături în decurs de 30 minute sub agitare eficientă peste dispersia obținută prin dizolvarea a 0,02 moli clorură de cianuril p.a. "Schuchardt" cu 15 ml dioxan anhidru și turnare în picături sub agitare energetică peste 25 ml apă și 20 g gheață. Masei de reacție i s-a adăugat o soluție de Na_2CO_3 10% pentru a se menține pH 6,8-7, s-a agitat încă o oră la 5°C după care s-a adăugat 0,02 moli acid metanilic p.a. "Schuchardt". Masa de reacție s-a încălzit în decurs de 30 minute la 40°C și s-a menținut între 38 și 40°C timp de 4 ore, iar pH-ul între 7,2 și 7,4 (măsurat pH-metric) prin adăos intermitent de soluție de Na_2CO_3 10%. După încheierea condensării (stabilit cromatografic prin dispariția monocondensatului din masa de reacție), masa s-a salifiat cu 1,5 moli clorură de sodiu, s-a răcit la 20°C, s-a filtrat și s-a uscat la 55-60°C.

Cantitățile de coloranți puri rezultați din sinteza descrisă anterior cit și din cele indicate mai jos s-au determinat prin spectrofotometrie în vizibil prin metoda usuală.

Solventul utilizat a fost soluția apoasă de acetat de amoniu 1%.

Legea Lambert-Beer s-a verificat în toate cazurile în domeniul de concentrații cuprinse între $5 \cdot 10^{-6}$ și $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

În cazul coloranților bruti obținuți conform rețetei din literatură care au prezentat drept coloranți paraziți produsele de dicondensare ale clorurii de cianuril cu coloranții monooazoici, conținutul de colorant al probei determinat prin spectrometrie a fost corectat în funcție de procentul de colorant simetric raportat la colorantul principal. Determinarea concentrației coloranților secundari s-a făcut prin cromatografiere în strat subțire pe silicagel G și determinarea intensității spoturilor cu "Chromoscan" Joyce Loebel USA.

Colorantul pur s-a obținut prin tripla reprecipitare cu clorură de sodiu a colorantului brut. Eliminarea coloranților paraziți s-a urmărit prin cromatografie în strat subțire condițiile de cromatografiere fiind descrise la coloranții anteriori. Colorantul clorotriazinic pur prezintă un spot roșu-violet cu $R_f = 0,50$.

Spectrele de absorbție în UV-vis ale soluțiilor apoase de acetat de amoniu 1% prezintă maxime caracteristice la 520 nm ($\epsilon = 31.800$) și 285 nm ($\epsilon = 41.000$) iar ale soluțiilor apoase de hidroxid de sodiu 0,1% maxime la 518 nm ($\epsilon = 23.300$), 281 nm ($\epsilon = 41.800$) și 240 nm ($\epsilon = 47.300$).

Cantitățile de produse obținute calculate pe baza analizelor sus menționate au fost de 0,164 moli colorant triazinic asimetric și 0,016 moli colorant triazinic simetric.

Modul de lucru propus de baza studiilor cinetice

S-a procedat similar cu modul de lucru descris anterior cu diferența că în prima etapă clorura de cianuril s-a condensat timp de o oră la pH 6,5-7 cu acidul metanilic iar în etapa a doua timp de 7 ore cu colorantul azineazolic la același pH. Totodată s-a utilizat pentru neutralizarea acidului clorhidric eliberat în urma condensării o soluție apoasă 5% de hidroxid de sodiu. S-au obținut 0,188 moli de colorant pur.

Sinteza colorantului Bazin reactiv 4B

Modul de lucru conform rețetei din literatură¹

0,02 moli colorant monoozolic dizolvat în 150 ml apă s-au condensat cu cantitatea stoichiometrică de clorură de cianuril sub formă de dispersie obținută în modul descris la colorantul Rubinu reactiv 42A, la pH 6 și 60°C , timp de 2 ore.

Colorantul diclorotriazinic s-a condensat apoi cu cantitatea

steichiometrică de anilină p.a. "Reactivul" timp de 3 ore la 40°C și pH 6,5-7 după care masa de reacție s-a salifiat cu 1 mol clorură de sodiu, s-a filtrat iar residuul s-a uscat la $55-60^{\circ}\text{C}$. S-au obținut 0,168 moli colorant trăsianic asimetric și 0,012 moli colorant asimetric (determinați analog prin spectroscopie UV-viz și cromatografie în strat subțire semicantitativă).

Modul de lucru propus

În prima etapă s-au condensat 0,02 moli clorură de cianuril dispersată, la $0-2^{\circ}\text{C}$, timp de 1 oră și pH 6,5-7, cu cantitatea steichiometrică de anilină după care s-a adăugat masei 0,02 moli colorant monocasolic și s-a menținut sub agitare la $40-45^{\circ}\text{C}$ și pH 6,5-7 timp de 6 ore. Colorantul s-a separat în modul descris anterior. S-au obținut 0,19 moli colorant pur.

Reprecipitarea cu clorură de sodiu a soluției apoase a colorantului rezultat din sinteză conform variantei propuse a condus la un colorant unitar cromatografic ($R_f = 0,54$, roșu-violet). Spectrul de absorbție al colorantului în soluție apoasă de acetat de amoniu prezintă maxime la 512 nm ($\epsilon = 33.100$), 285 nm ($\epsilon = 45.000$) și 241 nm ($\epsilon = 39.600$) iar în soluție de NaOH 0,1n la 497 nm ($\epsilon = 19.700$) și 290 nm ($\epsilon = 43.000$).

Valorile pK_a ale coloranților asociei au fost determinate spectrofotometric prin metoda descrisă la capitolul 6.6.

6.5. Analiza prin cromatografie în strat subțire a coloranților sintetizați

Toți coloranții indicați în prezenta teză s-au cromatografiat pe plăci originale "Merck" cu dimensiunile de 20 x 20 cm. Stratul subțire (grosime 0,25 mm) a fost silicagelul G, activat înainte de utilizare după metoda usuală. Coloranții s-au dizolvat în prealabil într-un solvent adecvat (acetone, dioxan, dimetilformamidă, apă, etc.) la concentrațiile optime pentru o separare eficientă, s-au aplicat pe stratul subțire, s-a eliminat solventul prin uscare cu aer cald și s-au introdus în cuva cromatografică saturată cu eluent.

Procedeele de eluare întrebuintate a fost cel ascendent.

Kluenții recomandați în literatură pentru coloranții asociei

479-480) și azotriazinici 481 nu au corespuns pentru analiza cromatografică în strat subțire a 4-aminoazobenzenilor 4'-substituiți și a produșilor lor de mono- și dicondensare cu clorura de cianuril deoarece un număr mare dintre aceștia au fost antrenati în front sau au rămas neantrenați. De asemenea, la o serie de coloranți azoici R_p -ul a fost practic identic cu al produșilor lor de mono- și dicondensare cu clorura de cianuril. De aceea a apărut necesitatea găsirii unor eluanți adecvați.

Clorura de metilen și sistemul benzen-acetonă 16:2 au permis o separare eficientă a coloranților indicați atât de coloranții paraziți rezultați din sintesă cit și a coloranților aminoazoici de cei mono- și diolortriazinici (tabelele 9, 14 și 18).

Coloranții Rubiniu reactiv M2A și Roșu reactiv M8 cit și coloranții monoazoici ce intervin la sinteza lor s-au cromatografiat în aceleași condiții, doar eluentul - izopropanol-metiletiletană -amoniac 25% 4:3:3 - fiind diferit.

6.6. Determinarea constantelor de basicitate

Pentru determinarea constantelor de basicitate în literatura de specialitate ⁴⁵² se indică două metode : spectrofotometrică și conductometrică.

Metoda spectrofotometrică se poate aplica cu succes în cazul substanțelor care prezintă lungimile de undă ale maximele de absorbție considerabil diferite pentru molecula neutră și ionizată.

S-a ales metoda spectrofotometrică datorită preciziei superioare ea permițind totodată determinări de constante de basicitate și în cazul prezenței într-o moleculă a două grupe funcționale ionizabile.

Lungimea de undă analitică se alege astfel încât această diferență să fie maximă.

Constanta de basicitate se calculează în cazul substanțelor cu o singură grupă basică din una din relațiile :

$$pK_a = pH + \log \frac{d_I - d}{d - d_K} \quad \text{dacă } d_I > d_K \quad (8)$$

sau

$$pK_a = pH + \log \frac{d - d_I}{d_K - d} \quad \text{dacă } d_K > d_I \quad (9)$$

unde : d - densitatea optică a soluției la un anumit pH
 d_I - densitatea optică a soluției cu specia ionizată
 d_N - densitatea optică a soluției cu specia neutră

Pentru determinarea constantelor de basicitate ale 4-amino-azobenzenilor 4'-substituiți (cu excepția 4-amino-4'-diacetilamino-azobenzenilor) s-au preparat soluțiile metanolice în concentrația de cea $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Din soluțiile stoc s-au prelevat probe de 12,5 ml care s-au acidulat cu volume variabile de acid clorhidric 1, 0,1 și 0,01 M și s-au diluat la 25 ml în balon cotat cu apă distilată.

După termostatarea soluțiilor s-au trasat spectrele de absorbție în vizibil cu un spectrofotometru UV-viz "Specord" Carl Zeiss Jena și s-au măsurat pH-urile soluțiilor cu un pH-metru MV 85 "Prüf-elektronik" HDG prevăzut cu electrozi de sticlă și calomel.

În tabelul 34 se indică un exemplu de calcul al pK_a la 4-amino-4'-nitroazobenzon.

Tabelul 34. Determinarea pK_a la 4-amino-4'-nitroazobenzon în soluție apă-metanol 50/50 v/v. (lungimea de undă analitică 500 nm, grosime cuvă = 10 mm).

Volumele soluției de HCl (ml)	Normalitatea soluției de HCl	d	$\log \frac{d-d_N}{d_I-d}$	pH	pK_a	$pK_{a_{med}}$
7	0,1	0,682	0,185	1,705	1,890	
5	0,1	0,645	-0,057	1,813	1,870	
2	0,1	0,541	-0,306	2,178	1,871	
10	0,01	0,478	-0,567	2,465	1,884	1,877
5	0,01	0,431	-0,878	2,752	1,873	
10	1	0,885	-	-	-	
-	-	0,371	-	-	-	

La determinarea constantelor de basicitate a celor doi coloranți monoazoici utilizați la sinteza coloranților Rubiniu reactiv M2A și Roșu reactiv MB s-a aplicat același mod de lucru.

Datorită prezenței în molecula 4-amino-4'-diacetilaminoazobenzonului a două grupări funcționale bazice, modul de calcul diferă de cel indicat anterior fiind mult mai laborios încât am considerat neavenită indicarea sa în prezenta testă.

6.7. Tehnica spectrometriei de UV-viz., IR, RMN, analizei elementare, a determinării punctelor de topire și pH-ului

Spectrometria de UV-viz.

Majoritatea spectrelor de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet au fost trasate cu un spectrofotometru U.I.C.A. SF 800. La un număr restrins de determinări s-a folosit un spectrofotometru Specord UV-vis al firmei Carl Zeiss Jena.

Solvenții utilizați au fost de înaltă puritate fiind obținuți după cum urmează :

Metanolul s-a purificat prin uscarea prealabilă a produsului p.a. "Reactivul" prin refluxare peste magneziu și rectificare pe o coloană argintată de 1 m (p.f. 64°C, transitanță 10% la 202 nm și 98% la 250 nm).

Dicloroetanul p.a. "Reactivul" s-a tratat 2 ore cu hidroxid de calciu uscat după care s-a rectificat în condițiile indicate mai sus (p.f. 83,5°C, transitanță 10% la 263 nm și 98% la 270 nm).

Spectrometria de IR

Spectrele de infraroșu s-au trasat cu un spectrofotometru Specord IR 75 în pastilă de bromură de potasiu.

Spectrometria de RMN

Spectrele de rezonanță magnetică protonică au fost înregistrate la concentrații de 2-5% în amestec deuterocloroform - hexa-deuterodimetilsulfoxid, în rapoarte de volume de la 3:1 la 1:3, cu un spectrometru RMN de tip "Tesla" MS 487 C la 40 Hz, folosind ca standard intern tetrametilsilanul.

Analiza elementară

Analiza elementară a C, H, N s-a realizat cu un aparat Perkin Elmer 240 B iar analiza N și Cl prin metoda Kjeldahl respectiv Schöniger.

Punctele de topire s-au determinat cu un aparat Boettius.

Măsurătorile de pH s-au făcut la un pH-metru MV 85 Prăelectronic ROD, prevăzut cu electrod de sticlă și calomel.

6.8. Hidroliza clorurii de cianuril în dioxan-apă

6.8.1. Identificarea și dozarea produsului final de hidroliză

Formarea acidului cianuric ca produs final al reacției de hidroliză a clorurii de cianuril în dioxan-apă a fost verificată prin filtrarea precipitatului separat din masa de hidroliză prin diluție în apă, hidroliză condusă în condițiile descrise mai jos și trasarea spectrului de absorbție în IR. Spectrul IR a concordat perfect cu cel din literatură.

Verificarea conversiei totale a clorurii de cianuril în acid cianuric respectiv absența reacțiilor de degradare a ciclului triazinic s-a realizat pe două căi : o cale directă, prin dozarea acidului cianuric cu melamină⁴⁸⁾ cu formarea combinației moleculare insolubile, și indirect prin măsurători conductometrice.

0,552 g clorura de cianuril s-au dizolvat în 30 ml dioxan cu 30% volume apă și s-au încălzit sub agitare timp de 4 ore la 70°C. Masa de reacție s-a diluat cu 50 ml apă distilată și s-au adăugat 5 ml soluție NaOH 6n când a rezultat o soluție înțelă care s-a tratat la 50°C cu 40 ml soluție saturată de Ba(OH)₂, după care s-a menținut sub agitare la aceeași temperatură timp de 30 minute. După răcire la temperatura ambiantă precipitatul s-a filtrat prin pânză filtrantă cu placă poroasă G₄ și s-a spălat de două ori cu câte 10 ml apă distilată ce a conținut 2 ml soluție saturată de Ba(OH)₂. Precipitatul alb de cianură de Ba s-a dizolvat pe filtru la 90°C cu o soluție obținută din 10 ml acid acetic glacial și 50 ml apă distilată. Precipitatul s-a dizolvat total. Soluția rezultată s-a încălzit la fierbere și s-a tratat cu 145 ml soluție apoasă 5g/l melamină încălzită la 60°C (exces 100% de melamină). S-a format rapid un precipitat alb. Suspensia s-a lăsat peste noapte, s-a filtrat pe o placă poroasă G₄, s-a spălat cu 20 ml soluție apoasă de melamină 0,2 g/l, apoi succesiv cu 5 ml etanol și 10 ml eter etilic după care s-a uscat în etuvă la 120°C până la greutate constantă pentru îndepărtarea apei de cristalizare. S-au obținut 0,7563 g combinație moleculară (randamentul de formare al complexului raportat la clorura de cianuril = 96,2%).

Hidroliza totală a clorurii de cianuril în dioxan-apă (90% volume) s-a realizat în modul următor :

0,552 g clorură de cianuril s-au dizolvat la 45°C în 10 ml dioxan anhidru și s-au adăugat sub agitare 90 ml apă distilată când

in prima fază se formează o suspensie de cristale incolore care după oca 30 minute trec în soluție. Masa de reacție s-a menținut încă o oră la 45°C după care s-a dozat acidul cianuric în modul descris anterior. Randamentul a fost de 98,6%.

Măsurătorile cinetice pentru verificarea hidrolizei totale a clorurii de cianuril se indică în descrierea tehnicii studiilor cinetice.

6.8.2. Tehnica studiului cinetic și mod de calcul

La studiile cinetice de hidroliză a clorurii de cianuril s-a utilizat un produs "Schuchardt" p.a. 99% care s-a purificat prin extracție în Soxhlet cu cloroform anhidru. Puritatea s-a verificat prin punctul de topire. Produsul purificat a prezentat p.t. 146°C (145,75°C în literatură ⁴⁸²).

1,4-Dioxanul utilizat în studiile cinetice s-a obținut din dioxanul "UCB" p.a. care s-a refluxat peste AOK, apoi peste sodiu și s-a rectificat. Puritatea s-a verificat prin punctul de congelare (118°C ⁴⁸⁴) și spectrul de transmisie.

Reacția a fost condusă într-o celulă de conductibilitate termostată prevăzută cu un agitator spiralat, termometrul și un electrod conectat la un conductometru de tip CK-102/1 Radelkis (RPU). Măsurătorile de conductibilitate au fost realizate fie direct la procesele lente fie prin înregistrare la procesele rapide cu ajutorul unui înregistrator de tip Servogor CARAC (Elveția).

Amestecul dioxan-apă s-a introdus în celula conductometrului iar soluția în dioxan anhidru a clorurii de cianuril într-un tub de sticlă. În momentul zero al procesului s-a spart tubul (timpul de amestecare 1-2 sec).

Pentru calculul constantelor de reacție s-a măsurat conductibilitatea amestecului de reacție care variază în funcție de acidul clorhidric pus în libertate în urma reacției de hidroliză. Din curbele de etalonare conductibilitate-concentrație de acid clorhidric obținute prin măsurarea conductibilității soluțiilor de dioxan-apă cu un conținut variabil de acid clorhidric s-a determinat concentrația acidului clorhidric prezent în masa de reacție în diverse momente ale hidrolizei.

Constantele de viteză ale reacției pseudomonomoleculare s-au calculat pornind de la ecuația :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

unde : a - concentrația molară a clorurii de cianuril din masa de reacție în momentul inițial

x - concentrația molară a clorurii de cianuril la timpul t , identică cu concentrația molară a acidului clorhidric eliberat în reacția de condensare.

Tabelul 35 prezintă un exemplu tipic pentru modificarea conductibilității, respectiv a concentrației clorurii de cianuril, în raport cu timpul. După cum se observă din figura 30, lucru general valabil la determinările efectuate, liniaritatea se menține până la conversii relativ ridicate (60-70%).

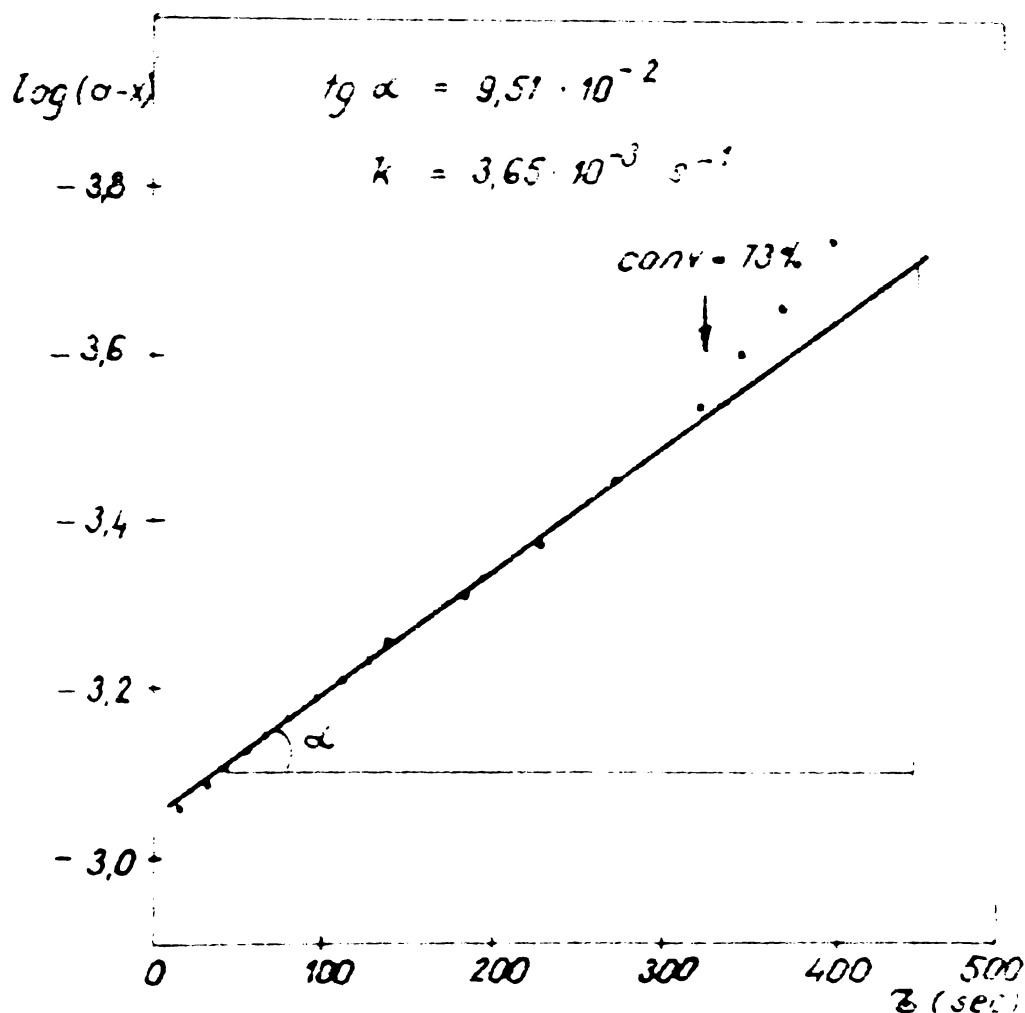


Fig. 30. Exemplu de calcul al constantei de viteză de ordin pseudouna la hidroliza clorurii de cianuril în dioxan-apă 70/30 v/v la 44°C.

S-a urmărit de asemenea în două cazuri conversia totală a clorurii de cianuril în acid cianuric în condițiile determinărilor cinetice. Conductibilitatea finală a masei de hidroliză dioxan-apă 30% vol./70% vol. la temperatura de 44°C și concentrația inițială a clorurii de cianuril de $6,07 \cdot 10^{-4}$ mol/l a fost de 700 μS (timp de

hidroliză 8 ore) față de 702 μS calculat pentru cantitatea de acid clorhidric teoretic, cu ajutorul curbei de etalonare iar în 100/900 volume dioxan-apă la aceeași temperatură, concentrația inițială a clorurii de cianuril de $9,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l (timp de hidroliză 6 ore) a fost de 1590 μS față de 1650 μS calculat teoretic.

Tabela 15. Calculul constantei de viteză a hidrolizei clorurii de cianuril în dioxan-apă 70/30 v/v la 44°C ($a = 9,51 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\lambda_0 = 0,48 \mu\text{S}$).

t (sec)	λ_t (μS)	$x \cdot 10^4$ (mol/l)	$(a-x) \cdot 10^{-4}$	$\log (a-x)$
13,8	10	0,65	8,86	-3,0525
30	20	1,32	8,19	-3,0867
40,8	25	1,65	7,86	-3,1051
55,8	30	2	7,51	-3,1243
66	35	2,3	7,21	-3,1420
80	40	2,65	6,86	-3,1636
96	45	3	6,51	-3,1864
110	50	3,32	6,19	-3,2125
126,6	55	3,65	5,86	-3,2321
135	60	4	5,51	-3,2588
181,8	70	4,65	4,86	-3,3133
222,6	80	5,32	4,19	-3,3777
267	90	6	3,51	-3,4547
318	100	6,65	2,86	-3,5436
342	105	7	2,51	-3,6003
369,5	110	7,35	2,16	-3,6655
400	115	7,66	1,85	-3,7328
435	120	8	1,51	-3,8210
470	125	8,35	1,15	-3,9393
502	130	8,67	0,84	-4,0757
546	135	9	0,51	-4,2924

6.9. Cinetica reacției clorurii de cianurii cu 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți

6.9.1. Produsi de reacție la monocondensare

Desfășurarea unitară a procesului de monocondensare în condițiile determinărilor cinetice a fost verificată prin cromatografie de lichid sub presiune. Au fost analizate produsele finale ale condensării 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzenei cu clorura de cianurii la 35,1⁰ în dioxan-apă 88,9/11,1 v/v și 4-aminoazobenzenei cu clorura de cianurii în dioxan-apă 57,8/49,2 v/v la temperatura de 44⁰C.

Analizele au fost efectuate la un cromatograf de lichid Spectro-Physica 3500 B prevăzut cu detecție la 254 nm.

Condițiile de cromatografiere care au permis o separare optimă a coloranților au fost :

Coloană : Spherisorb silica 5 (S₃) ; eluenți : A - hexan, B - hexan/clorură de metilen/acetonitril 10/3/3 ; densitate optică 0,32 ; viteză de înregistrare 5 mm/min ; program eluție : compoziția inițială 30% B (timp de așteptare 3 minute), compoziția finală 80% B (timp de parcurgere a gradientului 20 minute) ; gradient 5, debit eluent 1 ml/min.

S-au injectat separat coloranții monoazoici, produsele lor de mono- și dicocondensare cu clorura de cianurii la concentrații cuprinse între 1 și 1,2 mg/ml. Cromatogramele obținute prin separarea cromatografică a unor probe prelevate din masele de reacție în finalul condensărilor au indicat prezența doar a coloranților azoici în exces și a monocondensatelor cu clorura de cianurii.

6.9.2. Tehnicile studiului cinetic al moduri de calcul

6.9.2.1. Determinări conductometrice

Constantele de viteză de reacție în dioxan s-au determinat conductometric prin tehnica descrisă la hidroliza clorurii de cianurii. 1,4-Dioxanul și clorura de cianurii pure au fost obținute în modul descris la 6.8.2, iar obținerea 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți s-a descris la 6.1.

În acest caz în celula conductometrului s-a introdus soluția colorantului aminoazoic în dioxan anhidru care s-a diluat apoi cu apă la concentrația dorită.

Pentru calculul constantelor de viteză de ordin pseudouna

s-au trasat curbe de etalonare conductibilitate-concentrație de acid clorhidric însă aceste etalonări s-au făcut în prezența unor concentrații de colorant aminoazeic egale cu cele din determinările cinetice.

Condensările au fost efectuate în condiții pseudomonomoleculare (raport molar colorant azoic/clorură de cianuril = 10-12) determinându-se constanta de viteză de ordin pseudounu din ecuația :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

unde : a - concentrația molară a clorurii de cianuril din masa de reacție în momentul inițial

x - concentrația molară a clorurii de cianuril la timpul t, identică cu concentrația molară a acidului clorhidric eliberat în reacția de condensare.

Constantele de viteză de ordin doi s-au determinat prin repetarea lui k_1 la concentrația molară a colorantului aminoazeic din masa de reacție.

Tabelul 36 prezintă un exemplu tipic pentru variația conductibilității respectiv a concentrației clorurii de cianuril în raport cu timpul iar figura 33 determinarea grafică a constantei de viteză de ordin pseudounu. Liniaritatea reprezentării $\log(a-x)$ în funcție de timp se menține în marea majoritate a determinărilor pînă la conversii de cea 75%.

Tabelul 36. Condensarea 4'-clor-4-aminoazobenzenuului cu clorura de cianuril în dioxan-apă (88,9/11,1 v/v) la 35,1°C
($C_{\text{clorură de cianuril}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l ; $C_{\text{colorant}} = 8,53 \cdot 10^{-3}$ mol/l ; $\lambda_0 = 0,96 \mu\text{S}$; $\lambda_{\infty} = 4,1 \mu\text{S}$)

τ (sec)	λ_t (μS)	$x \cdot 10^4$ (mol/l)	$(a-x) \cdot 10^4$	$\log(a-x)$
5,5	1,600	1,625	10,875	-2,9635
8	1,875	2,45	10,05	-2,9978
10,5	2,075	3,05	9,45	-3,0245
13	2,260	3,70	8,80	-3,0555
15,5	2,415	4,25	8,25	-3,0835
18	2,555	4,70	7,80	-3,1079
20,5	2,690	5,265	7,23	-3,1408
23	2,825	5,85	6,65	-3,1771

Tabela 36 (continuare)

τ (sec)	λt (μs)	$x \cdot 10^4$ (mol/l)	$(a-x) \cdot 10^4$	$\log(a-x)$
28	3,025	6,73	5,77	-3,2388
33	3,165	7,45	5,05	-3,2967
38	3,300	8,10	4,4	-3,3565
43	3,400	8,70	3,80	-3,4202
48	3,485	9,14	3,36	-3,4736
58	3,650	9,95	2,55	-3,5934
68	3,770	10,53	1,97	-3,7055
78	3,850	11,00	1,50	-3,8239

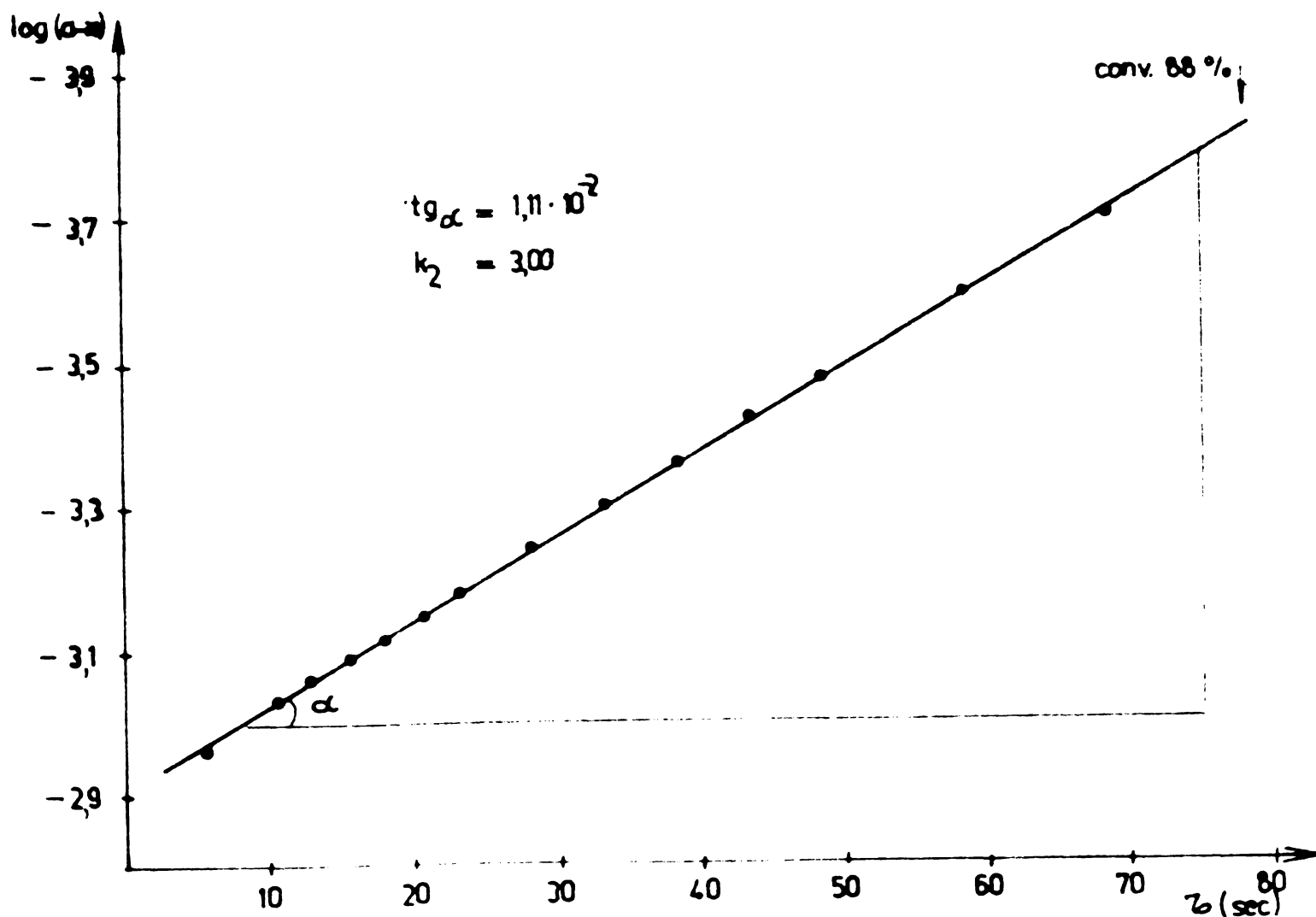


Fig. 11. Variația $\log(a-x)$ în raport cu timpul la condensarea clorurii de cianurii cu 4-clor-4-aminobenzol în dioxan-apă (80,9/11,1 v/v) la 35,1°C.

6.9.2.2. Determinări spectrofotometrice

Deoarece în cazul condensărilor în dioxan anhidru metoda conductometrică este neadecvată s-a recurs s-a metoda spectrofotometrică pentru calculul constantelor de viteză de reacție. Totodată s-a verificat reproductibilitatea prin această metodă a constantei de viteză determinată conductometric la 4-amino-4'-nitroazobenzon în dioxan-apă 89/11 v/v.

Colorantul aminoazoic și clorura de cianuril s-au dizolvat separat în câte 50 ml dioxan anhidru în balon cotat. Soluția de clorură de cianuril s-a introdus într-un vas cilindric de sticlă, montat într-o mantă de cupru legată la termostat, prevăzută cu termometru și agitator spiralat. După atingerea temperaturii preconizate s-a turnat în decurs de 3-4 sec. soluția de colorant aminoazoic în prealabil încălzită la aceeași temperatură și s-au prelevat din masa de reacție câte 2 ml care s-au diluat la 25 ml cu dioxan anhidru în balon cotat. Soluțiilor respective li s-a trasat spectrul de absorbție în vizibil.

În cazul determinărilor în dioxan apos peste soluția colorantului aminoazoic în dioxan cu un conținut de apă ce a condus în final la o concentrație de 11,1 volume apă în solventul organic, s-a adăugat clorura de cianuril dizolvată în dioxan anhidru prin spargerea fiolei cu soluție în momentul zero al reacției.

Diluția masei de reacție s-a realizat cu dioxan cu un conținut de 11,1 volume apă. Instalația și modul de lucru au fost aceleași ca la determinările în dioxan anhidru.

S-a verificat respectarea legii Lambert-Beer pe un domeniu de concentrații cuprins între 2,5 și $9,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l la 4-amino-4'-nitroazobenzon și produsul de monocondensare cu clorura de cianuril atât în mediu de dioxan anhidru cât și apos.

În tabelul 37 se indică coeficienții molari de extincție pentru cei doi coloranți în dioxan anhidru și apos la lungimile de undă analitice.

Din măsurătorile extincțiilor la lungimile de undă analitice ale soluțiilor prelevate la anumite intervale de timp și ale coeficienților molari de extincție la lungimile de undă respective s-au calculat prin intermediul sistemului de ecuații de mai jos concentrațiile celor doi reactanți.

Tabela 37. Coeficienții molar de extincție și lungimile de undă analitice în dioxan anhidru și apos ale 4'-nitro-4-aminoazobenzenei și a produsului său de monocondensare cu clorura de cianuril.

Colorant	Solvent	λ analitic (nm)	ϵ
4'-nitro-4-aminoazobenzene	dioxan anhidru	382,5	11.592
	dioxan- apă (88,9/11,1 v/v)	431,5	24.841
Produs de monocondensare a 4'-nitro-4-aminoazobenzenei cu clorura de cianuril	dioxan anhidru	391	26.764
	dioxan- apă (88,9/11,1 v/v)	444	6.359

$$\begin{cases} E_{1-14}^A = C_{1-14}^A \times 24.841 \times 0,5 + C_{1-14}^B \times 6.359 \times 0,5 \\ E_{1-14}^B = C_{1-14}^A \times 11.592 \times 0,5 + C_{1-14}^B \times 26.764 \times 0,5 \end{cases}$$

unde : E^A, E^B - extincțiile soluțiilor diluate la 431,5 respectiv 382,5 nm la diverse momente ale reacției

C_{1-14}^A și C_{1-14}^B - concentrațiile molare ale colorantului aminoazeic respectiv clorurii de cianuril din soluțiile prelevate din masa de reacție la diverse intervale de timp și diluate de 12,5 ori.

Prin amplificarea cu 12,5 a acestor valori s-a determinat concentrația molară a colorantului aminoazeic din masa de reacție în cursul desfășurării reacției ($C_{A 1-14}$).

Constanta de viteză de ordin doi s-a calculat din relația :

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0} \cdot C_A \cdot 60} \quad (10.)$$

unde : t - timpul de reacție în minute

C_{A_0} - concentrația inițială molară a colorantului aminoazeic

C_A - concentrația molară a colorantului aminoazoic din masa de reacție la timpul t

Un exemplu de calcul se află în tabelul 38.

Tabelul 38. Calculul constantei de viteză de ordin doi la reacția clorurii de cianuril cu 4-amino-4'-nitrozobenzon în diexan anhidru la 35,1°C prin metoda spectrofotometrică.
 $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,16 \cdot 10^{-3}$ mol/l, grosime cuvă = 5 mm.

Nr. crt.	t (min)	E_1 ($\lambda_{anal.} = 382,5$ nm)	E_2 ($\lambda_{anal.} = 431,5$ nm)	C'_A 1-14 (mol/l)	C_A 1-14 (mol/l)	k_2 (l/mol.s)
1.	11	0,575	1,050	8,27	10,58	0,130
2.	31	0,685	0,950	7,13	8,91	0,140
3.	51	0,760	0,865	6,20	7,75	0,140
4.	71,5	0,820	0,800	5,48	6,85	0,139
5.	80,33	0,840	0,780	5,26	6,57	0,136
6.	90,68	0,875	0,765	5,05	6,31	0,129
7.	101,33	0,880	0,745	4,85	6,06	0,129
8.	125,66	0,900	0,695	4,36	5,45	0,129
9.	140,17	0,930	0,670	4,07	5,09	0,131
10.	160,25	0,940	0,630	3,68	4,60	0,136
11.	180,75	0,930	0,595	3,39	4,24	0,137
12.	200,42	0,990	0,590	3,21	4,01	0,135
13.	223,5	1,000	0,560	2,92	3,65	0,140
14.	244	1,010	0,560	2,89	3,61	0,130

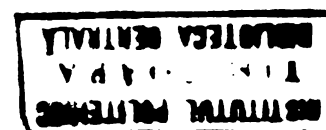
Observație: C'_A 1-14 - concentrațiile molare de colorant aminoazoic a probelor spectrofotometrate la diverse momente ale reacției

$$C_A = 12,5 \times C'_A$$

La condensarea 4'-nitro-4-aminoazobenzonului cu clorura de cianuril în diexan-apă 88,9/11,1 v/v, modul de lucru și de calcul au fost similare. Valoarea lui $k_2 = 1,45$ l/mol.s concordă foarte bine cu cea determinată conductometric (1,35 l/mol.s).

6.10. Tehnica și modul de calcul aplicat la studiul
cinetic al reacției 2-(arilazoarilamino)-4,6-
diclor-1,3,5-triazinelor substituite cu 4-
aminoazobenzenei 4'-substituiți

Constantele de viteză la reacția 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite cu 4-aminoazobenzenei 4'-substituiți s-au determinat conductometric cu aparatura, tehnica și modul de calcul descrise la 6.8.2 și 6.9.1.1. Deoarece viteza de reacție la aceste condensări este mult mai scăzută, valorile conductibilităților s-au citit direct la conductometru.



7. CONCLUZII

Cercetările abordate în teza de doctorat de față au cuprins două direcții principale. Una dintre acestea a fost sinteza unor 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți, 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazine și 2-clor-4,6-bis(arilazoarilamino)-1,3,5-triazine substituite care s-au caracterizat prin punct de topire, analiză elementară, cromatografie în strat subțire, spectroscopie de infraroșu, vizibil-ultraviolet și rezonanță magnetică nucleică protonică. În cazul 4-aminoazobenzenilor 4'-substituiți s-au determinat constantele de basicitate.

Cealaltă direcție abordată a fost optimizarea sintezei coloranților reactivi 1,3,5-triazinici ce s-a realizat prin studiul cinetic și al mecanismului hidrolizei clorurii de cianurii, condensării clorurii de cianurii și al 2-arilazoarilamino-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți în amestec dioxan-apă. Concluziile de ordin practic s-au verificat pe doi coloranți reactivi 1,3,5-triazinici comerciali.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 6 note științifice în curs de publicare (453, 454, 466, 467, 475, 485) în reviste de specialitate din țară și din străinătate.

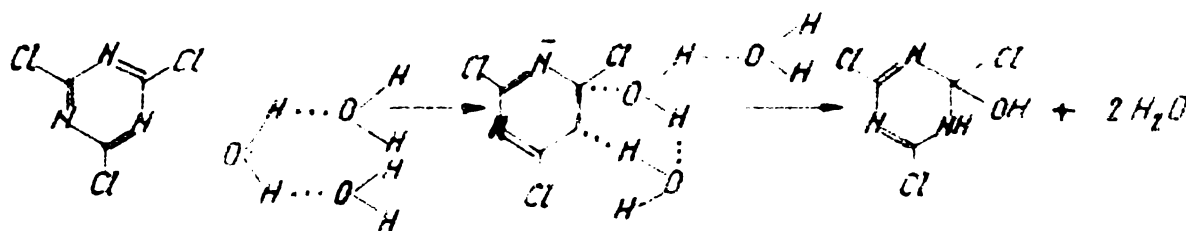
Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă :

1. S-au caracterizat prin spectrometrie de ultraviolet-vizibil, infraroșu, rezonanță magnetică nucleară și prin cromatografie în strat subțire 11 derivați de înaltă puritate ai 4-amino- și 4-nitroazobenzenilor substituiți în poziția 4', dintre care 3 nesemnalați în literatură.

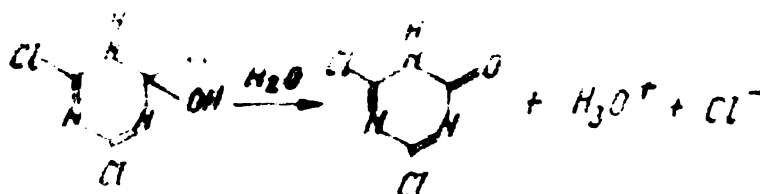
2. S-au determinat constantele de basicitate în apă-etanol 50/50 v/v ale 4-aminoazobenzenui și a 6 dintre derivații săi substituiți în poziția 4'.

3. S-au stabilit condițiile de sinteză a șapte 2-(arilasocarilamino)-4,6-diclor- și a trei 2-clor-4,6-bis(arilasocarilamino)-1,3,5-triazine substituite de înaltă puritate, nesemnificate în literatură, care s-au caracterizat prin punct de topire, analiză elementară (C, H, N sau N, Cl), cromatografie în strat subțire și spectre UV-vis, IR și RMN.

4. S-a studiat mecanismul și cinetica hidrolizei clorurii de cianuril în amestecul dioxan-apă constatându-se că în prima etapă de hidroliză, la concentrații mici de apă, etapa lentă este atacul nucleofil al unei molecule de apă, asociată probabil cu alte două molecule :



La concentrații peste 60% volum apă în dioxan etapa lentă este procesul monomolecular de eliminare a anionului de clor și a protonului.



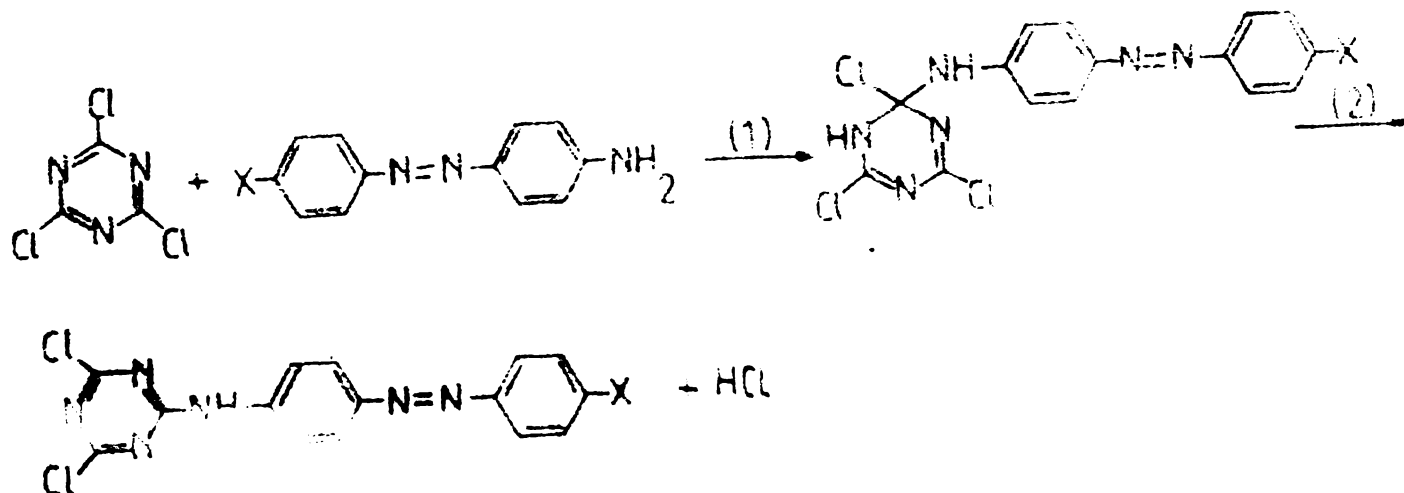
5. S-au realizat corelări liniare între constantele de viteză de ordin pseudo-uni ale primei etape de hidroliză a clorurii de cianuril și parametrii k_T (după Reichardt și Dieroth) și k (după Grünwald și Winstein), respectiv $\log C_{H_2O}$ din care s-au

constatat schimbările mecanismului de reacție la concentrații de apă în dioxan de cea 60% volum.

6. Schimbările de mecanism au fost confirmate de modificările esențiale în valoarea parametrilor aparenti de activare în domeniul concentrațiilor de peste 60% volum apă în dioxan.

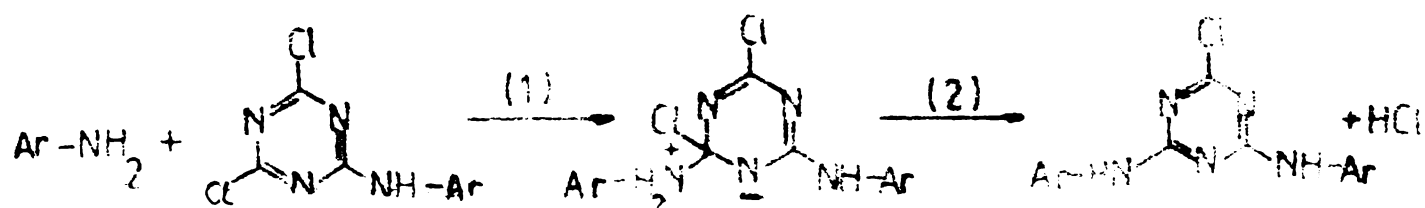
7. Prin înlocuirea apei cu apă deuterată, la concentrații de 30% D_2O și 70% volum D_2O în dioxan s-a constatat un efect izotopic cinetic relativ important. Alături de un efect izotopic cinetic secundar, în ambele situații intervine probabil în etapa lentă și un transfer de protoni.

8. S-a studiat mecanismul și cinetica reacției clorurii de cianuril cu 4-aminoazobenzoni 4'-substituiți în dioxan-apă constatându-se un atac nucleofil al aminoazoderivatului, după cum reiese din corelarea cu parametrul σ Hammett și din corelarea logaritmului constantelor de viteză cu pK_a a coloranților :



9. Din variația logaritmului constantei de viteză de ordinul doi cu parametrul σ_T precum și parametrii aparenti de activare diferiți s-a demonstrat că la concentrații de cea 30% volum apă în dioxan are loc modificarea mecanismului de reacție și anume la concentrații mari de apă este lent atacul nucleofil (1), iar la concentrații mici eliminarea acidului clorhidric (2).

10. S-a studiat cinetica și mecanismul reacției 2-(arilazoarilamino)-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite cu 4-aminoazobenzoni 4'-substituiți în dioxan-apă constatându-se un mecanism similar :



unde etapa lentă poate fi atât atacul nucleofil cît și eliminarea atomului de clor în funcție de polaritatea solventului și basicitatea colorantului aminoazoic.

11. S-au cercetat constantele de viteză de ordin doi cu $\log C_{H_2O}$, cu parametrii de solvent ϵ_T și μ , cu parametrii σ ai substituenților din coloranții aminoazoici precum și cu pK_a a acestora, și s-au utilizat la elucidarea mecanismelor de reacție.

12. Din studiile cinetice ale hidrolizei clorurii de cianurii și ale reacțiilor de condensare s-au desprins o serie de concluzii de interes practic major legate de sinteza coloranților reactivi 1,3,5-triazinici din care se indică cele mai importante.

a) Selectivitatea monosubstituirii clorurii de cianurii față de hidroliză este cu atât mai mare cu cît basicitatea colorantului aminoazoic este mai mare, în schimb are loc o scădere a ei cu temperatura.

b) Chiar și în cazul coloranților aminoazoici cu basicitate scăzută selectivitatea este bună dacă se lucrează la temperaturi scăzute și la concentrații relativ mari de apă - polarități mari de solvent sau la concentrații mici de apă - polarități mici de solvent.

c) Dacă clorura de cianurii se condensează succesiv cu doi coloranți aminoazoici cu basicități diferite este recomandabil în prima etapă reacția cu colorantul mai basic pentru a mări selectivitatea condensării față de hidroliză.

d) Selectivitatea monosubstituirii față de disubstituire scade cu micșorarea basicității colorantului aminoazoic, practic nu este influențată de temperatură, în schimb creșterea polarității solventului o micșorează considerabil.

13. Concluziile studiilor cinetice și mecanisme de reacție, obținute pe modele simple de coloranți aminoazoici, au fost veri-

ficate la sinteza a doi coloranți reactivi comerciali 1,3,5-triazinici : Rubiniu reactiv K2A (C.I. 17.912 Reactiv Red 7) și Roșu reactiv MB (C.I. 18.159 Reactiv Red 3). Prin modificarea rețetelor existente în literatură, pe baza concluziilor de ordin practic s-a reușit îmbunătățirea substanțială atât a randamentelor cât și a proprietăților tinctoriale.

14. Rezultatele studiilor din prezenta teză pot constitui o bază pentru modelarea sintezei coloranților reactivi 1,3,5-triazinici.

BIBLIOGRAFIE

1. H.Sanielevici, I.Floru, "Sinteză intermediarilor aromatici și a coloranților", Ediția II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
2. H.N.Abrahardt, "Dyes and Their Intermediates", Pergamon Press, 1968, p.254.
3. I.Floru, P.Urșeanu, C.Tăbărașanu, P.Pales, "Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
4. J.Hegmann, Text.Praxis 11, 936, 1056 (1958).
5. K.Schumacher, Melland Text.Ber. 41, 1548 (1960).
6. Brevet american, 1.886.480 (21.2.1930).
7. Brevet american, 1.896.892 (3.4.1931).
8. A.Schaeffer, "Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung", T. Steinkopff Verlag, Dresden, 1963, p.145.
9. P.Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol.VI, Reactive Dyes, Academic Press, New York, 1972.
10. "Colour Index", Ediția III, The Society of Dyers and Colorists, vol.IV.
11. A.Panchartek, V.Mužik, Coll.Czech.Chem.Comm. 25, 2783 (1960).
12. J.Mys, H.Zollinger, Helv.Chim.Acta, 49, 749 (1966).
13. Brevet britanic, 838.311 (11.3.1956).
14. C.A.Stamm, P.Zollinger, H.Zähner, A.Günemann, Helv.Chim.Acta 44, 1123 (1961).
15. H.Zollinger, Angew.Chem. 73, 125 (1961).
16. Brevet francez, 1.212.162 (3.2.1975).
17. Brevet britanic, 923.886 (18.4.1963).
18. Brevet britanic, 923.887 (18.4.1963).
19. Brevet britanic, 1.258.412 (10.12.1971).
20. Brevet britanic, 2.142.417 (30.3.1972).
21. Brevet britanic, 905.521 (12.9.1962).
22. Brevet japonez, 70 10.789 (18.4.1970).
23. Brevet indian, 108.004 (5.7.1969).
24. Brevet elvețian, 493.608 (31.8.1970).
25. Brevet vest german, 1.913.532 (24.9.1970).
26. Brevet cehoslovac, 135.244 (15.2.1970).
27. Brevet britanic, 1.220.833 (27.1.1971).

28. Brevet britanic, 1.213.988 (26.7.1967).
29. Brevet britanic, 1.217.147 (31.12.1970).
30. Brevet vest-german, 2.033.253 (14.1.1971).
31. Brevet cehoslovac, 135.662 (15.3.1970).
32. Brevet britanic, 1.252.177 (3.11.1971).
33. Brevet vest-german, 2.134.453 (20.1.1972).
34. Brevet elvetian, 517.159 (15.2.1972).
35. Brevet vest-german, 2.221.064 (23.11.1972).
36. Brevet cehoslovac, 145.941 (15.9.1972).
37. Brevet vest-german, 2.237.006 (8.2.1973).
38. Brevet polones, 65.142 (25.5.1972).
39. Brevet indian, 101.831 (25.5.1968).
40. Brevet indian, 96.952 (27.5.1967).
41. Brevet elvetian, 554.403 (20.9.1974).
42. C.Colin, V.Săndulescu, S.Kosenberg, ..Tibrea, Buletin Informativ Coloristic 4, nr.11, 179 (1968).
43. Brevet austriac, 201.745 (13.9.1957).
44. Brevet austriac, 201.744 (13.9.1957).
45. Brevet austriac, 202.242 (13.9.1957).
46. Brevet austriac, 201.746 (13.9.1957).
47. Brevet francez, 1.181.149 (12.2.1957).
48. Brevet vest-german, 2.000.518 (16.7.1970).
49. Brevet belgian, 609.980 (7.5.1962).
50. Brevet elvetian, 633.753 (4.11.1963).
51. Brevet japones, 647.931 (19.5.1962).
52. Brevet elvetian, 412.147 (30.11.1966).
53. Brevet vest-german, 2.001.961 (2.6.1970).
54. Brevet vest-german, 1.924.684 (27.11.1969).
55. Brevet vest-german, 1.927.762 (4.12.1969).
56. Brevet francez, 2.002.726 (31.10.1969).
57. Brevet britanic, 1.208.469 (14.10.1970).
58. Brevet britanic, 1.217.686 (31.12.1970).
59. Brevet cehoslovac, 135.245 (15.2.1970).
60. Brevet vest-german, 2.027.056 (21.1.1971).
61. Brevet cehoslovac, 137.035 (15.1.1970).
62. Brevet elvetian, 506.600 (15.6.1971).
63. Brevet elvetian, 504.515 (30.4.1971).
64. Brevet vest-german, 2.057.576 (3.6.1971).
65. Brevet american, 3.591.577 (6.7.1971).
66. Brevet vest-german, 2.104.306 (19.8.1971).

67. Brevet vest-german, 2.108.402 (9.9.1971).
68. Brevet vest-german, 2.109.900 (30.9.1971).
69. Brevet vest-german, 2.050.948 (18.11.1971).
70. Brevet vest-german, 2.136.454 (27.1.1972).
71. Brevet britanic, 1.263.083 (9.2.1972).
72. Brevet vest-german, 2.037.543 (3.2.1972).
73. Brevet vest-german, 2.149.532 (20.4.1972).
74. Brevet elvetian, 519.563 (14.4.1972).
75. Brevet american, 3.663.526 (16.5.1972).
76. Brevet japonez, 72 15.476 (9.5.1972).
77. Brevet japonez, 72 15.475 (9.5.1972).
78. Brevet cehoslovac, 141.117 (15.5.1971).
79. Brevet elvetian, 520.185 (28.4.1972).
80. Brevet cehoslovac, 142.529 (15.8.1971).
81. Brevet vest-german, 2.152.511 (4.5.1972).
82. Brevet cehoslovac, 143.518 (15.11.1971).
83. Brevet elvetian, 523.309 (14.7.1972).
84. Brevet vest-german, 2.203.262 (7.9.1972).
85. Brevet vest-german, 2.201.696 (31.08.1972).
86. Brevet cehoslovac, 144.848 (15.7.1972).
87. Brevet vest-german, 2.238.110 (15.2.1973).
88. Brevet vest-german, 2.244.573 (15.5.1973).
89. Brevet vest-german, 2.230.795 (10.8.1971).
90. Brevet vest-german, 2.244.540 (15.3.1973).
91. Brevet vest-german, 2.244.539 (15.3.1973).
92. Brevet vest-german, 2.244.538 (22.3.1973).
93. Brevet vest-german, 2.244.541 (15.5.1973).
94. Brevet francez, 2.134.701 (12.1.1973).
95. Brevet elvetian, 533.667 (30.3.1973).
96. Brevet vest-german, 2.261.505 (28.1.1973).
97. Brevet vest-german, 2.404.400 (1.8.1974).
98. Brevet cehoslovac, 152.859 (15.4.1974).
99. Brevet indian, 101.23. (6.4.1968).
100. Brevet vest-german, 2.404.357 (1.8.1974).
101. Brevet cehoslovac, 153.687 (15.6.1974).
102. Brevet vest-german, 2.324.817 (6.10.1973).
103. Brevet elvetian, 550.232 (14.1.1974).
104. Brevet elvetian, 531.556 (31.1.1973).
105. Brevet vest-german, 2.422.762 (10.5.1973).

106. Brevet japonais, 74 99.723 (20.9.1974).
107. Brevet américain, 3.826.799 (30.7.1974).
108. Brevet japonais, 75 02.725 (13.1.1975).
109. Brevet tchécoslovaque, 154.971 (15.9.1974).
110. Brevet japonais, 75 00.178 (6.1.1975).
111. Brevet japonais, 75 02.026 (10.1.1975).
112. Brevet japonais, 74 128.935 (10.12.1974).
113. Brevet west-german, 2.442.839 (13.3.1975).
114. Brevet britannique, 1.348.641 (20.3.1974).
115. Brevet japonais, 75 22.826 (11.3.1975).
116. Brevet tchécoslovaque, 156.115 (15.10.1974).
117. Brevet japonais, 75 64.317 (31.5.1975).
118. Brevet west-german, 2.500.062 (10.7.1975).
119. Brevet japonais, 75 94.028 (26.7.1975).
120. Brevet soviétique, 411.749 (5.9.1977).
121. Brevet tchécoslovaque, 164.166 (15.8.1976).
122. Brevet west-german, 2.635.158 (9.2.1978).
123. Brevet tchécoslovaque, 165.906 (15.11.1976).
124. Brevet west-german, 2.653.199 (2.6.1977).
125. Brevet britannique, 802.935 (15.6.1956).
126. Brevet français, 1.212.180 (21.5.1958).
127. Brevet français, 1.213.545 (31.8.1957).
128. Brevet suisse, 340.927 (2.6.1955).
129. Brevet belge, 666.229 (2.7.1964).
130. Brevet français, 1.177.831 (15.6.1956).
131. Brevet britannique, 803.473 (20.1.1956).
132. Brevet belge, 558.433 (15.6.1956).
133. Brevet belge, 561.999 (29.10.1956).
134. Brevet belge, 607.714 (1.9.1960).
135. Brevet britannique, 1.008.841 (15.3.1961).
136. Brevet belge, 610.586 (23.11.1960).
137. Brevet belge, 632.873 (28.5.1962).
138. Brevet belge, 664.754 (20.8.1964).
139. Brevet belge, 633.753 (17.8.1962).
140. Brevet belge, 673.588 (11.12.1964).
141. Brevet belge, 638.184 (4.10.1962).
142. Brevet belge, 703.182 (29.8.1966).
143. Brevet belge, 644.639 (4.3.1963).
144. Brevet belge, 668.041 (10.8.1964).
145. Brevet français, 1.347.644 (23.2.1962).

146. Brevet belgian, 628.596 (28.2.1962).
147. Brevet frances, 1.257.428 (19.5.1960).
148. Brevet britanic, 1.044.244 (22.4.1964).
149. Brevet britanic, 805.562 (14.3.1956).
150. Brevet britanic, 558.390 (15.6.1956).
151. Brevet britanic, 843.985 (10.4.1958).
152. Brevet britanic, 948.969 (4.12.1961).
153. DAS 1.105.541 (29.6.1956).
154. DAS 1.100.207 (29.6.1956).
155. DAS 1.128.939 (12.9.1956).
156. Brevet belgian, 647.119 (26.4.1963).
157. Brevet belgian, 678.155 (22.3.1965).
158. Brevet frances, 1.223.750 (20.2.1958).
159. Brevet belgian, 587.713 (18.2.1959).
160. Brevet belgian, 570.494 (21.8.1957).
161. Brevet belgian, 570.524 (22.8.1957).
162. Brevet belgian, 592.148 (23.6.1959).
163. Brevet belgian, 547.708 (10.5.1955).
164. Brevet frances, 1.212.163 (3.2.1975).
165. Brevet frances, 1.213.545 (31.8.1957).
166. DAS 1.069.564 (8.1.1958).
167. Brevet frances, 1.213.653 (11.10.1957).
168. Brevet frances, 1.213.654 (11.10.1957).
169. DAS 1.100.587 (12.10.1957).
170. DAS 1.067.404 (12.10.1957).
171. Brevet belgian, 620.251 (19.2.1962).
172. Brevet RSR, 182.821 (29.7.1963).
173. Brevet RSR, 192.214 (27.5.1965).
174. Brevet RSR, 192.820 (27.5.1965).
175. Brevet belgian, 713.937 (19.4.1967).
176. Brevet belgian, 716.013 (2.6.1967).
177. Brevet belgian, 716.014 (2.6.1967).
178. Brevet frances, 1.207.925 (30.7.1957).
179. Brevet belgian, 604.518 (2.6.1960).
180. Brevet belgian, 596.341 (23.10.1959).
181. Brevet belgian, 572.015 (14.10.1957).
182. Brevet frances, 1.352.275 (11.1.1962).
183. Brevet britanic, 1.029.211 (1.3.1962).
184. Brevet britanic, 1.029.212 (1.3.1962).
185. Brevet belgian, 650.328 (10.7.1963).

186. Brevet belgian, 656.629 (4.12.1963).
187. Brevet belgian, 661.080 (14.3.1964).
188. Brevet francez, 1.333.557 (14.9.1961).
189. Brevet american, 3.293.238 (30.12.1963).
190. Brevet francez, 1.329.106 (24.5.1961).
191. Brevet japonez, 67 21.029 (9.12.1963).
192. Brevet japonez, 66 15.276 (18.12.1963).
193. Brevet american, 3.454.551 (5.5.1963).
194. Brevet american, 3.454.552 (5.5.1963).
195. Brevet francez, 1.472.770 (29.3.1965).
196. Brevet francez, 1.262.875 (11.7.1959).
197. Brevet belgian, 617.323 (6.5.1961).
198. Brevet francez, 1.534.280 (15.8.1966).
199. Brevet francez, 1.228.601 (10.6.1958).
200. Brevet francez, 1.256.161 (4.3.1959).
201. Brevet japonez, 67 15.003 (26.12.1963).
202. Brevet francez, 1.439.996 (9.8.1964).
203. Brevet francez, 1.429.819 (7.4.1964).
204. Brevet britanic, 1.118.785 (13.11.1964).
205. Brevet francez, 1.463.280 (8.1.1965).
206. Brevet RDG, 56.878 (15.7.1966).
207. Brevet francez, 1.546.109 (29.11.1966).
208. Brevet francez, 1.468.386 (16.2.1965).
209. Brevet francez, 1.472.512 (23.3.1965).
210. Brevet francez, 1.487.628 (23.7.1965).
211. Brevet francez, 1.495.035 (23.8.1965).
212. Brevet britanic, 1.086.996 (23.8.1965).
213. Brevet japonez, 68 807 (5.3.1964).
214. Brevet japonez, 68 8.942 (13.3.1964).
215. DAS 1.089.359 (11.9.1957).
216. H.R.McCleary, Textile Res.J. 21, 673 (1953).
217. K.Schwertassek, Kolloid Textilber. 32, 460 (1951).
218. G.Nitschke, Faserforsch.Textiltech. 3, 257 (1952).
219. H.Gohke, C.Müller-Genz, Faserforsch.Textiltech. 11, 31 (1960).
220. K.B.Bhujang, S.Nanjundayya, Textile Res.J. 27, 79 (1957).
221. J.Rusicka, L.Kudlacek, Faserforsch.Textiltech. 18, 469 (1967).
222. J.Dechant, Faserforsch.Textiltech. 18, 239 (1967).
223. K.Nishida, Kolloid-Z.Z.Polymere 215, 167 (1967).
224. C.H.Munt, R.L.Blaine si J.W.Rover, J.Res.Natl.Bur.Std. 43, 547 (1949).

225. B.P. 554.781 (11.4.1929).
226. Brevet elvețian, 124.175 (2.3.1930).
227. Brevet elvețian, 144.228 (4.2.1931).
228. J. Warren, J.D. Reid și C. Hamalainen, Textile Res. J. 22, 504 (1952).
229. E.R. Wade și C.M. Welch, Textile Res. J. 35, 920 (1965).
230. B.R. Manjunath și C. Manjundayya, Textile Res. J. 35, 1020 (1965).
231. B.R. Manjunath și C. Manjundayya, Textile Res. J. 35, 377 (1965).
232. S.P. Rowland, A.L. Bullock și V.O. Cirino, Textile Res. J. 37, 1020 (1967).
233. B. Feuser, Textile Res. J. 20, 828 (1950).
234. F. Krämer și S. Schrott, Makromol. Chem. 24, 114 (1956).
235. O.A. Stamm, Helv. Chim. Acta 46, 3019 (1963).
236. H. Zollinger, Palette 28, 32 (1968).
237. F. Hermann, Melliand Textilber. 39, 1106 (1958).
238. F. Hermann, Textil-Praxis 13, 938 (1958).
239. S.L. Dawson, A.S. Fern și C. Preston, J. Soc. Dyers Colourists 76, 210 (1960).
240. E. Bohnert, Melliand Textilber. 42, 1156 (1961).
241. F. Beckmann, D. Hildebrand și H. Pesenecker, Melliand Textilber. 43, 1304 (1962).
242. W. Wundt, Melliand Textilber. 41, 182 (1962).
243. H.H. Ulrich, Melliand Textilber. 42, 81 (1961).
244. H. Zollinger, Angew. Chem. 73, 125 (1961).
245. T. Vickerstaff, Melliand Textilber. 39, 907 (1958).
246. H. Sinzle, Melliand Textilber. 43, 437 (1962).
247. E. Bohnert și R. Weingarten, Melliand Textilber. 40, 1036 (1959).
248. T. Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 71, 237 (1957).
249. H.R. Sumner și T. Vickerstaff, Melliand Textilber. 42, 1210 (1961).
250. C. Preston și A.S. Fern, Chimia (Aarau) 15, 197 (1961).
251. W. Ingalls, H.R. Sumner și G. Williams, J. Soc. Dyers Colourists, 78, 274 (1962).
252. H. Zollinger, "Chemie der Azofarbstoffe", p.280, Birkhäuser, Basel, 1958.
253. H. Zollinger, Am. Dyestuff Repr. 41, 142 (1960).
254. H. Zollinger, Angew. Chem. 73, 125 (1961).
255. H. Zollinger, Chimia (Aarau) 15, 106 (1961).
256. H. Ackermann și P. Dussy, Melliand Textilber. 42, 1167 (1961).
257. D. Hildebrand și F. Beckmann, Melliand Textilber. 45, 1188 (1964).

258. D.H.Simmonds, *Textile Res.* 28, 314 (1958).
259. H.J.Hipp, J.E.Basch și W.Gordon, *Arch.Biochem.Biophys.* 94, 35 (1961).
260. H.Zahn și A.Würz, *Biochem.Z.* 322, 327 (1952).
261. P.Alexander, *Kolloid-Z.* 122, 8 (1951).
262. H.Zahn și W.Cerstner, *Biochem.Z.* 327, 209 (1955).
263. H.Zahn, *Fachzeitschrift des Leders* 6, 1 (1968).
264. D.Hildebrand și H.Zahn, *SVP Fachorgan Textilveredlung* 11, 376 (1958).
265. D.Hildebrand, *SVP Fachorgan Textilveredlung* 14, 34 (1959).
266. J.Shore, *J.Soc.Dyers Colourists* 34, 408 (1968).
267. J.Vsiansky, *Textil-Praha* 14, 430 (1959).
268. A.D.Wirnik și M.A.Tchekalin, *Technol.Textile.Ind.USSR* 19 (1960).
269. A.D.Wirnik și M.A.Tchekalin, *Technol.Textile Ind.USSR*, 20, 95 (1961).
270. B.K.Bogoslovskii, A.D.Wirnik și M.A.Tchekalin, *Izv.Vyschikh. Uchebn.Zavedeni, Tekhnol.Legkol. Prom.* p.80 (1960).
271. G.von Hornuff și H.J.Plath, *Faserforsch.Textiltech.* 12, 559 (1961).
272. U.Baumgarte, *Melliand Textilber.* 43, 1297 (1962).
273. J.Wegmann, *SVP Fachorgan Textilveredlung* 14, 185 (1959).
274. R.Casty, *SVP Fachorgan Textilveredlung* 13, 598 (1958).
275. D.Hildebrand și G.Meier, *Bayer Farben Revue Nr.20*, 12 (1971)
276. T.Vickerstaff, *J.Soc.Dyers Colourists* 73, 237 (1957).
277. E.Bohnert, *J.Soc.Dyers Colourists* 75, 581 (1959).
278. E.Bohnert, *Melliand Textilber.* 40, 1036 (1959).
279. T.L.Dawson, A.B.Fern și C.Preston, *J.Soc.Dyers Colourists* 76, 210 (1960).
280. T.Vickerstaff, *Dyer* 76, 166 (1961).
281. H.H.Sumner și T.Vickerstaff, *Melliand Textilber.* 42, 1161 (1961)
282. J.R.Aspland, A.Johnson și R.H.Peters, *J.Soc.Dyers Colourists* 78, 453 (1962).
283. H.Ackermann și F.Dussy, *Melliand Textilber.* 42, 1167 (1961).
284. C.Preston și A.B.Fern, *Chimia (Aarau)* 15, 177 (1961).
285. H.Ackermann și F.Dussy, *Helv.Chim.Acta* 45, 1683 (1962).
286. W.Beckmann, D.Hildebrand și H.Pesenecker, *Melliand Textilber.* 43, 1304 (1962).
287. U.Baumgarte și P.Peichtmayr, *Melliand Textilber.* 44, 163 (1963).
288. D.Hildebrand și W.Beckmann, *Melliand Textilber.* 45, 1130 (1964).

289. A.A.Chareharov și S.I.Gurtevenko, Izv.Vysshikh Veshbn.Zavedeni, Tekhnol.Textil.Iron. 95 (1964).
290. T.L.Dawson, J.Soc.Dyers Colourists 80, 134 (1964).
291. D.Hildebrand, SVF Fachorgan Textilveredlung 20, 644 (1965).
292. D.Hildebrand, Bayer Farben Rev. nr.9, 29 (1964).
293. A.Datynier, P.Rye și H.Zollinger, Helv.Chim.Acta 49, 749 (1966).
294. P.Rys, Textilveredlung 2, 95 (1967).
295. D.Hildebrand, Bayer Farben Rev.nr.13, 1 (1967).
296. D.Hildebrand, Melliland Textilchen. 102 (1965).
297. W.Ingamells, H.H.Sanner și G.Williams, J.Soc.Dyers Colourists 78, 274 (1972).
298. J.R.Aspland și A.Johnson, J.Soc.Dyers Colourists 81, 477 (1985).
299. K.G.Kleb, K.Sasse și E.Siegel, Angew.Chem. 76, 423 (1964).
300. R.Weingarten, Textilveredlung, 3, 151 (1968).
301. J.W.Brønsted, Z.Physik Chem. 102, 169 (1922).
302. A.A.Frost și R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism", Ed.II, p.151, Wiley, New York, 1961.
303. Brevet belgian, 595.299 (22.9.1960).
304. Brevet britanic, 927.772 (24.9.1959).
305. Brevet belgian, 621.442 (16.8.1962).
306. H.P.Schaub și P.Ulrich, Textile Rundschau 16, 815 (1961).
307. P.Ulrich, Textil-Rundschau 16, 411 (1962).
308. P.Ulrich, SVF Fachorgan Textilveredlung 17, 162 (1962).
309. P.Ulrich și J.Baek, Textil-Rundschau 17, 362 (1962).
310. Brevet belgian 628.381 (13.12.1963).
311. Brevet francez, 1.370.185.
312. Brevet francez, 1.385.660 (12.12.1963).
313. Brevet belgian, 635.896 (6.8.1963).
314. Brevet belgian 635.252 (2.3.1963).
315. Brevet belgian, 635.897 (6.8.1963).
316. H.Werdenberg, SVF Fachorgan Textilveredlung 16, 751 (1961).
317. H.Haelters, Ciba Rundschau 43 (1962).
318. W.Badertscher, An.Dyestuff Repr. 52, 38 (1963).
319. W.Badertscher, SVF Fachorgan Textilveredlung 18, 229 (1963).
320. H.Haelters, SVF Fachorgan Textilveredlung 18, 287 (1963).
321. M.Peter, SVF Fachorgan Textilveredlung 18, 426 (1963).
322. H.Haelters și P.Perrin, Ciba Rundschau 43 (1964).
323. T.L.Dawson, J.Soc.Dyers Colourists 80, 134 (1964).

324. G.A.Stamm, J.Soc.Dyers Colourists 80, 416 (1964).
325. H.H.Sumner și T.Vickerstaff, Melliand Textilber. 42, 1169 (1961).
326. I.D.Rattee, Melliand Textilber. 45, 782 (1964).
327. H.H.Sumner și E.Taylor, J.Soc.Dyers Colourists 83, 445 (1967).
328. F.I.Sadov și T.D.Malasova, Tekstil'n Prom. 24, 61 (1964).
329. H.Zollinger, Textil-Rundschau 15, 75 (1960).
330. M.Capponi și R.C.Senn, J.Soc.Dyers Colourists 82, 8 (1966).
331. I.D.Rattee, Endeavour 20, 154 (1961).
332. I.D.Rattee, China (Aarau) 18, 293 (1964).
333. C.Preston și A.S.Fern, China (Aarau) 15, 177 (1961).
334. T.L.Dawson, A.S.Fern și C.Preston, J.Soc.Dyers Colourists 76, 210 (1960).
335. T.Vickerstaff, Textil-Rundschau 13, 267 (1958).
336. H.Ackermann și P.Dussy, Melliand Textilber. 42, 1167 (1961).
337. M.Capponi și A.Barthold, Textil-Praxis 17, 255 (1962).
338. O.Thumm și J.Benz, Angew.Chem. 74, 712 (1962).
339. M.Capponi, Melliand Textilber. 44, 720 (1963).
340. H.U.von der Elts, Textil-Praxis 19, 523 (1966).
341. A.Haelters, Melliand Textilber. 48, 191 (1967).
342. M.Capponi și R.C.Senn, China (Aarau) 19, 271 (1965).
343. W.Beckmann, Can.Textile 35, 75 (1966).
344. D.Hildebrand, Melliand Textilber. 49, 936 (1968).
345. H.H.Sumner și T.Vickerstaff, Melliand Textilber. 42, 787 (1961).
346. H.H.Sumner și T.Vickerstaff, Melliand Textilber. 42, 1161 (1961).
347. D.Hildebrand și W.Beckmann, Melliand Textilber. 45, 1138 (1964).
348. W.Beckmann și D.Hildebrand, J.Soc.Dyers Colourists 81, 11 (1965).
349. P.V.Danckwerts, Trans.Paraday Soc. 46, 300 (1950).
350. W.Beckmann, D.Hildebrand și H.Fesenecker, Melliand Textilber. 43, 1304 (1962).
351. D.Hildebrand și R.Kuth, Textil-Praxis 22, 346 (1967).
352. H.U.von der Elts, Melliand Textilber. 42, 672 (1961).
353. J.A.Fowler și A.J.Marshall, J.Soc.Dyers Colourists 80, 358 (1964).
354. J.A.Fowler și A.J.Marshall, SVP Fachorgan Textilveredlung 20, 242 (1965).
355. G.Kögel, SVP Fachorgan Textilveredlung 44, 694 (1962).
356. M.R.Fox, W.J.Marshall și M.D.Steward, J.Soc.Dyers Colourists

- 81, 493 (1967).
357. D.Hildebrand și K.Kath, Textil-Praxis 22, 346 (1967).
358. H.Weigl, Deut.Textiltech. 17, 775 (1967).
359. D.Hildebrand, Melliand Textilber. 49, 67 (1968).
360. H.Rafaël, SVP Fachorgan Textilveredlung 16, 754 (1961).
361. H.Berthold, Melliand Textilber. 31, 575 (1956).
362. H.Kath, J.Rau și D.Wagner, Melliand Textilber. 41, 718 (1962).
363. H.Kath, J.Rau și D.Wagner, Melliand Textilber. 44, 969 (1963).
364. H.Kath, "Lehrbuch der Textilchemie", Ediția IIIa, p.492, Springer Verlag, Berlin și New York, 1963.
365. K.Peter, SVP Fachorgan Textilveredlung 16, 219 (1961).
366. U.Baumgarte, Melliand Textilber. 46, 851 (1965).
367. V.r.robedinski și P.V.Moriganov, Izv.Vyshshikh Uchebn.Zavedenii, Tekhnol.Tekstiln.Prom. nr.4, 102 (1966).
368. J.tegmann, SVP Fachorgan Textilveredlung 14, 185 (1959).
369. H.R.Hadfield și D.R. Lenin, Dyer 123, 872 (1960).
370. U.Baumgarte, Melliand Textilber. 41, 1297 (1962).
371. H.Hahn, Prakt.Chem. 16, 71 (1965).
372. K.E.Hine și J.R.Kephee, J.Soc.Dyers Colourists 81, 268 (1965).
373. A.N.Derbyshire și G.R.Tristram, J.Soc.Dyers Colourists 81 584 (1965).
374. J.G.Graham, Deut.Textiltech. 16, 178 (1966).
375. D.R.Lenin, Teintex 31, 19 (1966).
376. H.Zahn și P.P.Ronette, Textilveredlung 1, 241 (1968).
377. J.A.Powler și G.W.Marshall, J.Soc.Dyers Colourists 82, 358 (1964).
378. J.A.Powler și G.W.Marshall, SVP Fachorgan Textilveredlung 20, 242 (1965).
379. D.Hildebrand, Melliand Textilchem. nr.4, 102 (1965).
380. K.G.Kleb, K.Siegel și K.Sasse, angew.Chem. 76, 423 (1964).
381. K.Wagner, Textil-Praxis 17, 273 (1962).
382. I.D.Rattee, Indeanour 20, 154 (1961).
383. H.U.von der Elts și P.Osterloh, Melliand Textilber. 42, 1143 (1959).
384. K.L.Jaswell, Am.Dyestuff Reprtr. 49, 10 (1960).
385. J.Konggeli, Ciba Rundschau 13, 43 (1960).
386. F.Flanagan, Am.Dyestuff Reprtr. 49, 716 (1960).
387. I.D.Rattee, Am.Dyestuff Reprtr. 52, 320 (1963).
388. S.Jagermann, Melliand Textilber. 42, 89 (1961).

389. H.H. Sumner și T. Vickerstaff, *Melliand Textilber.* 42, 113 (1961).
390. J.A. Fowler, *Melliand Textilber.* 43, 597 (1962).
391. I. D. Rattee, *Am. Dyestuff Repr.* 52, 32 (1963).
392. I. D. Rattee, *Melliand Textilber.* 45, 762 (1964).
393. J.A. Fowler și W.J. Marshall, *SVF Fachorgan Textilveredlung* 24, 243 (1965).
394. A. Haelters, *Melliand Textilber.* 46, 191 (1967).
395. J.P. Bell, *Textile Inst. Ind.* 5, 13 (1967).
396. H. Schulze-Braucks, *Z. Ges. Textil-Ind.* 63, 689 (1967).
397. H.G. Fröhlich, *Z. Ges. Textil-Ind.* 63, 47 (1961).
398. G.J. Reuben și D.A. Hall, *Am. Dyestuff Repr.* 51, 611 (1962).
399. W.R. Fox, *Z. Ges. Textil-Ind.* 74, 617 (1968).
400. H.U. von der Elts, *Z. Ges. Textil-Ind.* 74, 624 (1968).
401. M. Capponi și A. Barthold, *Textil-Praxis* 17, 155 (1962).
402. M. Capponi, *Melliand Textilber.* 44, 720 (1963).
403. H.H. Sumner și C.D. Weston, *Am. Dyestuff Repr.* 52, 442 (1963).
404. M. Capponi și A. Barthold, *Textil-Praxis* 17, 155 (1962).
405. M. Capponi, *Melliand Textilber.* 44, 720 (1963).
406. W.C. Fueschel, *Am. Dyestuff Repr.* 57, 479 (1968).
407. C.D. Weston, *Hexagon Digest* 25, 3 (1957).
408. R.A. Frindley și I. D. Rattee, *Melliand Textilber.* 39, 1017 (1958).
409. G. Tierkes, *Z. Ges. Textil-Ind.* 64, 496 (1962).
410. F. Ulrich și H. Stern, *Am. Dyestuff Repr.* 51, 697 (1964).
411. H.U. von der Elts, *Textil-Praxis* 21, 523 (1966).
412. H.U. von der Elts, *Melliand Textilber.* 48, 1433 (1967).
413. W. Gahlert, *Textil-Praxis* 21, 754 (1968).
414. Brevet belgian, 679.670 (18.4.1966).
415. S. Elöd și Y. Nakahara, *Melliand Textilber.* 41, 576 (1960).
416. D. Hildebrand, *Bayer Farben Rev.* nr. 13, 2 (1967).
417. R.C. Senn, O.A. Stern și L. Zollinger, *Melliand Textilber.* 44, 261 (1963).
418. R.C. Senn și H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 46, 781 (1963).
419. I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 733 (1961).
420. H.R. Schweizer, "Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1964.
421. H.K. Piers-Javid și L. Blanguy, "Grundlegende Operationen der Farbenschemie", Springer Verlag, Wien, 1952, p. 265.

422. "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Urban-Schwarzenberg, München-Berlin, vol.IV, 1953, p.90.
423. I.Reichel și A.Demian, Stud.Cercet.St.Timișoara 3, nr.3/4, 15 (1956).
424. Houben-deyl, "Die Methoden der organischen Chemie", Leipzig, Georg Thieme Verlag, 10/3, p.239.
425. H.B.Pierz-David și L.Blangey, "Grundlegende Operationen der Farbenchemie", Springer Verlag, Wien, 1952, p.241.
426. L.Nöltting, Ber. 20, 2924 (1887).
427. R.Seldola, J.Chem.Soc. XIV, 107 (1884).
428. E.Röggfeld și T.Biegeleisen, J.Amer.Chem.Soc. 82, 15 (1960).
429. R.K.Bukhard și F.A.Moore, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6057 (1955).
430. I.Kuznetov, "Reactivi și produse chimice", Editura Tehnică, Moscova, 1956, p.199.
431. "Dictionary of Organic Compounds", London, 1946, vol.III, p.68.
432. John Griffiths, "Colour and Constitution of Organic molecules", Academic Press, New York, 1976.
433. H.Suzuki, "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", An Application of Molecular Orbital Theory", Academic Press, New York, 1967.
434. H.Mastroph, T.Sperleni și D.Kbert, J.Signal A.M. 5 (6), 439 (1977).
435. "Organic Electronic Spectral Data", Wiley-Interscience, New York, 1970.
436. L.Pentinnalli, Ann.Chim. (Roma) 49, 189 (1959).
437. A.A.Nesmeianov și D.N.Krovtov, Doklady Akad.Nauk SSSR, 142, 1088 (1962).
438. S.F.Forbes și B.Milligan, Australian J.Chem. 15, 481 (1962).
439. W.Berends și J.Posthuma, J.Phys.Chem. 66, 2547 (1962).
440. R.Gerson și S.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 45, 42 (1962).
441. A.Zenhausen și H.Zellinger, Helv.Chim.Acta 45, 1890 (1962).
442. H.H.Joffé și M.Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York, 1964.
443. I.Y.Bershtein și O.P.Ginsberg, Russ.Chem.Rev.41, 97 (1972).
444. R.Kubler, S.Lüttke și S.Weckherlin, Z.Elektrochem. 64, 650 (1960).
445. W.Colthrup, L.Daly și J.Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1975.
446. D.H.Grant și R.C.Hirst, J.Chem.Phys. 38, 470 (1963).

447. L.R.Jackson și S.Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Ed.II, Pergamon Press Oxford, 1969, p.224.
448. D.L.Welb și H.H.Poffé, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2419 (1964).
449. F.G.Bordwell și B.D.Cooper, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1058 (1952).
450. F.R.Wells, Chem.Revs. 61, 171 (1963).
451. J.C.James și J.G.Knox, Trans.Paraday Soc. 46, 254 (1950).
452. D.D.Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", London, Butterworth, 1965.
453. I.Havlik, C.Csunderlik, A.Toth și R.Bacaloglu, Rev.Roum.Chim. *depus spre publicare.*
454. R.Bacaloglu, I.Havlik, și C.Csunderlik, Bul.Șt.Științ. Univ. Timișoara, Seria Chimie, sub tipar.
455. A.Allenstein, F.Kienle, A.Schlipf și W.Podszus, Spectrochim. Acta, 34A, 423 (1978).
456. A.Allenstein, W.Podszus și J.Weideln, Z.anorg.allg.Chem. 408, 53 (1974).
457. G.Mesumoto, Nippon Kagaku Zasshi, 87, 797 (1966).
458. A.R.Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Vol.II, Academic Press, New York, 1963.
459. W.A.Heckle, H.A.Ory și J.S.Talbert, Spectrochim. Acta 17, 600 (1961).
460. H.B.Celthup, L.H.Daly și J.S.Kiberay, "Introductions to Infra-red and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1975.
461. T.Wegmann, Melliand Textilber. 39, 106 (1958).
462. S.Horrobin, J.Chem.Soc. 1961, 4130.
463. F.Ryn, A.Schnitz și E.Zollinger, Helv.Chim. Acta 54, 163 (1971).
464. G.Reichardt și M.Diaroth, Fortsch.Chem.Forsch. 11 (1), 1 (1966)
465. A.Charton, Chem.Tech. 5, 245 (1975).
466. R.Bacaloglu și I.Havlik, J.prakt.Chem., *depus spre publicare.*
467. I.Havlik și R.Bacaloglu, J.prakt.Chem., *depus spre publicare.*
468. R.Fries, Ber. 19, 242 (1886).
469. A.Fearlman și J.Banks, J.Amer.Chem.Soc. 70, 3726 (1948).
470. I.Thurston, E.Mudley și D.Kaiser, J.Amer.Chem.Soc. 73, 2981 (1951).
471. Tran Minh Chinh, J.Kaválek și K.Vecera, Coll.Czech.Chem. Comm. 17, 3328 (1972).
472. Tran Minh Chinh, J.Kaválek și K.Vecera, Coll.Czech.Chem. Comm. 17, 832 (1972).

473. J.E. Leffler, S.Grünwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York, 1963.
474. R.Bacaloglu, Studii și cercet.chim. 19, 819 (1971).
475. R.Bacaloglu, I.Havlik, Revista de Chimie, depus spre publicare.
476. G.Schwarzenbach și C.Sittwer, Helv.Chim.Acta 30, 659 (1947).
477. H.Zollinger, H.Lüchler și C.Sittwer, Helv.Chim.Acta 36, 1711 (1953).
478. R.D.McCoy și D.P.Swinehart, J.Amer.Chem.Soc. 76, 4708 (1954).
479. P.H.Pollard, G.Mickless, T.J.Samuelsen și R.G.Anderson, J.Chromatog. 16, 231 (1965).
480. H.K.Nainy, H.J.Haakung și T.C.Peltcher, J.Chromatog. 43, 537 (1969).
481. V.Felloni-Tamas și P.Johan, "Cromatografia în strat subțire", Editura Tehnică, București, 1971.
482. K.Smolin și L.Rapaport, "α-Triazines and Derivatives", Interscience Publ.New York, London, 1959, p.53.
483. G.Ostrogovich și R.Bacaloglu, Studii și cercetări Științe chimice, 3-4, Tom IX, 284 (1962).
484. "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Urban-Schwarzenberg, München-Berlin, vol.VI, 1955, p.8.
485. I.Havlik și R.Bacaloglu, Revue Roumaine de Chimie, depus spre publicare.