

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
Institutul Politehnic "Traian Vuia" - Timișoara
Facultatea de Inginerie Chimică

Ing.Langfeld Horst-Walter

CONTRIBUTIE LA STUDIUL COLORANTILOR
CU GRUPA CENTRALA SULFONAMIDICA

Teză de doctorat pentru obținerea
titlului de Doctor inginer.

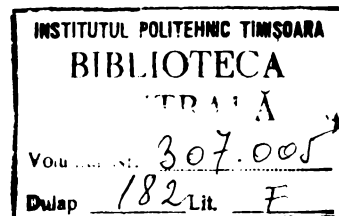
BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducători științifici :

Prof.Dr.Doc. J.Reichel

Conf.Dr.Ing. R.Vilceanu

Timișoara, 1975

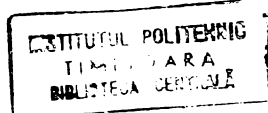


CUPRINSUL

	pag.
Introducere	1
I. Partea monografică	10
1. Premize teoretice. Terminologie. Justificarea metodei aplicate.	10
1.1. Noțiuni fundamentale	10
1.2. Benzile de absorbție ale benzenului și influența substituenților.	14
1.3. Aspecte de terminologie specifică.	17
1.4. Justificarea metodei aplicate.	20
2. Lărgirea noțiunii de coloranți polimetinici (după sistematica lui Dähne)	20
3. Mezomeria intermoleculară și benzile de transfer de sarcină ale complexilor FDA.	24
3.1. Caracterizarea complexilor mezomeri FDA prin metoda spectrofotometrică	28
II. Partea experimentală	38
1. Sinteze	38
1.1. Sinteza sulfonamidelor I-IX.	38
1.2. Sinteza sulfonamidelor X-XV.	40
1.3. Sinteza sulfonamidelor XVI și XVII.	42
1.4. Sinteza sulfoclorurilor	43
1.5. Sinteza aminelor.	45
1.6. Criterii de puritate și de identificare.	47
2. Spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale sulfonamidelor-model I-XV.	48
2.1. Spectrele sulfonamidelor X-XV.	48
2.2. Spectrele sulfonamidelor I și II.	52
2.3. Verificarea ipotezei formării complexului FDA al sulfonamidei II.	61
2.4. Spectrele sulfonamidelor III-IX.	77
3. Explicația efectului batocrom prezentat de sulfonamida II.	78
4. Caracterizarea complexului mezomer FDA al sulfonamidei II.	86
4.1. Stabilirea speciilor de complecși mezomeri FDA formați prin asocierea moleculelor sulfonamidei II.	85

4.2. Determinarea constantei de echilibru a complexului FDA al sulfonamidei II.	89
4.3. Calcularea coeficienților molarți de extincție ai complexului FDA al sulfonamidei II.	94
4.4. Determinarea efectelor termodinamice ΔH^0 , ΔG^0 și ΔS^0 în cazul formării complexului FDA al sulfonamidei II.	95
4.5. Concluzii referitoare la complexul FDA al sulfonamidei II.	100
5. Spectrele de absorbție ale sulfonamidelor XVI și XVII.	107
6. Verificarea tinctorială a sulfonamidelor XVI și XVII.	114
6.1. Probe tinctoriale cu sulfonamida XVI.	114
6.2. Probe tinctoriale cu sulfonamida XVII.	118
7. Date despre substanțele studiate și metodele de investigație folosite.	124
7.1. Rețete de preparare.	124
7.1.1. Prepararea N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei (Sulfonamida I)	124
7.1.2. Prepararea N-(3'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei (Sulfonamida III)	125
7.1.3. Prepararea N-(2'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei (Sulfonamida V)	125
7.1.4. Prepararea N-(2',4'-dinitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei (Sulfonamida VII)	125
7.1.5. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei (Sulfonamida II)	126
7.1.6. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-3-nitrobenzensulfonamidei (Sulfonamida IV)	126
7.1.7. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-2-nitrobenzensulfonamidei (Sulfonamida VI)	126
7.1.8. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-2,4-dinitrobenzensulfonamidei (Sulfonamida VIII)	127
7.1.9. Prepararea N-(3'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei (Sulfonamida IX)	127
7.1.10. Prepararea 4-dimetilamino-benzensulfonamidei (Sulfonamida X)	127

7.1.11.	Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-metan-sulfonamidei /sulfonamida XI/	127
7.1.12.	Prepararea 2,4-dinitrobenzensulfonamidei /sulfonamida XV/	128
7.1.13.	Prepararea tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru /sulfonamida XVI/	128
7.1.14.	Prepararea tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianinei de cupru (sulfonamida XVII/	129
7.1.15.	Prepararea 4-dimetilamino-benzensulfoclorurei	129
7.1.16.	Prepararea tetrasulfoclorurei ftalocianinei de cupru.	130
7.1.17.	Prepararea tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru.	131
7.2.	Precizări referitoare la nomenclatura substanțelor studiate.	132
7.3.	Determinarea punctelor de topire.	133
7.4.	Cromatograme.	134
7.5.	Analiza elementară cantitativă.	134
7.6.	Determinarea spectrelor de absorbție.	135
7.7.	Dispersarea în apă a sulfonamidei XVII.	136
7.8.1.	Vopsirea benzii de efecte textile cu sulfonamida XVI.	136
7.8.2.	Vopsirea benzii de efecte textile cu sulfonamida XVII.	138
III.	Valorificarea aplicativă a rezultatelor experimentale.	139
1.	Încadrarea problemei în stadiul actual al tehnicii. Soluții practice rezultate din studiul sulfonamidelor XVI și XVII.	139
1.1.	Ameliorări în grupa coloranților anionici ftalocianinici.	139
1.2.	Possibilități de extindere a domeniului de aplicare a coloranților derivați din aminoftalocianina de cupru. Completarea paletelor de coloranți de dispersie.	142.
2.	Un colorant nou albastru acid ftalocianinic.	144



3.	Un colorant nou oliv de dispersie ftalocianinic	148
	Concluzii generale.	152
	Bibliografie.	159

INTRODUCERE

Prin grupă centrală sulfonamidică, în sensul folosit în prezenta lucrare, se înțelege elementul structural $-SO_2NH-$ care în molecula de colorant realizează legătura între două sisteme cromofore distincte.

Problema comportării în această situație a grupei sulfonamidice, respectiv a măsurii în care este capabilă să transmită conjugarea între cele două sisteme de electroni π delocalizați, contribuind la formarea unui sistem molecular unic de electroni π , sau a gradului în care funcționează ca o "componentă separatoare", întrerupând conjugarea și împărțind molecula în două părți cu sisteme separate ale electronilor π , a făcut obiectul a numeroase investigații. Din punct de vedere coloristic această problemă este în mod evident deosebit de importantă. Existența unui sistem de conjugare neîntrerupt trebuie să aibă ca urmare o deplasare puternic batocromă a absorbției întregii molecule de colorant, în timp ce întreruperea conjugării duce la absorbții separate ale părților de moleculă legate prin grupa sulfonamidică. În cazul din urmă culoarea moleculei este rezultatul compunerii celor două absorbții separate, a amestecării intramoleculare a nuanțelor proprii celor două semistructuri ce compun molecula de colorant. Pe acest principiu se bazează în practica tehnologică obținerea unei nuanțe compuse, de pildă verde, a cărei realizare pe calea extinderii sistemului conjugat al moleculei nu dă rezultate acceptabile.

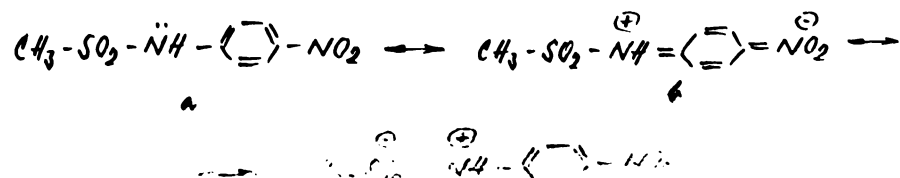
Așezarea tetraedrică în spațiu a atomilor structurii $R-SO_2-Y$ precum și faptul că sulful folosește în legăturile sale și doi orbitali d hibridizați cu orbitalii s și p ai stratului M /1/, /3/, constituie premise ale unei acțiuni izolante a grupei sulfonamidice. Discuția influenței grupelor $-SO_2$ și $-SO_2NH-$ asupra conjugării este îngreunată de faptul că nu există încă date definitive asupra caracterului legăturii S ... O, pe care diverși autori o plasează undeva între legătura polară simplă și legătura dublă, fără a se fi ajuns la unitate de vedere /1/, /2/, /3/, /4/, /5/, /9/. Trecerea în revistă a diferitelor argumente (măsurători de distanțe interatomice și momente electrice, izomeria optică a unor derivați, determinări de spectre în infraroșu, parachor, refracții moleculare, etc.) depășește

cadru prezentei lucrări. Reținem numai că atât grupa sulfonică cât și cea sulfonamidică, nu sînt auxocromi veritabili, dar, greuate pe nuclee benzenice, au o anumită acțiune batocromă asupra absorbției luminii de către acestea. Calitatea neglijabilă de auxocromi pledează pentru legarea simplă semipolară a atomilor de oxigen de atomul de sulf /6/, în timp ce efectul batocrom, chiar și numai slab, constituie dovada unui anumit caracter de dublă legătură /7/, /8/.

Informații prețioase despre interacțiunea electronilor π ne dau spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet /9/. Determinări spectrofotometrice efectuate de diverși autori asupra unor substanțe model conținînd grupa centrală sulfonamidică au condus la concluzii care concordă în ceea ce privește confirmarea funcției de separare a conjugării electronilor π din cele două semistructuri pe care le leagă. Concluziile diferă însă foarte mult în ce privește gradul acestei separări. În timp ce unii autori consideră că separarea este totală /10/, alții ajung la concluzia că separarea este numai parțială, admitînd în grade diferite posibilitatea transmiterii unui efect de conjugare prin intermediul grupei $-SO_2NH-$ /11/, /12/.

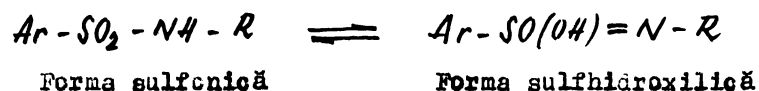
Deosebit de utilă este compararea efectului produs de grupa sulfonamidică cu cel produs de alte grupe. Asemănarea dintre spectrele de absorbție ale substanțelor conținînd grupa sulfonamidică și cele la care aceasta a fost înlocuită cu grupa carbonamidică $-CONH-$, la care există conjugare între $-CO-$ și $-NH-$ /1/, /20/, /22/, conduce la concluzia că raporturi asemănătoare trebuie să existe și între $-SO_2$ și $-NH-$ în grupa sulfonamidică. /12/.

De pildă, determinarea de spectre de absorbție în seria de substanțe $p-NH_2-C_6H_4-NO_2$ (I), $p-CH_3-CO-NH-C_6H_4-NO_2$ (II), $p-CH_3-SO_2-NH-C_6H_4-NO_2$ (III) a condus la constatarea în II și III a unei atenuări în același sens a conjugării dintre $-NH-$ și $-NO_2$ în comparație cu I, ceea ce se poate explica prin contribuția mai însemnată a structurii C, cu o conjugare mai importantă a $-NH-$ cu $-SO_2$, la mezomeria moleculei /12/ :



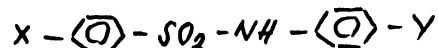
Conjugarea din interiorul grupei sulfonamidice este dovedită și de rezultatele obținute prin spectroscopie în infraroșu. Cercetări recente cu această metodă au permis concluzia unei conjugări mai avansate decât cea existentă în grupa carbonamidică /13/.

Asemănarea dintre comportamentul sulfonamidelor și carbonamidelor a făcut pe unii autori să admită și în cazul sulfonamidelor a tautomerie de tipul celei amid-iminolice.



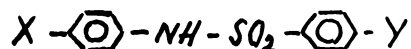
În contextul celor de mai sus, forma sulfonică ar fi cea care ar împiedica transmiterea conjugării, în timp ce forma sulfhidroxilică ar fi cea care ar favoriza-o. Dar dacă existența tautomerului iminolic și prin aceasta tautomeria carbonamidelor, nu a putut fi încă dovedită cu certitudine /14/, nici în cazul sulfonamidelor situația nu este diferită. Concluziile diverșilor cercetători se contrazic una pe cealaltă /15/, /16/, /17/, și pe fondul acestei nesiguranțe trebuie făcută remarcă prin care admiterea unei tautomerii a sulfonamidelor nu este neapărat necesară pentru explicarea comportării acestei grupe. Dimpotrivă, mezomeria grupei sulfonamidice oferă posibilitatea explicării pe deplin satisfăcătoare a transmiterii efectelor de conjugare.

Determinări de spectre de absorbție la o serie de sulfonamide substituie simple de tipul :



în care X este un substituent donor de electroni, de pildă $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, iar Y este un substituent acceptor de electroni, de pildă $-\text{NO}_2$, arată că, cu toată prezența grupelor puternic acceptoare și donoare, în spectru lipsește un sistem unitar de conjugare /12/. Totodată, se observă în spectru benzile a două sisteme cvazi autonome aparținând semistructurilor legate prin grupa $-\text{SO}_2\text{NH}-$ și aflate în diverse grade de dependență reciprocă, ca de exemplu : cu cât este mai puternică grupa electrodonoare X, cu atât este mai puternică conjugarea lui SO_2 cu X și mai slabă conjugarea lui SO_2 cu NH, respectiv, cu atât este mai mare deplasarea batocromă pentru λ_{max} aparținând sistemului $-\text{NH}-\langle \text{O} \rangle - \text{Y}$, și invers.

Interesant este faptul că spectrul substanțelor de tipul



care diferă de cele anterioare numai prin inversarea poziției grupei $-\text{SO}_2\text{NH}-$, este mult deosebit. Față de primele, substanțele din urmă au o culoare ^{mai} închisă. De exemplu, în timp ce N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamida este galbenă, N-(4'-dimetilamino-phenil)-4-nitrobenzensulfonamida este portocalie.

Fenomenul este asemănător cu cel observat în seria carbonamidelor : N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzamida este galbenă în timp ce N-(4'-dimetilamino-phenil)-4-nitrobenzamidă este roșie /21/.

Izmailski și colaboratorii, care au cercetat în perioada din urmă acest domeniu /12/, au explicat închiderea culorii prin formarea unui complex mezomer EDA cu asocierea stratificată a semistructurilor $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ și $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, în care proprietățile electrodonoare, respectiv acceptoare, sînt intensificate prin influențele contrarii ale grupelor $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ și $-\text{NH}_2$, respectiv $-\text{SO}_2-$ și $-\text{NO}_2$. Explicația se bazează pe extrapolarea mai mult sau mai puțin justificată a concluziilor desprinse din studiul comparativ al complexilor EDA ai dimetilanilinei cu p- și m-dinitrobenzenul /18/. De altfel argumentația prezentată de Izmailski și colaboratori este insuficient de riguroasă, în esență ea oferind mai degrabă o posibilitate de explicare care urmează a fi verificată. O explicație similară dată de Izmailski și Smirnov /19/ pentru cazul carbonamidelor nu a fost acceptată de alți cercetători, care au arătat că dacă într-adevăr formarea complexului EDA ar fi decisivă pentru închiderea culorii, atunci spectrele celor două substanțe, diferențiate prin inversarea grupei centrale, nu ar trebui să difere prea mult /20/, /21/.

Clarificarea acestei probleme are în mod nemijlocit implicații asupra practicii tehnologice, întrucît inversarea poziției grupei $-\text{SO}_2\text{NH}-$ în coloranți cu structuri asemănătoare oferă posibilitatea influențării nuanței.

Este cunoscut faptul că, în comparație cu grupa carbonamidică, grupa sulfonamidică reduce substantivitatea coloranților /23/. În schimb, datorită acidității mărite a protonului amidic sulfonamidele prezintă o solubilitate mai mare. De asemenea, este cunoscută preocuparea pentru înlocuirea grupei carbonamidice cu

cea sulfonamidică în seria coloranților de dezvoltare. Dar, deși au fost obținute o serie de rezultate pozitive /24/, /25/, pînă în prezent acestea au dobîndit valoare tehnologică numai în cazurile în care obținerea carbonamidelor implică dificultăți tehnice. Performanțele cele mai frumoase au fost obținute cu derivații ftalocianinei de cupru. Produsul comercial Naphtol AS-FGGR al firmei Farbenfabriken Bayer - R.F.G., care rezolvă problema nuanței verzi în seria coloranților de dezvoltare, este o sulfonamidă de ftalocianinei de cupru /25/. Realizarea acestui azonaftol a constituit totodată o strălucită verificare în practică a rolului de componentă separatoare a grupei sulfonamidice /20/, /21/.

În grupa coloranților ftalocianinici, derivații sulfonamidici ocupă dealtfel un loc deosebit de important datorat mai ales faptului că sulfonarea și sulfoclorurarea directă constituie principala cale de substituție a nucleului ftalocianinic /27/, /28/, /29/. Azonaftolul pentru verde, de mai sus, nu este deci un unicat. Sortimentul obținut prin amidarea sulfoclorurilor ftalocianinei de cupru cuprinde reprezentanți valoroși în diverse alte clase de coloranți. Sulfonamidele simple sau N-alcilate sînt coloranți direcți rezistenți (de exemplu produsul indigen Albastru direct rezistent FAL) sau solubili în alcool. Prin condensarea sulfoclorurilor de ftalocianină de cupru cu derivați ai acidului aminosalicilic se obțin coloranți acizi cromatabili deosebit de valoroși (de exemplu produsele Gallochrontürkisblau-Bayer, R.F.G. și Panduranblue B - Durand și Huguenin, S.U.A.). De asemeni o serie de coloranți reactivi sînt sulfonamide ale ftalocianinei de cupru. (De exemplu produsul indigen Albastru reactiv MG sau produsele Procionbrillantblue H7FG - ICI, Marea Britanie, Levafixbrilliantblau 13G - Bayer R.F.G., Levafixbrilliantgrün IB - Bayer R.F.G.). Domeniul derivaților ftalocianinici nu este dealtfel nici pe de parte epuizat, cercetările continuînd cu mare intensitate după cum reiese din bogata literatură de brevete din ultimii ani.

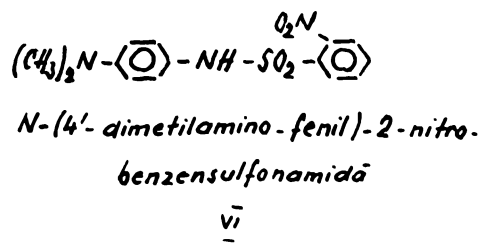
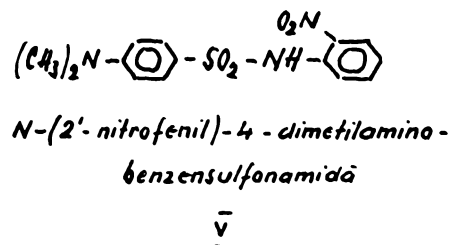
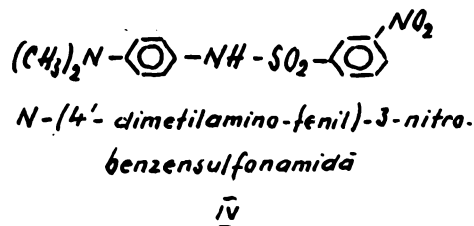
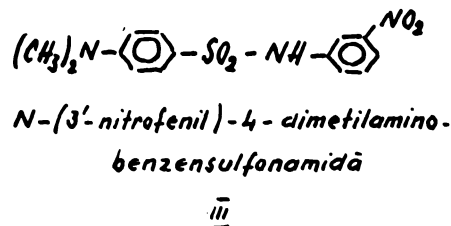
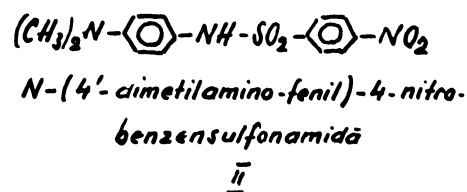
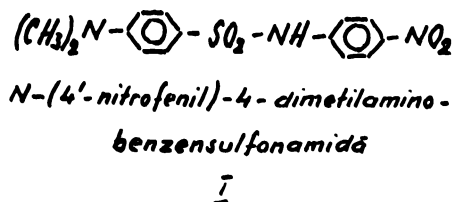
Sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru urmată de condensarea cu amine nu este singura cale de obținerea sulfonamidelor derivate din ftalocianină. Este posibil să se procedeze și invers și anume să se condenseze tetraaminoftalocianina de cupru cu diverse sulfocloruri. Sulfonamidele obținute pe această cale diferă de cele de mai înainte prin poziția grupelor

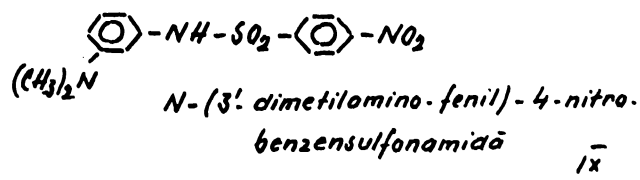
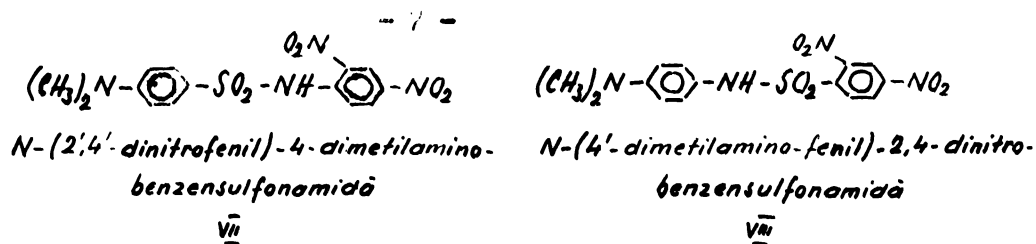
-SO₂NH- : la primele, grupa se leagă de nucleul ftalocianinic prin -SO₂- pe cînd la ultimele se leagă prin -NH-.

Obținerea tetraaminoftalocianinei de cupru nu ridică probleme nerezolvate și este comodă din punct de vedere tehnic /30/. Calea urmată în sinteză este obținerea tetranitroftalocianinei de cupru prin condensarea cu uree a 4-nitroftalimidei /31/, și apoi reducerea acesteia. /31/, /32/, /33/.

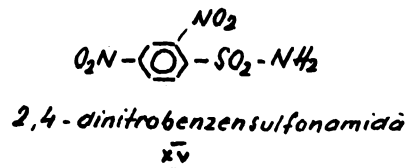
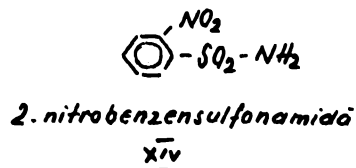
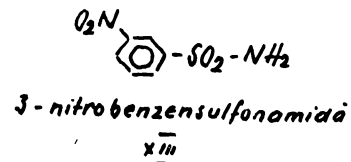
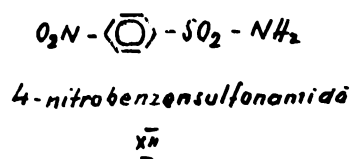
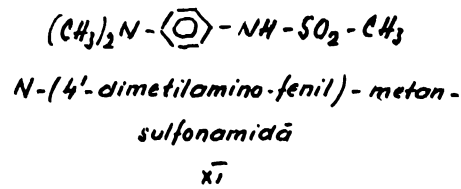
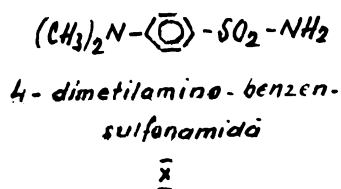
Pe baza diferențelor care există între culoarea N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei și cea a N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei este de așteptat ca și între cele două tipuri de sulfonamide derivate din ftalocianina de cupru să existe anumite diferențe de culoare. Lucrarea de față își propune să lămurească cauzele efectului batocrom din cazul N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei și să stabilească concluzii valabile pentru derivații ftalocianinici.

Pentru aceasta au fost studiate următoarele N-fenilbenzensulfonamide substituite în nucleele benzenice cu substituenți electrodonori respectiv acceptori extremi :

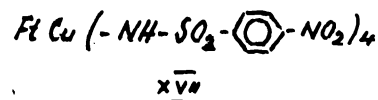
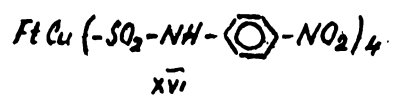




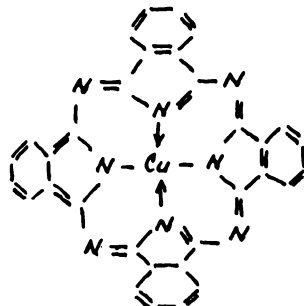
De asemeni au fost folosite în studiu următoarele sulfonamide ce pot fi considerate semistucturi ale substanțelor I - IX :



Concluziile de natură teoretică desprinse din studiul substanțelor I - IX au fost verificate pe următoarele două sulfonamide derivate de la ftalocianina de cupru :



In formulele XVI - XVII FtCu este nucleul ftalocianinic :



Acesta, in virtutea capacității sale electrodoare, ar trebui să reproducă la altă scară rolul sistemului N,N-dimetilaminobenzenic din substanțele I și II. De altfel, capacitatea ftalocianinei de cupru de a funcționa ca donor in complexi FDA a fost verificată de unii autori /34/. S-au ales tetrasulfonamidele deoarece, acestea, reprezentând gradul maxim de substituție, sînt produsele ce rezultă cel mai unitar din sinteză. Substanța XVII reprezintă în mod cert 4,4',4'',4'''-tetradderivatul intrucît sinteza pornește de la 4-nitroftalimidă. In cazul substanței XVI s-a ales produsul obținut prin sulfoclorurarea directă a ftalocianinei de cupru, aceasta fiind unica cale cu aplicabilitate practică certă. Majoritatea autorilor susțin că produsul astfel obținut este de fapt 3,3',3'',3'''-tetradderivatul dar nu există certitudine /27/, /28/, /35/. 4,4',4'',4'''-tetrasulfonamida s-ar fi putut obține cu siguranță dacă se pornea în sinteza ftalocianinei de la acidul 4-sulfoftalic, o cale verificată, dar mult mai laborioasă, fără șanse reale de aplicabilitate practică. /28/. Produsul obținut astfel ar fi corespuns mai bine rigurozităților de natură teoretică la comparația cu substanța XVII, dar rezultatele obținute prin această comparație le-ar fi lipsit aplicabilitatea nemijlocită.

In concluzie, lucrarea de față își propune studierea efectului separator al grupei centrale sulfonamidice din moleculele coloranților organici, urmărind în mod special explicarea modificărilor de culoare obținute prin inversarea poziției grupei $-SO_2NH_2$ - în substanțe cu structuri asemănătoare.

De asemeni își propune să cerceteze formarea de complexi FDA prin asocierea moleculelor de sulfonamidă și, totodată, să

verifice posibilitatea explicării diferențelor de culoare prin banda de transfer de sarcină a acestor complecși.

În cadrul studiului au fost determinate spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet ale unor substanțe - model - din seria N-fenil-benzensulfonamidelor, substituite în nucleele benzenice cu grupe electro-donoare și - acceptoare extreme. A fost pus în evidență efectul de întrerupere a conjugării electronilor π , precum și influența substituenților. De asemenea s-a dat o explicație pentru apariția benzii a doua din spectrul N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitro benzensulfonamidei.

Utilizându-se date spectrofotometrice, a putut fi stabilită formarea de complex EDA în unul din cazurile studiate. Cu ajutorul bandei de transfer de sarcină s-a efectuat caracterizarea complexului în ce privește stoechiometria, constanta de formare, efectele termodinamice, și s-au făcut deducții în legătură cu configurația posibilă.

Au fost determinate de asemenea spectrele de absorbție ale sulfonamidelor derivate de la ftalocianina de cupru, interpretându-se curbele de absorbție prin prizma datelor obținute în cazul substanțelor model. S-au efectuat probe tinctoriale cu aceste sulfonamide și s-au tras concluzii cu valoare aplicativă.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

I. PARTEA MONOGRAFICA

1. Premize teoretice, Terminologie, Justificarea metodei aplicate.

1.1. Noțiuni fundamentale

În cele ce urmează se face precizarea unor noțiuni folosite în lucrare, în mare parte cunoscute. Am considerat utilă prezentarea lor din două motive importante. În primul rând, pentru a preciza cât mai bine sensul în care aceste noțiuni sînt folosite în lucrarea de față, evitîndu-se pe cît posibil neclaritățile generate de înțelesuri și interpretări diferite date de diverși autori. În al doilea rînd, pentru a ușura înțelegerea textului prin reducerea necesității de a consulta literatura generală originală.

Astfel, este un fapt cunoscut că culoarea unei substanțe se distinge de absorbția selective a anumitor lungimi de undă din spectrul luminii vizibile. Această absorbție de energie luminoasă determină o modificare a energiei electronilor la nivelul moleculei substanțelor, neexistînd din acest punct de vedere între lumina vizibilă și ultravioletă nici o diferență. Numai imperfecția ochiului omenesc, care nu percepe radiații cu lungime de undă mai mică de cea 400 nm, condiționează limitarea senzației de culoare la domeniul luminii vizibile.

Este de asemeni cunoscut că absorbția de lumină are un caracter cuantic. Cînd o moleculă absoarbe lumină, energia ei crește brusc cu cea a fotonului, respectiv cuantei de lumină absorbită, între energia absorbită ΔE , frecvența ν și lungimea de undă λ existînd relația :

$$(1) \quad \Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

în care h este constanta lui Planck egală cu $6,626 \cdot 10^{-27}$ erg. sec., iar c este viteza luminii egală cu $2,997 \cdot 10^{10}$ cm . sec.⁻¹

Moleculele substanțelor putînd exista numai în anumite stări energetice, cea cu energia cea mai joasă fiind starea fundamentală și cele cu energie mai mare reprezentînd stările excitate,

absorbția luminii are loc numai dacă energia fotonului incident corespunde exact diferenței de energie ΔE , denumită energie de tranziție, dintre două stări energetice posibile ale moleculei. Energia absorbită poate produce o modificare fie numai a energiei rotatorii, sau vibratorii și rotatorii, în care caz ea se situează în domeniul infraroșu, fie a energiei electronice împreună cu cea vibratorie și rotatorie, în care caz se plasează pînă în domeniul vizibil și ultraviolet. În timp ce pentru excitațiile vibratorii - rotatorii sînt necesare energii de tranziție mici, între 0,1 - 10 Kcal/mol, pentru excitația electronică a moleculelor sînt necesare energii variind între 30-300 Kcal/mol, din care domeniului luminii vizibile îi corespunde intervalul de energie între 36-72 Kcal/mol. /2/.

După natura electronilor sau orbitalilor implicați, tranzițiile electronice pot fi de mai multe feluri. Cele mai mici energii necesită tranziția unui electron de pe orbitalul molecular π superior, ocupat - la orbitalul de antilegătură π inferior, neocupat. Această tranziție electronică, notată $\pi \rightarrow \pi^*$ (sau $N \rightarrow V$), necesitînd energie mică va da naștere unei benzi de absorbție cu lungime de undă relativ mare. De acelaș ordin de mărime sînt lungimile de undă ale benzilor de absorbție date de tranzițiile unui electron al unei perechi de electroni neparticipanți, ocupînd un orbital atomic de nelegătură n (tranziții $N \rightarrow Q$). Sînt posibile tranziții $n \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \sigma^*$, dintre care primele necesită chiar mai puțină energie decît tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$. În schimb tranzițiile $\sigma \rightarrow \pi^*$ și $\sigma \rightarrow \sigma^*$ necesită energii mari, ultimele chiar foarte mari (tranziții $N \rightarrow R$), reflectate în lungimi de undă foarte mici ale benzilor de absorbție. /38/

Din punct de vedere pur coloristic sînt interesante doar tranzițiile necesitînd energie mică, întrucît numai ele sînt consecința absorbției în domeniul de lungime de undă cuprins între 400-760 nm ce corespunde luminii vizibile. În mod evident rezultă însemnătatea deosebită a sistemelor de electroni π pentru apariția culorii, respectiv a senzației de culoare la nivelul ochiului. Se desprinde totodată importanța efectelor de conjugare și a mezomeriei, care este o expresie a delocalizării electronilor π . Cu cît mezomeria este mai avansată, cu atît sistemul electronilor π delocalizați este mai extins

și în aceeași măsură nivelul energiei stărilor excitate se reduce în raport cu starea fundamentală. Drept consecință energia de tranziție se micșorează corespunzător și absorbția de lumină se poate produce la lungimi de undă mai mari. /37/.

Culoarea, fiind un efect subiectiv, nu reprezintă o caracteristică intrinsecă a substanței. Această proprietate o are în schimb spectrul de absorbție al substanței pentru întreg domeniul ultraviolet și vizibil. Poziția unei benzi de absorbție din spectru este legată direct de constituția substanței, întrucât depinde nemijlocit de diferența de energie dintre diversele stări electronice determinate de structură. Scopul oricărei teorii a culorii este de aceea tocmai stabilirea unei relații între poziția benzii de absorbție și structura chimică. /36/.

Poziția benzii este caracterizată prin lungimea de undă λ , exprimată în Å, mμ sau nm, sau prin numărul de undă $\bar{\nu}$, exprimat în cm^{-1} , între cele două mărimi existând relațiile :

$$(2) \quad \lambda = \frac{c}{\bar{\nu}} = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

Totodată, pentru aprecierea intensității de absorbție a energiei luminoase, care reprezintă o măsură a capacității de absorbție a substanței absorbante, servesc coeficientul de extincție ϵ și tăria oscilatorului f . Coeficientul molar decadic de extincție E este o constantă caracteristică a fiecărei substanțe, egală cu extincția

$$(3) \quad E_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I}$$

a unei soluții a substanței cu o grosime a stratului de 1 cm și o concentrație de 1 mol/l. În formula (3) I_0 și I reprezintă intensitățile luminii înainte și după străbaterea stratului de soluție de grosimea indicată. Pentru alte valori ale grosimii stratului s și concentrației c , valoarea extincției este conform legii Lambert - Beer :

$$(4) \quad E_{\lambda} = \epsilon \cdot c \cdot s$$

Trebuie făcută însă importanta precizare că legea Lambert - Beer este o lege limită, valabilitatea ei certă limitându-se la diluții mari /36/. La concentrații ridicate legea nu se mai respectă datorită apariției unor efecte de concentrație,

asocieri, disocieri, etc. Nerespectarea legii Lambert-Beer poate fi folosită însă, tocmai pentru punerea în evidență, în anumite condiții, a unor asemenea efecte.

În practică se mai folosește și mărimea denumită densitate optică, definită prin :

$$(5) \quad D = \frac{E_{\lambda}}{s} = \epsilon \cdot l$$

O reprezentare grafică a spectrului de absorbție al unei substanțe, așa numita curbă de absorbție sau de extincție, se obține înscriind ϵ în funcție de lungimea de undă λ (uneori numărul de undă $\tilde{\nu}$ sau frecvența ν). Benzile de absorbție apar în curba de absorbție sub formă de maxime mai mult sau mai puțin pronunțate, fiecare bandă fiind caracterizată prin lungimea de undă λ_{max} și intensitatea absorbției ϵ_{max} în punctele de maxim ale curbei.

Pentru redarea exactă a intensității de absorbție, pe lângă coeficientul maxim de extincție ϵ_{max} , se folosește tăria oscilatorului f care reprezintă intensitatea totală a benzii calculată cu formula

$$(6) \quad f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon_{\tilde{\nu}} \cdot d\tilde{\nu} = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{max} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$$

în care $\tilde{\nu}_1$ și $\tilde{\nu}_2$ reprezintă numerele de undă corespunzătoare valorilor $\epsilon = \frac{\epsilon_{max}}{2}$ /38/.

În timp ce, după cum s-a arătat mai sus, pozițiile benzilor de absorbție depind de energiile tranzițiilor electronice, intensitățile absorbțiilor depind de probabilitatea ca o tranziție să se producă, coeficientul de extincție putând fi redat de expresia :

$$(7) \quad \epsilon = k \cdot P \cdot a$$

în care k este o constantă de ordinul 10^{20} , P este probabilitatea, iar a este aria secțiunii eficiente a substanței absorbante. /39/. Admițând că probabilitatea unei tranziții electronice este egală cu 1, rezultă că ϵ_{max} posibil pentru o moleculă organică de dimensiuni mijlocii ($a = 10 \text{ \AA}^2 = 10^{-15} \text{ cm}^2$) este 10^5 . În practică se înregistrează o bună concordanță cu aceasta,

cel mai mari coeficienți de extincție observați experimental în soluție fiind de ordinul $10^4 - 10^5$ (adică $P = 0,1 - 1$). Asemenea tranziții electronice se numesc tranziții permise. În opoziție cu acestea, se numesc tranziții interzise cele corespunzând unei probabilități $P = 0,01$ sau mai mici, care dau naștere unor absorbții cu coeficienți de extincție mai mici de 10^3 .

La rândul ei, probabilitatea tranziției este proporțională cu patratul momentului de tranziție, această mărime fiind o măsură a variației distribuției sarcinii electronice la trecerea de la starea fundamentală la starea excitată. În legătură cu aceasta există anumite reguli de selecție care statuează condițiile în care momentul de tranziție este diferit de 0. Sînt "permise" numai tranziții între stări electronice cu grade de simetrie ale distribuției sarcinii electronice diferite. O tranziție între stări avînd același grad de simetrie al distribuției electronilor este "interzisă", întrucît în cazul acesta momentul de tranziție este egal cu 0. Trebuie însă făcută precizarea că în anumite cazuri pot avea loc și tranziții "interzise" și anume în situațiile cînd datorită mișcărilor vibratorii din moleculă intervin tulburări în distribuția simetrică a sarcinii. Cum probabilitatea acestor tranziții este mică, și intensitățile benzilor respective sînt slabe. /39/

1.2. Benzile de absorbție ale benzenului și influențe substituenților

Spectrul de absorbție al benzenului cuprinde trei sisteme distincte de benzi situate în domeniul ultraviolet, cu următoarele maxime : 1) $\lambda_{max} = 180 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 46000$, 2) $\lambda_{max} = 203,5 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 4500$ și 3) $\lambda_{max} = 256 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 220$. În legătură cu nomenclatura benzilor nu există unitate de vederi în literatura de specialitate, principalele denumiri fiind următoarele : /39/

Banda 180 nm	Banda 200 nm	Banda 260 nm
$A_{1g} \rightarrow E_{1u}$	$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
E_1	E_2	B
-	K	B
A	B	C
primară	primară (prima)	secundară
(a doua)		
-	principală	-

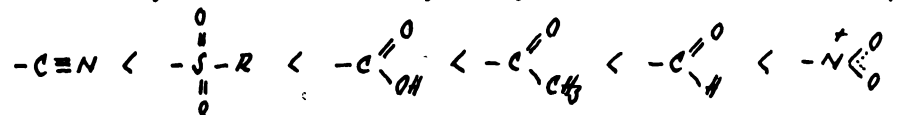
Banda de la 260 nm se datorește unei tranziții interzise a unui electron din unul din cei doi orbitali superiori de energie egală ai stării fundamentale, în unul din orbitalii de anti-legătură vacant, imediat superior. În starea de excitare, molecula își păstrează simetria. Momentul electric nu se modifică, tranzițiile neputând avea loc în aceste condiții, decât în moleculele în care simultan cu tranziția electronică, are loc și excitația vibratorie a unei legături C - H, prin care simetria hexagonală a inelului este tulburată. Aceasta explică probabilitatea, respectiv intensitatea mică a absorbției.

Banda de la 200 nm se datorește de asemeni unei tranziții interzise din motive de simetrie. Intensitatea ei relativ mare se explică prin suprapunerea parțială cu banda vecină, de intensitate mare, de la 180 nm. Aceasta din urmă este singura bandă a benzenului produsă de o tranziție permisă $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$.

În lucrarea de față se vor urmări în mod special mutațiile ce le suferă primele două benzi, care vor fi denumite astfel: banda 200, prima bandă principală, sau pur și simplu banda principală și, respectiv, banda 260 sau banda secundară.

Înalta simetrie a sistemului celor 6 electroni $\bar{\pi}$ din nucleul benzenic se exteriorizează și prin faptul că toți substituenții introduși determină o deplasare a absorbției către lungimi de undă mai mari /9/. Cele mai slabe efecte sînt produse de substituenții ce acționează numai prin efecte inductive, ca de exemplu grupele alchil. Efecte puternice asupra absorbției lunimei au în schimb substituenții ce produc deplasări de electroni prin efecte mezomere - F sau + F.

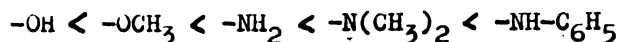
Schimbarea poziției și intensificarea benzilor de absorbție în cazul substituenților cu efect - F se datorește deplasării electronilor $\bar{\pi}$ ai sistemului aromatic în spre substituent (extinderea sistemului de electroni $\bar{\pi}$ delocalizați). Activitatea cîtorva substituenți mai des întîlniți crește în ordinea următoare /2/:



Se remarcă desigur în această serie prezența grupei-SO₂. Din aceasta s-a dedus că, în grupa-SO₂ legăturile dintre sulf și oxigen nu sînt simple legături coordinative S → O, ci au și un slab caracter de dublă legătură între un orbital $\bar{\pi}$ al oxigenului

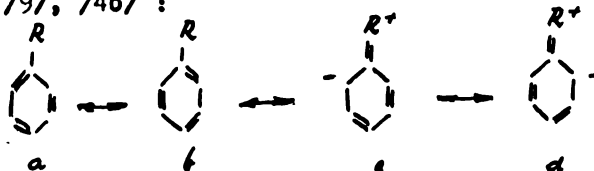
și un orbital d al sulfului (pag.2).

Deplasarea benzilor în cazul substituenților cu efect + F se datorește extinderii sistemului de electroni π delocalizați (creșterea mezomeriei) prin conjugarea electronilor neparticipanți ai substituentului cu electronii π ai sistemului benzenic. Activitatea substituentului este cu atât mai puternică cu cât heteroatomul este mai puțin electronegativ, adică cu cât posedă electroni neparticipanți mai mobili, deci /2/ :



În cazul monosubstituțiilor, ambele tipuri de substituenți produc deplasarea atât a bandei secundare, cât și a celei principale. Deplasarea se face în general cu respectarea raportului numerilor de undă ale maximelor $\bar{\nu}_{\text{princ}} / \bar{\nu}_{\text{sec}}$ /9/.

În cazul disubstituțiilor, lucrurile se complică. Dacă disubstituția se face cu substituenți cu efect + F, banda secundară se deplasează diferențiat în funcție de poziția reciprocă a substituenților. Dacă se află în para-, deplasarea reprezintă suma algebrică a deplasărilor din cazul monosubstituțiilor. Dacă se află în meta- sau orto- deplasarea reprezintă rezultatul însumării vectoriale sub un unghi de 60° a deplasărilor monosubstituțiilor. /41/. Fenomenul poate fi explicat dacă se ține seama de faptul că banda secundară corespunde tranziției între structurile de tip Kekulé a și b, careia în cazul substituției i se suprapun structurile polare c și d /9/, /40/ :



Variația momentului de tranziție se produce perpendicular pe direcția legăturii substituentului. În cazul disubstituțiilor momentele de tranziție se adăunează vectorial, perpendicular pe direcția legăturii, ceea ce duce în situația orto- și meta-derivaților, cu unghiul de 60° și respectiv 120° între momente, la valori identice. În situația para-derivaților, cu un unghi de 180° între momente, însumarea se face algebric. /40/.

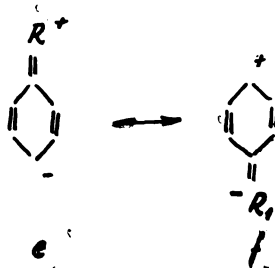
În cazul disubstituiției cu substituenți cu efect - E este valabil același raționament, însă cu semn schimbat, ceea ce nu modifică în fond regulile de deplasare a benzii secundare.

În cazul disubstituiției cu un substituent cu efect + E și cu unul cu efect - E, însumarea vectorială de mai sus se înlocuiește cu o scădere. Drept consecință, para-derivații prezintă o deplasare inferioară a benzii secundare în comparație cu orto- și meta-derivații.

În ce privește banda principală, deplasarea produsă la disubstituiție prezintă o imagine inversă față de banda secundară /9/. Combinarea unui substituent cu efect + E cu unul cu efect - E duce la o deplasare a benzii principale, echivalentă cu însumarea efectelor monosubstituițiilor : în cazul orto- și meta-derivaților identică dar mai slabă decât cea corespunzând sumei algebrice, iar în cazul para-derivaților mai intensă.

Interacțiunea a doi substituenți cu efect - E produce o deplasare foarte slabă a benzii principale.

Aceste efecte se explică prin faptul că momentul tranziției care gâmerează banda principală este îndreptat în direcția legăturii substituentului, așa încât activitatea este favorizată în cazul când la mezerie contribuie esențial structuri de tipul e și f /9/ :



INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘ OARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

De aceea, deplasarea maximă se produce în cazul para-disubstituițiilor combinate. /9/, /42/.

1.3. Aspecte de terminologie specifică

Intrucât în foarte multe cazuri nu există concordanță între sensurile în care diverși autori folosesc o serie de noțiuni și termeni specifici, am considerat necesară precizarea semnificației acordată în lucrarea de față a celor termeni față de care în literatura de specialitate nu este unitate de vederi.

Astfel, prin culoare se înțelege efectul produs de absorbție în domeniul luminii vizibile. Totodată, se face afirmația

că o substanță are o culoare mai închisă atunci când absorbția se produce la o lungime de undă mai mare, sau se spune că o culoare este mai intensă atunci când coeficientul de extincție în intervalul spectral cercetat este mai mare.

Prin efect batocrom se înțelege deplasarea absorbției spre lungimi de undă mai mari. În mod explicit efectul se referă la deplasarea benzilor de absorbție, dar termenul se folosește nu numai pentru precizarea mutațiilor suferite de maxime, ci și pentru cele suferite de anumite porțiuni din curba de absorbție aferentă benzii respective. Invers, prin efect hipsocrom se înțelege deplasarea absorbției spre lungimi de undă mai mici.

Prin efect halocrom sau halocromie se înțeleg mutațiile produse în spectrul de absorbție a unei substanțe în momentul când formează săruri, transformându-se în anion: (deprotonare) sau în cation: (protonare). Termenul se folosește atât pentru deplasările având ca efect închiderea culorii, cât și pentru cele ce produc deschiderea culorii.

Prin sistem cromofor, sau pe scurt cromofor, se înțelege orice element structural sau grupă de atomi ce posedă un sistem de electroni mai mult sau mai puțin independent și este în măsură să producă absorbție de energie luminoasă în domeniul ultraviolet și vizibil. În lumina acestei interpretări, substituenții cu efecte mezomere + F și - F sînt ei înșiși cromofori tipici. În lucrarea de față se menține însă pentru aceștia terminologia clasică de auxocromi, respectiv antiauxocromi, întrucît aceasta servește prezentei intuitive a mutațiilor produse în spectre prin substituții. În fond, atât auxocromii, cât și antiauxocromii, produc o extindere a sistemului de electroni π delocalizați, echivalentă cu extinderea sistemului cromofor aferent. Drept urmare, au o activitate batocromă, deplasînd absorbția spre lungimi de undă mai mari. Diferențierea dintre ei se face în baza mecanismului prin care produc efectul batocrom. În timp ce auxocromii produc extinderea sistemului cromofor prin conjugarea electronilor neparticipanți ai heteroatomului adiacent cu electronii π ai cromoforului de bază, deci funcția lor este electrodonoare, antiauxocromii au funcție electroacceptoare, producînd extinderea sistemului cromofor prin deplasarea electronilor π ai acestuia în spre substituent.

În cazul special al sulfonamidelor care fac obiectul studiului de față, grupa centrală - SO₂NH- are o funcție, dovedită,

de separare a sistemelor de electroni π din molecula substanței, astfel încât aceasta apare compusă din doi cromofori distincți, mai mult sau mai puțin autonomi. În mod intuitiv molecule de sulfonamidă ar putea fi concepută ca fiind formată din două structuri legate între ele prin componenta separatoare $-\text{SO}_2\text{NH}-$. În legătură cu aceasta diverși autori folosesc uneori termenul convențional de semistructură a cărui semnificație nu este întotdeauna suficient de clarificată. De pildă în lucrarea citată /12/, Ismailski și Cecegoeva concep cele două sisteme din molecula de sulfonamidă ca fiind rezultatul unei întreruperi în dreptul legăturii dintre SO_2 și NH astfel încât sulfonamida II apare formată dintr-o structură para-di-donoare $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ și una para-diacceptoare $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$. În lucrarea de față se va arăta însă că această concepție este simplistă și că ea nu corespunde repartiției reale a electronilor în moleculă. Întreruperea conjugării se produce la nivelul electronilor neparticipanți ai azotului amidic, fără ca aceasta să fie totală. Pentru desemnarea celor două părți de moleculă am considerat totuși utilă folosirea termenului de semistructură. Am denumit convențional cele două semistructuri sulfonamidică și aminică, întrucât din punctul de vedere al situației electronice, repartiția în resturile respective de moleculă se apropie cel mai mult de cea din sulfonamida simplă și amina corespunzătoare.

În spectrul sulfonamidelor, cele două semistructuri își păstrează mai mult sau mai puțin individualitatea, ceea ce se exteriorizează în existența a cel puțin două benzi importante de absorbție. În legătură cu aceasta se pune problema precizării nomenclaturii benzilor. În lucrarea de față acest aspect s-a rezolvat astfel : în ordinea de la lungimi de undă mici la lungimi de undă mari benzile se denumesc prima, a doua, etc.

Pentru redarea mezomeriei din sistemele luate în studiu, în lucrarea de față am utilizat metoda de reprezentare a repartiției electronilor prin structuri limită. Reprezentarea calitativă corectă a repartiției electronilor în molecula reală se obține prin suprapunerea structurilor limită, fiecare cu ponderea ei specifică /1/.

1.4. Justificarea metodei folosite

Pentru rezolvarea problemei ce face obiectul lucrării am avut de ales între două metode, dintre care una bazată pe calcule mecanic-cuantice și cealaltă bazată pe spectroscopia empirică.

În concordanță cu prima dintre metode, dacă sînt cunoscute funcțiile de undă Ψ ale stării fundamentale și ale stărilor excitate, pot fi calculate atît energia diferitelor stări electronice cît și momentele de tranziție. Pe această bază se poate prevedea poziția benzii de absorbție în spectru și evalua intensitatea acesteia. Deși funcțiile de undă nu pot fi calculate decît pentru moleculele organice cele mai simple, ele pot fi evaluate aproximativ și pentru molecule mai complicate, prin anumite calcule simplificatoare (Metoda LCAO-MO. Modelul norului de electroni, etc.) /36/, /49/. În cazul sulfonamidelor analizate în lucrarea de față, situația este mult complicată și ipotezele simplificatoare posibile ar reduce la limite inacceptabile valoarea de redare a realității prin rezultatele obținute.

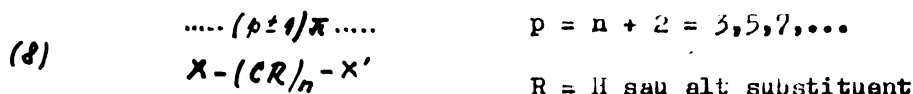
De aceea am preferat folosirea metodei empirice bazată pe compararea spectrelor de absorbție ale unei serii de substanțe model înrudite structural. Din observarea variațiilor ce se produc în spectre la schimbări de structură, introducerea de substituenți noi, schimbarea pH-ului, a solventului, etc. este posibil pe această cale să se atribuie diferite benzi din spectre anumitor grupe de atomi din molecule sau anumitor tipuri de tranziții electronice. Această metodă este uzuală și de utilitate practică confirmată în studii de stabilire de structură /2/.

2. Lărgirea noțiunii de coloranți polimetinici

(după sistematizarea lui S.Dähne).

Printre numeroasele teorii și ipoteze referitoare la apariția și modificarea culorii substanțelor organice, atrage atenția o lucrare publicată relativ recent de S.Dähne /43/.

Pornind de la definiții clasice și sintetizînd un bogat material experimental, autorul propune extinderea noțiunii de coloranți polimetinici, definind totodată, alături de polimetine, încă două tipuri de cromofori de bază : polienele și aromatele. Pentru polimetine are în vedere următoarea formulă generală :

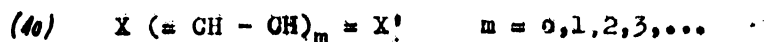


care presupune un lanț al unui număr impar de atomi de carbon cu hibridizare sp^2 , mărginiți de doi atomi sau grupe de atomi X și X', care pot fi diferiți, de regulă din grupele V și VI ale sistemului periodic. Lanțul poate avea ramificații, iar atomii de carbon din lanț pot fi înlocuiți cu alți atomi cu hibridizare identică. Coloranții pot fi neutri, dar pot purta și sarcină negativă sau pozitivă, esențială fiind numai existența unui sistem de $p \pm 1$ electroni $\bar{\pi}$ repartizați pe p atomi ai lanțului.

Autorul propune extinderea noțiunii de polimetine și asupra așa numiților radicali polimetinici caracterizați prin existența unui lanț cu număr par de atomi metinici cărora îi corespunde un număr impar de electroni :



Polienele se diferențiază de polimetine prin aceea că fiecărui atom cu hibridizare sp^2 din lanț îi corespunde un electron $\bar{\pi}$:



Repartiția polienică a electronilor implică alternarea evidentă a legăturilor duble și simple în lanț.

Aromatele conțin ca și polienele atomi de carbon cu hibridizare sp^2 și câte un electron $\bar{\pi}$ de fiecare atom de carbon. Se diferențiază însă de poliene prin absența alternării legăturilor simple și duble și prin energiile de mezomerie deosebit de mari.

În fond polimetinele se deosebesc de poliene prin tipul de conjugare. În timp ce polimetinelor le este caracteristică conjugarea izovalentă, polienele prezintă conjugare deschisă /2/. Spre ilustrare exemplificăm coloranții azometinici :





Culoarea acestor coloranți este cu atât mai închisă și mai intensă cu cât numărul grupelor CH al catenei metinice este mai mare. Din cauza structurii simetrice, sarcina electrică (sau perechea de electroni neparticipanți) nu este localizată la unul din atomi de azot, ci repartizată uniform între ambii atomi marginali, iar distanțele dintre grupale CH sînt egale. Cele două structuri limită prin care se reprezintă repartiția electronilor în moleculă posedă un număr egal de duble legături. Conjugarea de acest tip cu delocalizarea aproape completă a electronilor π , diferă principial de aceea din sistemele polienice obișnuite în care structurile limită, caracteristice pentru starea excitată au sarcini despărțite și conțin o dublă legătură mai puțin decît structura neionică reprezentativă a stării fundamentale :

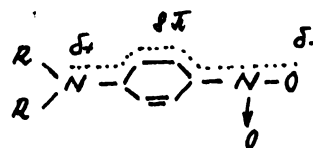


Din cauza acestei deosebiri a tipului de conjugare, starea excitată la cromoforii azometinici este mult stabilizată în raport cu starea fundamentală, așa că tranziția electronică necesită o energie mică iar absorbția are loc la lungime de undă mare.

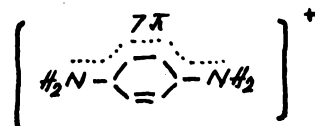
În practică, între substanțele cu structură net polienică sau net polimetinică există o întreagă scară de situații intermediare. Caracterul polimetinic al unei substanțe este cu atât mai evident cu cât la mărimi comparabile ale moleculelor culoarea este mai închisă (adică absorbția este mai deplasată batocrom și este mai intensă), cu cât repartiția electronilor este mai egală și mai simetrică și cu cât este mai atenuată diferența între legătura simplă și dublă. În funcție de capacitatea donoare sau acceptoare a substituenților X și X' din formulele de mai sus, sînt posibile toate situațiile intermediare, de la repartiția extrem de simetrică, pînă la totală, asimetrică a electronilor π . După S.Dähne este numai o problemă de definiție de a stabili care substanțe din această gamă mai pot fi considerate polimetine și care deja poliene sau aromate. În lucrarea citată /43/ el sistematizează din această perspectivă materialul experimental analizat.

Din punctul de vedere al problematicii lucrării de față, este interesantă tratarea unor substanțe cu moment electric mare,

ca de exemplu 4-nitroanilina ca combinații cu caracter mero-polimetic. În mod formal atomul de azot al grupei nitro este considerat azasubstituent al lanțului polimetic :

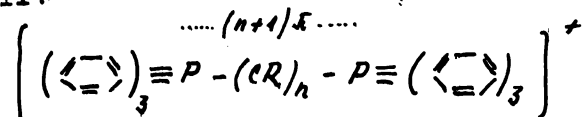


Privit prin același prizmă, radicalul sărurilor Wurster este de fapt un radical polimetic :



Din definiție introductivă reiese că atomii terminali X și X' pot fi reprezentanții elementelor din grupa V și VI a sistemului periodic, și, de asemeni, că atomii de carbon din lanț pot fi înlocuiți cu orice alt atom cu hibridizare asemănătoare. Din punctul de vedere al lucrării de față este interesant faptul dacă înlocuirea este posibilă cu atomi din perioade mai mari decât a II-a, care ar trebui să participe la conjugarea sistemului prin ocuparea de orbitali d.

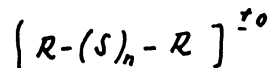
După cum o dovedește cazul fosfacianinelor, acest lucru este posibil:



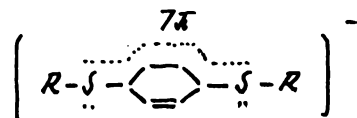
Se consideră ca atomii de fosfor participă la mezoimeria sistemului polimetic prin ocuparea parțială a orbitalilor d /44/. În acest fel, (n + 1) electroni $\bar{\pi}$ se repartizează pe (n + 2) atomi din lanț. Este deci vorba de un reprezentant al coloranților cu (p - 1) electroni $\bar{\pi}$ la p atomi ai lanțului polimetic.

Sînt cunoscuți de asemeni reprezentanți ai seriei la care un atom metinic a fost înlocuit cu fosfor /45/.

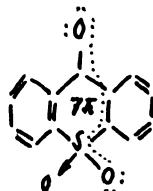
În ce privește sulfurul, este cunoscută deplasarea batocromă cu creșterea catenei polisulfanilor /43/, /46/ :



În seria radicalilor polimetinici, a putut fi sintetizat următorul analog al radicalului Wurster /47/ :

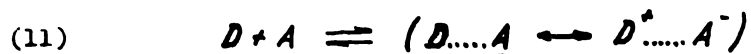


Sînt menționați în literatură și alți reprezentanți, ca de exemplu /48/ :



3. Mezomeria intermoleculară și benzile de transfer de sarcină ale complexilor FDA

Un mare număr de combinații între moleculele substanțelor organice se bazează pe realizarea unei legături presupunînd o anumită apartenență procentuală a unui electron provenit dintr-o moleculă de donator D la sistemul electronic comun al unui complex intermolecular D ... A, A fiind molecula unui acceptor. /34/. Procesul corespunde unei mezomerii intermoleculare :



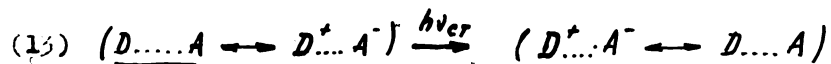
R.S.Mulliken a formulat o teorie mecanic cuantică amănunțită a fenomenului, precum și o explicație pentru apariția benzii de absorbție caracteristice pentru acești complecși intermoleculari, denumiți FDA (electron-donor-acceptor). /50/

În starea fundamentală predomină structura neionică D...A, care în ecuația de mai sus este subliniată. Partea din energia de legătură care este efectul mezomeriei se numește energie de rezonanță R_N sau de mezomerie. Acestea i se suprapun efecte energetice de tip Van der Waals W_0 (dipol-dipol, dipol-polarizare și de dispersie), precum și energia legăturilor de hidrogen, dacă acestea se produc.



Energia de legătură nu depășește ordinul a câteva Kcal, iar distanța intermoleculară este relativ mare : 2,8 - 3,5 Å. /34/

Prin aportul energiei de tranziție $h\nu_{CT}$ se transferă un electron de la donor la acceptor după modelul tranziției singlet-singlet. Se vorbește de aceia de un "transfer de sarcina" ("charge transfer") /50/:



Stare fundamentală

Stare excitată

În starea excitată predomină starea ionică. Nivelul energetic W_A al stării excitate se atinge pornind de la nivelul W_N al stării fundamentale astfel : prin aportul energiei de ionizare I se trece D în $D^+ + e_0$ și prin transferul electronului la molecula de acceptor se obține A^- , cu punerea concomitentă în libertate a afinității electronice E_A . Ioni se apropie pînă la distanța de echilibru interionică, cu care ocazie se pune în libertate energia coulombiană E_C . Această include și diferența energiilor de solvatare ale $(DA)_{solv}$ pe de o parte și $D^+_{solv} \cdots A^-_{solv}$ pe de alta. Ca urmare a mezoimeriei $D^+ \cdots A^- \leftrightarrow D \cdots A$, se mai adaugă și energia de rezonanță R_E în starea excitată :

$$(14) \quad W_E = W_I + R_E = I - E_A + E_C + R_E$$

Valoarea energiei $h\nu_{CT}$ rezultă din diferența dintre (14) și (12) :

$$(15) \quad h\nu_{CT} = W_E - \Delta H = W_E - W_N = I - E_A + E_C + R_E - W_N$$

Tăriile donorului și respectiv a acceptorului sînt exprimate prin energia de ionizare I , respectiv afinitatea electronică E_A .

Drept acceptori pot funcționa /51/:

- molecule neutre cu sisteme definite de electroni $\bar{\pi}$, cu afinitate electronică relativ mare ($E_A = 0,5 - 2eV$), care pot primi un electron pe un orbital vacant. (Acceptori $\bar{\pi}$). De exemplu : hidrocarburi aromatice cu substituenți electrofili, halogenchinone, nitrobenzeni, etc.

- molecule neutre cu legături σ (acceptori σ). De exemplu halogenii.

Electronul primit de acceptor poate proveni din :

- un sistem de electroni $\bar{\pi}$ relativ ușor ionizabil ($I = 5-9$ eV) (donor $\bar{\pi}$). De exemplu benzenul și polifenilii.

- o pereche de electroni de nelegătură (donor n). De exemplu : aminele, alcooli, eterii, cetonile.

- o legătură σ polară a unei molecule neutre (donor σ).

De exemplu halogenurile de alchil.

În cazul donozilor $\bar{\pi}$, respectiv a acceptozilor $\bar{\pi}$, mai ales cînd este vorba de sisteme aromatice, se realizează prin trînsferul electronului stabilizarea mezomeră a cationului, respectiv anionului format. Sarcina pozitivă și negativă se repartizează pe zone mari în molecule, ceea ce face ca legătura dintre D și A să nu fie localizată la un anumit atom sau grupă de atomi, moleculele interacționînd mai mult sau mai puțin în întregime lor. Acestui tip de legătură îi corespunde o configurație în care planurile moleculelor D și A sînt paralele.

În cazul donozilor n electronul provine din perechea de electroni neparticipanți a unui anumit atom sau grupă de atomi (de exemplu - NR_2) și legătura este localizată la atomul sau grupa respectivă de atomi.

La formarea complexozilor EDA în soluții, se ajunge la un echilibru stabil care ascultă de legea maselor. În afara de complexozii stabili, există posibilitatea formării de complexozii de contact instabili prin absorbția energiei $h\nu_{cr}$ în agregate de contact labile. /52/. Acestea corespund ciocnirilor între moleculele D și A solvatate într-un solvent activ. Pentru realizarea transferului de sarcină în agregatul de contact, este esențial ca raza de activitate (interacțiune) a stării electronice A^- să fie mai mare decît cea a lui A neutru, așa încît să fie posibilă o întrepătrundere cu stările electronice ale D^+ la distanțe mai mari decît cele corespunzătoare efectelor van der Waals în starea fundamentală. Valoarea energiei $h\nu_{cr}$ și mai ales probabilitatea tranziției depind de faptul dacă și în ce grad în cursul ciocnirii active se realizează o configurație favorabilă tranziției. Complexozii EDA de contact au viață scurtă. Formarea lor se poate exterioriza în variația cu temperatura a coeficienților molariz de extincție măsurați pentru complexul stabil. /53/, /54/.

Benzile de transfer de sarcină sînt în toate cazurile foarte late și de obicei nesimetrice. Caracterul difuz al absorbției nu se explică numai prin structura de vibrație și principiul Franck -

Condon, ci și prin oscilațiile statistice ale configurației geometrice /55/, dacă ținem seama de faptul că energia $h\nu_{et}$ depinde în mod sensibil de distanța de echilibru d_{DA} ; avînd în vedere că $R_F - W_N \ll 1 - F_A + F_C$, ecuația (15) devine în prima aproximație :

$$(15') \quad h\nu_{et} = I - E_A + E_C$$

La o distanță medie de $3,2 \text{ \AA}$, $h\nu_{et}$ se modifică cu peste 100 cm^{-1} dacă d_{AD} variază cu $0,01 \text{ \AA}$. /34/

Lipsa de simetrie a benzilor de transfer de sarcină este ilustrată cel mai bine de următoarele două relații empirice stabilite de G. Briegleb /55/:

$$(16) \quad \frac{\bar{v}_1 - \bar{v}_2}{2(\bar{v}_{max} - \bar{v}_2)} \approx 1,2$$

$$(17) \quad \bar{v}_{max} - \bar{v}_2 = 0,104 \bar{v}_{max}$$

în care \bar{v}_1 și \bar{v}_2 au aceeași semnificație ca în ecuația (6).

Totodată, ținînd seama de relația (16) G. Briegleb propune pentru tîria oscilatorului următoarea formulă de calcul :

$$(18) \quad f_{opt} = 1,7 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{max} \cdot \bar{v}_{max}$$

Intre mărimile ϵ_{max} , $h\nu_{et}$ și ΔH există o dependența ilustrată de relația (19) :

$$(19) \quad \epsilon_{max} = \frac{7,7 \cdot 10^4}{\frac{h\nu_{et}}{R_N} - 3,5} = \frac{7,7 \cdot 10^4}{\frac{h\nu_{et}}{r \cdot \Delta H} - 3,5}$$

În (19) s-a avut în vedere faptul că pentru fiecare complex există o relație caracteristică :

$$(20) \quad R_N = r \cdot \Delta H$$

În cazul acceptorilor cu grupe populare, la energia de formare ΔH contribuie în mare măsură efectele van der Waals, iar r valcri cuprinse între $0,15 - 0,6$ /55/. Pentru complecși cu acceptori cu grupe nepolare, $r = 1 \dots 3$.

În starea fundamentală, configurația complecșilor ADA formați între parteneri conținînd grupe polare, este determinată

de efectele van der Waals. Efectele de rezonanță mecanic-cuantică joacă un rol mai mare în stările excitate.

Din relația (15') reiese că energia $h\nu_{\text{CT}}$ este dependentă de energia de ionizare I și de afinitatea electronică E_A . Ea este cu atât mai mică cu cât energia de ionizare este mai redusă și afinitatea electronică e mai mare. Intre $h\nu_{\text{CT}}$ și I a putut fi stabilită chiar o relație de proporționalitate directă. De asemeni s-a stabilit că mărimea energiei de rezonanță R_N este determinată nemijlocit de valoarea energiei de ionizare a donatorului. /56/.

Stabilitatea complexilor EDA nu depinde însă numai de energia de ionizare I și de afinitatea electronică E_A . Diverși factori sterici și constituționali pot determina o stabilitate redusă, chiar în situațiile în care cele două efecte energetice au valori favorabile /57/. Se pune deci problema dacă configurația moleculelor partenerilor poate permite o așezare în spațiu care să asigure condiții optime pentru interacțiune.

De asemeni, stabilitatea este influențată de polaritatea solventului. Cu cât constanta dielectrică crește, cu atât scade stabilitatea complexilor. Aceasta se explică prin faptul că ΔH conține diferențele entalpiilor de solvatare ale componentelor D și A pe de o parte, și a complexului D ... A pe de altă parte. În solvenți polari diferența crește, datorită solvării mai mari a componentelor față de cea a complexului. /34/.

3.1. Caracterizarea complexilor mezomeri EDA prin metoda spectrofotometrică

Banda specifică de transfer de sarcină a complexilor EDA oferă posibilitatea determinării următoarelor mărimi caracteristice:

- numărul complexilor de compoziție diferită formați în condițiile date prin reacția reversibilă dintre donorul D și acceptorul A.
- compunerea stoechiometrică a complexilor.
- coeficientul molar de extincție și extincția integrală a complexilor.
- constantele echilibrului chimice.
- efectele termodinamice (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0).

G. Briegleb recomandă o metodă de calcul a mărimilor de mai sus din dependența de concentrație și temperatură a absorbției optice în domeniul vizibil și ultraviolet /34/. În cele ce urmează se prezintă principalele prevederi ale acestei metode.

Luind în considerație r echilibre într-o soluție



și notînd cu :

- x_{02} și x_{03} concentrațiile analitice ale donoului D și acceptoului A exprimate în fracții molare,

- x_2 și x_3 concentrațiile la echilibru ale donoului și acceptoului exprimate de asemenea în fracții molare,

- $x_4, x_5 \dots$ concentrațiile la echilibru ale complexelor formați din donoul D și acceptoul A exprimate tot în fracții molare,

- c_{02}, c_{03}, c_2, c_3 și c_4, c_5, \dots aceleași concentrații exprimate în molarități, se poate scrie :

$$(22) \quad x_{02} = x_2 + m_1 x_4 + m_2 x_5 + \dots, \quad x_{03} = x_3 + n_1 x_4 + n_2 x_5 + \dots$$

$$(23) \quad c_{02} = c_2 + m_1 c_4 + m_2 c_5 + \dots, \quad c_{03} = c_3 + n_1 c_4 + n_2 c_5 + \dots$$

Concentrația solventului se notează cu x_1 , respectiv

c_1 .

De asemenea, se notează volumul molar al solventului cu V_{01} , iar al soluției cu $\bar{V} = V / \sum_j z_j$, în care V este volumul soluției și z_j este numărul de moli ai substanței j. În aceste condiții între cele două feluri de exprimare a concentrației există relația :

$$(24) \quad x_j = c_j \cdot \bar{V}$$

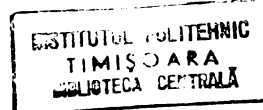
Notînd în continuare ϵ_j coeficienții de extincție molară decadici ai substanțelor marcate cu indicele j, densitatea optică într-un interval spectral în care solventul nu absoarbe devine :

$$(25) \quad D = \frac{1}{s} \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \epsilon_4 c_4 + \epsilon_5 c_5 + \dots$$

Cu (23) se poate scrie :

$$(26) \quad D = \epsilon_2 c_{02} + \epsilon_3 c_{03} + (\epsilon_4 - m_1 \epsilon_2 - n_1 \epsilon_3) c_4 + (\epsilon_5 - m_2 \epsilon_2 - n_2 \epsilon_3) c_5 + \dots$$

Această ecuație conține presupunerea că ϵ_j sînt independenți de temperatură, ceea ce se poate verifica direct pentru componenții D și A în solventul folosit.



Cu definițiile :

$$(27) \quad {}^c D = D - \varepsilon_2 c_{02} - \varepsilon_3 c_{03}, \quad {}^c \varepsilon_4 = \varepsilon_4 - m_1 \varepsilon_2 - n_1 \varepsilon_3,$$

$${}^c \varepsilon_5 = \varepsilon_5 - m_2 \varepsilon_2 - n_2 \varepsilon_3, \quad \dots$$

rezultă :

$$(28) \quad {}^c D = {}^c \varepsilon_4 \cdot c_4 + {}^c \varepsilon_5 \cdot c_5 + \dots$$

Dacă se notează ${}^c D_{ik}$ valoarea lui ${}^c D$ la o anumită lungime de undă (frecvență) i și concentrație k , și se determină ${}^c D_{ik}$ la p lungimi de undă (frecvențe) în q soluții cu concentrații analitice diferite c_{02} și c_{03} , atunci valorile obținute se pot aranja sub formă de matrice $({}^c D_{ik})$ după cum urmează :

$$(29) \quad ({}^c D_{ik}) = \begin{pmatrix} {}^c D_{11} & {}^c D_{12} & \dots & {}^c D_{1q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ {}^c D_{p1} & {}^c D_{p2} & \dots & {}^c D_{pq} \end{pmatrix}$$

Rangul acestei matrici este egal cu numărul termenilor din (28) linear independenți în raport cu ${}^c \varepsilon_j$ respectiv c_j . În majoritatea cazurilor se formează un singur complex $D_{m_1 n_1}$ și în această situație rangul matricii $({}^c D_{ik})$ este egal cu 1, iar liniile sînt toate proporționale.

Dacă se normalizează matricea (29) la o anumită lungime de undă (frecvență) m , la care măsurătorile prezintă un maxim de exactitate (de exemplu la un maxim de absorbție), adică se ia

$$(30) \quad {}^c D_{mk} = 1, \text{ pentru toate soluțiile } k,$$

și se calculează valorile

$$(31) \quad \zeta_{ik} = \frac{{}^c D_{ik}}{{}^c D_{mk}}, \text{ pentru toate soluțiile } k \text{ și lungimile}$$

de undă (frecvențele) i , atunci se obține o nouă matrice

$$(32) \quad (\zeta_{ik}) = \begin{pmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} & \dots & \zeta_{1q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \zeta_{p1} & \zeta_{p2} & \dots & \zeta_{pq} \end{pmatrix}$$

Dacă rangul matricii (29) este egal cu 1, atunci în (32) toate liniile trebuie să fie egale în limita erorilor experimen-

tale, deci este necesar să se verifice relația :

$$(33) \quad \zeta_{i_1} = \zeta_{i_2} = \dots = \zeta_{i_n}, \text{ pentru toate lungimile de}$$

undă (frecvențele) i .

Cînd relația (33) se respectă, în soluții există un singur complex a cărui absorbție diferă de cea a componentelor în intervalul spectral cercetat.

Trebuie însă menționat că relația (33) este îndeplinită și în cazul formării a doi sau mai multor complecși izomeri cu aceeași compoziție, sau în cazul în care doi complecși au compoziție diferită, dar coeficienții ϵ_j ai complecșilor sînt proporționali, respectiv unul din coeficienți este $\epsilon_j = 0$. Ultimele două cazuri pot fi excluse prin alegerea unui interval spectral suficient de larg și intervin de altfel numai în situații speciale de exemplu atunci cînd concomitent se formează ioni și perechi de ioni /58/.

Dacă presupunerea independenței de concentrație a ϵ_j nu este îndeplinită, respectarea relației (33) nu se produce nici în cazul existenței unui singur echilibru. Invers, înseamnă că respectarea relației (33) permite verificarea presupunerii existenței unui singur complex.

Cu mărimile ζ_{ik} (31) pot fi calculate la fiecare lungime de undă (frecvență) mediă aritmetică $\bar{\zeta}_i$ pentru toate soluțiile k . La rîndul lor mediile $\bar{\zeta}_i$ oferă posibilitatea calculării lui ${}^cD_{mk}$ la lungimea de undă (frecvență) m din fiecare ${}^cD_{ik}$ la lungimea de undă (frecvență) i cu relația

$$(34) \quad {}^cD_{mk} = \frac{{}^cD_{ik}}{\bar{\zeta}_i}$$

Cu valorile ${}^cD_{mk}$ astfel obținute se calculează media aritmetică cD_k pentru fiecare soluție k , ce prezintă importantul avantaj al posibilității punerii în evidență a greșelilor de măsurare. Acestea apar ca valori sensibil deviate de la medie. În calcule ele se neglijează.

Dacă în condițiile independenței de concentrație a coeficienților ϵ_j relația (33) nu este îndeplinită, înseamnă că în sistem există concomitent doi sau mai mulți complecși. În această situație din (32) se pot forma noi matrici prin diferența tuturor liniilor cu o anumită coloană ($k = 1$) :

$$(35) \quad \begin{pmatrix} \xi_{11} - \xi_{11} & \xi_{12} - \xi_{11} & \dots & \xi_{1i} - \xi_{11} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \xi_{p1} - \xi_{p1} & \xi_{p2} - \xi_{p1} & \dots & \xi_{p2} - \xi_{p1} \end{pmatrix}$$

Dacă rangul matricii (29) a fost egal cu 2, deci există concomitent doi complecși, atunci rangul matricii (35) devine egal cu 1 și liniile trebuie să fie proporționale. Printr-o normare potrivită se poate forma analog lui (32) o nouă matrice în care liniile să fie egale.

Procedeeul poate fi continuat în cazul a trei sau mai mulți complecși. Insa datorită erorilor inevitabile de măsurare ale ${}^cD_{ik}$, deducțiile devin foarte nesigure în cazul mai multor complecși existenți concomitent.

Cu definiția derivată din ecuația (28) :

$$(36) \quad {}^*D = \bar{V} \cdot {}^cD = \epsilon_4 x_4 + \epsilon_5 x_5 + \dots$$

este posibil să formăm o matrice (${}^x D_{ik}$) analoagă lui (${}^c D_{ik}$), cu proprietăți identice cu (29).

În legatură cu exactitatea măsurărilor și calculelor pentru determinarea valorii ${}^c D_{ik}$, ξ_{ik} și ${}^c D_{mk}$ pot fi făcute următoarele aprecieri : /34/

La măsurătorile efectuate cu spectrometre obișnuite, eroarea relativă a densității optice d este constantă, la determinări îngrijite, și egală aproximativ cu $d \approx 0,01 - 0,02$. Erorile relative ale concentrației analitice pot fi menținute prin cîntări și dizolvări atente în limite suficient de mici pentru a putea fi neglijate. În consecință eroarea relativă a coeficientului de extincție ϵ_0 este echivalentă cu cea a densității optice d . Iar erorile relative e_{ik} a ${}^c D_{ik}$ și f_{ik} a ξ_{ik} pot fi calculate cu formulele :

$$(37) \quad e_{ik} = \frac{\sqrt{D_{ik}^2 + \epsilon_{0i} (c_0)_k^2}}{{}^c D_{ik}}$$

$$(38) \quad f_{ik} = \sqrt{e_{ik}^2 + e_{mk}^2}$$

Erorile relative e_{ik} și f_{ik} sînt condiționate numai în mică parte de împănțieri statistice și sînt generate în principal de

greșeli sistematice. De aceea, prin formarea mediilor aritmetice, eroarea relativă h_k a mediilor \bar{c}_{D_k} nu se îmbunătățește sensibil față de eroarea relativă e_{ik} a $\bar{c}_{D_{ik}}$. Pentru aprecierea în continuare a erorilor, este suficientă aproximarea lui h_k egal cu cea mai mică e_{ik} a fiecărei soluții k . Formarea mediilor nu duce deci la o îmbunătățire a rezultatelor măsurătorilor, dar ea permite recunoașterea măsurătorilor greșite din devierea față de valoarea medie.

Dacă relația (33) este îndeplinită, atunci poate fi încercată calcularea directă a constantei de echilibru cu presupunerea existenței unui complex 1 : 1. Numai dacă pe această cale nu se obțin valori constante, este necesară aplicarea unei metode speciale pentru determinarea coeficienților stoechiometrici /59/, /60/.

În cazul existenței numai a unui complex 1 : 1



constantă de echilibru exprimată în fracții molare, respectiv molarități este :

$$(39) \quad K_x = \frac{x_4}{x_2 \cdot x_3} \cdot \frac{x_{f_4}}{x_{f_2} \cdot x_{f_3}} \quad K_0 = \frac{c_4}{c_2 \cdot c_3} \cdot \frac{c_{f_4}}{c_{f_2} \cdot c_{f_3}}$$

x_{f_j} respectiv c_{f_j} fiind coeficienții de activitate definiți prin :

$$(40) \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} x_{f_j} = \lim_{x \rightarrow 1} c_{f_j} = 1$$

Cu (24) și

$$(41) \quad c_{f_j} = \frac{\bar{V}_j}{V_{0j}} \cdot x_{f_j}$$

rezultă :

$$(42) \quad K_e = K_x \cdot V_{0j}$$

În soluții suficient de diluate, se consideră în general că coeficienții de activitate ai particulelor neutre sînt cu aproximație satisfăcătoare egal cu 1. Cu (39), (22), (36) și (28) se obține atunci în fracții molare :

$$(43) \quad \frac{x_{02} \cdot x_{03}}{x_D} + \frac{x_D}{c_{\mathcal{E}}^2} = \frac{1}{K_x \cdot c_{\mathcal{E}}} + \frac{1}{c_{\mathcal{E}}} (x_{02} + x_{03})$$

și în unități de molaritate :

$$(44) \quad \frac{c_{02} \cdot c_{03}}{c_D} + \frac{c_D}{\epsilon^2} = \frac{1}{K_e \cdot \epsilon} + \frac{1}{\epsilon} (c_{02} + c_{03})$$

În cazurile în care $x_{02} \gg x_4$, dar x_{03} și x_4 sînt de mărime comparabilă, deci $x_{02} > x_{03}$, (43) se simplifică la :

$$(45) \quad \frac{x_{02} \cdot x_{03}}{x_D} = \frac{1}{K_x \cdot \epsilon} + \frac{1}{\epsilon} x_{02}$$

Aceasta este ecuația Benesi - Hildebrand /61/. Un șir de măsurători la concentrație variabilă x_{02} (și x_{03}) permite determinarea grafică sau numerică a mărimilor K_x și ϵ . O simplificare analogă este posibilă în cazul (44) :

$$(46) \quad \frac{c_{02} \cdot c_{03}}{c_D} = \frac{1}{K_e \cdot \epsilon} + \frac{1}{\epsilon} c_{02}$$

Pentru cazul $x_{03} > x_{02}$, respectiv $c_{03} > c_{02}$, se obțin ecuații analoge cu indici schimbați.

În cazurile în care $x_{02} = x_{03} = x_0$ și respectiv $c_{02} = c_{03} = c_0$, ecuațiile (43) și (44) devin :

$$(47) \quad \frac{x_0}{\sqrt{x_D}} = \frac{1}{\sqrt{K_x \cdot \epsilon}} + \frac{1}{\epsilon} \sqrt{x_D} \quad \text{și}$$

$$(48) \quad \frac{c_0}{\sqrt{c_D}} = \frac{1}{\sqrt{K_e \cdot \epsilon}} + \frac{1}{\epsilon} \sqrt{c_D}$$

Aceste ecuații sînt potrivite numai pentru interpretare grafică.

Determinarea constantei de echilibru la diferite temperaturi permite calcularea efectelor termodinamice.

În soluții suficient de diluate, pentru formarea unui complex 1 : 1 este valabilă relația :

$$(49) \quad \frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{d}{dT} \ln \frac{x_4}{x_2 \cdot x_3} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

în care T este temperatura absolută, R este constanta gazelor și ΔH° este entalpia de formare din componente în starea fundamentală ($x_{02}, x_{03} \rightarrow 0$). Cu (42) rezultă din (49) :

$$(50) \quad \frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{d \ln K_x}{dT} + \frac{d \ln V_0}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} + \alpha_0$$

α_0 fiind coeficientul de diluare solventului.

Dacă într-un anumit interval de temperatură ΔH^0 și α_{01} sînt independente de temperatură, atunci din (49) și (50) se obține prin integrare :

$$(51) \quad \ln K_x = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}, \quad \ln K_c - \alpha_{01}T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}'$$

Avînd determinată experimental K_x (respectiv K_c) la mai multe temperaturi, se poate reprezenta grafic $\ln K_x$ sau $\log K_x$ (respectiv $\ln K_c - \alpha_{01}T$) în funcție de $1/T$. Din panta dreptei obținute se calculează ΔH^0 .

Dacă constanta de echilibru este cunoscută numai pentru două temperaturi atunci ΔH^0 se poate calcula, cu presupunerea independenței de temperatură, după :

$$(52) \quad \Delta H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_{x1}}{K_{x2}}$$

respectiv

$$(53) \quad \Delta H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \left(\ln \frac{K_{c1}}{K_{c2}} + \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} \right)$$

în care K_{x1} (respectiv K_{c1}) și K_{x2} (respectiv K_{c2}) sînt constantele de echilibru și ρ_1 și ρ_2 sînt densitățile solventului la temperaturile T_1 și T_2 .

Ținînd seama de erorile inevitabile cu care sînt determinate constantele de echilibru, în majoritatea cazurilor exactitatea cu care pot fi calculate entalpiile de formare după (52) și (53) este nesatisfăcătoare. În general, mai exact decît K_x (respectiv K_c) pot fi determinate produsele $K_x \cdot \epsilon$ (respectiv $K_c \cdot \epsilon$). Dacă în intervalul de temperatură cercetat ϵ este practic independent de temperatură, atunci :

$$(54) \quad \frac{d \ln \epsilon \cdot K_x}{dT} = \frac{d \ln K_x}{dT}$$

și ΔH^0 se deduce din dependența de temperatură a lui $\epsilon \cdot K_x$ (respectiv $\epsilon \cdot K_c$) după (49), (50), (51), (52) sau (63).

Un criteriu simplu pentru independența de temperatură a lui ϵ oferă valorile \bar{T}_i . Dacă coeficienții ϵ sînt independenți de temperatură, atunci sînt și \bar{T}_i . Si invers : dacă ϵ sînt dependenți de temperatură, atunci sînt și \bar{T}_i , căci

de o dependență a lui ϵ de temperatură se leagă în general în totdeauna o modificare a formei benzii respective.

În cazul special al soluțiilor cu formare slabă de complex se poate aplica o metodă simplificată de determinare a lui ΔH^0 /62/, /63/. La formarea unui singur complex 1 : 1, a $c_{O_2} \gg c_4$ și a independenței de temperatură al lui ϵ din (53) rezultă :

$$(55) \quad \Delta H^0 = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(\ln \frac{\bar{D}_{T_1}}{\bar{D}_{T_2}} - \ln \frac{c_{O_2 T_1} - \bar{D}_{T_1} / \epsilon}{c_{O_2 T_2} - \bar{D}_{T_2} / \epsilon} \right)$$

în care \bar{D}_{T_1} este valoarea medie D_{mk} din (34) la temperatura T_1 , iar \bar{D}_{T_2} la temperatura T_2 . Metoda conduce la rezultate bune în cazul unui raport $c_4 / c_{O_2} < 0,2$.

La o constantă de formare mică, în soluții suficient de diluate se ajunge la situația $c_{O_2} \gg c_4$, $c_{O_2} \gg c_4$ și din (55) se obține : /34/

$$(56) \quad \Delta H^0 = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(\ln \frac{\bar{D}_{T_1}}{\bar{D}_{T_2}} - \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} \right)$$

ρ_1, ρ_2 fiind densitatea soluției la temperatura T_1, T_2 .

În multe din cazurile practice coeficienții ϵ variază cu temperatura, ceea ce influențează apreciabil exactitatea determinării ΔH^0 prin una din metodele bazate pe independența de temperatură a lui ϵ . Dacă variația nu este mare, este totuși avantajos să se lucreze cu (55) sau (56) datorită erorilor mici în comparație de exemplu cu (53).

Spre ilustrare se redau formulele erorilor relative în cazul calculării entalpiei după ecuația (53), respectiv ecuația (56) /34/ :

$$(57) \quad m_H = \sqrt{2} \frac{R T_1 T_2}{(T_1 - T_2) \Delta H^0} \cdot m_\epsilon$$

$$(58) \quad m_H = \sqrt{2} \frac{R T_1 T_2}{(T_1 - T_2) \Delta H^0} \cdot h$$

În cazul unei diferențe $T_2 - T_1 \approx 20^\circ$ și a unei valori a entalpiei $\Delta H^0 \approx - 3 \text{ Kcal}$ rezultă după (57) $m_H \approx 0,1$. Dacă se dorește determinarea entalpiei de formare cu o precizie de

20% este deci necesar ca constanta de echilibru K_c să fie determinată cu o eroare relativă m_K de max. 5%. In cazurile practice acest lucru nu este posibil, eroarea relativă m_K a constantei de echilibru fiind mult mai mare. In schimb dacă entalpia de reacție se calculează cu formula (56), eroarea relativă m_H determinată cu (58) nu depășește 8% pentru aceeași valoare ΔH^0 și același interval de temperatură.

Pentru calculul entalpiei libere de reacție se aplică relația cunoscută :

$$(59) \quad \Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln K_x$$

iar entropia rezultă din :

$$(60) \quad T \cdot \Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0$$

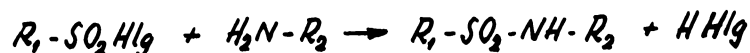
II. PARTEA EXPERIMENTALA

1. Sinteze

Din motive de simplificare, în cele ce urmează sulfonamidele studiate se vor denumi prin cifre romane conform celor menționate la pag. 6-7.

1.1. Sinteza sulfonamidelor I-IX

Calea uzuală de obținerea sulfonamidelor este reacția sulfoclorogenurilor cu aminele :



De regulă se folosesc sulfoclorurile /66/, /67/, /68/, /69/, /70/. Reacția poate fi realizată în mediu alcalin puternic după metoda "Schotten-Baumann /71/, /72/. În acest caz nu poate fi însă evitată formarea de sulfonimide. Inconvenientul poate fi eliminat, dacă se lucrează în mediu slab alcalin, neutru sau slab acid./73/. Se poate de asemeni lucra în prezență de baze organice ca agenți de legare a acidului /74/, /75/. Pentru obținerea 4-acetamino-benzen-sulfonamidelor N-aril-substituite a fost propusă o metodă de lucru în acid acetic glacial în prezență de acetat de sodiu /76/. Folosirea piridinei ca agent de condensare și în acelaș timp ca solvent a fost folosită pentru prepararea de sulfonamide N-substituite cu heterocicli /74/.

În cazurile în care sulfoclorurile dau dificultăți în utilizare, de exemplu datorită stabilității reduse, a fost recomandată folosirea sulfofluorurilor. Așa de pildă, Cecegoeva și colaboratorii au pus la punct o metodă de obținere a sulfonamidelor derivate din 4-dimetilamino-benzensulfofluorură /77/. Conform acestei metode, amestecul de reacție conținând sulfofluorură și formamida corespunzătoare se încălzește timp de 3 ore în prezență de 10% NaOH. După filtrare sulfonamida se precipită cu acid tartric. Randamentele variază între 10-25%.

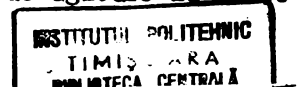
Dintre cele 9 sulfonamide a căror sinteză se prezintă în continuare sînt menționate în literatură numai sulfonamidele I /78/, II /77/ și IX /79/.

Sulfonamida I se obține în lucrarea citată /78/ pornind de la sulfofluorură. Randamentul este însă de numai 15%. Ținând seama de acest randament scăzut, precum și de incomoditatea obținerii sulfofluorurii, în prezenta lucrare a fost preferată totuși o sinteză pornind de la 4-dimetilamino-benzensulfoclorură. Dificultatea cea mai mare este extrema instabilitate a sulfoclorurii în mediu apos. Turta umedă de sulfoclorură se hidrolizează total în numai 15 minute la temperatura ordinară (vezi pag. 44) De aceea trebuie utilizată sulfoclorură perfect uscată. În condițiile unei execuții rapide este posibilă însă folosirea turtei de sulfoclorură obținută prin sulfoclorurarea cu acid clorsulfonic a 4-dimetilamino-benzensulfonatului de calciu. Sinteza s-a executat în acid acetic în care sînt solubile atât produsul de reacție cît și substanțele de plecare. Ca agent de condensare s-a folosit acetatul de sodiu. Reacția a fost practic terminată după cca 2 ore de agitare la 60-70°C. Ea decurge comod și cu randamente de peste 51%. Sulfonamida precipită alături de 4-nitroanilina nereacționată prin diluarea cu apă a masei de reacție. Pentru separare, precipitatul se reia cu apă la pH 8..9, cu care ocazie trece în soluție numai sulfonamida. Din filtrat aceasta se izolează prin acidulare la neutru. Prin 2-3 recristalizări din alcool se obține un produs suficient de pur. Punctul de topire al produsului astfel obținut este cu 10°C mai ridicat decît cel al sulfonamidei menționate în lucrarea /78/.

După o rețetă similară au fost obținute în prezenta lucrare și sulfonamidele III și V. În cazul sulfonamidei VII metoda nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Pentru sulfonamidele II și IX, în lucrările citate /77/, respectiv /79/, se indică sinteza din 4-nitrobenzensulfoclorură și 4- respectiv 3-amino-N,N-dimetilanilină. Reacția se realizează în piridină, în absența totală a apei.

În lucrarea de față s-a pornit de la aceleași materii prime dar s-au aplicat condiții diferite de reacție, cu mult mai comode. Metoda s-a aplicat nu numai în cazul sulfonamidei II și IX, ci și în cel al sulfonamidelor IV, VI și VIII. Reacția s-a realizat în mediu apos în prezență de acetat de sodiu. Au fost folosite direct soluțiile apoase de la sinteza amino-N,N-dimetilanilinelor. Nitro-benzen-sulfoclorurile s-au predizolvat în cantitatea minimă de acid acetic. După 2 ore de agitare la 80-90°



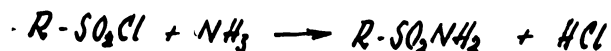
reacția este practic terminată. Randamentul nu depășește 55% și este cel mai scăzut în sinteza sulfonamidei VIII. Se produc rezinificări, cel mai întins tot în cazul sulfonamidei VIII. După terminarea reacției masa s-a alcalinizat la pH = 8,5...9 cu soluție de hidroxid de sodiu și s-a tratat cu cărbune activ. După filtrarea suspensiilor, s-a precipitat sulfonamida din filtrat prin acidulare la pH = 7. Pentru purificare, sulfonamida separată a fost redizolvată în apă la pH = 8...9, apoi reprecipitată prin acidulare la pH = 7 și, în sfârșit, recristalizată de 2-3 ori din alcool. Punctele de topire ale sulfonamidelor II și IX astfel obținute, coincid cu cele ale produselor menționate în lucrările [77] și [79].

Probleme deosebite a ridicat sulfonamida VIII datorită solubilității ei extrem de reduse. Din această cauză randamentul final în produs pur nu a depășit 12% în această sinteză.

Sinteza sulfonamidei VII s-a efectuat în piridină. În aceste condiții sînt solubile atât produsele de reacție cît și substanțele de plecare. S-a lucrat cu un exces de 30% 2,4-dinitroanilină. 4-dimetilamino-benzensulfoclorura folosită a fost perfect uscată, recristalizată din benzen (vezi pag.44). Reacția se termină după oca 3 ore de agitare la 55-60°C. La sfârșit masa de reacție s-a trecut peste apă și acid clorhidric în exces. Precipitatul înglobează sulfonamida, 2,4-dinitroanilina și o parte din acidul 4-dimetilamino-benzensulfonic rezultat din hidroliza sulfoclorurii nereacționate. Această din urmă s-a îndepărtat ușor prin spălare cu apă. Separarea sulfonamidei de dinitroanilină ridică însă probleme, datorită solubilității apropiate a celor două substanțe. Purificarea s-a făcut prin cristalizare fracționată din alcool, în care sulfonamida prezintă o solubilitate mai bună. Randamentul final în produs pur este de aceea scăzut : 11%.

1.2. Sinteza sulf. amidelor X-XV.

Pentru obținerea sulfonamidelor nesubstituite, metoda uzuală de obținere are în vedere reacția sulfoclorurilor cu amoniacul :



De regulă se introduce sulfoclorura în porții mici în amoniac apos în exces și se agită la 30-60°C pînă la dispariția sulfoclorurii. [66], [67], [68], [69], [70], [80]. Unii autori recomandă predizolvarea sulfoclorurilor într-un solvent organic inert ca de exemplu:

eter, cloroform, benzen, etc. /66/. In cazul în care sulfoclorurile sînt sensibile la apă sau în mediu alcalin, se indică realizarea reacției prin barbotarea de amoniac gazos, în soluția sulfoclorurii, într-un solvent inert, eventual la temperatură scăzută. /66/, /81/.

Toate cele 6 sulfonamide sînt menționate în literatură : sulfonamida X /82/, /83/, XI /12/, XII /86/, XIII /85/, /95/, XIV /84/, și XV /80/, /97/.

S-a arătat în cadrul aliniatului precedent că unii autori recomandă utilizarea 4-dimetilamino-benzensulfoclorurii pentru obținerea sulfonamidelor derivate, avînd în vedere viteza foarte mare de hidroliză în mediu apos a sulfoclorurii. În lucrarea de față s-a preferat totuși utilizarea acesteia, în primul rînd datorită faptului ca obținerea ei a fost necesară pentru sinteza sulfonamidelor I, III, V și VII. În soluția eterică de sulfoclorură uscată, recristalizată în prealabil din benzen, s-a barbotat amoniac gazos pînă la saturarea soluției. Amidarea se produce la temperatura camerei. Sulfonamida se separă total la concentrarea soluției prin distilarea eterului. Pentru purificare s-a redizolvat în apă la pH = 8-9 și s-a precipitat prin acidulare la pH = 7.

Sulfonamidele XII, XIII, XIV și XV s-au obținut prin metoda clasică de amidare cu amoniac apos. Sulfoclorurile s-au introdus în soluție apoasă de 25% amoniac și s-a agitat la 50°C pînă la dispariția mirosului caracteristic de sulfoclorură. Amoniacul a fost lăsat în mare exces. În cazul sulfonamidei XV s-a aplicat o predizolvare a 2,4-dinitrobenzensulfoclorurii în cantitatea minimă de eter. După terminarea reacției s-a acidulat la pH = 7. Sulfonamidele precipitate au fost separate prin filtrare. Pentru purificare, sulfonamidele XII, XIII și XIV s-au recristalizat din apă și alcool. Sulfonamida XV este mai greu solubilă. Pentru purificare s-a aplicat o extracție cu alcool urmată de cristalizare fracționată.

Sulfonamida XI prezintă o deosebire față de celelalte sulfonamide a căror sinteză am prezentat-o în acest aliniat. Din punct de vedere structural se aseamănă cu sulfonamidele prezentate la aliniatul anterior. În lucrarea citată /12/ se dau date referitoare la spectrul de absorbție, la punctul de topire, dar nu se menționează calea urmată în sinteză. De aceea

în stabilirea metodei de obținere s-a avut în vedere datele din literatură referitoare la sinteza altor metan- sau etan-sulfonamide N-substituite /87/.

În lucrarea de față sulfonamida XI a fost obținută prin acidularea 4-amino-N,N-dimetilanilinei cu clorură de mezil, folosind condiții generale recomandate pentru reacțiile cu acest agent de acilare /98/. S-a lucrat în soluția apoasă, în prezență de acetat de sodiu și la o temperatură de 10-13°C. Pentru a evita formarea de sulfonimide s-a folosit un exces de 10% amină. După o oră de agitare s-a încălzit la 50-60°C, s-a tratat cu cărbune activ și s-a filtrat. Sulfonamida precipită cantitativ după aducere la pH = 7 și concentrare prin evaporare. Pentru purificare s-a recristalizat din apă și alcool.

1.3. Sinteza sulfonamidelor XVI și XVII.

Ambele sulfonamide nu sînt menționate în literatură.

Pentru obținerea sulfonamidei XVI s-a folosit reacția tetrasulfoclorurii ftalocianinei de cupru cu 4-nitroanilina. S-a lucrat în acid acetic și în prezență de acetat de sodiu. S-a folosit un exces de cea 15% 4-nitroanilină. Pentru a reduce la minim posibilitățile de hidroliză a grupelor $-SO_2Cl$, tetrasulfoclorura a fost utilizată imediat după obținere (vezi pag. 45). După o oră de agitare la temperatura ordinară și încă 2 ore de amestecare la 70-80°C, reacția a fost practic terminată. Produsul de reacție se află în cea mai mare parte precipitat. În soluție acetică finală se află o parte din sulfonamida XVI, unele produse cu un grad mai mic de amidare și cu grupe sulfonice, precum și excesul de 4-nitroanilină. Din acest amestec, prin filtrare se separă sulfonamida XVI brută. Eliminarea impurităților de 4-nitroanilină se face prin dizolvare în apă la pH = 9 și filtrare. Din soluția apoasă alcalină sulfonamida XVI se separă prin acidulare la pH = 7, cu care ocazie ea precipită în cea mai mare parte. În soluție rămîne în principal produse secundare mai solubile, care conțin grupe $-SO_3H$ rezultate din hidroliza în cursul reacției a grupelor SO_2Cl . Pentru eliminarea totală a acestor produse secundare din sulfonamida brută este necesară repetarea dizolvării în apă la pH = 7. Purificarea se urmărește prin control cromatografic. Cu ocazia purificărilor se produc și pierderi importante de sulfonamidă XVI, care prezintă totuși o solubilitate parțială în condițiile respective.

Sulfonamida XVII s-a obținut prin reacția în piridină a tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru cu 4-nitrobenzensulfoclorura

Ambii reactanți au fost purificați corespunzător și folosiți complet uscați (vezi pag. 47 și 44). 4-Nitrobenzensulfoclorura s-a introdus într-un exces de 10%. În mediul de reacție sînt solubile sulfoclorura și produsul de reacție. Reacția se termină practic după 4 ore de agitare la 60-65°C. Masa de reacție conține la sfîrșit o mică cantitate de substanțe insolubile, probabil aminoftalocianina nereacționată și produse secundare cu grad inferior de amidare. Acestea se elimină prin filtrare. Din soluția piridinică, sulfonamida XVII se precipită prin trecere peste apă. Sulfonamida brută conține ca impurități 4-nitrobenzensulfoclorură nereacționată și unele produse secundare corespunzînd unei etape intermediare de amidare. În vederea eliminării sulfoclorurii, sulfonamida brută se suspendă în apă la pH = 9...9,5 și se fierbe cca 2 ore. Cu această ocazie sulfoclorura se hidrolizează și se elimină prin filtrare ca sulfonat de sodiu. Sulfonamida se purifică în continuare prin dizolvare fracționată în N,N-dimetilformamidă și reprecipitare în apă. Purificarea se urmărește prin cromatografie în strat subțire, folosind drept eluent un amestec binar benzen-acetat de etil. Obținerea unui produs pur este anevoioasă și se realizează cu pierderi importante, datorită solubilităților apropiate ale impurităților.

1.4. Sinteza sulfoclorurilor.

Pentru sinteza sulfoclorurilor au fost aplicate metode uzuale /66/, /67/, /80/. În unele cazuri, menționate în cele ce urmează, au fost aplicate variante proprii atît pentru sintezele propriuzise cît și pentru metodele de purificare.

În sinteza 4-dimetilamino-benzensulfoclorurii s-a pornit în prezenta lucrare de la N,N-dimetilanilină care a fost supusă sulfonării cu oleum 30% după o metodă cunoscută /88/, /89/. Din reacție rezultă un amestec al izomerilor meta- și para-. Separarea celor doi izomeri s-a făcut prin două variante, în funcție de forma în care s-a folosit ulterior sulfoclorura (pag.39). O primă variantă s-a bazat pe diferența dintre solubilitatea sărurilor de calciu în apă la 25°C : izomerul para- 2 g în 100 cm³ apă, izomerul meta- 90 g în 100 cm³ apă /66/. 4-N,N-dimetilanilinsulfonatul de calciu, uscat, s-a supus sulfoclorurării directe cu acid clorsulfonic la 70°C. Prin turnare

peste apă și gheață se obține o turtă de N,N-dimetilanilinsulfoclorură care conține și sulfat de calciu și care trebuie utilizată imediat, datorită extremei instabilități în contact cu apa. La temperatura ordinară hidroliza se produceⁱⁿ numai în 10-15 minute. Cu tot acest inconvenient, datorită comodității acestei variante, ea a fost folosită la sinteza sulfonamidelor I, III și V. În condițiile unei execuții suficient de rapide, rezultatele sînt la fel de bune ca în cazul utilizării sulfoclorurii preparate conform variantei II.

În sinteza sulfonamidelor VII și X nu a putut fi folosită decît sulfoclorura obținută prin aceasta a doua variantă, care în principal constă din următoarele: Din soluția de la neutralizarea cu lapte de var a sulfomasei și filtrarea gipsului, s-au izolat concomitent cei doi izomeri sub forma sării de sodiu. Separarea s-a făcut prin fierbere cu alcool, în care m-sulfonatul este ușor solubil. p-Sulfonatul de sodiu s-a supus apoi sulfoclorurării cu pentaclorură de fosfor, după o metodă cunoscută /66/. S-a lucrat cu un raport echimolecular între reactanți și s-a refluxat pînă la completa trecere în soluție. După distilarea oxiclорurii de fosfor din rezidu s-a extras N,N-dimetilanilinsulfoclorura cu benzen. Pentru purificare, s-a recristalizat din benzen.

Metansulfoclorura (clorura de mezil) s-a preparat printr-o metodă cunoscută /90/, sulfoclorurîndu-se metansulfonatul de sodiu cu clorură de tionil în clorbenzen în prezență de dimetilformamidă. Clorura de mezil s-a separat prin distilare fracționată la 161-161,5°. Metansulfonatul de sodiu a fost obținut la rîndul său prin reacția dintre sulfitul de sodiu și dimetilsulfat /91/, /92/. S-a separat prin concentrare.

4- și 2-nitrobenzensulfoclorura s-au preparat prin reacția Meerwein pornind de la 4- respectiv 2-nitroanilina /93/, /94/. Soluțiile apoase acide ale clorurilor de diazoniu s-au scurs în soluție saturată de dioxid de sulf în acid acetic, în prezență de clorură cuprică. După spălare cu apă, sulfoclorurile s-au purificat prin recristalizare din acid acetic.

3-Nitrobenzensulfoclorura s-a preparat prin metoda cunoscută /96/ de sulfoclorurare directă a nitrobenzenului, cu acid clorsulfonic la 105°C.

2,4-Dinitrobenzensulfoclorura s-a preparat prin sulfoclorurarea cu acid clorsulfonic a 2,4-dinitrobenzensulfonatului de sodiu, după o metodă menționată în literatură. /97/. S-a folosit

un raport în greutate sulfonat : acid clorsulfonic = 1 : 7. Reacția a durat 6 ore la 110°C. Turta de sulfoclorură s-a spălat cu apă multă, apoi cu apă și alcool. Pentru purificare s-a extras de câteva ori cu acid acetic și s-a recristalizat prin concentrare. 2,4-Dinitrobenzensulfonatul de sodiu s-a obținut prin metoda cunoscută de tratare a 2,4-dinitroclorbenzenului cu sulfid de sodiu în apă și alcool /99/.

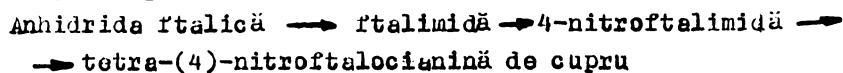
În sinteza sulfoclorurii ftalocianinei de cupru s-a pornit de la produsul comercial indigen Pigment albastru de ftalocianină R, care reprezintă forma de cristalizare α a ftalocianinei de cupru. Calitatea de pigment garantează un grad satisfăcător de puritate. Problema principală ce se pune în acest caz, este atingerea unui grad maxim de sulfoclorurare prin introducerea a patru grupe $-SO_2Cl$. Pentru realizarea acestui deziderat, în cadrul metodei aplicate au fost puse în valoare concluziile desprinse dintr-o lucrare recentă /100/, referitoare la efectul pozitiv al prezenței clorurii de piro-sulfuril asupra randamentului sulfoclorurării în acid clorsulfonic. În acest scop a fost folosit acid clorsulfonic în prealabil îmbogățit cu 10% trioxid de sulf. Acesta a fost obținut la rîndul lui prin fierbere de oleum 65% și apoi a fost barbotat direct în acidul clorsulfonic folosit. Tot pentru asigurarea unui grad maxim de sulfoclorurare a fost adăugată în ultima fază a reacției clorura de tionil, conform recomandărilor unor procedee cunoscute de obținere a tetrasulfoclorurii /101/. Practic, sulfoclorurarea s-a realizat prin introducerea ftalocianinei de cupru în acid clorsulfonic cu conținut de 10% SO_3 liber, agitare 4 ore la 130-135°C, apoi răcire la 80°C, adăugare de clorură de tionil, menținere 1 oră la 80°C și, în sfîrșit, stingere la 0°C prin scurgere peste apă și gheață multă. Turta de tetrasulfoclorură s-a spălat cu apă pentru reducerea acidității. S-a folosit imediat, pentru a se evita pe cît posibil o eventuală hidroliză în timp a uneia din grupele $-SO_2Cl$.

1.5. Sinteza aminelor.

4-Amino-N,N-dimetilanilina s-a preparat din N,N-dimetilanilina prin nitrozare urmată de reducere cu zinc și acid clorhidric după o metodă cunoscută /102/, /103/. Datorită marelui instabilități la ședere, ea s-a folosit imediat în reacțiile de preparare a sulfonamidelor.

3-Amino-N,N-dimetilanilina s-a preparat prin reducerea Béchamp a 3-nitro-N,N-dimetilanilinei. La rîndul ei aceasta a fost obținută prin nitrarea cu amestec sulfonitric a sulfatului N,N-dimetilanilinei, printr-un procedeu cunoscut /134/. Separarea izomerilor meta- și para- s-a făcut prin precipitarea fracționată cu amoniac apos a nitromasei stînsă peste apă și gheață. După filtrare și spălare cu apă, 3-nitro-N,N-dimetilanilina s-a purificat prin recristalizare din alcool.

Tetra-(4)-aminoftalocianina de cupru s-a obținut prin reducerea nitroftalocianinei corespunzătoare. La rîndul ei, aceasta a fost sintetizată pornindu-se de la anhidrida ftalică prin parcurgerea următoarelor etape :



Ftalimida s-a obținut prin barbotare cu amoniac gazos pînă la saturare în topitura de anhidrida ftalică încălzită treptat de la 170°C la 240°C /105/.

4-Nitroftalimida s-a preparat prin nitrarea ftalimidei astfel obținute, la 80°C, cu amestec sulfonitric obținut din HNO₃ și oleum 10% /106/. Pentru purificare, 4-nitroftalimida s-a recristalizat din alcool.

Tetranitroftalocianina de cupru a fost preparată după metoda generală a condensării ftalocianinice /27/, /28/, /31/, /107/, din 4-nitroftalimidă, uree și clorură cuprică, în prezența molibdatului de amoniu și folosind ca solvent triclorbenzen. După 3 ore de menținere la 210°C condensarea a fost terminată. Pentru separarea solventului a fost folosită o metodă originală pusă la punct și verificată în fabricarea ftalocianinei neșubstituite /92/. Masa de reacție de la condensare s-a scurs încet peste acid sulfuric 96%, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 100-105°C. După 2 ore de agitare s-a lăsat să stea peste noapte. Se separă 2 straturi : la partea inferioară soluția nitroftalocianinei și produsele secundare în acid sulfuric, iar deasupra solventul. Stratul inferior s-a scurs peste apă caldă cu care ocazie a precipitat tetranitroftalocianina de cupru. După filtrare s-a resuspendat în apă aloalină fierbinte. Operațiile de suspendare în apă caldă alcalinizată la pH = 9 și apoi în apa acidulată cu acid clorhidric la pH = 2 s-au repetat alternativ de 3 ori pentru îndepărtarea substanțelor secundare.

Pentru reducerea tetra-(4)-nitroftalocianinei de cupru literatura recomandă mai multe metode /31/, /108/, care prevăd efectuarea reducerii cu clorură stanoasă, cu hidrosulfid de sodiu, sau cu sulfură alcalină. Încercările efectuate în cadrul lucrării de față, au permis concluzia că rezultatele cele mai bune se obțin făcând reducerea cu sulfură de sodiu. Randamentul reducerii este foarte ridicat iar produsul mai ușor de purificat. Efectuarea reducerii cu hidrosulfid în condițiile recomandate în /31/ a condus la complicații datorită producerii paralele a reacției Piria, cu formarea scizilor sulfamici ai aminoftalocianinei de cupru.

În varianta adoptată, reducerea s-a făcut în mediu apos alcalin respectând un raport în greutate sulfură de sodiu : tetranitroftalocianină de 1 : 3,9. Reducerea a fost practic terminată după cca 3 ore fierbere sub reflux. Formarea tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru se urmărește foarte bine prin schimbarea culorii suspensiei în verde. La sfârșit, suspensia se filtrează. Turta se reia în apa alcalinizată la $pH = 9$ și încălzită la $80-90^{\circ}C$, se filtrează și se spală cu apă multă pînă ce filtratul este incolor și numai conține ioni S^{2-} . Apoi, turta se suspendă în apă, de data aceasta acidulată la $pH = 2$ și încălzită la $80-90^{\circ}C$, se filtrează și se spală de asemeni cu apă pînă la filtrat incolor. Procedura se reia alternativ de 3-4 ori pînă la îndepărtarea tuturor produselor secundare solubile în apă. Este interesantă schimbarea culorii aminoftalocianinei din verde în albastru-clar în mediu acid, datorită protonării grupelor amino. Final tetraaminoftalocianina de cupru se purifică prin dizolvare fracționată în N,N-dimetilformamidă. Fracțiunile greu solubile conțin alături de aminoftalocianină în principal nitroftalocianină nereacționată și alte produse intermediare insolubile în dimetilformamidă. Ele se rețin prin filtrare.

1.6. Criterii de puritate și de identificare

Este cunoscut faptul că în general sulfonamidele simple sînt substanțe cristaline care se disting prin puncte de topire caracteristice /66/. Din acest motiv, punctele de topire au fost adoptate în prezenta lucrare drept principal criteriu de puritate pentru sulfonamidele I - XV. În cursul operațiilor de purificare, menținerea constantă a punctului de topire după

3 operații succesive s-a considerat a fi dovada atingerii gradului maxim de puritate.

Determinarea punctelor de topire s-a făcut la scara micro după Kofler /109/. Un interval de topire observat de 1,5-2°C la o viteză de creștere a temperaturii de 4°C/minut, s-a considerat a corespunde unei purități satisfăcătoare, bineînțeles cu condiția ca limitele intervalului să nu se schimbe după o nouă operație de purificare.

În cazul sulfonamidelor I, II, IX, X, XI, XII, XIII, XIV și XV punctele de topire obținute au putut fi comparate cu date din literatură.

Un alt criteriu de puritate aplicat de data aceasta pentru sulfonamidele I - IX și XVI - XVII este cel cromatografic. În cazul sulfonamidelor menționate puritatea s-a verificat prin cromatografie în strat subțire folosindu-se o metodă utilizată pentru sulfonamide cu structură înrudită /110/. S-a lucrat pe silica-gel folosindu-se drept eluent un amestec acetat de etil-benzen în raportul 20 : 8.

În cazul sulfonamidei XVI s-a aplicat cromatografie și pe hirtie, folosindu-se metodologia uzuală pentru colanți acizi prevăzută de STAS 6330-68.

În cazul sulfonamidelor III, IV, V, VI, VII, și VIII care nu sînt menționate în literatură, a fost efectuată analiză elementară. Rezultatele determinărilor sînt prezentate la capitolul II.7.

2. Spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale sulfonamidelor I - XV.

2.1. Spectrele sulfonamidelor X - XV.

Au fost determinate spectrele de absorbție în soluție de alcool etilic. Pentru evitarea pe cît posibil a domeniului în care sulfonamidele ar putea da asociații, determinările s-au executat la grosimi mari ale cuvei și concentrații minime ale soluției. Efectiv s-a lucrat în cuvă de 4 cm și la concentrații

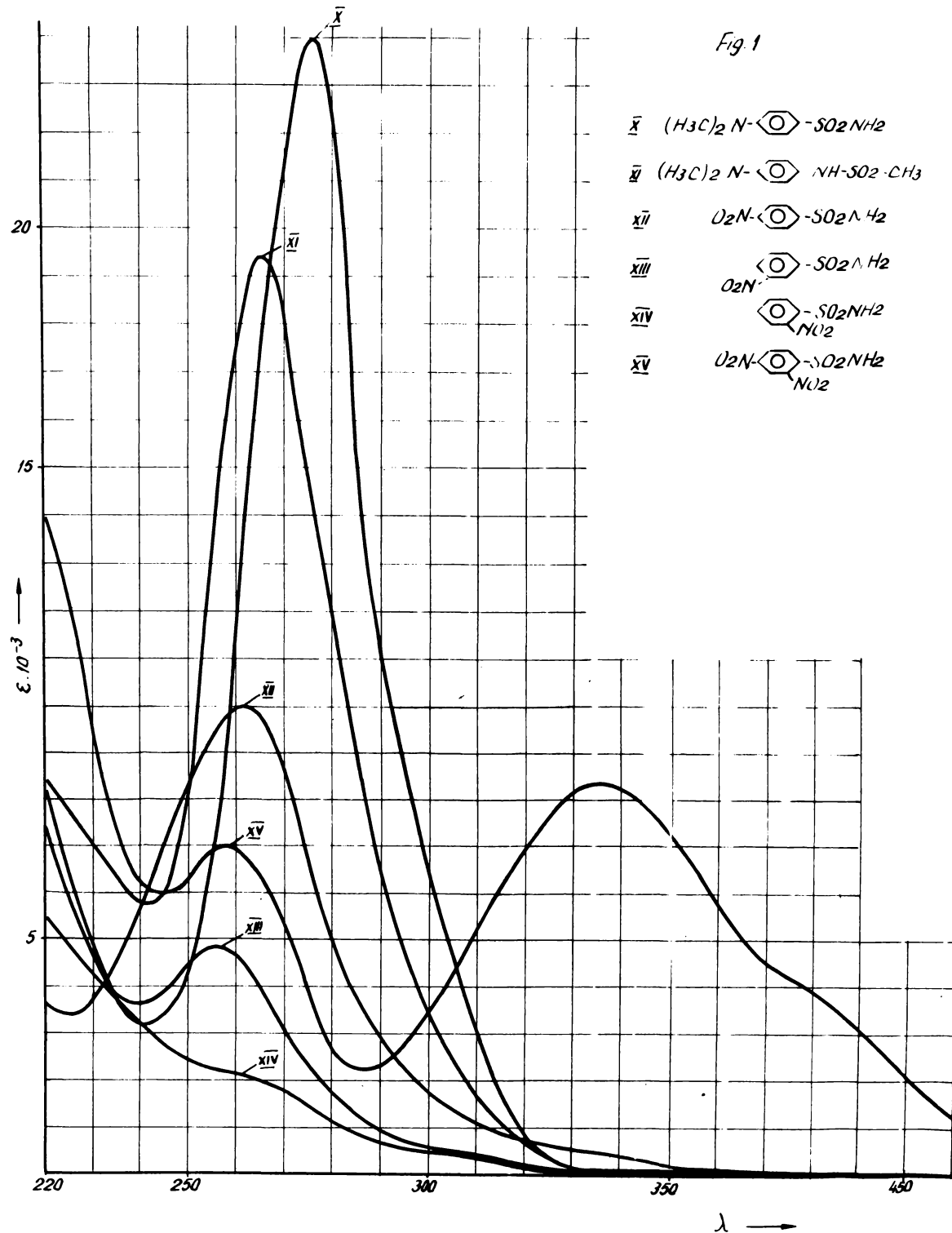


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale sulfonamidilor X - XV.

de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l în cazul sulfonamidelor X - XIV și la concentrația de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l în cazul sulfonamidei XV.

Curbele de absorbție astfel determinate sînt redată în fig.1.

Maximele de absorbție sînt prezentate în tabela 1.

Pentru a oferi posibilitatea aprecierii interacțiunii substituenților și influenței asupra benzilor 260 (secundară) și 200 (principală) ale sistemului benzenic, în aceeași tabelă au fost cuprinse și maximele reproduse după date din literatură pentru unii derivați monosubstituiți, precum și pentru 4-dinitrobenzen și 4-amino-N,N-dimetilanilină.

Dintre spectrele substanțelor cercetate, în literatură sînt menționate cele ale sulfonamidelor I /83/, /111/, XI /12/ și XII /12/. Valorile maxime determinate coincid cu datele din literatură, cu excepția benzii a doua a sulfonamidei XII care nu este menționată în lucrarea citată /12/.

Din examinarea spectrelor din fig.1, precum și a maximele din tabela 1, se desprind următoarele concluzii :

- înlocuirea grupei $-NH_2$ cu $-NH-SO_2-CH_3$ atrage după sine schimbări importante în mezeria moleculei, după cum arată comparația dintre maximele 4-amino-N,N-dimetilanilinei și sulfonamidei XI. În timp ce $-NH_2$ este un auxocrom veritabil, $-NH-SO_2-CH_3$ se comportă aproape ca un antiauxocrom. În spectrul sulfonamidei XI banda secundară (banda 260) nu mai apare deplasată batocrom, în schimb prima bandă principală (banda 200) este deplasată la 265 nm și acoperă banda 260. Spectrul sulfonamidei XI se apropie de al sulfonamidei X, în care auxocromul $-N(CH_3)_2$ interacționează cu antiauxocromul slab $-SO_2NH_2$. Aceasta confirmă conjugarea dintre $-SO_2-$ și $-NH-$ în cadrul grupei sulfonamidice. Urmarea directă este blocarea în mare măsură a electronilor neparticipanți de la azotul amidic, $-NH-$ nemai putînd funcționa ca doner în interacțiunea cu nucleul benzenic.

- funcția grupei sulfonamidice se desprinde evident la cercetarea spectrelor sulfonamidelor XII - XV. Interacțiunea cu grupa nitro- este la prima vedere în concordanță cu regulile cunoscute ale disubstituției nucleului benzenic cu doi antiauxocromi (pag. 17). Deplasarea batocromă a benzii secundare are loc mai mult în cazul para-disubstituției : sulfonamida XII este galbenă, pe cînd sulfonamidele XIII și XIV nu au culoare. Introducerea în 4-nitrobenzensulfonamidă a unui nou electroreceptor

TABELA 1

Maximale de absorbție ale sulfenamidelor X - XV (după determinări proprii) și ale unor derivați benzenici simpli (după date din literatură).

Substanțe	Banda 260		Banda 200		Ref. lit.
	λ_{max}	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	
$C_6H_5NO_2$			269	7,8	/42/
$C_6H_5-SO_2NH_2$	264	0,74	217	9,7	/42/
$C_6H_5-NH_2$	280	1,43	230	8,6	/42/
$C_6H_5-N(CH_3)_2$	298	1,80	252	14,1	/42/
$4-(H_3C)_2N-C_6H_4-NH_2$	313	2,0	250	15,8	/112/
$4-O_2N-C_6H_4-NO_2$	340	0,5	260	15,37	/18/
$4-(H_3C)_2N-C_6H_4-NH-SO_2-CH_3$ (XI)	-	-	265	19,5	-
$4-(H_3C)_2N-C_6H_4-SO_2-NH_2$ (X)	-	-	276	24,5	-
$4-O_2N-C_6H_4-SO_2-NH_2$ (XII)	340	0,45	262	10,0	-
$3-O_2N-C_6H_4-SO_2-NH_2$ (XIII)	306	0,56	256	4,9	-
$2-O_2N-C_6H_4-SO_2-NH_2$ (XIV)	307	0,49	261	2,1	-
$2,4-(O_2N)_2-C_6H_3-SO_2-NH_2$ (XV)	340	8,3	259	4,8	-

LIBRARY
UNIVERSITY OF
BUPT

în poziția 2-, atrage după sine în mod așteptat un efect batocrom puternic. Sulfonamida XV are culoare brun-verzuie.

Pe de altă parte, comparând benzile secundare ale sulfonamidei XII și 4-dinitrobenzenului, atrage atenția diferența practic neglijabilă dintre poziția și intensitatea maximului. Această constatare pune însă în dificultate explicarea benzii secundare a sulfonamidei XII ca rezultat exclusiv al interacțiunii antiauxocromilor $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ și $-\text{SO}_2$, căci implicit ar trebui să se admită că substituentul $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ este un antiauxocrom aproape la fel de puternic ca $-\text{NO}_2$. Ori aceasta este în contradicție cu cunoștințele actuale despre conjugarea grupei sulfonamidice cu nucleul benzenic pe care este greșită (pag.1-2 și 15). Asupra acestor aspecte se va reveni la cap.II.3.

2.2. Spectrele sulfonamidelor I și II.

Au fost determinate curbele de absorbție ale celor două sulfonamide în soluție alcoolică. S-a lucrat la concentrație de $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l și grosime de cuvă de 2 cm. Curbele obținute sînt prezentate în fig.2.

Spectrele ambelor sulfonamide sînt menționate în literatură. Au fost determinate de Izmailski și Cecegoeva și prezentate în lucrarea citată /12/.

În cazul sulfonamidei I, curba de absorbție din fig.2 prezintă o bună concordanță cu datele din literatură. Din analiza curbei se desprinde clar concluzia că sistemele corespunzînd semistructurilor își păstrează individualitatea suferind însă unele modificări ca urmare a interacțiunii între ele.

În comparație cu 4-nitroanilina ($\lambda_{max} = 377$ nm, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 25,8$ /113/), a doua bandă a sulfonamidei I este mai slabă și deplasată hipocrom ($\lambda_{max} =$ oca 330 nm, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 13,4$). În comparație cu sulfonamida X ($\lambda_{max} = 276$ nm, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 24,5$) prima bandă este deplasată batocrom și este mai intensă ($\lambda_{max} = 282$ nm, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 35,4$). Aceste mutații, urmare a interacțiunii prin intermediul grupei sulfonamidice, pot fi explicate astfel :

Datorită electroafinității $-\text{SO}_2-$, electronii neparticipanți ai $-\text{NH}-$ nu mai pot interacționa ca în 4-nitroanilină cu restul 4-nitro-benzenic, și aceasta are drept consecință scăderea mezomeriei sistemului. Pe de altă parte, legarea de $-\text{NH}-$ a restului 4-nitro-benzenic, cu care totuși interacționează

Fig. 2

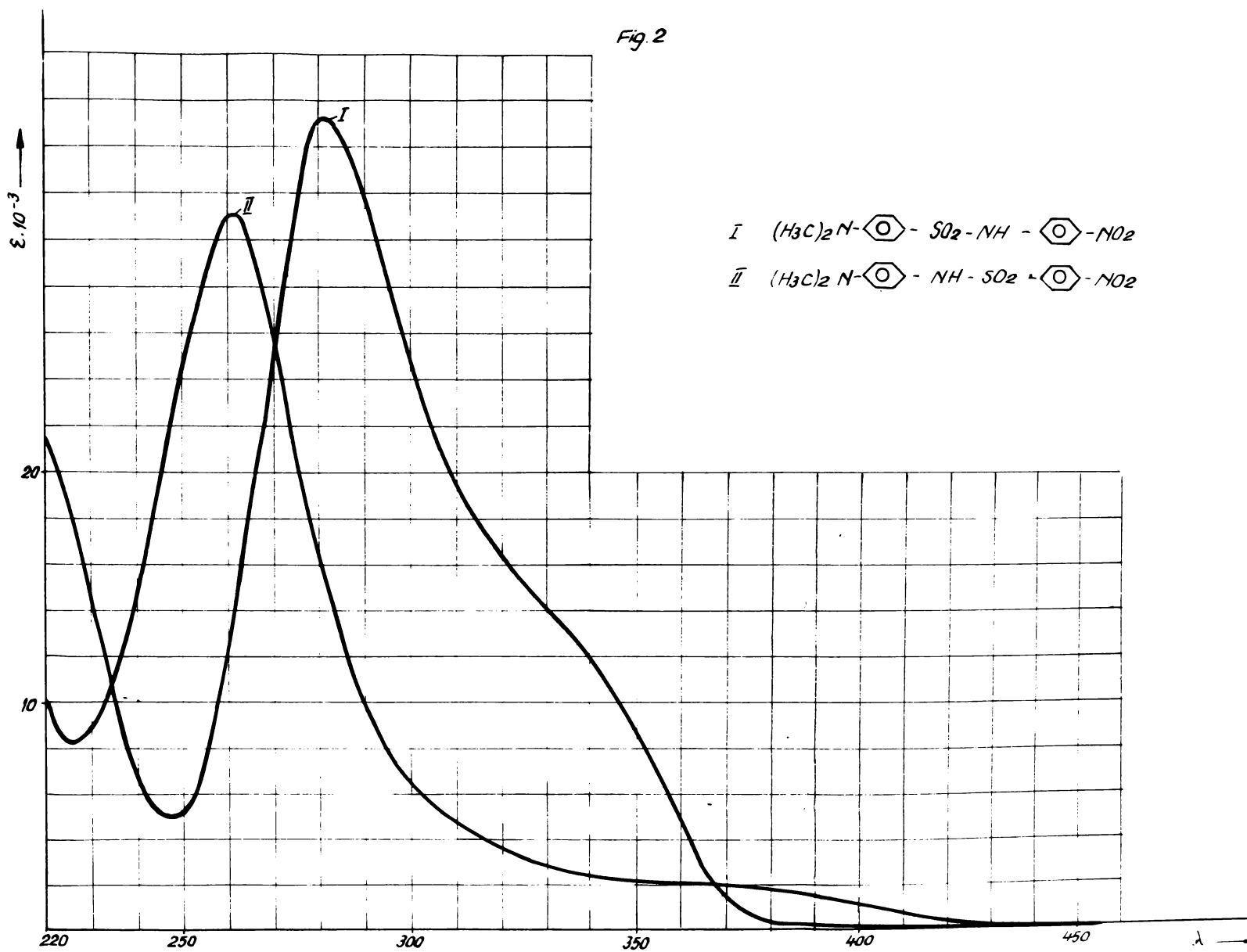
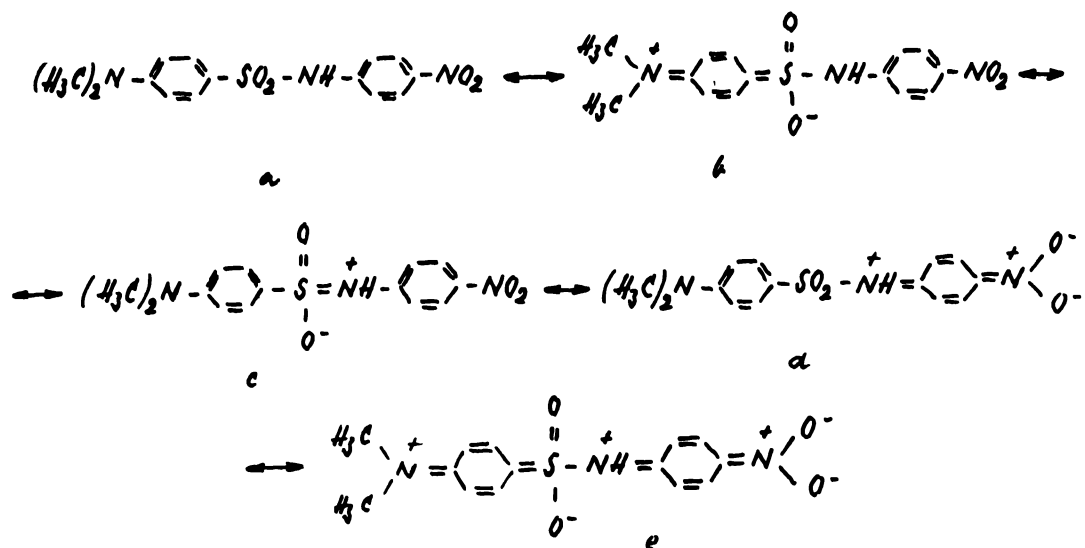


Fig. 2. Spectrele absorbante ale compuşilor I şi II în alcool etilic la concentraţia $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l

grație electroafinității acestuia, reduce conjugarea dintre $-SO_2-$ și $-NH-$ în comparație cu sulfonamida nesubstituită (X). Pentru a satisface propria electroafinitate, $-SO_2-$ recurge în măsură mai mare la restul dimetilamino-benzenic, cu alte cuvinte produce o creștere a conjugării dintre $-N(CH_3)_2$ și $-SO_2-$ în semistructura sulfonamidică.

În afara acestor interacțiuni, din examinarea spectrului nu se poate deduce existența unui sistem unitar de conjugare la nivel molecular, ceea ce permite concluzia că la mezo-merie contribuie în proporție foarte mică structura e :



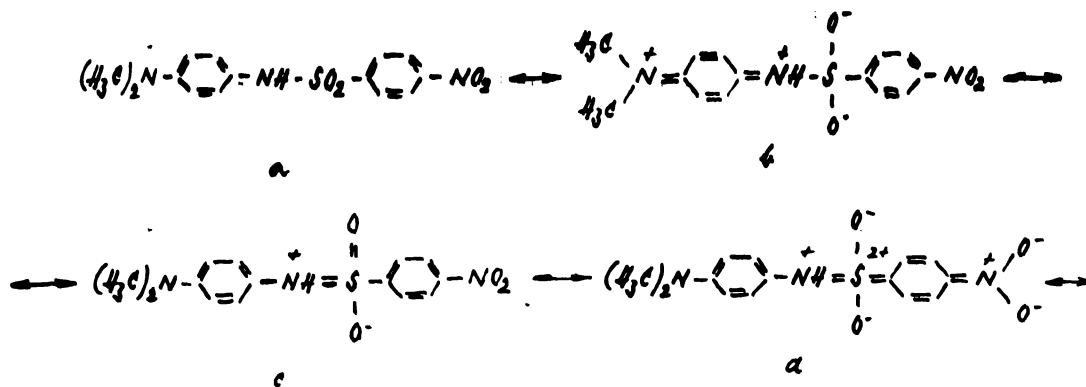
În cazul sulfonamidei II, curba de absorbție din fig.2 prezintă diferențe în zona benzii a doua față de spectrul determinat de Izmailski și Cecoșova.

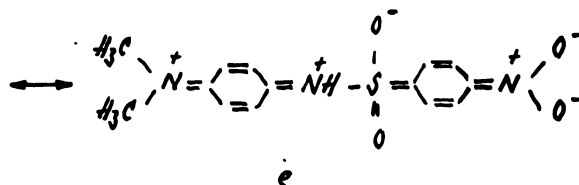
Spre deosebire de situația sulfonamidei I, semistructurile sulfonamidei II prezintă principala bandă de absorbție în același domeniu spectral. Aceasta îngreunează întrucâtva interpretarea. Atrage însă atenția că ϵ_{max} al primei benzi a sulfonamidei II este numai cu puțin mai mare decât suma valorilor ϵ_{max} ale benzilor principale ale sulfonamidelor XI și XII : $\lambda_{max} = 262 \text{ nm}$ și $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 31,17$, față de $\lambda_{max} = 265 \text{ nm}$ și $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 19,5$, respectiv $\lambda_{max} = 262 \text{ nm}$ și $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 10,0$ (vezi și tabelele 1 și 2). Aceasta dovedește că sulfonamida XI reflectă destul de bine starea electronilor din semistructura aminică a sulfonamidei II și, totodată, că această stare este diferită de cea din

4-amino-N,N-dimetilanilina ($\lambda_{max} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 15,8$) sau din N,N-dimetilanilina ($\lambda_{max} = 252 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3} = 14,1$). Rezultă de asemeni că interacțiunea sistemului 4-fenilen-diaminic la nivelul întregii molecule, în măsura în care aceasta se reflectă în prima bandă de absorbție, nu depășește grupa $-\text{SO}_2-$. Influența restului 4-nitro-benzenic legat de $-\text{SO}_2-$ este foarte puțin sesizabilă în zona primei benzi.

În ce privește banda a doua a sulfonamidei II, Izmailski și Cecegoeva afirmă în lucrarea citată /12/ că ea apare numai la concentrații ale soluției de ordinul a 10^{-2} moli/l și că are un maxim la cca 380 nm. Determinările spectrofotometrice ce stau la baza curbei de absorbție din fig.2 dovedesc însă că sulfonamida II prezintă o a doua bandă și la concentrații sub 10^{-2} moli/l și că această a doua bandă are un maxim pe la 360 nm. Rezolvării acestei contradicții i se va acorda mai departe un spațiu corespunzător (pag.78).

Deocamdată ne limităm la unele observații. Mai întâi remarcăm faptul că dintre cele două componente identificate ca contribuind la absorbția din zona primei benzi, numai sulfonamida XII prezintă o a doua bandă în zona celei de a doua benzi a sulfonamidei II (tabela 1). Ea este însă mult mai slabă decât aceasta din urmă, iar poziția maximului este deplasată hipsochrom ($\lambda_{max} = 340 \text{ nm}$, față de 360 nm). Pornind de la aceste premise se poate afirma că creșterea absorbției în zona benzii a doua a sulfonamidei II reflectă interacțiunea dintre sistemul electronic al sulfonamidei XII și cel al substituentului dimetilanilic, sau altfel exprimat, că reflectă contribuția structurii e la mezoimeria moleculei de sulfonamidă II :





Asupra acestei chestiuni se va reveni la cap.II.3.

Intrucit atit sulfonamida I cit si sulfonamida II con-
tin in molecula cite o grupare bazica $-(CH_3)_2$, si una acida,
grupa $-NH-$ sulfonamidica, exista posibilitatea influentarii siste-
melor electronice prin protonare, respectiv deprotonare. Pe
aceasta cale pot fi obtinute date valoroase privind modul de con-
stituire a sistemelor de electroni π delocalizati din molecula
de sulfonamidă,

In fig.3 sint prezentate spectrele de absorbtie ale
sulfonamidelor I si II determinate in solutie alcoolică apoasă
acidă, la $pH = 2$, si alcalină, la $pH = 10$. Solutiile supuse
determinarilor spectrofotometrice au fost preparate pornind de
la solutia alcoolică de sulfonamidă careia i s-a adăugat solutie
1N de acid clorhidric, respectiv de hidroxid de sodiu, pînă la
atingerea unei valori a pH-ului amestecului de 2, respectiv 10,
măsurată la pH-metru.

In comparatie cu spectrele determinate in solutie
alcoolică simplă, curbele de absorbtie in mediu acid si alcalin
prezintă deosebiri mari si interesante. In cazul ambelor sulfon-
amide culoarea solutiei acide este mai deschisă, pe cind cea a
solutiei alcaline este mult mai închisă. Aceasta se datorește
unor efecte de halocromie, consecință a protonării in mediu
acid a grupei $-(CH_3)_2$ si transformării in cation a moleculei
de sulfonamidă, respectiv a cedării protonului amidic in mediu
alcalin si transformării moleculei de sulfonamidă in anion.

In legătură cu curbele de absorbtie din fig.3 nu este
posibil să se facă afirmația că ele reprezintă spectrul catio-
nului sau anionului astfel format, intrucit este mai mult decit
probabil că alături de ioni există si molecule neionizate de
sulfonamidă, chiar si la aceste valori extreme ale pH-ului. Cu
o singură serie de determinări la o singură valoare a pH-ului
nu pot fi lămurite aceste aspecte. Pentru problematica lucrării
de față este interesantă însă numai tendința, direcția in care
se produc mutațiile in spectru odată cu formarea cationului sau
anionului si pentru aceasta curbele din fig.3 sint suficient de

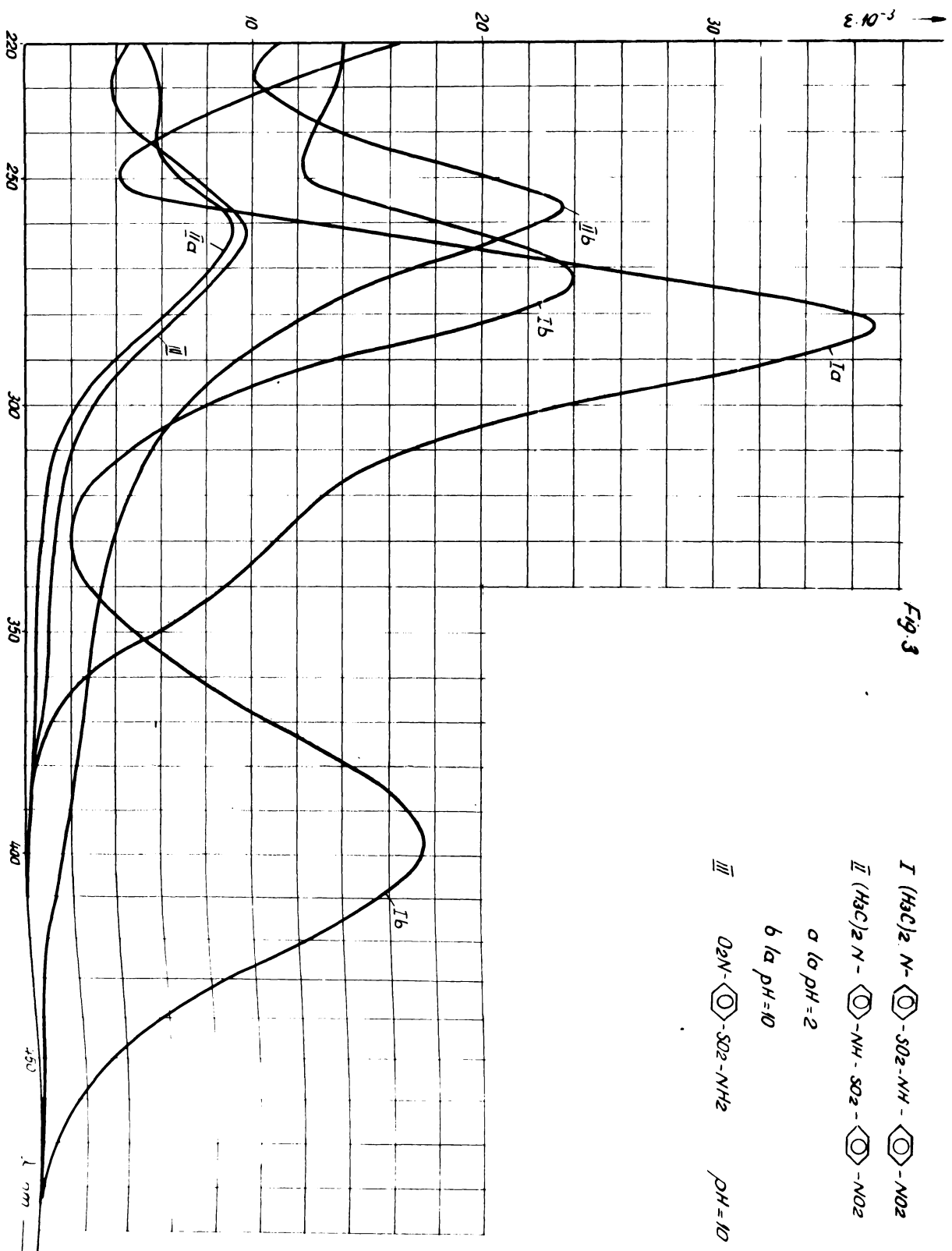


Fig. 3. Spectrele de absorbție ale sulfonamidelor I, II și III în alcool etilic și apă la pH 2 și 10.

concludente.

La ionizarea celor două sulfonamide trebuie să se luete în considerație următoarele :

- prin protonare grupa $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ pierde funcția de donor.
- prin deprotonare la azotul amidic apare o sarcină negativă capabilă să satisfacă în proporție mărită electroafinitatea grupelor $-\text{SO}_2-$ și $-\text{NO}_2$.

În cazul sulfonamidei I, cationul format în mediu acid prezintă o conjugare mai redusă a grupei $-\text{SO}_2-$ cu restul N,N -dimetilamino-benzenic întrucât $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nu mai este donor. Ca urmare, grupa $-\text{SO}_2-$ face apel în măsură sporită la electronii neparticipanți ai azotului amidic și aceasta are ca efect reducerea și mai mare a mezomeriei sistemului 4-nitroanilinic.

Este cunoscut faptul că datorită interacțiunii auxocromului $-\text{NH}_2$ cu antiauxocromul $-\text{NO}_2$, în spectrul 4-nitroanilinei se constată o deplasare batocromă maximă a benzii principale, care practic acoperă banda secundară, cele două benzi confundându-se în una singură cu un maxim la 377 nm /9/. Prin reducerea funcției donoare a substituentului $-\text{NHR}$, banda principală se retrage hipsocrom în funcție de capacitatea electroacceptoare a lui R. În cazul cationului sulfonamidei I, substituentul R este după cum am văzut mai sus un acceptor mai puternic decât substituentul din molecula neionizată.

Pe această bază se explică de ce în spectrul de absorbție al cationului sulfonamidei I banda a doua este mai slabă în intensitate și deplasată hipsocrom, în timp ce prima bandă se regăsește la aceeași lungime de undă și este chiar ceva mai intensă. În zona primei benzi efectul întreruperii conjugării dintre $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-$ și $-\text{SO}_2-\text{NHR}$ în semistructura sulfonamică este deci pe deplin compensat de retragerea hipsocromă a benzii principale a sistemului 4-nitroanilinic.

În cazul anionului sulfonamidei I, format în mediu alcalin prin cedarea protonului amidic, apariția sarcinei negative satisface în mare măsură atât electroafinitatea grupei $-\text{SO}_2-$ cât și cea a restului $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$. Ca urmare, pe de o parte se reface în mare măsură mezomeria sistemului 4-nitroanilinei, pe de altă parte se reduce conjugarea grupei $-\text{SO}_2-$ cu restul $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$. Se remarcă deosebit de bine efectul separator, spectrul apărând aproape "tăiat" în două.

TABELA 2

Maximele de absorbyie ale sulfonamidelor I - IX.

Sulfonamida	Banda intia		Banda a doua	
	λ_{max}	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-SO_2-NH-\langle \bar{O} \rangle-NO_2$ (I)	282	35,4	330	13,4
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-NH-SO_2-\langle \bar{O} \rangle-NO_2$ (II)	262	31,17	360	1,99
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-SO_2-NH-\langle \bar{O} \rangle^{NO_2}$ (III)	282	33,3	356	1,82
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-NH-SO_2-\langle \bar{O} \rangle^{NO_2}$ (IV)	262	29,5	314	4,1
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-SO_2-NH-\langle \bar{O} \rangle^{O_2N}$ (V)	282	31,5	346	3,95
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-NH-SO_2-\langle \bar{O} \rangle^{O_2N}$ (VI)	262	27,2	318	2,87
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-SO_2-NH-\langle \bar{O} \rangle^{O_2N}-NO_2$ (VII)	283	29,7	368	5,3
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-NH-SO_2-\langle \bar{O} \rangle^{O_2N}-NO_2$ (VIII)	261	28,0	449	12,0
$(H_3C)_2N-\langle \bar{O} \rangle-NH-SO_2-\langle \bar{O} \rangle^{O_2N}-NO_2$ (IX)	259	31,2	349	1,98

În cazul sulfonamidei II, cationul format în mediu acid prezintă o deplasare hipsocromă, concomitent cu o scădere destul de mare în intensitate a ambelor benzi.

În schimb, spectrul anionului prezintă mutații diferite la cele două benzi. Prima bandă este deplasată mai hipsocrom decât cea a cationului, dar este mai puțin redusă în intensitate în comparație cu prima bandă a sulfonamidei neionizate. În zona bandei a doua se constată o creștere foarte pronunțată a intensității, însoțită de un efect batocrom evident. Maximul devine greu sesizabil datorită creșterii absorbției în zona 300 - 330 nm. Aceasta se explică prin refacerea sistemului 4-amino-N,N-dimetilanilinic ca urmare a apariției sarcinei negative la azotul amidic, ceea ce se exteriorizează pe de o parte în mutația suferită de prima bandă, pe de altă parte în reapariția celei de a doua benzi a sistemului 4-amino-N,N-dimetilanilinei în zona de la 300 - 330 nm. (vezi maximele 4-amino-N,N-dimetilanilinei în tabela 1).

Deplasarea batocromă și intensitatea absorbției în zona bandei a doua a anionului sulfonamidei II sînt deosebit de pronunțate. Fenomenul nu poate fi explicat prin simpla satisfacere a electroafinității grupelor electrofile din moleculă pe seama sarcinei negative devenite disponibile. Dacă lucrurile s-ar prezenta așa, ar fi însemnat că banda a doua a anionului sulfonamidei II să nu fie departe de cea a anionului sulfonamidei XII. În acesta din urmă sarcina negativă disponibilă este chiar mai mare decât la semistructură sulfonamidică a anionului sulfonamidei II.

Pentru comparație a fost determinat spectrul de absorbție al sulfonamidei XII la pH = 10, în aceleași condiții ca pentru sulfonamida II. Curba este prezentată în fig.3. Reiese clar deosebirea netă între benzile a doua ale celor doi anioni.

Aceasta înseamnă că surplusul de sarcină negativă nu anulează interacțiunea sistemului 4-nitrobenzensulfonamidic cu substituentul de la azotul amidic, care se pare că joacă un rol însemnat în deplasarea benzii a doua a sulfonamidei II.

2.9. Verificarea ipotezei formării complexului

EDA al sulfonamidei II.

V.A. Izmailski și E.V. Cecegoeva au susținut formarea unui complex EDA prin asocierea moleculelor de sulfonamidă II bazându-se pe următoarele argumente :

- La creșterea concentrației soluției de sulfonamidă II de la 10^{-4} la 10^{-2} moli/l, se constată o deplasare batocromă în zona de la lungimi de undă mari a ramurii coboritoare a curbei de absorbție. Autorii constată apariția unui nou maxim de absorbție pe la 380 nm.

- Deplasarea batocromă este și mai mare la adăugarea de N,N-dimetilanilină sau dacă se lucrează cu soluția sulfonamidei II în N,N-dimetilanilină.

- Amestecul substanțelor $O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4$ și $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4$ considerate drept semistructuri ale sulfonamidei II, prezintă la concentrația de 10^{-2} moli/l o deviere de la aditivitatea perfectă a spectrelor, și anume : ramura coboritoare de la lungimi de undă mari, a curbei reprezentând suma coeficienților de extincție ai celor două substanțe, suferă de asemeni o deplasare batocromă. Se constată însă de către autorii ipotezei că această deplasare este inferioară celei înregistrată la sulfonamida II, și că nu prezintă un maxim sesizabil.

În cele ce urmează se vor analiza pe rând cele trei argumente :

- Având în vedere valorile mari ale extincției la concentrația de 10^{-2} moli/l, Izmailski și Cecegoeva au fost nevoiți în lucrarea citată $\chi 12$ să se limiteze la observații privind zona spectrală de la lungimi de undă mai mari de 325 nm. Acestea au fost comparate cu rezultatele obținute la concentrații de 10^{-4} moli/l. La creșterea concentrației de la 10^{-4} la 10^{-2} moli/l autorii au constatat o depășirea a limitei de absorbție de 12 nm la valoarea $\log \epsilon = 2$ și de 18 nm la valoarea $\log \epsilon = 1$, spre lungimi de undă mai mari. Această constatare coroborată cu observarea unui nou maxim de absorbție la 372 - 385 nm constituie suportul ipotezei formării complexului EDA, care la rândul lui ar fi responsabil pentru apariția culorii portocalii la sulfonamida II.

O analiză critică acestui raționament ar trebui să aibă în vedere următoarele :

Faptul că coeficienții de extincție se modifică cu creșterea concentrației dovedește o nerespectare a legii Lambert-Beer. Constanța coeficienților de extincție postulată de aceasta este valabilă însă numai în soluții diluate (pag.12). Pe măsura creșterii concentrației, pot apărea efecte de concentrație care să determine ele însele o creștere a coeficienților de extincție. Această creștere ar afecta însă întreaga curbă de absorbție. În orice caz, pentru a avea certitudinea identificării bandei de transfer de sarcină a complexului FDA este necesară și examinarea domeniului spectral de la lungimi de undă sub 325 nm în care sulfonamida II prezintă absorbția importantă. Pentru aceasta ar trebui făcute determinări la concentrații sub 10^{-2} moli/l la care creșterea coeficienților de extincție în zona de lungime de undă mai mare de 325 nm se păstrează, dar la care exista posibilitatea măsurării extincției în domeniul de lungime de undă sub 325 nm.

Ar trebui mai bine studiată curba de absorbție la o concentrație la care legea Lambert-Beer se respectă. Numai în raport cu această curbă poate fi stabilită cu siguranță apariția unui maxim de absorbție nou. În lucrarea citată /12/ nu se verifică dacă concentrația de 10^{-4} moli/l corespunde unei asemenea situații. În aceste condiții, simpla comparație a unei porțiuni din curba de absorbție determinată la numai două concentrații alese arbitrar, este insuficientă în raport cu importanța deducției.

Ar mai putea fi făcută rezerva ca autorii nu supun unei verificări similare sulfonamida I, excluzând apriori posibilitatea ca aceasta să formeze complecși mezomeri FDA.

În scopul lămuririi aspectelor prezentate, am făcut determinări de extincție asupra soluțiilor alcoolice de sulfonamidă I și sulfonamidă II de concentrații cuprinse între $0,19 \times 10^{-3}$ și $0,34 \cdot 10^{-3}$ moli/l. Am lucrat cu grosimea ale cuvei de 0,1 cm pentru a înregistra cât mai multe date din domeniul de la lungimi de undă sub 325 nm în care extincțiile au valori mari. Rezultatele sînt prezentate în tabela 3 și 4 sub forma densităților optice. (rezultate la rîndul lor din împărțirea extincțiilor măsurate, prin grosimea cuvei). Determinările din cazul sulfonamidei I au fost făcute la temperatura camerei, egală cu 20°C . În cazul sulfonamidei II măsurătorile au fost făcute la 25°C prin thermostat. Se observă că la concentrații mari nu a fost posibilă cuprinderea întregului domeniu spectral în care cele sulfonamide

TABELA 3

Densitățile optice D ale soluțiilor de sulfonamida I în
în alcool etilic. Temperatura : 20°C.
(cm⁻¹)

Lung. de undă λ , nm	Concentrația, moli/l · 10 ³									
	0,190	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,001	8,342
230	2,77	4,99	5,88	7,59	10,37	14,25	17,67			
240	1,33	2,39	2,82	3,64	4,97	6,83	8,47	26,09		
253	0,95	1,71	2,01	2,60	3,55	4,88	6,05	14,35		
260	2,28	4,10	4,44	6,24	8,52	11,71	14,52			
270	4,56	8,21	9,67	12,48	17,04					
280	6,59	11,87	13,98	18,05						
290	6,08	10,94	12,90	16,64						
300	4,75	8,55	10,00	13,01	17,75					
310	3,67	6,60	7,78	10,04	13,70	18,84				
320	3,06	5,51	6,49	8,37	11,43	15,71	19,48			
330	2,64	4,75	5,60	7,23	9,87	13,57	16,82			
340	2,26	4,07	4,80	6,19	8,45	11,61	14,40			
350	1,67	3,01	3,55	4,58	6,25	8,59	10,65			
360	0,87	0,57	1,85	2,39	3,27	4,49	5,57	13,20		
370	0,23	0,41	0,49	0,62	0,85	1,17	1,45	3,44	6,10	10,01
380	0,06	0,10	0,12	0,16	0,21	0,29	0,36	0,86	1,52	2,50
390	0,04	0,07	0,08	0,10	0,14	0,20	0,24	0,57	1,02	1,66
400	0,035	0,065	0,075	0,10	0,135	0,185	0,23	0,545	0,965	1,585
410	0,025	0,045	0,05	0,07	0,09	0,13	0,16	0,37	0,66	1,08
420	0,02	0,035	0,04	0,05	0,07	0,10	0,12	0,29	0,51	0,835
430	0,015	0,125	0,03	0,04	0,055	0,08	0,10	0,23	0,41	0,67
440	0,01	0,02	0,025	0,03	0,04	0,06	0,07	0,17	0,30	0,50
450	0,005	0,015	0,015	0,02	0,03	0,04	0,05	0,115	0,20	0,33

prezintă absorbție. În pătrățelele libere valoarea extincției este mai mare de 2,0 și iese din domeniul de măsurare al spectrofotometrului.

În tabelele 5 și 6 sînt prezentate produsele $D_0 = \epsilon_0 \cdot c$ obținute prin înmulțirea coeficientului de extincție corespunzînd concentrației celei mai mici ($0,190 \cdot 10^{-3}$ mol/l) cu fiecare din valorile concentrațiilor la care a fost determinată densitatea optică D efectivă (tabele 3 și 4).

În cazul sulfonamidei I, se constată diferențe neglijabile între valorile D (tabela 3) și D_0 (tabela 5), ceea ce permite concluzia că coeficienții de extincție nu se modifică cu concentrația, deci sînt constante în domeniul spectral și intervalul de concentrație cercetat. Ceea ce înseamnă că pînă la concentrații egale cu $8,342 \cdot 10^{-3}$ mol/l, deci de aproximativ 10^{-2} mol/l, sulfonamida I nu formează nici un fel de asociație.

Situația este cu totul alta în cazul sulfonamidei II. Spre a ilustra faptele am întocmit tabela 7 în care sînt prezentate diferențele $\Delta D = D - D_0$. Se observă la lungimi de undă mai mari de 290 nm apare o variație a densității optice începînd de la concentrația de $0,976 \cdot 10^{-3}$ mol/l, datorată creșterii coeficienților de extincție. În acelaș timp, măsurătorile care au fost făcute în domeniul spectral cuprins între 230 - 290 nm arată o constantă a coeficienților de extincție în acest interval, pentru toate concentrațiile. Valorile maxime ale ΔD se înregistrează la lungimea de undă de 380 nm. În fig.4 se prezintă variația $\Delta D = f(c)$ pentru această lungime de undă și pentru lungimea de undă cea mai apropiată la care au fost posibile determinări la toate concentrațiile luate în analiză (respectiv $\lambda = 390$ nm). Se constată că de la concentrația de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l în sus, variația este liniară. Sub concentrația de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l variația nu mai este liniară. Punctul corespunzător determinării de la concentrația de $0,97 \cdot 10^{-3}$ mol/l se află sub dreapta ce unește toate celelalte puncte. Ținînd seama de acest fapt, cît și de faptul că la concentrația de $0,71 \cdot 10^{-3}$ mol/l deja nu se mai constată o modificare a densității optice, este posibilă o extrapolare a curbei pentru aflarea concentrației la care ΔD devine 0. Aceasta corespunde aproximativ valorii de $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

În fig.5 se prezintă spectrul, respectiv curba de absorbție a sulfonamidei II la concentrații ale soluției alcoolice sub $0,8 \cdot 10^{-3}$ și peste $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Se observă clar că la

T A B E L A 4

Densitățile optice D ale soluțiilor de sulfenamidă II în
alcozul etilic. Temperatura : 25°C.
(cm⁻¹)

Lung. de undă λ , nm	Concentrația, mol/l · 10 ³									
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	0,190	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,061	8,342
230	1,71	3,08	3,62	4,68	0,39	8,78	10,89			
240	2,66	4,79	5,64	7,28	9,94	13,66	16,94			
245	3,63	6,53	7,70	9,88	13,56	18,64				
250	4,46	8,04	9,47	12,22	16,68					
260	5,89	10,60	12,49	16,12						
270	4,82	8,69	10,23	13,21	18,03					
275	3,93	7,08	8,34	11,76	14,70	20,20				
280	3,15	5,68	6,69	8,63	11,79	16,20	20,09			
285	2,43	4,37	5,15	6,65	9,08	12,49	15,48			
290	1,87	3,37	3,97	5,12	6,99	9,66	11,98			
300	1,25	2,25	2,66	3,43	4,69	6,83	8,47	20,09		
$\frac{1}{2}$ 310	0,95	1,71	2,02	2,60	3,56	5,03	6,30	14,94		
$\frac{1}{2}$ 320	0,72	1,30	1,53	1,98	2,70	3,94	4,98	11,82		
$\frac{1}{2}$ 330	0,57	0,93	0,21	1,56	2,13	3,26	4,18	9,88	17,48	
$\frac{1}{4}$ 340	0,46	0,84	0,99	1,27	1,74	2,81	3,65	8,65	15,32	
$\frac{1}{2}$ 350	0,42	0,75	0,89	1,14	1,56	2,65	3,48	8,26	14,63	
$\frac{1}{2}$ 360	0,38	0,68	0,81	1,04	0,42	2,52	3,35	7,95	14,07	
$\frac{1}{2}$ 370	0,36	0,65	0,76	0,99	1,35	2,465	3,30	7,82	13,85	
$\frac{1}{2}$ 380	0,34	0,61	0,72	0,94	1,28	2,38	3,21	7,61	13,46	
$\frac{1}{2}$ 390	0,28	0,51	0,61	0,78	1,06	2,07	2,80	6,64	11,76	19,31
$\frac{1}{2}$ 400	0,19	0,34	0,41	0,52	0,71	1,50	2,07	4,91	8,69	14,26
$\frac{1}{2}$ 410	0,11	0,21	0,24	0,31	0,42	1,01	1,42	3,36	5,94	9,76
$\frac{1}{2}$ 420	0,07	0,13	0,16	0,21	0,28	0,715	1,02	2,41	4,27	7,01
430	0,03	0,05	0,06	0,08	0,12	0,49	0,71	1,68	2,97	4,88
440	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,30	0,45	1,06	1,88	3,09
450	0,025	0,005	0,01	0,01	0,015	0,17	0,265	0,63	0,12	2,83

TABELA 5

Produsele $D_0 = \epsilon_0 \cdot \epsilon$ pentru soluțiile alcoolice de sulfonamidă I la 20°C, în cm^{-1} .

Lung. de undă λ , nm	Coefic. de extinc. $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentrația, $\text{moli/l} \cdot 10^3$									
		0,090	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,081	8,342
230	14,6	2,774	4,993	5,884	7,592	10,366	14,250	17,666	41,902	74,183	121,793
240	7	1,330	2,394	2,821	3,640	4,970	6,832	8,470	20,09	35,567	58,394
250	5	0,950	1,710	2,015	2,600	3,550	4,880	6,050	14,350	25,405	41,710
260	12	1,200	4,104	4,836	6,240	8,520	11,712	14,520	34,440	60,972	100,104
270	24	4,560	8,208	9,672	12,480	17,040	23,424	29,040	68,880	121,944	200,208
280	34,7	6,593	11,867	13,984	18,044	24,637	33,867	41,987	99,589	176,311	289,467
290	32	6,080	11,944	12,896	16,640	22,720	31,232	38,720	91,840	162,592	266,944
300	25	4,750	8,550	10,075	13,000	17,750	24,400	30,250	71,750	127,025	202,550
310	19,3	3,667	6,601	7,778	10,036	13,703	18,837	23,353	55,391	98,063	161,001
320	16,1	3,059	5,506	6,488	8,372	11,431	15,714	19,481	46,257	81,804	134,306
330	13,9	2,641	4,754	5,602	7,228	9,869	13,566	16,819	39,893	58,9162	115,954
340	11,9	2,261	4,070	4,796	6,188	8,449	11,614	14,399	34,153	60,464	99,270
350	8,8	1,672	3,010	3,546	4,576	6,248	8,589	10,648	25,256	44,703	73,410
360	4,6	0,874	1,573	1,854	2,392	3,266	4,490	5,566	13,202	23,373	38,373
370	1,2	0,228	1,410	0,484	0,624	0,852	1,171	1,452	3,444	6,097	10,010
380	0,3	0,057	0,103	0,121	0,156	0,213	0,293	0,363	0,861	0,524	2,503
390	0,2	0,038	0,068	0,081	0,104	0,142	0,195	0,242	0,574	1,016	1,668
400	0,19	0,036	0,065	0,077	0,099	0,135	0,185	0,230	0,545	0,965	1,585
410	0,13	0,025	0,044	0,052	0,068	0,092	0,127	0,157	0,373	0,661	1,104
420	0,1	0,019	0,034	0,040	0,052	0,071	0,093	0,121	0,287	0,508	0,834
430	0,08	0,015	0,027	0,032	0,042	0,057	0,078	0,097	0,230	0,406	0,667
440	0,06	0,011	0,021	0,024	0,031	0,043	0,059	0,173	0,172	0,305	0,511
450	0,04	0,008	0,014	0,016	0,021	0,028	0,039	0,048	0,115	0,203	0,334

TABELA 6

Produsele $D_0 = \epsilon_0 \cdot c$ pentru soluțiile alcoolice de sulfonamidă II la 25°C, în cm^{-1} .

Lung. de undă, λ , nm	Coefic. extinc. $\epsilon \cdot 10^{-3}$ $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Concentrația, $\text{moli/l} \cdot 10^3$											
		k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}		
		0,190	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,081	8,342		
230	9	1,710	3,070	3,627	4,680	6,390	8,784	10,890	25,830	45,729	75,078		
240	14	2,660	4,788	5,642	7,280	9,940	13,664	16,940	40,180	71,134	116,788		
245	19,1	3,629	6,532	7,697	9,880	13,561	18,642	23,111	54,817	97,047	159,339		
250	23,5	4,465	8,037	9,471	12,220	16,685	22,936	28,435	67,445	119,414	196,037		
260	31	5,890	10,602	12,493	16,120	22,010	30,256	37,510	88,970	157,511	258,602		
270	25,4	4,826	8,687	10,236	13,208	18,034	24,790	30,734	72,898	129,057	211,887		
275	20,7	3,933	7,079	8,342	10,764	14,697	20,203	25,047	59,409	105,177	172,679		
280	16,6	3,154	5,677	6,690	8,632	11,786	16,202	20,086	47,642	84,345	138,477		
285	12,8	2,432	4,377	5,158	6,656	9,088	12,492	15,488	36,736	65,037	106,777		
290	9,85	1,872	3,369	3,970	5,122	6,994	9,662	11,979	28,413	50,302	82,586		
300	6,6	0,254	2,257	2,660	3,432	4,686	6,832	8,470	20,090	35,567	58,394		
310	5,0	0,950	1,700	2,015	2,600	3,550	4,880	6,050	14,350	25,405	41,700		
320	3,8	0,722	1,300	1,531	1,976	2,698	3,709	4,598	10,906	19,308	31,700		
330	3,6	0,570	1,026	1,209	1,560	2,130	2,928	3,630	8,610	15,243	25,026		
340	2,45	0,466	0,838	0,987	1,274	1,740	2,391	2,964	7,031	12,448	20,438		
350	2,2	0,418	0,752	0,887	1,144	1,562	2,147	2,662	6,314	11,178	18,352		
360	2	0,380	0,684	0,806	1,040	1,420	1,952	2,420	5,740	10,162	16,684		
370	1,9	0,361	0,650	0,766	0,988	1,349	1,854	2,299	5,453	9,654	15,850		
380	1,8	0,342	0,616	0,725	0,936	1,278	1,757	2,178	5,166	9,146	15,015		
390	1,5	0,285	0,513	0,605	0,780	1,065	1,464	1,815	4,305	7,621	12,513		
400	1	0,190	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	0,210	2,870	5,081	8,342		
410	0,6	0,114	0,205	0,242	0,312	0,426	0,586	0,726	1,722	3,049	5,005		
420	0,4	0,076	0,137	0,161	0,208	0,284	0,390	0,484	1,148	2,032	3,337		
430	0,15	0,029	0,051	0,060	0,078	0,107	0,244	0,303	0,718	1,270	2,086		
440	0,08	0,015	0,027	0,032	0,042	0,057	0,117	0,145	0,344	0,610	1,001		
450	0,02	0,004	0,007	0,008	0,010	0,014	0,029	0,036	0,086	0,152	0,250		

TABELA 7

Diferențele $\Delta D = D - D_0$ în cazul sulfonamidei II,
în cm^{-1} .

Lung. de undă λ, nm	Concentrația, $\text{moli/l} \cdot 10^3$									
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	0,190	0,342	0,403	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,081	8,342
i_1 230	0	+0,002	-0,007	0	0	-0,004	0			
240	0	+0,002	-0,002	0	0	-0,004	0			
245	+0,001	-0,002	+0,003	0	-0,001	-0,002				
250	-0,005	+0,203	-0,001	0	-0,005					
260	0	-0,002	-0,003	0						
270	-0,006	+0,603	-0,006	+0,002	-0,004					
275	-0,003	+0,001	-0,002	-0,004	+0,003	-0,003				
280	-0,004	+0,003	0	-0,002	+0,004	-0,002	+0,004			
285	-0,002	-0,007	-0,008	-0,006	-0,008	-0,002	-0,008			
290	-0,002	+0,001	0	-0,002	-0,004	+0,010	+0,018			
300	-0,004	-0,007	0	-0,002	+0,004	+0,074	+0,121	+0,508		
i_1 310	0	0	+0,005	0	+0,01	+0,150	+0,250	+0,590		
i_2 320	-0,002	0	-0,001	+0,004	+0,002	+0,231	+0,382	+0,918		
i_3 330	0	+0,004	+0,001	0	0	+0,332	+0,550	+1,270	+2,237	
i_4 340	-0,006	+0,002	+0,003	-0,004	0	+0,417	+0,686	+1,619	+2,872	
i_5 350	+0,002	-0,002	+0,003	-0,004	-0,002	+0,501	+0,818	+1,946	+3,452	
i_6 360	0	-0,004	+0,004	0	0	+0,569	+0,930	+2,210	+3,908	
i_7 370	-0,001	0	0	+0,002	+0,001	+0,612	+1,001	+2,367	+4,196	
i_8 380	-0,002	-0,006	-0,005	+0,004	+0,002	+0,628	+1,032	+2,444	+4,314	
i_9 390	-0,005	-0,003	+0,005	0	-0,005	+0,605	+0,985	+2,335	+4,139	+6,797
i_{10} 400	0	-0,002	+0,007	0	0	+0,526	+0,800	+2,040	+3,609	+5,918
i_{11} 410	-0,004	+0,005	-0,002	-0,002	-0,006	+0,423	+0,694	+1,630	+2,891	+4,755
i_{12} 420	-0,006	-0,007	-0,001	+0,002	-0,004	+0,326	+0,536	+1,262	+2,238	+3,673
430	+0,001	-0,001	0	+0,002	-0,007	+0,248	+0,405	0,961	+1,701	+2,796
440	+0,005	-0,007	-0,002	-0,002	-0,007	+0,185	+0,302	+0,717	+1,270	+2,085
450	+0,015	-0,002	+0,002	0	+0,001	+0,141	+0,230	+0,545	+0,965	+1,584

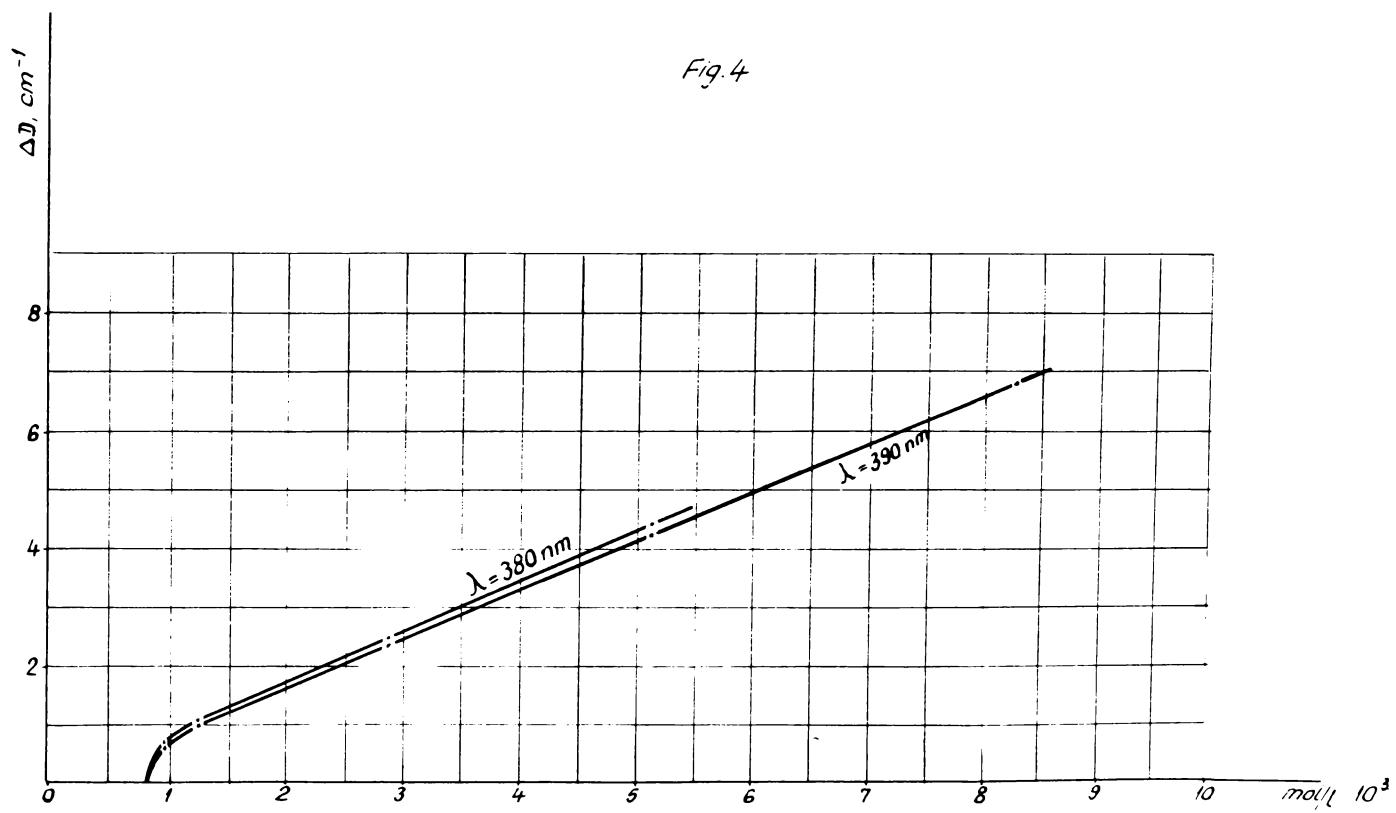


Fig.4. Variația creșterii densității optice ΔD cu concentrația soluției alcoolice de sulfonamidă II la două lungimi de undă semnificative .

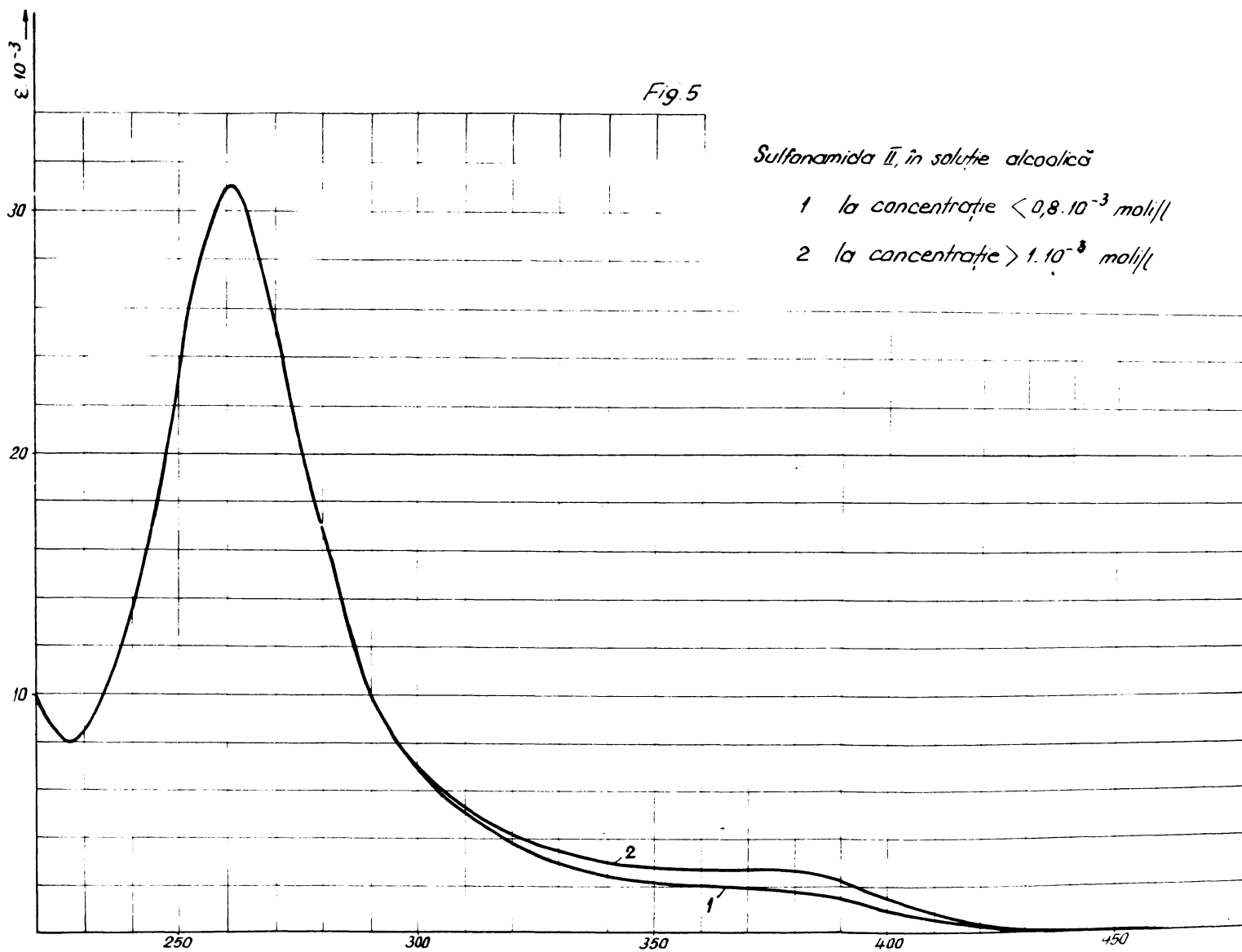
concentrații mai mari de $1,2 \cdot 10^{-3}$ moli/l în spectrul apare o nouă bandă ale cărei limite de absorbție sînt largi și cuprind între 290 nm și 450 nm. Jucînd după poziția benzii, după largimea ei, după faptul că modificarea coeficienților de extincție efectuează numai zona menționată a curbei de absorbție, apare justificata concluzia că banda respectivă poate reprezenta banda de transfer de sarcină a unui complex KDA.

Totodată se desprinde și o altă observație deosebit de importantă și anume că spectrul sulfonamidei II neasociate (la concentrații sub $0,8 \cdot 10^{-3}$ moli/l) prezintă în același domeniu spectral în discuție o bandă evidentă, care conferă substanței culoarea portocalie. Această bandă prezintă și un maxim pe la 360 nm. Banda nouă, care apare la concentrații mai mari de $0,8 \cdot 10^{-3}$ moli/l, nu produce decît întărirea erectului benzii preexistente.

- Argumentul modificărilor din spectrul sulfonamidei II ca urmare a interacțiunii cu N,N-dimetilanilina trebuie privit cu multă prudență.

În primul rînd pentru că și sulfonamida I prezintă efecte similare. În fig.6 se prezintă sub formă de linie întreruptă porțiunea din curba de absorbție a sulfonamidei I dizolvată în N,N-dimetilanilină, care diferă de curba de absorbție a soluției alcoolice. De menționat că diferențele din spectru apar numai începînd de la concentrații de ordinul a 10^{-2} moli/l. La concentrații inferioare diferențele sînt neglijabile și constante dealungul întregii curbe de absorbție. Deplasarea spre lungimi de undă mai mari a limitei de absorbție în zona de la 340 - 450 nm din spectrul sulfonamidei I, este însoțită de o modificare a culorii soluției de la galben la galben-portocaliu.

Apoi trebuie avute în vedere concluziile la care același autor a ajuns atunci cînd a studiat complexii dimetilanilinei cu p- și m-dinitrobenzenul. /18/. Cu aceea ocazie a constatat că pentru formarea complexului, dinitrobenzenul trebuie să se aște într-o concentrație de cel puțin 10^{-2} moli/l, iar N,N-dimetilanilina să fie în foarte mare exces. Prin creșterea excesului culoarea complexului s-a schimbat de la galben la roșu închis. Autorul se limitează în lucrarea citată la aceste constatări și nu supune unui studiu mai amănunțit complexul. Extrapolarea constatarilor asupra complexului sulfonamidei II așa cum se face în /12/, apare evident forțată, decî



TI
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Fig. 5. Spectrul de absorbție al sulfonamidei II în soluție alcoolică la concentrații mai mici decât $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l și mai mari decât $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

se ține seama de diferența între modul în care N,N-dimetilanilina formează complecși și modul în care conform ipotezei Izmailski - Geegoeva se presupune că se formează complexul sulfonamidei II. Principial, N,N-dimetilanilina poate forma complecși KDA atât prin tranziție $n \rightarrow \pi^*$, cât și prin tranziție $\pi \rightarrow \pi^*$ /34/. Este cunoscut faptul că în contrast cu tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$, tranziția $n \rightarrow \pi^*$ conduce la o legătură mai mult sau mai puțin localizată la zona moleculară adiacentă atomului de azot din a cărui pereche de electroni neparticipanți p provine electronul cedat acceptorului. Acestui tip de legătură îi corespund mai multe poziții favorabile în spațiu, conducând la formarea de izomeri de configurație nediferențiablei din punct de vedere energetic. Totodată, N,N-dimetilanilina are o energie de ionizare /114/ de 7,3 eV, ce se situează printre valorile reduse în seria donrilor organici. În consecință, este un donor relativ puternic și aceasta, alături de legarea în proporție însemnată prin tranziție $n \rightarrow \pi^*$, favorizează formarea de complecși cu stoechiometrie variabilă, atunci când interacționează cu acceptori potriviți. Modificarea culorii complexului N,N-dimetilanilinei cu p-dinitrobenzenul, de la portocaliu la roșu închis /18/, se explică tocmai prin variația stoechiometriei, acceptorul legând două (sau poate mai multe) molecule de donor.

Conform ipotezei Izmailski - Geegoeva formarea complexului sulfonamidei II se bazează pe admiterea unui efect denumit de autori "contrapolarizant", exprimat prin accentuarea reciprocă a caracterului electrodonor, respectiv electroacceptor, al grupelor din poziția para- a celor două nuclee benzenice din compoziția moleculei. Molecula este deci concepută ca fiind constituită din două semistructuri, una p-fenilen-diaminică, cealaltă p-nitrobenzensulfonică. Reducerea energiei de ionizare a structurii p-fenilendiaminice ar fi favorizată de creșterea stabilității mezomere în mod asemănător sărurilor Wurster. Sarcina pozitivă apărută ca urmare a cedării electronului, se repartizează pe toată semistructura, legătura donoului cu acceptorul nefiind localizată la un atom sau la o grupă de atomi. Tranziția este de tip $\pi \rightarrow \pi^*$. Configurația complexului trebuie să implice aşezarea stratificată, în planuri paralele a semistructurilor admise de autori.

Din cele prezentate la pag.55 reiese că ținând seama de existența celor două sisteme de electroni π distinse din

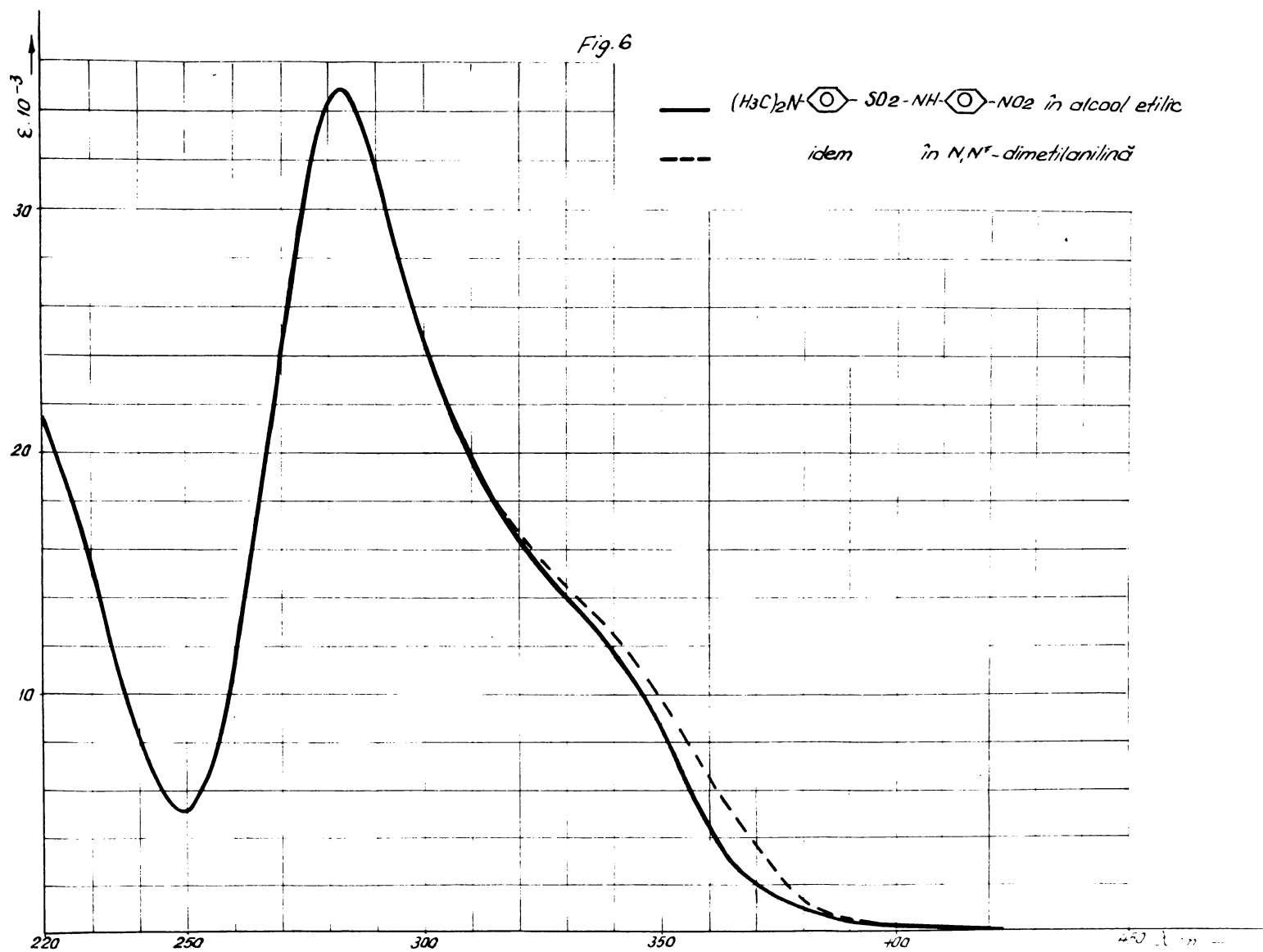


Fig. 6. Spectrul de absorbție al sulfonamidei I în
— alcool etilic
- - - N,N-dimetilanilină

molecula de sulfonamida II, aceasta ar putea fi într-adevăr concepută ca fiind compusă din două semistucturi. Acestea sînt însă esențial diferite de cele admise de Izmailski și Ceceșoeva, în special în ce privește repartiția electronilor. La pag. 50 am arătat cu substituția grupei $-NH_2$ din 4-amino-N,N-dimetilanilină cu $-SO_2R$ (sulfonamida XI), duce la modificarea esențială a mezoimeriei. Grupa $-NH-SO_2-R$ pierde funcția electrodonoare. Situația este aceeași în semistuctura aminică a sulfonamidei II. Deci efectul "contrapolarizant" prevăzut de Izmailski și colaboratori nu se produce practic și ipoteza în forma de mai sus nu poate fi acceptată.

În sfîrșit, în ce privește argumentul propriuzis al deplasării batocrome a ramurii coborîtoare de la lungimi de undă mari a spectrului sulfonamidei II în prezența N,N-dimetilanilinei, se poate afirma că el dovedește numai că N,N-dimetilanilina formează un complex cu sulfonamida II. Acest complex este în orice caz o specie diferită de complexul EDA format între molecule de acelaș fel de sulfonamidă II. Formarea lui este de așteptat ținînd seama de energia de ionizare scăzută a N,N-dimetilanilinei.

- Verificarea condițiilor în care se formează complecși între substanțe cu structuri asemănătoare cu cea a semistucturilor sulfonamidei II poate oferi informații mai apropiate de realitatea formării complexului EDA al sulfonamidei II. Aproximarea trebuie să fie cu atât mai mare cu cît repartiția electronilor în moleculele acestor substanțe este mai asemănătoare cu cea din semistucturile sulfonamidei II.

Pornind de la această premisă am efectuat determinări spectrorotometrice asupra soluțiilor alcoolice ale amestecurilor stoechiometrice următoare :

A : sulfonamida XII + N,N-dimetilanilină

B : sulfonamida XII + 4-amino-N,N-dimetilanilină

C : sulfonamida XII + sulfonamidă XI.

Am exclus de la început alte raporturi în afară de cele stoechiometrice deoarece numai acestea corespund raportului dintre semistucturile sulfonamidei II.

Ceea ce interesează în mod special este lamurirea faptului dacă energia de ionizare a sulfonamidei XI este suficient de scăzută pentru ca ea să mai poată funcționa drept donar în raport cu sulfonamida XII.

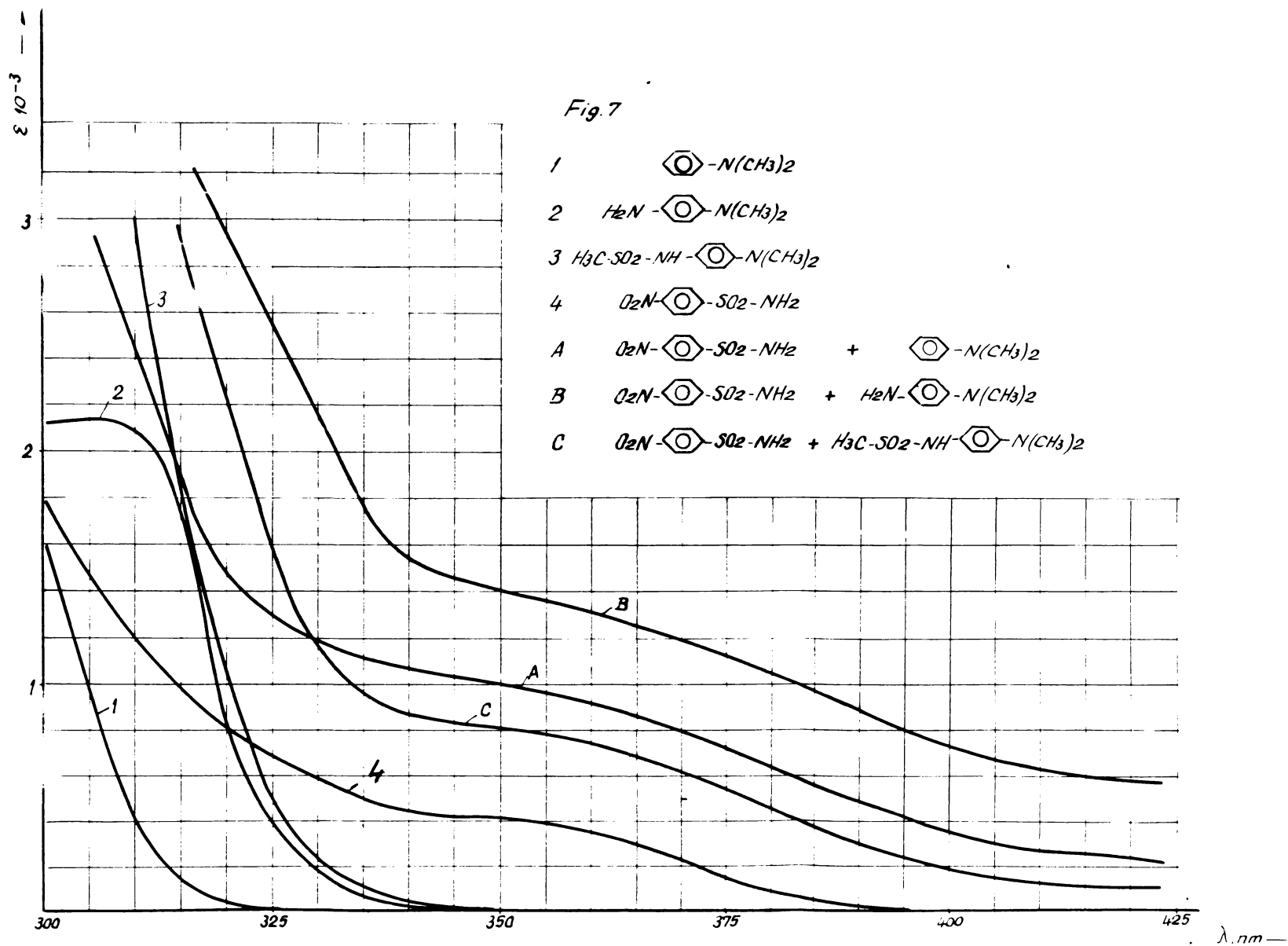


Fig.7 Curbele de absorbtie ale amestecurilor stoechiometrice.

- A = Sulfonamida XII + N,N-dimetilenilina
 B = Sulfonamida XII + 4-amino-N,N-dimetilenilina
 C = Sulfonamida XII + Sulfonamida X.
 in solutie alcoolica.

Componentele amestecurilor A, B, și C prezintă o absorbție neglijabilă sau foarte slabă în domeniu vizibil. Practic, numai banda a doua a sulfonamidei XII ajunge până la 400 nm, ceea ce conferă celor trei soluții o culoare foarte slab gălbuie. De aceea, apariția culorii este un criteriu suficient de sigur al formării complexelor EDA, întrucât aceasta poate fi numai consecința bandei caracteristice de transfer de sarcină.

În cazul amestecurilor A și B apare o colorație portocalie la concentrația de cca 10^{-3} mol/l. Ea este mai închisă în cazul amestecului A. Cu creșterea concentrației se produce o intensificare a culorii ambelor amestecuri.

În cazul amestecului C apare de asemenea o colorație portocalie la concentrația de cca $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (Deci la o concentrație mai mare decât în cazul amestecurilor A și B). Totodată culoarea amestecului C este mai deschisă.

În fig.7 se prezintă curbele de absorbție în intervalul spectral cuprins între 310 și 430 nm, la o concentrație de 10^{-2} mol/l la care se produce formarea complexului, sesizată prin apariția culorii. În aceeași figură sînt reproduse și curbele de absorbție ale sulfonamidelor XI și XII, după determinări proprii, precum și curbele N,N-dimetilanilinei și 4-amino-N,N-dimetilanilinei după date din literatură. /42/, /112/.

Se constată următoarele :

- Pentru aceeași lungime de undă, coeficienții de extincție ai celor trei complecși diferă foarte mult. Complexul 4-amino-N,N-dimetilanilinei prezintă coeficientul de extincție cel mai mare. Aceasta se datorește atât energiei de ionizare, care este cea mai redusă, cât și capacității de a forma în mod suplimentar punți de hidrogen între grupa $-NH_2$ și grupele electronegative ale acceptorului.

Coeficientul de extincție cel mai mic îl are complexul sulfonamidei XI. Aceasta, coroborată și cu stabilitatea mai redusă a cărei expresie este concentrația mai mare de formare, confirmă energia de ionizare mai ridicată a sulfonamidei XI în comparație cu N,N-dimetilanilina și 4-amino-N,N-dimetilanilina. Esențial este însă că cu toată creșterea energiei de ionizare, formarea complexului EDA rămîne posibilă.

- Benzile de transfer de sarcină ale complexelor formate nu prezintă un maxim sesizabil. Se confirmă în acest punct cele constatate de Izmailski și Cecegoeva la amestecul

dintre $O_2N-\langle\bigcirc\rangle-SO_2-NH-\langle\bigcirc\rangle$ și $\langle\bigcirc\rangle-SO_2-NH-\langle\bigcirc\rangle-N\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

2.4. Spectrele sulfonamidelor III - IX.

Determinările spectrofotometric au fost făcute asupra soluțiilor alcoolice ale celor șapte sulfonamide. În cazul sulfonamidelor III, IV, V, VI, VII și IX s-a lucrat cu concentrații de $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l, iar în cazul sulfonamidei VIII cu 10^{-4} moli/l.

Curbele de absorbție obținute sînt reprezentate în fig.8.

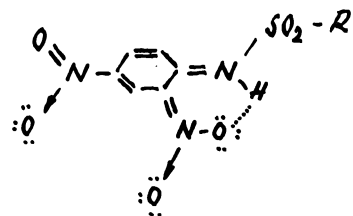
Maximele benzilor principale sînt prezentate în tabela 2.

În literatură nu sînt menționate spectrele acestor sulfonamide, așa încît nu am avut termen de comparație.

Din examinarea spectrelor de absorbție din fig.8 rezultă următoarele :

- În comparație cu sulfonamida I, banda de la 280 nm se menține cu mici diferențe și la sulfonamidele III și V. Banda de la 340 nm este mult mai puțin intensă la sulfonamida III, ceea ce este normal dacă avem în vedere deosebirile dintre mezoeria m- și p-nitroanilinei. Atrage însă atenția banda a doua a sulfonamidei V : fără să ajungă la intensitatea din sulfonamida I, ea suferă o deplasare batocromă însemnată. Fenomenul se explică prin efectul legăturii de hidrogen dintre protonul amidic și grupa $-NO_2$ în poziția orto. Sulfonamida V are o culoare galbenă mai închisă decît sulfonamida I.

- Se remarcă deplasarea batocromă neașteptat de slabă a benzii a doua a sulfonamidei VII în comparație cu sulfonamidele I și V, explicabilă tot prin efectul legăturii de hidrogen care stabilizează structura mezomeră :



Sulfonamida VII are o culoare galben-portocalie.

- În comparație cu sulfonamida II, banda de la 260 nm

se menține de asemeni cu mici diferențe în spectrul sulfonamide-
lor IV, VI și VIII. În schimb a doua bandă, deși este ceva mai
intensă, este deplasată mult hipsocrom (la oca 305 nm). Sulfon-
amidele IV și VI au o culoare galbenă mai deschisă chiar decât
sulfonamida V.

- În spectrul sulfonamidei VIII a doua bandă este de-
plasată mult în sens batocrom. Sulfonamida VIII are o culoare
roșu-brun închis. Este interesantă comparația cu spectrul sul-
fonamidei XV care poate fi considerată drept semistructură a
sulfonamidei VIII. Sulfonamida XV prezintă o bandă la 340 nm,
mai intensă decât prima bandă de la 260 nm (fig.1, tabela 1).
Această bandă de la 340 nm se regăsește în spectrul sulfon-
amidei VIII la 449 nm.

- În sfârșit, este remarcabilă diferența dintre spec-
trele sulfonamidelor II și IX, care se deosebesc prin semistruc-
tura fenilen/diaminice. Grupa $-N(CH_3)_2$ în poziția meta- a așe-
teia atrage după sine deplasarea hipsocromă a ambelor benzi.
Mai importantă este deplasarea suferită de banda a doua. Aceas-
za se exteriorizează în deschiderea culorii : sulfonamida IX
are culoare galben-portocalie.

3. Explicația efectului batocrom prezentat de sulfonamida II.

După cum s-a menționat anterior, la concentrații mai
mari de $0,8 \cdot 10^{-3}$ moli/l, între moleculele sulfonamidei II se
produc asocieri cu formare de complex EDA. Banda caracteristică
de transfer de sarcină se suprapune însă peste o bandă preexis-
tentă în molecula neasociată. Culoarea mai închisă a sulfonamidei
II, în comparație cu sulfonamida I, se datorește acestei benzi
preexistente, cu un maxim pe la 360 nm. Banda de transfer de
sarcină a complexului EDA produce numai amplificarea efectului
acestei benzi (pag.70).

În cele ce urmează ne propunem să explicăm cauzele,
absorbției din zona celei de a doua benzi a sulfonamidei II.

O comparație atentă a spectrelor sulfonamidelor II,
IV, VI și VIII cu cele ale sulfonamidelor nesubstituite XII,

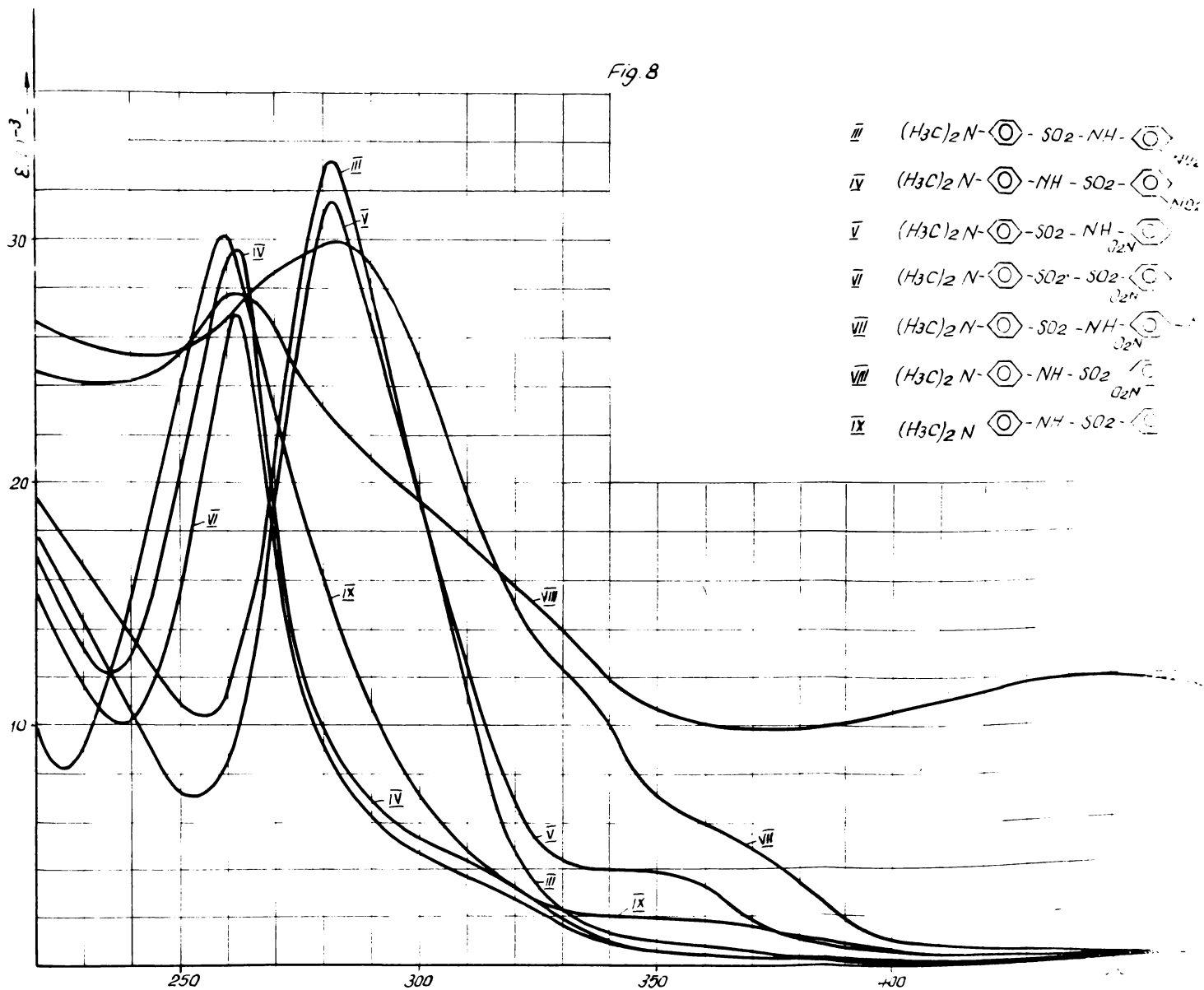


Fig. 8. Spectrele de absorbyie ale sulfonamidelor III-IX
 în alcool etilic.

XIII, XIV și XV sugerează ideea că banda a doua a celor dintîi poate reprezenta banda secundară a celor din urmă, deplasată însă batocrom dintr-un motiv ce trebuie lămurit. Se observă că maximul benzii a doua a sulfonamidelor II, IV, VI și VIII respectiv aceleași reguli ca și maximul benzii secundare a sulfonamidelor XII, XIII, XIV și XV și anume : în comparație cu banda a doua a sulfonamidei II, aceeași bandă a sulfonamidelor IV și VI este deplasată hipsocrom. Se reține că în acestea din urmă substituentei semistructurii sulfonamidice se află în pozițiile orto- și meta-, pe cînd la sulfonamida II ei se află în para-. În ce privește sulfonamida VIII, prezența unui substituent electro-acceptor în plus față de sulfonamida II produce o deplasare batocromă evidentă, repetîndu-se și în acest caz, dar la altă scară, situația întîlnită la sulfonamidele XII și XV. (pag.50).

Am reținut la pag.52 dificultățile de care se lovește interpretarea benzii secundare a sulfonamidei XII ca fiind banda secundară interzisă de simetrie a benzenului, deplasată batocrom sub efectul disubstituirii cu doi antiauxocromi. Comparația cu banda secundară a 4-dinitrobenzenului ar duce în cazul acestei interpretări la concluzia că grupa $-SO_2NH_2$ este un antiauxocron aproape la fel de puternic ca și grupa $-NO_2$, ceea ce nu este posibil.

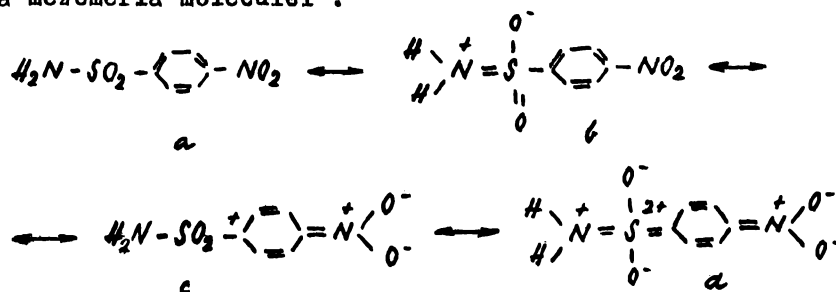
Pe de altă parte, se poate afirma că sulfonamida II derivă din sulfonamida XII prin substituirea unui proton de la azotul amidic cu electrodonorul $-C_6H_4-N(CH_3)_2$, numit în continuare R, capabil să satisfacă în proporție mărită electroafinitatea grupei $-SO_2-$. Ca urmare directă, aceasta din urmă face apel în măsură mai redusă la electronii nucleului benzenic de care este legată, ceea ce corespunde unei diminuări a conjugării cu nucleul benzenic și deci unei scăderi a funcției de antiauxocrom a substituentului $RHN-SO_2-$. Din acest motiv, dacă banda a doua a sulfonamidei II ar fi rezultat din interacțiunea antiauxocromilor semistructurii sulfonamidice, ea ar trebui să fie deplasată hipsocrom față de banda secundară a sulfonamidei XII. Ori, practic, lucrurile se petrec invers.

Din materialul experimental acumulat în cadrul lucrării de față rezultă că banda în discuție este cu atît mai deplasată batocrom și mai intensă, cu cît caracterul electro-donor al restului R din substituentul $RHN-SO_2-$ este mai

pronunțat. Din examinarea spectrelor de absorbție din fig.1, 2, 5 și 8 rezultă evident o creștere a deplasării batocrome a benzii a doua în ordinea :

Sulfonamida XII < anionul sulfonamidei XII < cationul sulfonamidei II < sulfonamida IX < sulfonamida II < anionul sulfonamidei II.

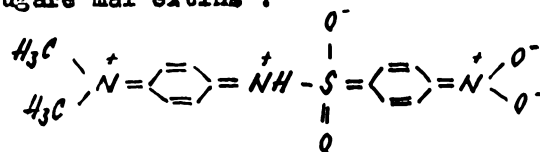
Explicația se poate aduce dacă se are în vedere posibilitatea schimbării funcției substituentului $RHN-SO_2-$ în cadrul interacțiunii cu substituentul $-NO_2$. Electroafinitatea mai mare a grupei nitro poate determina atragerea de electroni din sistemul grupei sulfonamidice în spre nucleul benzenic pe care aceasta este grefată, cu realizarea unei conjugări reflectată în cazul sulfonamidei XII de contribuția structurii limită d la mezomeria moleculei :



Aceasta denotă că banda secundară din spectrul de absorbție al sulfonamidei XII este expresia conjugării exprimate prin structura limită d, în care, în raport cu grupa nitro-grupa sulfonamidică joacă rol de auxocrom. În acest caz extinderea sistemului cromofor reflectă în apariția bandei secundare se face după regulile cunoscute ale substituției nucleului benzenic cu grupe cu efecte contrare (pag.17). Intensitatea mică a benzii indică o contribuție redusă a structurii limită d la mezomeria moleculei, explicabilă prin capacitatea limitată de a participa la conjugare prin intermediul orbitalilor d ai atomului de sulf.

Cele afirmate anterior sînt confirmate și de deplasarea batocromă a benzii secundare a anionului sulfonamidei XII. Ca urmare a desprinderii unui proton de la azotul amidic, sarcina negativă disponibilă în cadrul grupei sulfonamidice crește în anion și aceasta oferă posibilitatea unei intensificări a conjugării prin structura limită d de mai sus.

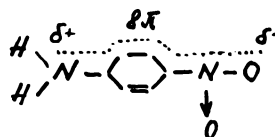
În ce privește sulfonamida II la pag.55-56 am remarcat că la mezoimeria moleculei poate contribui în afara structurii limitate de mai sus și structura limitată corelativă unui sistem de conjugare mai extins :



Pe această bază poate fi explicată intensitatea mai mare și deplasarea batocromă a benzii a doua a sulfonamidei II.

Reamintim însă constatările făcute cu ocazia examinării spectrelor sulfonamidelor I și II referitoare la existența a două sisteme de electroni π distincte, aflate în interacțiune dar fără a se contopi cu formarea unui sistem de conjugare unic extins asupra întregii molecule. Cel puțin în ce privește sulfonamida I acest lucru este deosebit de evident (pag.52). În cazul sulfonamidei II constatările au fost într-o anumită măsură îngreunate de faptul că semistructurile absorb în același interval spectral (pag.54). Realitatea existenței a două sisteme cromofore distincte, obligă însă la examinarea și din acest punct de vedere a problemei în discuție în capitolul de față. În această privință este sugestivă interpretarea faptelor prin prizma sistematicii lui S.Dähne ale cărei prevederi fundamentale au fost prezentate la cap. I.2. (pag.20). În cele ce urmează va fi abordată mai întâi situația sulfonamidei I, la care concluziile pot fi mai evidente.

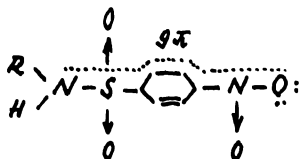
În lucrarea originală a lui Dähne /43/ 4-nitroanilina este citată ca o substanță care i se poate atribui un caracter meropolimetic în virtutea faptului că în schema de mai jos lanțul de atomi precizat cu linie punctată, în care atomul de azot al grupei nitro- joacă rol de azasubstituent, dispune de 8 electroni π repartizați pe 7 atomi ai lanțului (capit.I.2):



În sulfonamida I sistemul 4-nitroanilinic reprezintă de fapt una din semistructuri. În spectru el se identifică încă destul de clar, dar suferă o importantă deplasare hipsocromă cu o mare interacțiune cu cealaltă semistructură. Această

interacțiune se manifestă în disputarea perechii de electroni neparticipanți ai azotului amidic cu grupa $-SO_2-$. Ca urmare a acestui fapt, raportul caracteristic pentru un lanț polimetinic de $(p+1)$ electroni $\bar{\pi}$ repartizați pe p atomi ai lanțului, este deteriorat. Caracterul polimetinic este sensibil diminuat, iar absorbția deplasată hipsoxom. Culoarea sulfonamidei I este mai deschisă decât cea a 4-nitroanilinei.

În cazul sulfonamidei II, din cele două semistucturi cea sulfonamidică este aceea care prezintă sigur absorbție în domeniul vizibil. O interpretare în spiritul sistematicii lui Dähne, asemănătoare celei prezentate mai înainte pentru sistemul 4-nitroanilinic este îngreunată însă de faptul că o conjugare la nivelul întregii semistucturi sulfonamidice se poate produce numai în măsură redusă, dată fiind capacitatea limitată de a participa la conjugare prin intermediul orbitalilor d ai atomului de sulf. Dar această conjugare se produce în mod cert după cum am constatat la examinarea benzii secundare a sulfonamidei XII nesubstituite. Și atunci, în măsură în care la mezerie sistemului sulfonamidic contribuie structura limită d (pag. 81) este posibil să se aibă în vedere contribuția la starea generală electronică a structurii de radical polimetinic descrisă de schema :



Lanțului polimetinic îi corespund 9 electroni $\bar{\pi}$ repartizați pe 8 atomi ai lanțului. În lanț, două elemente metinice au fost înlocuite cu azotul grupei nitro-, respectiv cu sulful grupei sulfonamidice. Atomul de sulf participă la mezerie punând la dispoziție orbitali d .

În sulfonamida XII nesubstituită lanțului polimetinic formulat mai sus îi aparțin numai 8 electroni $\bar{\pi}$: 4- provenind de la cei 4 atomi de carbon, 2 din perechea de electroni neparticipanți ai azotului amidic și 2 de la atomul de oxigen al grupei nitro. Aceasta corespunde însă unei structurii polienice : p electroni repartizați pe p atomi ai lanțului.

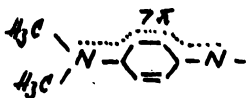
În sulfonamidele substituite la azotul amidic cu un electrodonor R, este posibilă realizarea structurii polimetinice prin acceptarea celui de al 9-lea electron de la donator. Cu acest prilej

donorul R joacă rolul esențial recunoscut indirect cu prilejul examinării spectrelor. Accentuarea caracterului polimetinic se exteriorizează într-o deplasare batocromă a absorbției.

Este interesant modul cum se elucidează aceleași aspecte în cazul anionului sulfonamidei II, în care existența celor două sisteme cromofore evaziindependente iese mai pregnant în evidență decât în cazul moleculei neutre. Remintim că în afară de creșterea intensității absorbției și deplasarea batocromă din zona benzii a doua, o serie de fapte, printre care deplasarea hipocromă și scăderea intensității primei benzi concomitent cu creșterea absorbției în intervalul de la 310 la 360 nm, dovedesc că sarcina devenită disponibilă prin scindarea pretenului amidic este folosită la consolidarea celor două sisteme de electroni exteriorizată mai ales prin refacerea sistemului p-fenilendiaminei (pag.60). Înțelegând o interpretare a acestor fapte prin prisma sistematizării lui Dähne, așa cum s-a făcut mai sus pentru cazul moleculei neutre, se ajunge la următoarele concluzii : Mai întâi, faptul că pentru constituirea sistemului polimetinic nu mai este neapărat necesar să se recurgă la un electron cedat de restul N,N-dimetilaniliniei, întrucât la acetul amidic apare o nouă pereche de electroni deveniți disponibili prin cedarea pretenului. Deplasarea batocromă și creșterea intensității absorbției în zona celei de a doua benzi poate fi interpretată în sensul unei accentuări suplimentare a caracterului polimetinic, efect al uzurării constituirii sistemului de radical polimetinic în condițiile anionului. În legătură cu aceasta se pune în mod firesc întrebarea dacă este posibil să se discute în anumite limite modul cum sînt folosiți cei doi electroni deveniți disponibili prin apariția sarcinii la anion. Datele spectrale obținute în prezenta lucrare permit numai unele aprecieri de ordin mai mult calitativ. Astfel, se poate afirma că pentru constituirea sistemului polimetinic în semistructura sulfonamidică este în mod necesar nevoie numai de unul din cei 2 electroni disponibili, căci altfel s-ar ajunge la situația de la electronii π repartizați pe 8 atomi ai lanțului, ceea ce este prea mult și împiedică constituirea sistemului. Un argument pentru aceasta îl poate oferi cazul anionului sulfonamidei XII, în care există un asemenea raport între electronii π și atomii lanțului. Banda secundară a anionului este deplasată batocrom față de cea a sulfonamidei XII neionizate, dar

această deplasare este inferioară celei prezentate de banda a doua a sulfonamidelor II și IX.

Pe de altă parte, am arătat mai sus că anumite mutații din spectrul anionului dovedesc că noua pereche de electroni, contribuie la refacerea sistemului p-fenilendiaminic. O comparație atentă a celei de a doua benzi a anionului cu aceeași bandă a sulfonamidei II neionizate și cu cea a cationului scoate îndă în evidență și un alt fapt și anume cel al estompării maximumului benzii în discuție în spectrul anionului. Aceasta se poate explica prin suprapunerea unei noi benzi de absorbție deplasată în parte batocrom față de banda secundară normală a 4-amino-N,N-dimetilanilinei. Constatarea poate fi interpretată în sensul că în măsura în care la starea electronilor din semistructura sulfonamidică contribuie sistemul de radical polimetinic menționat mai sus, și care pentru constituire folosește 1 electron din perechea de electroni devenită disponibilă prin apariția sarcinii, în aceeași măsură la starea electronilor din cealaltă semistructură contribuie un alt sistem de radical polimetinic, care se constituie prin folosirea numai a celui de al doilea electron disponibil :



Acesta este sistemul caracteristic radicalilor Wurster, iar deplasarea batocromă a absorbției acestora este cunoscută. /2/, /43/.

Pentru a preîntâmpina o interpretare eronată a celor expuse mai sus, este necesară precizarea unor aspecte fundamentale. Schemele folosite în explicarea faptelor prin prisma sistemati- cii lui Dähne nu au decât valoarea unor instrumente convenționale de descriere a unor stări limită. Realitatea fizică a structurilor, respectiv a sistemelor de electroni $\bar{\pi}$ descrise prin aceste scheme, este de acelaș ordin ca și cea a structurilor limită din teoria mezoimeriei. Stările electronice descrise de ele reprezintă stări extreme, neatinse de molecula în starea fundamentală. Ceea ce este însă important este faptul că reprezentarea calitativă corectă a repartiției electronilor în molecula reală trebuie să țină seama de ponderea specifică a acestor structuri întocmai cum ține cont de contribuția structurilor limită la determinarea repartiției efective a electronilor între atomii

ce compun molecula. Schemele structurale folosite mai sus prezintă avantajul unei mai mari precizii în exprimare, în condițiile folosirii unor formule de structură obișnuite. Ele oferă posibilitatea punerii în evidență a unor diferențe calitative în modul de conjugare, permițând aprecieri asupra reducerii sau accentuării caracterului polimetinic al unei substanțe și, legat de aceasta, asupra mutațiilor constatate în spectrul de absorbție.

În concluzie, în cele de mai sus s-a încercat explicarea prezenței și naturii celei de a doua benzi a sulfonamidei II pe două căi : una folosind structuri limită, cealaltă folosind sistematica lui Dähne. Ambele se bazează pe teorii calitative empirice, iar valoarea concluziilor trase este echivalentă. Ambele pornesc de la ideea că la mezoimeria moleculei 4-nitrobenzensulfonamidei contribuie o structură corespunzând unei conjugări care presupune o funcție de auxocrom a grupei sulfonamidice în interacțiunea cu grupa nitro. Ambele au în vedere efectul unui substituent electrodonor la azotul amidic al 4-nitrobenzensulfonamidei în explicarea benzii a doua a sulfonamidei II. Explicarea prin structuri limită se bazează pe extinderea sistemului cromofor, în timp ce explicația în baza sistematicii lui Dähne are în vedere schimbări calitative în conjugarea cromoforilor și anume accentuarea caracterului polimetinic al acestora.

4. Caracterizarea complexului mezoimer EDA al sulfonamidei II

În cele ce urmează se face caracterizarea complexului LDA al sulfonamidei II prin metoda spectrofotometrică descrisă la cap.I.3.1. (pag. 28 - 37).

4.1. Stabilirea speciilor de complecși mezoimeri EDA formați prin asocierea moleculelor sulfonamidei II.

În calcul au fost luate datele obținute din măsurătorile spectrofotometrice efectuate asupra soluțiilor alcoolice de sulfonamidă II în intervalul de concentrație cuprins între $0,976 \cdot 10^{-3}$ mol/l și $8,342 \cdot 10^{-3}$ mol/l și de lungimi de undă cuprinse între 310 și 420 nm (pag.62). În tabela 4 aceste date sînt prezentate în porțiunea încadrată cu linie dublă. În total este vorba de determinări la 5 concentrații k ale soluției alcoolice, numerotate de la 1 la 5, și de 12 lungimi de undă λ , numerotate de la 1 la 12.

Valorile din interiorul porțiunii încadrate a tabelului 4 corespund valorilor D_{ik} în nomenclatura adoptată în cap.I.3.1.

De asemeni, au fost luate în calcul valorile $D_0 = \xi_0 \cdot c_0$ din porțiunea încadrată cu linie dublă în tabela 6. Acestea sînt echivalente cu termenul $(\xi_0 \cdot c_{02} + \xi_0 \cdot c_{03})$ din membrul drept al primei din ecuațiile (27) (pag.30). În cazul special al asocierii moleculelor sulfonamidei II : $c_{02} = c_{03} = c_0$, c_0 fiind concentrația analitică k exprimată în unități de molaritate. Totodată : $\xi_2 = \xi_3 = \xi_0$, ξ_0 fiind coeficientul molar decadic de extincție al soluției alcoolice de sulfonamidă II la concentrații mai mici de $9,8 \cdot 10^{-3}$ moli/l, domeniu în care nu a fost constatată asociere.

Din tabela 7 (pag.68) s-au luat în calcul valorile ΔD rezultate din diferența dintre valorile mai sus menționate D (tabela 3) și D_0 (tabela,6). Valorile respective sînt de asemeni încadrate cu linie dublă. Ele corespund valorile ${}^cD_{ik}$ în nomenclatura adoptată în cap.I.3.1.

Se observă, că ${}^cD_{ik}$ are o valoare maximă la lungimea de undă $i = 8$ (380 nm). Normarea matricii (${}^cD_{ik}$) (porțiunea încadrată din tabela 7) s-a făcut totuși pentru lungimea de undă $i = m = 9$ (390 nm), deoarece este lungimea de undă cu valoarea cea mai mare a ${}^cD_{ik}$ la care au fost posibile măsurători la toate concentrațiile luate în analiză.

În tabela 8 se prezintă valorile \bar{f}_{ik} rezultate din normarea matricii (${}^cD_{ik}$) pentru $i = m = p$. Tabela prezintă de asemeni valorile medii \bar{f}_i calculate pentru fiecare lungime de undă.

Analizînd conținutul tabelii 8 se constată respectarea relației (33) (pag.31), adică egalitatea în limitele erorilor experimentale a liniilor matricii (\bar{f}_{ik}). Aceasta înseamnă că rangul matricii (${}^cD_{ik}$) este egal cu 1 și că raportul stoechiometric al asocierilor cu formarea de complex EDA este 1 : 1 în cazul sulfonamidei II. Aceasta nu conduce neapărat la concluzia că este vorba de o singură specie, întrucît sulfonamida II poate forma principal doi izomeri care respectă acest raport : unul în care legătura se stabilește simplu între o semistruktură donoare a unei molecule și o semistruktură acceptoare a celei de a doua și altul în care legătura este dublă,

TABELA 8

Valorile \bar{z}_{ik}^{25} calculate după ecuația (31).

$i \backslash k$	1	2	3	4	5	\bar{z}_{ik}^{25}
1	0,250	0,253	0,253	-	-	0,252
2	0,385	0,388	0,393	-	-	0,388
3	0,542	0,558	0,544	0,540	-	0,550
4	0,689	0,696	0,693	0,694	-	0,693
5	0,828	0,830	0,833	0,834	-	0,831
6	0,940	0,944	0,946	0,944	-	0,944
7	1,012	1,016	1,014	1,014	-	1,014
8	1,039	1,048	1,047	1,042	-	1,044
9	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,869	0,873	0,874	0,872	0,870	0,872
11	0,700	0,704	0,701	0,698	0,700	0,701
12	0,533	0,544	0,540	0,541	0,540	0,541

TABELA 9

valorile c_{ik}^{25} calculate după ecuația (34).

$i \backslash k$	1	2	3	4	5
1	0,599	0,992	2,341		
2	0,600	0,984	(2,300)		
3	0,596	1,000	(2,309)	(4,087)	
4	1,001	0,989	2,336	4,144	
5	0,602	0,984	2,341	4,154	
6	0,602	0,985	2,341	4,159	
7	0,603	0,987	2,334	4,138	
8	0,601	0,988	2,340	4,152	
9	0,605	0,985	2,335	4,139	6,797
10	0,603	0,986	2,339	4,138	6,786
11	0,603	0,990	2,336	4,124	6,783
12	0,602	0,990	2,332	4,136	6,789
c_{ij}^{25}	0,601	0,988	2,337	4,138	6,788

fiecare semistruktură a uneia din molecule legându-se de semistruktura cu efect invers al celeilalte molecule. Primul izomer poate fi conceput drept fază intermediară a celui de al doilea, în care caz acesta din urmă este izomerul stabil. În orice caz, problema numărului complexilor de stoechiometrie identică va putea fi lămurită cu ocazia determinării constantei echilibrului de formare.

În legătură cu mărimea erorilor experimentale pot fi făcute următoarele precizări. Considerând $d = 0,02$ (pag.32), eroarea relativă e_{ik} a mărimilor ${}^{\circ}D_{ik}$ calculată cu (37), variază în cazul de față între $0,02 - 0,03$, iar eroarea f_{ik} a valorilor \bar{f}_{ik} , calculată cu (38), se situează între $0,03 - 0,045$. Ținând seama de aceste limite de eroare admise rezultă că relația (33) se respectă bine în condițiile datelor din tabela 8

Tabela 9 prezintă valorile ${}^{\circ}D_{mk}$ calculate cu ajutorul ecuației (34). De asemeni tabela 9 prezintă valorile medii ${}^{\circ}D_k$ calculate pentru fiecare soluție k. Devierile inacceptabile la valoarea medie sînt prezentate în paranteze și nu au fost luate în considerație.

4.2. Determinarea constantei de echilibru a complexului FDA al sulfonamidei II.

În calcul s-a pornit de la presupunerea unei compoziții stoechiometrice al complexului FDA de 1 : 1 (pag.33). În cazul complexului sulfonamidei II $e_{02} = e_{03} = e_0$ ceea ce justifică folosirea ecuației (48).

Tabela 10 cuprinde etapele de calcul pentru reprezentarea grafică a ecuației (48).

În fig.9 se prezintă variația $\frac{e_0}{\sqrt{D}} = f(\sqrt{D})$. Se observă că cu excepția primului punct, celelalte patru puncte se situează foarte bine pe o dreaptă. Panta acestei drepte este egală cu inversul coeficientului molar de extincție ϵ_m al complexului FDA la lungimea de undă m. Ordenata la origină reprezintă valoarea $\frac{1}{\sqrt{K_0 \cdot \epsilon_m}}$, din care, cunoscînd pe ϵ_m s-a calculat constanta de echilibru K_0 exprimată în unități de molaritate ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$). Din analiza rezultatelor se desprind următoarele concluzii :

- la concentrații mai mari de $1,210 \cdot 10^{-3}$ mol/l constanta de echilibru K_0 are valori practic identice. Aceasta

TABELA 10
Calcularea lui ε_m^{25} și K_0 cu ajutorul graficului

$$\frac{c_0}{\sqrt{c_0 D}} = f(\sqrt{c_0 D}) \text{ din fig. 9.}$$

c_0 moli/l.	\bar{c}_D cm ⁻¹	$\sqrt{c_0 D}$	$\frac{c_0}{\sqrt{c_0 D}}$	$\sqrt{K_0 \cdot \varepsilon_m}$	ε l. moli ⁻¹ cm ⁻¹	m_ε %	K_0 l. moli ⁻¹
0,000976	0,601	0,775	0,00126	$\frac{1}{0,00003}$ =			
0,001210	0,988	0,994	0,001217		837,4	2,7	0,218
0,002870	2,337	1,528	0,001878		826,8	1,4	0,221
0,005081	4,138	2,034	0,00250		823,5	1,0	0,2216
0,008342	6,788	2,605	0,00320		821,7	0,8	0,222

$$K_0 = \frac{102,5}{815} = 0,2239 \text{ l/mol}$$

TABELA 11

Coefficienții de extincție calculați cu formula (61)

și din raportul $\frac{\varepsilon_{D1k}}{c_{0k}}$

λ , nm	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	410	420
ε_1 , cm ⁻¹ mol ⁻¹ l	207	319	452	569	683	776	833	858	822	717	576	445
ε_2 , cm ⁻¹ ml ⁻¹ l	205	325	440	565	680	770	825	850	815	710	570	440

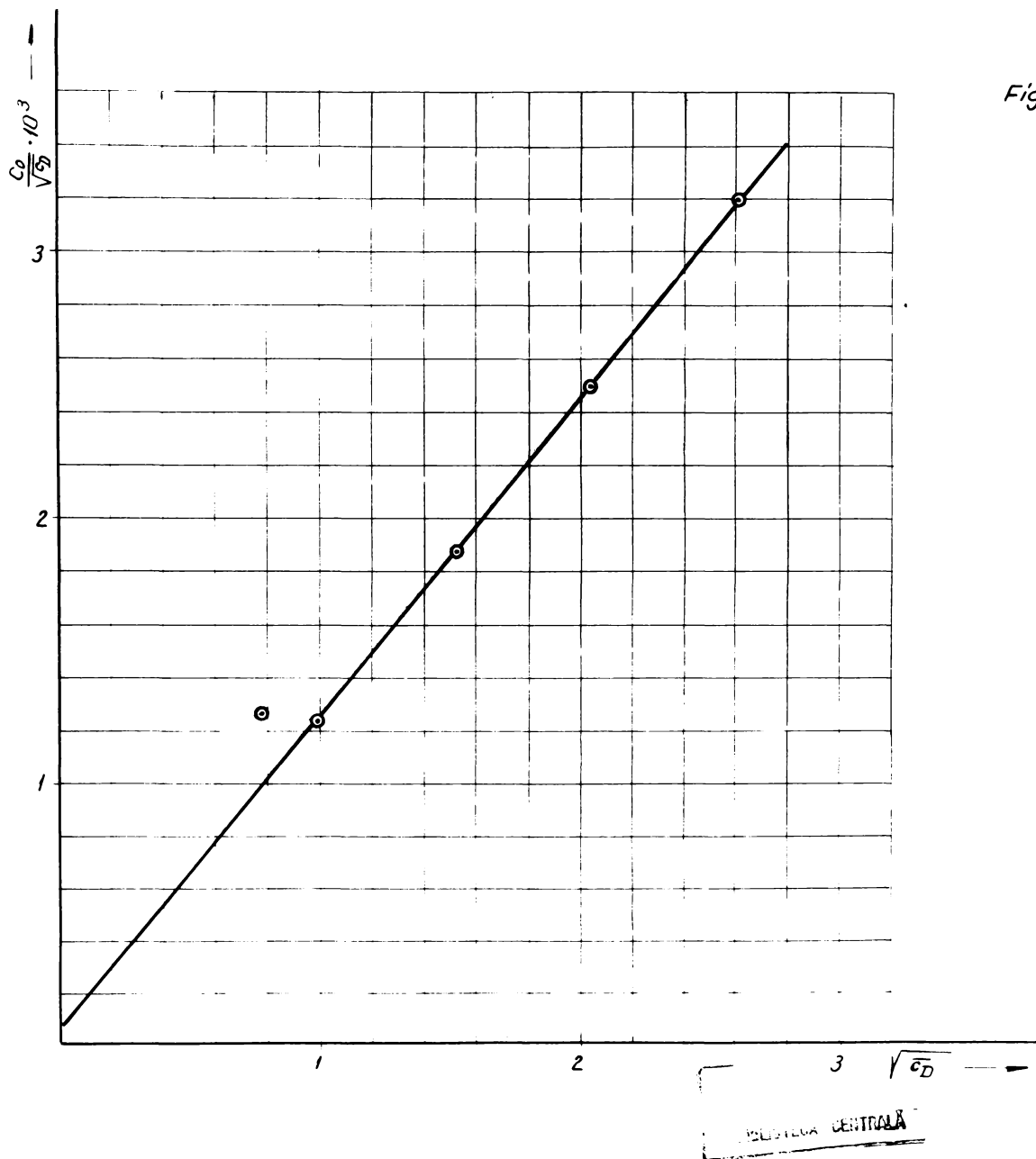


Fig. 9

Fig. 9. Reprezentarea grafică a funcției

$$\frac{C_0}{\sqrt{c_D}} = f(\sqrt{c_D})$$

pentru soluțiile ciclice de sulfenamidă II la temperatura de 25°C.

constanță a valorilor constituie dovada faptului că în intervalul respectiv de concentrație se formează un singur complex EDA cu stoechiometrie 1 : 1.

- Abateră punctului de la concentrația de $0,976 \cdot 10^{-3}$ mol/l se explică prin existența unor izomeri de stoechiometrie identică. La concentrație mai mare, în sistem rămâne practic numai izomerul stabil.

- Reprezentarea grafică nu permite aprecieri referitoare la exactitatea rezultatelor. Sînt însă posibile aprecieri referitoare la coeficientul molar de extincție prin compararea valorii obținute din reprezentarea grafică cu cea rezultată din raportul $\frac{D_{ik}}{c_{0k}}$. Eroarea relativă a acestora din urmă este în orice caz mai mică și echivalentă cu cea a valorilor D_{ik} . Pentru lungimea de undă de 390 nm din raportul $\frac{D_k}{c_{0k}}$ rezultă o valoare a coeficientului molar de extincție de $\epsilon_m = 815 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. În comparație cu aceasta, valorile ϵ_m calculate din reprezentarea grafică sînt ceva mai mari. Diferențele se situează între 0,8 și 2,7%, iar valorile calculate pentru K_0 sînt în mod corespunzător mai mici.

- Valoarea constantei de echilibru K_0 calculată cu $\epsilon_m = 815 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ este

$$K_0 = \frac{182,5}{815} = 0,2239 \text{ l/mol}$$

În calculele următoare se va lua în considerație această valoare, ea fiind mai exactă.

Constanta de echilibru K_x exprimată în fracții molare rezultă din relația (42). Volumul molar al alcoolului etilic la 25°C fiind :

$$V_{01} = \frac{M}{\rho_{25}} = \frac{46}{790} = 0,0582 \text{ l/mol}$$

rezultă :

$$K_x = \frac{K_0}{V_{01}} = \frac{0,2239}{0,0582} = 3,84$$

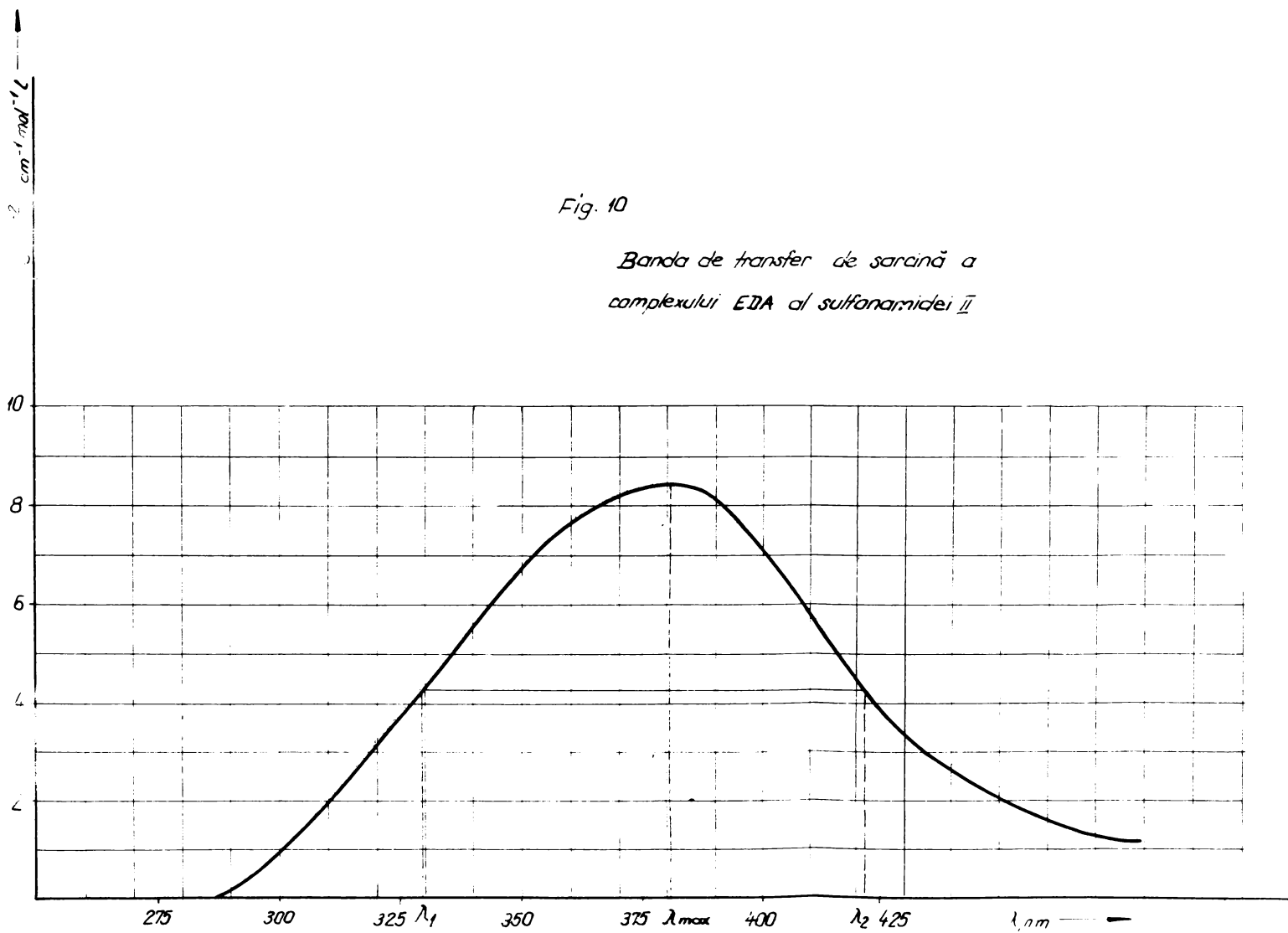


Fig. 10

Banda de transfer de sarcină a
complexului EDA al sulfonamidei II

Fig. 10. Banda de transfer de sarcină a
complexului EDA al sulfonamidei II.

4.3. Calcularea coeficienților molar de extincție ai complexului FDA și sulfonamidei II.

Din coeficientul molar de extincție ϵ_m determinat anterior, pot fi calculați coeficienții ϵ_i pentru toate lungimile de undă i cu relația :

$$(61) \quad \epsilon_i = \epsilon_m \cdot \bar{\xi}_i$$

În tabela II se prezintă coeficienții de extincție astfel calculați, sub denumirea ϵ_i . În tabela se prezintă de asemenea coeficienții de extincție rezultați din raportul $\frac{D_{ik}}{c \cdot l}$ sub denumirea ϵ_i . Am arătat la alineatul anterior că aceștia din urmă sînt mai exacți, motiv pentru care se vor avea în vedere în aprecierile ce urmează.

În fig.10 s-a reprezentat variația $\epsilon_2 = f(\lambda)$, obținându-se banda de transfer de sarcină a complexului FDA. Din examinarea benzii se constată următoarele :

- Banda este lată, reflectînd un caracter difuz al absorbției, ceea ce este în concordanță cu cunoștințele generale despre benzile de transfer de sarcină caracteristice complexelor FDA. Poziția maximă de absorbție este de aceea imprecisă :

$$\lambda_{max} \sim 379 - 382 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{max} \sim 8,5 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Ea este însă mult mai evidentă decît în cazul altor complexe de ex. la complexii corespunzători amestecurilor A, B și C examinați la capitolul II.2.3. (pag.74). Cum lățimea benzii se datorește în principal oscilațiilor configurației geometrice a complexului FDA și mai ales a distanței de echilibru d_{DA} dintre donator și acceptor, rezultă că în cazul complexului sulfonamidei II, legarea celor doi parteneri D și A se face de așa manieră încît oscilațiile în jurul poziției de echilibru să fie mai reduse, sau cu alte cuvinte geometria să fie mai stabilă.

- Banda este asimetrică, ramura de la lungimi de undă mici coborînd mai lent ceea ce este de asemenea în concordanță cu cunoștințele generale despre complexii FDA. Din fig.10 rezultă următoarele caracteristici ale benzii :

$$\frac{\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2}{2(\tilde{J}_{max} - \tilde{J}_2)} = \frac{30395 - 23753}{2(26246 - 23753)} = 1,922$$

$$\frac{\tilde{J}_{max} - \tilde{J}_2}{\tilde{J}_{max}} = \frac{26246 - 23753}{26246} = 0,095$$

care diferă în oarecare măsură de valorile empirice stabilite de G.Briegleb (pag.27).

- Taria oscilatorului calculată cu ajutorul relației (18), este egală cu :

$$f_{opt} = 1,7 \cdot 10^{-9} \cdot 850 \cdot 26246 = 0,0379$$

4.4. Determinarea efectelor termodinamice ΔH° , ΔG° și ΔS° în cazul formării complexului FDA al sulfonamidei II.

Având în vedere valoarea mică a constantei de echilibru la formarea complexului FDA al sulfonamidei II, pentru calcularea entalpiei de formare s-a recurs la ecuația (56), bineînțeles cu presupunerea independenței de temperatură a coeficienților ϵ'

pentru acestea a fost măsurată absorbția optică prin termostatare la 40°C pentru 7 soluții de sulfonamidă II în alcool, cu concentrații după cum urmează :

k = 1	0,520 · 10 ⁻³	moli/l
k = 2	0,710 · 10 ⁻³	moli/l
k = 3	0,976 · 10 ⁻³	moli/l
k = 4	1,210 · 10 ⁻³	moli/l
k = 5	2,870 · 10 ⁻³	moli/l
k = 6	5,061 · 10 ⁻³	moli/l
k = 7	6,342 · 10 ⁻³	moli/l

Se observă că concentrațiile soluțiilor 3, 4, 5, 6 și 7 este identică cu cea a soluțiilor 1, 2, 3, 4 și 5 din seria determinărilor de la 25°C (tabela 4). Concentrațiile corespund domeniului în care s-a constatat formarea de complex FDA (cap.II.2.3.)

Concentrațiile 1 și 2 sînt inferioare domeniului respectiv.

Intervalul spectral analizat cuprinde aceleași 12 lungimi de undă între 310 și 420 nm ca în cazul seriei de determi-

nări la 25°C. Grosimea cuvei folosite a fost de 0,1 cm.

Făcînd raporturile D_{ik}/c_{ok} pentru fiecare lungime de undă, se obțin în cazul soluțiilor I și 2 valori identice, egale cu coeficienții molari decadici de extincție ai sulfonamidei neasociate. Valorile notate cu ϵ_{40}° sînt prezentate în ultima coloană a tabelii 13. Comparînd cu prima coloană a tabelii 6, se constată unele diferențe față de valorile găsite la 25°C, ceea ce arată că spectrul de absorbție al sulfonamidei II neasociate suferă însuși modificări cu temperatura prabil datorită efectelor de solvatare în soluție alcoolică.

În tabela 13 sînt prezentate apoi valorile produselor $\epsilon_{40}^{\circ} c_0$ pentru toate concentrațiile k și lungimile de undă i.

În tabela 14 sînt prezentate valorile ${}^{\circ}D_{ik}$ calculate analog valorilor din tabela 7. În tabela 14 lipsesc coloanele aferente concentrațiilor k = 1 și k = 2 întrucît ${}^{\circ}D_{ik}$ este la aceste concentrații egal cu zero (primele două coloane din tabelii 12 și 13 sînt egale în limitele erorilor experimentale). Intervalul de concentrație la care ${}^{\circ}D > 0$ este deci în linii mari același de la 25°C.

Tabela 15 cuprinde valorile $\bar{\epsilon}_{ik}^{40}$ obținute prin normarea matricii (${}^{\circ}D_{ik}$) (tabela 14) pentru lungimea de undă I = m = 9. Se constată și la 40°C egalitatea, în limita erorilor admise, a liniilor matricii ($\bar{\epsilon}_{ik}^{40}$).

De asemeni tabela 15 cuprinde valorile medii $\bar{\epsilon}_i$ pentru fiecare lungime de undă i, cu ajutorul căreia s-au calculat valorile ${}^{\circ}D_{ik}$ din tabela 16.

Tabela 16 mai cuprinde valorile medii ${}^{\circ}D$ calculate pentru fiecare soluție k.

În tabela 17 sînt prezentate rapoartele ${}^{\circ}D_{25^{\circ}C}/{}^{\circ}D_{40^{\circ}C}$ pentru fiecare din cele soluții k. Se constată o bună constanță a acestui raport pentru toate concentrațiile. Devierile față de media de 1,15 sînt practic neglijabile ținînd seama de eroarea relativă a valorilor ${}^{\circ}D$.

Ținînd seama de raportul densităților soluției alcoolice de sulfonamidă II :

$$\frac{\rho_{25^{\circ}}}{\rho_{40^{\circ}}} = 1,018$$

și făcînd înlocuirile corespunzătoare în ecuația (56) se obține :

TABELA 12

Densitățile optice $D_{ik}^{40^\circ}$ ale soluțiilor alcoolice
de sulfuramide II la 45°C

i	λ , nm	Concentrația în mol/l · 10 ³						
		1	2	3	4	5	6	7
		0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,081	8,342
1	310	2,68	3,66	5,15	6,44	15,27		
2	320	2,05	2,80	4,05	5,11	12,11		
3	330	1,61	2,20	3,31	4,22	11,00	17,71	
4	340	1,33	1,81	2,85	3,68	8,72	15,44	
5	350	1,17	1,60	2,63	3,43	8,14	12,74	
6	360	1,04	1,42	2,45	3,22	7,64	13,54	
7	370	0,94	1,98	2,29	3,05	7,23	12,81	
8	380	0,86	1,17	2,16	2,89	6,85	12,14	19,93
9	390	0,75	1,03	1,94	2,61	6,19	10,97	18,00
10	400	0,52	0,71	1,43	1,95	4,64	8,21	13,48
11	410	0,31	0,43	0,94	1,31	3,10	5,50	9,02
12	420	0,21	0,28	0,66	0,92	2,18	3,87	6,36

TABELA 13

Produsele $\varepsilon_0^{40^\circ} \cdot c_0$

i \ k	1	2	3	4	5	6	7	$\varepsilon_0 \cdot 10^{-3}$ (cm ² ·mol ⁻¹)
1	2,678	3,656	5,026	6,231	14,780	26,167	42,961	5,15
2	2,054	2,804	3,855	4,779	11,336	20,069	32,951	3,95
3	1,612	2,201	3,025	3,751	8,897	15,751	25,860	3,1
4	1,326	1,810	2,480	3,085	7,318	12,956	21,272	2,55
5	1,170	1,597	2,196	2,722	6,457	11,432	18,769	2,25
6	1,040	1,420	1,952	2,420	5,740	10,162	16,684	2,
7	0,936	1,278	1,757	2,178	5,166	9,146	15,015	1,8
8	0,858	1,171	1,610	1,990	4,735	8,383	13,764	1,65
9	0,754	1,029	1,415	1,754	4,161	7,367	12,095	1,45
10	0,520	0,710	0,976	1,210	2,870	5,081	8,342	1
11	0,312	0,426	0,585	0,726	1,722	3,048	5,005	0,6
12	0,203	0,284	0,390	0,484	1,148	2,032	3,336	0,4

T A B E L A 14

Valorile $D_{ik}^{40^\circ}$ calculate cu ecuația (27)

$i \backslash k$	3	4	5	6	7
1	0,124	0,209	0,490		
2	0,195	0,331	0,774		
3	0,285	0,469	1,103	1,959	
4	0,361	0,595	1,402	2,484	
5	0,434	0,708	1,683	2,991	
6	0,498	0,800	1,900	3,378	
7	0,533	0,872	2,064	3,664	
8	0,550	0,894	2,115	3,757	6,166
9	0,525	0,856	2,029	3,603	5,905
10	0,454	0,740	1,770	3,129	5,138
11	0,355	0,584	1,378	2,452	4,015
12	0,270	0,436	1,032	1,838	3,024

T A B E L A 15

Valorile $\bar{z}_{ik}^{40^\circ}$ calculate cu ecuația (31)

$i \backslash k$	3	4	5	6	7	$\bar{z}_{i, 40^\circ}$
1	0,236	0,244	0,241			0,240
2	0,371	0,386	0,381			0,379
3	0,543	0,548	0,544	0,543		0,544
4	0,688	0,695	0,691	0,689		0,691
5	0,826	0,827	0,832	0,830		0,829
6	0,948	0,934	0,936	0,937		0,938
7	1,015	1,019	1,017	1,017		1,017
8	1,048	1,044	1,042	1,043	1,044	1,044
9	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,864	0,864	0,872	0,868	0,870	0,868
11	0,676	0,682	0,679	0,680	0,680	0,679
12	0,514	0,502	0,509	0,510	0,512	0,510

TABELA 16

Valorile ${}^0D_{mk}^{40}$ calculate cu ecuația (34).

$i \backslash k$	3	4	5	6	7
1	0,516	0,870	2,041		
2	0,514	0,873	2,042		
3	0,524	0,862	2,028	3,601	
4	0,522	0,861	2,029	3,594	
5	0,523	0,854	2,030	3,608	
6	0,531	0,853	2,025	3,601	
7	0,524	0,857	2,029	3,602	
8	0,527	0,856	2,026	3,599	5,906
9	0,525	0,856	2,029	3,603	5,905
10	0,523	0,852	2,039	3,605	5,919
11	0,522	0,860	2,029	3,611	5,913
12	0,529	0,843	2,024	3,603	5,929
\bar{D}	0,523	0,858	2,031	3,602	5,914

TABELA 17

Rapoartele $\bar{D}_{25}^{25} / \bar{D}_{40}^{40}$

$i \backslash \bar{D}$	\bar{D}_{25}^{25}	\bar{D}_{40}^{40}	$\bar{D}_{25}^{25} / \bar{D}_{40}^{40}$
1/3	0,601	0,523	1,1491
2/4	0,988	0,858	1,1515
3/5	2,337	2,031	1,1506
4/6	4,138	3,602	1,1488
5/7	6,788	5,914	1,1477

$$\Delta H^{\circ} = \frac{0,001987 \cdot 298 \cdot 313}{298 - 313} (\ln 1,15 - \ln 1,018) = - 1,507 \text{ Kcal.}$$

Comparând ultimele coloane ale tabelelor 8 și 15 se constată că valorile $\bar{\epsilon}_i$ prezintă la unele lungimi de undă mici variații cu temperatura, ceea ce însemnează că presupunerea independenței de temperatură a coeficienților de extincție ϵ_i ai complexului EDA, care stă la baza relației (56), este îndeplinită numai între limite largi. În măsura corespunzătoare exactitatea determinării lui ΔH° este influențată negativ.

Eroarea relativă a lui ΔH° în cazul folosirii ecuației (56) este după (58) de cca 20%. Apreciind o eroare a constantei de echilibru de aproximativ 10%, eroarea relativă a lui ΔH° în cazul folosirii ecuației (53) ar fi fost de 104%. Rezultă deci, că datorită erorilor mai mici este justificată folosirea ecuației (56) chiar în condițiile micilor variații cu temperatura a coeficienților de extincție.

Pe de altă parte, variația cu temperatura coeficienților de extincție ϵ_i constituie o dovadă a faptului că sulfonamida II, formează în afără de complexul stabil 1 : 1 complecși EDA de contact instabili.

Pentru entalpia liberă de reacție se obține următoarea valoare, făcând înlocuirile corespunzătoare în relația (59).

$$\Delta G^{\circ} = \frac{1}{2} 0,001987 \cdot 298 \cdot \ln 3,84 = - 0,7968 \text{ Kcal}$$

Iar pentru termenul entropiei, cu relația (60) :

$$T \cdot \Delta S^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ} = - 0,710 \text{ Kcal.}$$

4.5. Concluzii referitoare la complexul EDA al sulfonamidei II.

Așa cum s-a specificat anterior, în literatură se menționează posibilitatea formării de complecși mezomeri EDA cu participarea de benzen-sulfonamide /77/, pe acest model încercându-se explicarea unor aspecte specifice. Până în prezent nu au fost însă publicate date privind constante de echilibru sau valori ale efectelor termodinamice. Din această cauză, efectuarea unor aprecieri comparative a rezultatelor obținute în prezenta lucrare pentru complexul sulfonamidei II, este dificilă.

Am constatat la cap.II.2.2. că atât molecula sulfonamidei I cât și cea a sulfonamidei II, dispun de două sisteme de electroni π cvasiindependente. Separarea celor două sisteme se face la nivelul azotului amidic, ceea ce justifică concepția existenței a două semistructuri denumite convențional sulfonamidică și aminică (pag.19). În cazul special al sulfonamidei II, semistructura sulfonamidică prezintă o mezomerie sporită, o delocalizare mai avansată a electronilor π în comparație cu structuri simple asemănătoare. (Cap.II.3.) Electroatinitatea sistemului, accentuată de întărirea reciprocă a efectului grupelor $-NO_2$ și $-SO_2-NHR$, nu este satisfăcută decât în foarte mică măsură prin conjugare cu semistructura aminică, al cărei caracter donor este evident. În aceste condiții apare posibilitatea ca electroatinitatea să fie satisfăcută prin transfer intermolecular de sarcină, drept donor funcționând semistructura aminică a unei alte molecule de sulfonamidă II. La rîndul ei, semistructura sulfonamidică a acestora din urmă, poate funcționa drept acceptor în raport cu semistructura aminică a celei dintîi. Formarea pe baza acestei mezomerii intermoleculare a complexului FDA, este limitată de o anumită concentrație de reagent care să asigure condiții pentru intrarea în joc a interacțiunilor de tip van der Waals și pentru punerea în libertate a energiei de mezomerie intermoleculară.

Făcînd o comparație a constantei de formare și a valorilor efectelor termodinamice cu datele din literatură comunicate pentru alți complecși FDA /34/, /64/, /65/, /115/ - /126/, se ajunge la concluzia că complexul sulfonamidei II se situează în rîndul complecșilor cu stabilitate redusă. Banda de transfer de sarcină este de asemeni relativ slabă și nu poate avea efectul presupus de Izmailski și Cecegeeva în determinarea culorii sulfonamidei II.

Intrucît, după cum am arătat, nu există referințe privitor la mărimile K_x , ΔH , ΔG și ΔS pentru complecși cu participare de sulfonamide, am considerat totuși sugestivă discutarea rezultatelor la care am ajuns în lucrarea de față, în comparație cu unele date publicate pentru complecși FDA ai 4-dinitro- și s-trinitrobenzenului cu anilina și N,N-dimetilanilina. Datele sînt redată în tabela 18.



Se observă că constanta de echilibru K_x a complexului sulfonamidei II este mai mică în raport cu cea a celor doi complecși ai *m*-trinitrobenzenului. La fel entalpia liberă. În schimb entalpia de formare are valori intermediare între cei doi complecși.

Din comparația cu cei doi complecși ai 4-dinitrobenzenului reținem faptul că constanta de echilibru a sulfonamidei II este mai mare.

Pentru termenul entropiei există date numai în cazul complecșilor *m*-trinitrobenzenului (ca de altfel și pentru entalpia de formare). Se observă că în cazul sulfonamidei II entropia are o valoare sensibil mai mică ceea ce explică entalpia liberă mică față de entalpia de formare de valoare comparabilă. Descreșterea entropiei constituie dovada reducerii însemnate a gradelor de libertate cinetice și de rotație cu ocazia asocierii moleculelor sulfonamidei II, la formarea complexului FDA. Această concluzie este în concordanță cu constatările făcute cu ocazia analizării benzii de transfer de sarcină a complexului FDA (pag.94), al cărei maxim mai pronunțat es la alți complecși dovedește o sarcină îngredire a oscilațiilor configurației geometrice.

În ce privește valoarea entalpiei de formare și concluziile ce se pot desprinde din aceasta referitor la configurația complexului FDA al sulfonamidei II, orice apreciere trebuie să aibă în vedere faptul că entalpia conține două tipuri de efecte energetice distincte ce se suprapun : energia interacțiunilor van der Waals W_0 și energia de rezonanță (de mezomerie) R_N (Cap.I.3.). Dintre efectele van der Waals forțele de dispersie mecanic-quantică (după London) și forțele dipol-polarizare favorizează configurațiile în care planurile moleculelor de doner și acceptor sînt paralele. În cazul forțelor dipol-dipol, configurația favorizată depinde de mărimea, poziția și interdependența cu restul moleculei pe care sînt grefate, a grupelor dipol ce interacționează. Ținînd seama de structura chimică a sulfonamidei II, este de așteptat ca forțele dipol-dipol să constituie componenta de bază a interacțiunilor van der Waals. Iar acestea la rîndul lor, ar trebui să reprezinte peste 40% din totalul energiei de legătură, respectiv entalpiei de formare ΔH în starea fundamentală, dacă avem în vedere valorile $r = R_N/\Delta H$ constatate

TABELA 18

Valorile K_x , ΔH° , ΔG° și ΔS° pentru complexul FDA al sulfonamidei II (după determinări proprii) și pentru complecși FDA ai 4-dinitrobenzenului și s-trinitrobenzenului cu anilina și N,N-dimetilanilina (după date din literatură).

	Donor	Acceptor	Solvent	$^\circ\text{C}$	K_x	ΔG° kcal	ΔH° kcal	$T \Delta S^\circ$ kcal	Ref. lit.
1	Sulfonamide II	Sulfonamide II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	3,84	-0,79	-1,51	-0,71	-
2	Anilina	s-trinitrobenzen	CHCl_3	25	5,1	-0,97	-1,35	-0,38	/64/
3	N,N-dimetilanilină	s-trinitrobenzen	CHCl_3	25	9,4	-1,33	-1,82	-0,49	/64/
4	Anilină	4-Dinitrobenzen	Ciclohexan	20	0,5	-	-	-	/65/
5	N,N-dimetilanilină	4-Dinitrobenzen		20	1,8	-	-	-	/65/

în cazul complexelor DA formați cu acceptori cu grupe pelare (pag.27). Din modul în care sînt așezate grupele pelare în molecula sulfonamidei II rezultă că interacțiunea maximă se realizează la o așezare în planuri paralele a moleculelor, astfel ca grupa $-\text{NO}_2$ a uneia să poată interacționa cu grupa $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a celeilalte, și invers.

În ce privește energia de rezonanță E_{R} , în conformitate cu principiul mecanic-cuantic al întrepătrunderii maxime, configurația favorizată este cea în care moleculele donatorului și acceptorului sînt astfel orientate încît integralele de întrepătrundere să atingă o valoare maximă. Aceasta corespunde unei întrepătrunderi optime a orbitalului superior ocupat al donatorului și a orbitalului inferior neocupat al acceptorului /34/. Judecînd după faptul că substanțe ca anilina, N,N-dimetilanilina, 4-amine-N,N-dimetilanilina pot funcționa atât ca donori π -cît și ca donori σ , ar fi de așteptat ca și semistructura aminică a sulfonamidei II să se comporte asemănător. Reamintim faptul că în cazul tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ la interacțiune ar participa numai anumite grupe de atomi din molecula donatorului cu o anumită porțiune din molecula acceptorului. (pag.26). Legătura astfel realizată este localizată și configurația optimă ar corespunde poziției în care este asigurată apropierea la nivelul razelor de interacțiune maximă a atomilor, respectiv grupelor de atomi. O asemenea configurație nu corespunde însă așezării în planuri paralele a moleculelor de reactant.

La cap.II.2.2. am constatat că starea electronilor din semistructura aminică a sulfonamidei II este asemănătoare cu cea din sulfonamide XI și difere de exemplu de cea din 4-amine-N,N-dimetilanilina. De aceea, comparația dintre semistructura aminică a sulfonamidei II și anilinele de mai sus în ce privește funcția dătoare și tipul tranziției electronice este valabilă numai în limite largi și nu este concludentă.

În cazul unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ ar fi favorizată așezarea în planuri paralele a moleculelor de sulfonamidă II, deci configurația optimă ar fi aceeași cu cea determinată de interacțiunile van der Waals. În această situație legătura care se realizează nu este localizată, semistructurile interacționînd mai mult sau mai puțin în întregimea lor. Prin transferul de electron se realizează o stabilizare mezomeră a semistructurilor (pag.26).

Pe de altă parte, în starea fundamentală configurația complexului FDA, mai ales în situațiile în care stă donorul cît și acceptorul conțin grupe polare, este determinată în principal de interacțiunile van der Waals și corespunde energiei de legătură minime prin aceste forțe (pag.28). Ori, am văzut mai sus că în cazul sulfonamidei II configurația optimă determinată de interacțiunile van der Waals este cea corespunzînd așezării moleculelor în planuri paralele.

Pentru așezarea în planuri paralele a moleculelor de sulfonamidă II pledează constatările menționate mai sus referitor la descreșterea semnificativă a entropiei și caracterul relativ pronunțat al maximului bandei de transfer de sarcină. În mod special, pentru o tranziție $\bar{X} \rightarrow \bar{X}^*$ pledează valoarea relativ mare a coeficientului de extincție a complexului $\epsilon_{max} = 8,5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, reflectată în coeficientul de 0,095 din relația $\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_2 = 0,095 \cdot \bar{\nu}_{max}$, care este inferior celui stabilit pe cale empirică de către Hriegleb (pag.95). Această situație devine posibilă numai în condițiile scăderii diferenței $\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_2$ ca urmare a unei valori ridicate ai energiei de legătură. Pe de altă parte valoarea relativ ridicată a coeficientului de extincție dovedește că legătura realizată corespunde unei structuri în care interacțiunea cu forțe de rezonanță mecanic-cuantică este optimă. Numai o asemenea structură corespunde probabilității maxime a tranziției electronice prin absorbție de lumină, a cărei expresie este în ultimă instanță coeficientul de extincție. Ori, aceasta se poate întîmpla doar în cazul în care configurațiile favorizate de forțele van der Waals și cele de rezonanță, coincid. Tranziția $\bar{X} \rightarrow \bar{X}^*$ favorizînd așezarea în planuri paralele, concluzia rezultă de la sine.

În sfîrșit, ar mai putea fi luat în considerație faptul că o tranziție $\alpha \rightarrow \bar{X}^*$ ar favoriza formarea mai multor complecși FDA izomeri prin legarea în lanț a moleculelor de sulfonamidă II. Dar acest lucru nu se petrece în realitate. Din calculul făcut la cap.II.4.2. reiese clar că prin asocierea moleculelor de sulfonamidă II se formează un singur complex FDA, cu o compoziție stoechiometrică 1 : 1. De fapt, ținînd seama de cele enunțate pînă aici raportarea se referă la semistructuri, la nivelul moleculei de sulfonamidă II raportul corect fiind 2 : 2.

În ce privește energia de rezonanță E_R , nu pot fi făcute

evaluări cantitative în baza determinărilor efectuate în prezenta lucrare. Sînt posibile însă unele aprecieri calitative. În primul rînd se desprinde concluzia că participarea la totalul energiei de legătură ΔH trebuie să fie însemnată. Dacă nu ar fi așa, dacă interacțiunile van der Waals ar fi decisive în realizarea asocierii moleculelor cu formare de complex FDA, atunci nu s-ar putea explica diferențele față de comportarea sulfonamidei I, la care interacțiunea prin forțe dipol-dipol ar putea fi asemănătoare.

Apariția interacțiunii prin forțe de rezonanță mecanic-quantică la sulfonamida II dovedește că energia de ionizare a semistructurii aminice este suficient de scăzută, dar în același timp, ea afinitatea electronică a semistructurii sulfonamidice este mărită considerabil. Dacă facem o comparație cu datele empirice obținute cu ocazia studierii amestecurilor A, B, și C (pag. 74), atrage atenția faptul că complexul sulfonamidei II apare la concentrația mai scăzută și prezintă o bandă de transfer de sarcină careia îi corespund coeficienți de extincție mai mari decît în cazul amestecului C. Ținînd seama de faptul că semistructura aminică nu poate avea în nici un caz o energie de ionizare inferioară componentei donoare a amestecului C, rezultă că diferența se explică numai prin afinitatea electronică mărită a semistructurii sulfonamidice a sulfonamidei II. Stabilizarea mezomeră a acestuia, ca urmare a acceptării electronului de la donor, este apreciabil mai mare decît cea produsă în sulfonamida XII. Ea trebuie să fie mai mare și decît cea produsă în 4-dinitrobenzen, căci altfel nu ar putea fi explicată constanta de formare mai mică a complexului acestuia cu N,N-dimetilanilina (tabela 18), în comparație cu cea a complexului sulfonamidei II.

Raționamentul de mai sus dovedește că în ultima instanță stît apariția complexului FDA al sulfonamidei II, cît și poziția deplasată către dreapta a benzii a doua a sulfonamidei II neasociate, au aceeași cauză: mezoimeria specifică a sistemului $RHN-SO_2-(\text{O})-NO_2$

5. Spectrele de absorbție ale sulfonamidelor

XVI și XVII.

Sulfonamidele XVI și XVII derivă structural din sulfonamidele I și II prin înlocuirea sistemului N,N-dimetilanilinic cu cel ftalocianinic.

În comparație cu N,N-dimetilanilina, ftalocianina de cupru dispune de un sistem de electroni $\bar{\pi}$ cu mult mai extins. În concordanță cu aceasta energia ei de excitare este mult mai mică, ceea ce se exteriorizează în maximele benzii principale de absorbție : $\lambda_{max} = 678 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 218,8 \cdot 10^3 / 27/$ (față de $\lambda_{max} = 252 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 14,1 \cdot 10^3$ la banda principală a N,N-dimetilanilinei; vezi tabela 1). Aceasta explică și culoarea închisă : ftalocianina de cupru este albastră.

Sulfonamida XVI e parțial solubilă în apă, mai ales în mediu alcalin. În schimb sulfonamida XVII este extrem de puțin solubilă în apă, nici chiar în mediu alcalin puternic (pH = 10). Ea se dizolvă însă bine în solvenți polari mai energici : N,N-dimetilformamidă, piridină, acetat de etil. Această deosebire mare între cele două sulfonamide se datorește acidității diferite a protonului amidic. Diferența poate fi explicată astfel :

În sulfonamida XVI gruparea -NH- se află intercalată între două grupe electroacceptoare energice, $-\text{SO}_2^-$ și $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, al căror efect conjugat favorizează deprotonarea. Aciditatea protonului amidic nu este esențial diferită de cea din sulfonamida I. Pe măsura creșterii pH-ului soluției apoase de sulfonamidă XVI, de la 7,5 la 10, culoarea acesteia se schimbă din albastru turcoaz în albastru verzui. Aceasta confirmă deprotonarea și formarea anionului, în care, datorită apariției sarcinii negative la azotul amidic, se reface în mare măsură structura 4-nitroanilinică (asemănător situației din cazul sulfonamidei I, pag.50). Culoarea gălbuie, datorată absorbției specifice acestuia, se compune cu culoarea albastră caracteristică structurii ftalocianinice, conducând la nuanța compusă albastră-verde a soluției apoase alcaline a sulfonamidei XVI.

În sulfonamida XVII gruparea -NH- se află intercalată între un electroacceptor energetic : $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, și un donor puternic : substituentul ftalocianinic. Electroafinitatea mărită a sistemului $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ este contrabalansată de "rezervorul" de electroni $\bar{\pi}$ ai nucleului ftalocianinic, capabil să înlocuiască electronii sustrași grupei -NH- de către acceptor. Din această

cauză, nu se produce un deficit de electroni suficient de mare pentru ca pe această bază să fie afectată legarea protonului amidic din sulfonamida XVII.

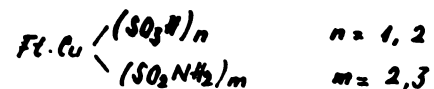
În sulfonamida XVI, efectul donor al sistemului ftalocianinic este practic ecranat de grupa intermediară $-SO_2-$ și produce probabil numai scăderea într-o anumită măsură a electroafinității acestuia, fără a putea însă compensa deficitul de electroni de la azotul amidic și influența, după cum am arătat mai sus, aciditatea protonului, care rămâne comparabilă de exemplu cu cea a sulfonamidei I.

Pe de altă parte, efectul sistemului electroacceptor $-SO_2-C_6H_4-NO_2$, din sulfonamida XVII, se exteriorizează în blocarea electronilor neparticipanți ai azotului amidic. Această explicație deosebirea pe care am constatat-o între comportamentul sulfonamidei XVII și cel al tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru din care derivă. În timp ce tetraaminoftalocianina de cupru se protonază foarte ușor în mediu acid (pag.47), schimbându-și deja la pH 7 culoarea din verde în albastru, sulfonamida XVII nu prezintă acest fenomen.

Ținând seama de diferențele menționate dintre solubilitățile sulfonamidelor XVI și XVII, precum și pentru a asigura condiții optime de comparare, am folosit în determinările spectrofotometrice un solvent comun și anume N,N-dimetilformamidă. Spectrele de absorbție sînt prezentate în fig.11. Am lucrat cu concentrații ale soluțiilor de $0,5 \cdot 10^{-4}$ moli/l și grosimi ale cuvei de 0,1 cm.

Pentru a oferi criterii de comparare suplimentare am determinat și spectrul de absorbție al colorantului indigen Albastru direct rezistent FAL și al tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru, în soluție de N,N-dimetilformamidă. Curbele de absorbție sînt de asemenea prezentate în fig.11.

Din punct de vedere al compoziției chimice colorantul Albastru direct rezistent FAL corespunde formulei :



El se obține prin sulfoclorurarea directă cu acid clorsulfonic a ftalocianinei de cupru, urmată de oxidare cu amoniac /127/.

Culoarea soluțiilor supuse analizei spectrofotometrice a fost :

I. Albastru direct rezistent FAL : albastru - slab reșat

II. Sulfonamida XVI : albastru verzui

III. Tetra-(4)-aminoftaleocianina de cupru : verde

IV. Sulfonamida XVII : verde-oliv

În fig.11 s-a prezentat și spectrul ftaleocianinei de cupru în 1-clornaftalină, reprodus după date din literatură /27/.

Înainte de a discuta spectrele de absorbție, este necesar să fie prezentate unele aspecte în legătură cu poziția la care ar trebui să se regăsească în cazul sulfonamidei XVII cele două benzi de absorbție, care, la sulfonamida II se suprapun în domeniul spectral cuprins între 300 - 450 nm. Sistemul deosebit de extins de electroni π delocalizați, caracteristic nucleului ftaleocianinic, trebuie să determine o reducere a energiei de ionizare, motiv pentru care, în cazul formării de complecși FDA, energia de tranziție $h\nu_{CT}$ este de așteptat să fie mai mică în cazul sulfonamidei XVII, în comparație cu sulfonamida II (semi-structurile acceptoare sînt identice la ambele sulfonamide). În consecință, banda de transfer de sarcină a complexului FDA ar trebui să se afle la lungimi de undă sensibil mai mari. În ce privește cealaltă bandă, care este o caracteristică a substanței propriu zise neasociate și care este expresia interacțiunii substituenților nucleului benzenic din structura $R4N-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-NO_2$ este de așteptat ca ea să se regăsească la sulfonamida XVII nu prea departe de domeniul spectral în care apare la sulfonamida II. O anumită deplasare batocromă este de prevăzut totuși și la această bandă, ținînd seama de proprietățile electrodonoare superioare ale restului ftaleocianinic.

În concluzie cele două benzi care au făcut obiectul studiului de față și care în cazul sulfonamidei II au fost suprapuse trebuie să aibă poziții diferite în spectrul sulfonamidei XVII.

În ce privește spectrul colorantului Albastru direct rezistent FAL, în acesta prezintă interes poziția maximului caracteristic produsului sulfonat, în funcție de care s-ar putea preciza dacă sulfoclorurarea s-a produs în poziția 3- sau 4-. După Chechak și Allen /128/ ftaleocianina de cupru sulfonată în poziția 4- prezintă un maxim la 615 nm, pe cînd cea sulfonată în poziția 3- are un maxim la 648 nm. Din fig.11 reiese că colorantul în

discuția prezintă un maxim principal la 662 nm, deci întrucâtva deplasat hipsoerem față de principalul maxim al ftalocianinei de cupru, și mai puțin intens. Apei prezintă un alt maxim la 624 nm care este caracteristic produsului sulfonat. Ținând seama de faptul că în colorantul Albastru direct rezistent FAL grupele sulfonice sînt parțial amidate, este de așteptat ca grupele sulfonamidice să determine o deplasare batocromă a bandei observate de Chechak și Allen la 615 nm. În această situație banda de la 624 nm ar putea servi drept confirmare a faptului că substituția în reacția de sulfoclorurare a ftalocianinei de cupru se produce, cel puțin în parte, în poziția 4-.

În ce privește spectrul sulfonamidei XVI, se remarcă următoarele : maximul principal este deplasat mult batocrom față de colorantul Albastru direct rezistent FAL ($\lambda_{max} = 695$ nm). El crește în intensitate și se dedublează : foarte aproape, la 678 nm mai apare un maxim sub formă de umăr. Această deplasare este expresia extinderii sistemului conjugat datorită funcției de antiauxocrom a substituentului $-SO_2-NH-R$, ceea ce confirmă la altă scară constatările din cazul sulfonamidei I. Totodată curba de absorbție a sulfonamidei XVI prezintă o deplasare batocromă și în zona bandei de la 350 nm din spectrul colorantului Albastru direct rezistent FAL. Deplasarea menționată, precum și creșterea în intensitatea absorbției, se datorește suprapunerii peste banda caracteristică colorantului respectiv a bandei corespunzând semistructurii 4-nitroanilinei din sulfonamida XVI. La fel ca la sulfonamida I, aceasta este mai slabă și deplasată hipsoerem în raport cu 4-nitroanilina liberă. În anionul format la dizolvarea sulfonamidei XVI, sistemul 4-nitroanilinic se reface în mare măsură, ceea ce determină creșterea absorbției în zona galbenă a spectrului și, în final, culoarea mai verde a anionului sau mai bine zis a soluției apoase.

Curba de absorbție a tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru prezintă următoarele maxime mai importante în domeniul cercetat : 1) $\lambda_{max} = 330$ nm, $\epsilon_{max} = 12 \cdot 10^4$, 2) $\lambda_{max} = 425$ nm, $\epsilon_{max} = 3,5 \cdot 10^4$, 3) $\lambda_{max} = 657$ nm, $\epsilon_{max} = 4,5 \cdot 10^4$ și 4) $\lambda_{max} = 716$ nm, $\epsilon_{max} = 19,8 \cdot 10^4$. Lămurirea factorilor care determină apariția benzilor respective depășește cadrul propus pentru lucrarea de față. Reținem numai importanta deplasare batocromă a maximului principal, datorată extinderii sistemului cromofoar prin conjugarea electronilor neparticipanți ai atomi-

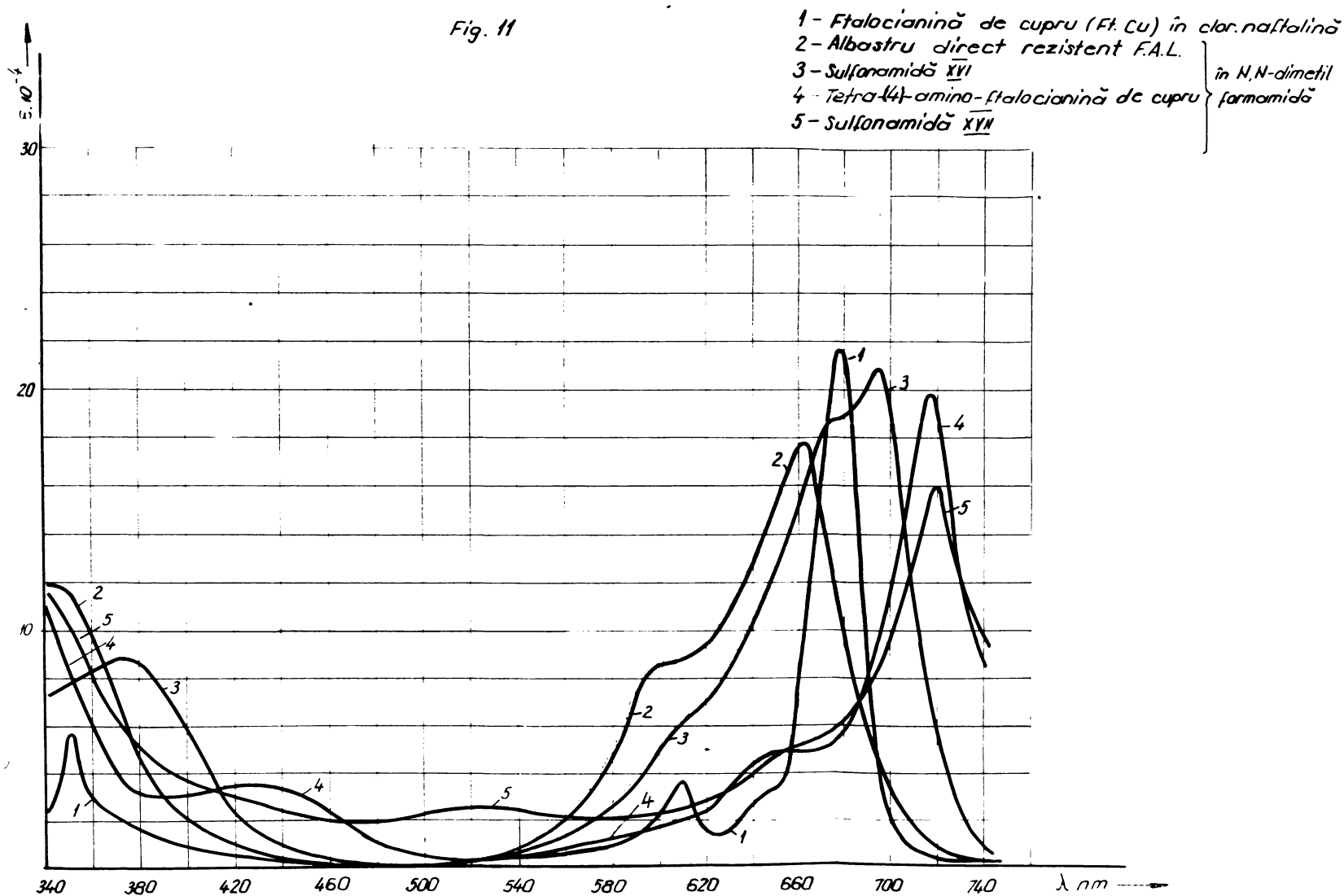


Fig.11. Spectrele de absorbție ale ftalocianinei de cupru în clor.naftalină (după date din literatură) și ale coloranțului indigen Albastru direct rezistent FAL, ale tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru și sulfonamidelor XVI și XVII în N,N-dimetilformamidă (după determinări proprii).

lor de azot aminiei cu electronii π ai sistemului ftalocianinic. (efectul de auxocrom al grupei $-\text{NH}_2$). Remarcăm de asemeni faptul că tetra-(4)-aminoftalocianina de cupru prezintă în măsură mai mare o absorbție neîntreruptă dealungul întregului domeniu spectral cercetat (în comparație cu cele două substanțe discutate anterior). Culcarea verde deschis al soluției tetraaminoftalocianinei de cupru în N,N-dimetilformamidă este efectul benzilor de la 716 nm și 425 nm.

În spectrul sulfonamidei XVII se constată mutații importante. Pentru a putea realiza paralele cu cele constatate la sulfonamida II, reamintim faptul că în comparație cu amina liberă (N,N-dimetilanilina), prima bandă a sulfonamidei a fost mai intensă și deplasată batocrom (pag.54). La sulfonamida XVII situația este mai complexă, datorită numărului mărit al benzilor din spectrul tetraaminoftalocianinei de cupru, presum și faptului că nu este pe deplin lămurită relația dintre structură și apariția diverselor benzi ale acesteia. Se observă o ușoară deplasare batocromă a benzii principale (de la 716 la 718 nm), concomitent însă cu o slăbire a intensității. Banda de la 657 nm se deplasează de asemeni ușor batocrom, devine mai puțin pronunțată, dar crește în intensitate. Banda de la 425 nm suferă mutația cea mai profundă, regăsindu-se pe la cea 490 nm. În sfârșit, o ultimă deplasare batocromă se constată în zona de la 330-390 nm.

Dintre toate aceste mutații, cea a cărei cauză poate fi lămurită cu suficientă siguranță în baza constatărilor din lucrarea de față, este ultima. Ea se datorește suprapunerii peste banda de la 330 nm a tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru, a benzii corespunzătoare interacțiunii substituenților din structura 4-nitro-benzen-sulfonamidică. În comparație cu banda a doua a sulfonamidei II această bandă are maximul foarte ușor deplasat batocrom (de la 360 la 370 nm) și ceva mai intens. Concluzia se desprinde din diferența coeficienților de extincție ai sulfonamidei XVII și tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru.

Celelalte deplasări din spectrul sulfonamidei XVII se explică prin schimbarea funcției substituentului din nucleul ftalocianinic : în opoziție cu grupa $-\text{NH}_2$, substituentul $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ atrage electronii din sistemul ftalocianinic. Sistemul cromofor nu se restrânge, se modifică însă efectele de conjugare în baza cărora el se constituie. Dacă nu ar fi așa, dacă interacțiunea cu sistemul $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, a cărui funcție

electroacceptoare este certă, s-ar limita la întreruperea conjugării perechii de electroni neparticipanți ai azotului aminic cu electronii \bar{n} ai sistemului ftalocianinic, atunci nu ar putea fi explicată nici poziția benzii principale din spectrul sulfonamidei XVII, nici aciditatea neglijabilă a protonului amidic (pag.107). Banda principală a sulfonamidei XVII ar trebui să fie atunci deplasată hipsochrom, cam în poziția din spectrul ftalocianinei de cupru, întrucât se reface sistemul de electroni al acesteia. Acest lucru are loc de exemplu la protonarea tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru (pag.108), conjugarea cu substituentul $-NH_3$ fiind practic neglijabilă. Spectrul sulfonamidei XVII dovedește deci că între nucleul ftalocianinic și substituent se produce un efect de conjugare prin care se compensează deficitul de electroni la nivelul heteroatomului adiacent și se evită slăbirea legăturii N-H. Avem de aceea în cazul sulfonamidei XVII cu o confirmare la o altă scară a concluziilor referitoare la funcția substituentului $-NH-SO_2-R_1$, desprinse cu ocazia discutării spectrului sulfonamidei XI (pag.50) și a primei benzi a sulfonamidei II (pag.54).

Pentru a putea constata modificarea prezumptivă cu concentrația a curbei de absorbție a sulfonamidei XVII, am efectuat măsurători spectrofotometrice la încă 4 concentrații și anume la : 1) 1.10^{-5} mol/l, 2) 3.10^{-5} mol/l, 3) $1,5.10^{-4}$ mol/l, 4) 1.10^{-3} mol/l.

În limitele erorilor experimentale curbele de absorbție determinate la concentrațiile de 1.10^{-5} mol/l și 3.10^{-5} mol/l coincid cu cea din fig.11. La concentrația de $1,5.10^{-4}$ mol/l se constată o creștere a coeficienților de extincție în zona de lungime de undă mai mare de 735 nm. La concentrația de 1.10^{-3} mol/l se constată în continuare o creștere a coeficienților de extincție în zona menționată, dar se produc modificări și în intervalul spectral cuprins între 550 și 650 nm.

Modificările constatate sînt prezentate în fig.12.

Deși determinările la numai 2 concentrații sînt insuficiente pentru a face aprecieri mai profunde, ele permit totuși următoarele concluzii importante :

- efectele de asociere în cazul sulfonamidei XVII sînt mai complicate decît în cazul sulfonamidei II. Se formează mai multe specii, ceea ce este de așteptat dacă avem în vedere particularitățile structurale ale sulfonamidei XVII.

- lungimile de undă mari ale intervalelor spectrale în care se înregistrează creșterile coeficienților de extincție, confirmă supoziția unei energii de ionizare mai scăzute a componenteii donore în comparație cu sulfonamida II.

- agregatele formate prin asocierea moleculelor de sulfonamidă XVII au totuși stabilitate foarte mică, reflectată în concentrația ridicată la care se formează. Ordinul de mărime al concentrațiilor de formare este apropiat de cel al sulfonamidei II. Aceasta surprinde dacă ținem seama de prezența grupelor polare și de energia de ionizare mai scăzută a sistemului ftalocianinic. Explicația trebuie căutată în împiedicările sterice și efectele de solvatare ale solventului folosit.(pag.28).

6. Verificarea tinctorială a sulfonamidelor XVI și XVII

Absorbția puternică în domeniul vizibil sugerează analizarea posibilității folosirii celor 2 substanțe drept structuri de bază pentru materii colorante. În scopul elucidării acestei probleme s-au cercetat sulfonamidele XVI și XVII prin probe tinctoriale.

6.1. Probe tinctoriale cu sulfonamida XVI.

Data fiind solubilitatea parțială în apă în mediu alcalin, precum și capacitatea de trecere cu această ocazie în anion, s-a verificat comportarea sulfonamidei XVI ca colorant hidrosolubil.

Pentru delimitarea domeniului optim de aplicare, s-au efectuat în prealabil vopsiri de efecte textile folosind metoda prezentată la cap.II. 7.3.1.

Baza de vopsire a fost colorată în albastru verzui și a conținut foarte multe insolubile, reprezentând cea mai mare parte din sulfonamida XVI nedizolvată.

Banda de efecte vopsite este prezentată în cartela de la pag.137. Din examinarea ei se desprind următoarele concluzii :

- cu toată solubilitatea redusă, substanța prezintă o afinitate remarcabilă pentru proteine (lână, mătase naturală) și poliamide (relon).

- ea vopsește și fibrele celulozice, dar mai slab. Ceva mai intens este vopsită mătasea cuproamoniacală (Bemberg).

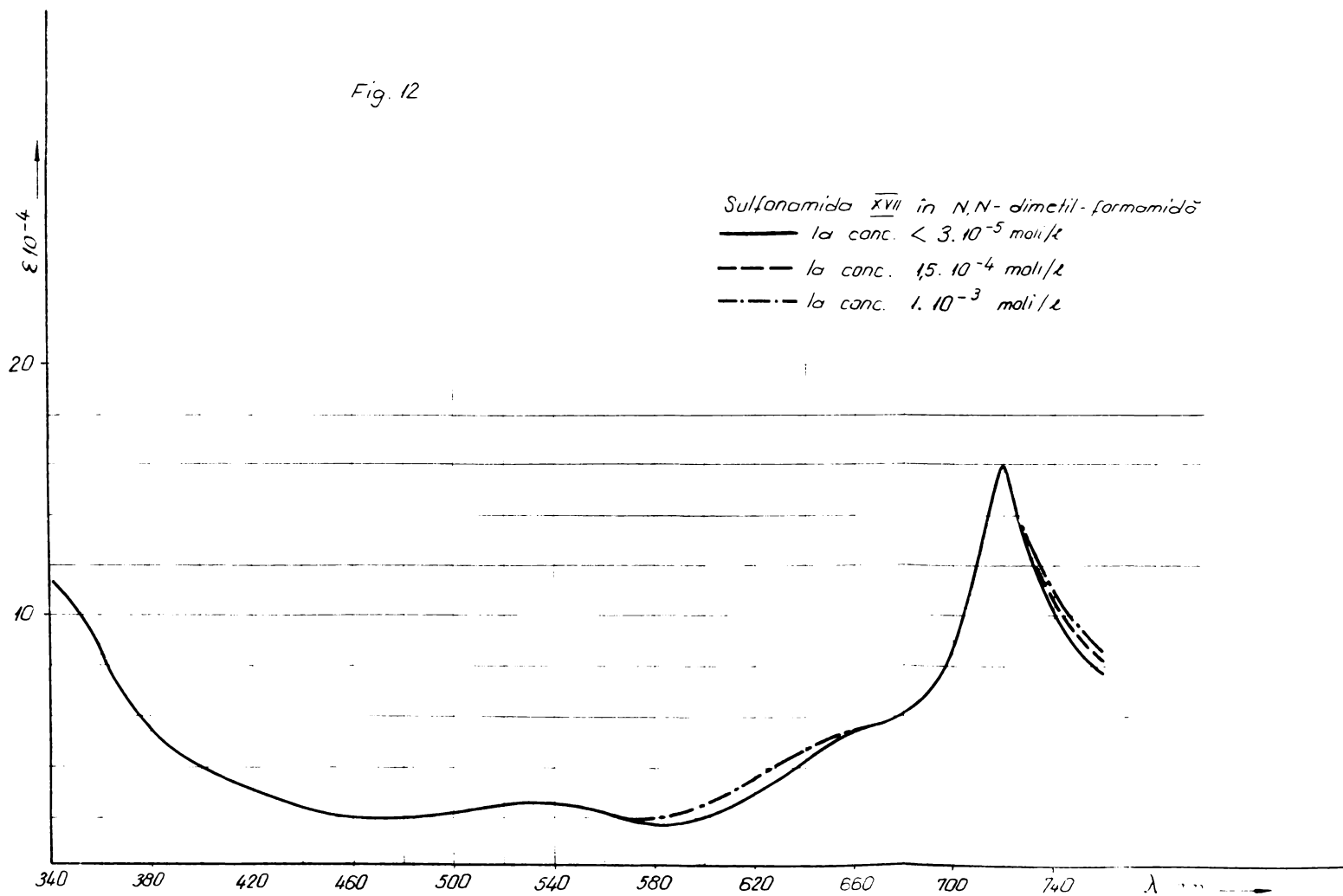


Fig.12. Spectrul de absorbție al sulfonamidei XVII în N,N-dimetilformamidă, la 5 concentrații cuprinse între $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l și $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Nuanța obținută pe fibrele celulozice este mai albastră decât cea de pe proteine și poliamide.

- substanța nu vopsește fibrele poliacrilonitrilice, acetatul și triacetatul de celuloză, precum și pelliesterul, adică, în termeni coloristici, rezervă bine aceste categorii de fibre.

Constatarea făcută dovedesc că sulfonamida XVI se leagă de fibră în procesul de vopsire atât prin electrovalențe cât și prin legături van der Waals.

Forma activă a substanței la stabilirea legăturilor prin electrovalențe este bineînțeles anionul, ceea ce se reflectă pe de o parte în faptul că sulfonamida XVI rezervă poliacrilonitrilul, pe de altă parte se exteriorizează în afinitatea față de proteine și poliamide, și, totodată, în nuanța mai verzui a vopsirilor obținute pe aceste fibre, în comparație cu cele pe materiale celulozice. Este cunoscut faptul că atât fibrele proteice, cât și poliamida, fixează în principal coloranții prin legături ionice /129/, /130/, /131/, forța de atracție fiind rezultatul interacțiunii anionului colorantului cu grupările electropozitive $-NH_3^+$ din catena fibrei. De asemenea este cunoscut că fixarea coloranților pe fibrele celulozice se face prin forțe specifice de tip van der Waals și prin punți de hidrogen /23/, /129/, /130/, /132/, forma activă în aceste interacțiuni putând fi molecula neutră. Cum anionul sulfonamidei XVI este mai verde (pag.110), nuanța mai verzui a vopsirilor pe proteine și pe poliamidă poate servi drept confirmare a fixării ca anion.

Legarea sulfonamidei XVI prin forțe van der Waals, inclusiv punți de hidrogen, se deduce în primul rând din faptul că sînt vopsite și fibrele celulozice (bumbacul, vîscoza, bembergul). Dar aceste vopsiri sînt slabe, ceea ce arată că legăturile respective sînt insuficient de puternice. Judecînd după polaritatea grupelor din molecula de sulfonamidă XVI, comportamentul nu se poate explica decât prin dificultatea realizării configurației sterice optime care să permită apariția legăturilor în discuție. Este vorba de ceea ce în termeni coloristici se definește prin nerealizarea condiției structurale de substantivitate. /23/, /29/, /132/, /133/.

Dealtfel, asocierile intermoleculare reprezintă o caracteristică absolut generală a coloranților direcți sau sub-stantivi și joacă un rol însemnat în procesul de vopsire : ele determină o creștere a concentrației substanței colorante la suprafața fibrei, asigurând desfășurarea procesului de vopsire prin dirijarea pătrunderii moleculelor de colorant în interiorul fibrei /29/, /129/. Intre gradul de asociere și substantivitate este o legătură directă bazată pe faptul că ambele sînt efectul aceluiaș tip de legătură /23/, /129/. Privind lucrurile sub acest unghi, substantivitatea redusă a sulfonamidei XVI confirmă deci slăbiciunea legăturilor van der Waals.

Micile diferențe în intensitatea de vopsire a fibrelor celulozice din banda de efecte sînt conform așteptărilor. Bumbacul mercerizat absoarbe ceva mai mult colorant decît bumbacul crud, consecință a creșterii reactivității și capacității de umflare în urma mercerizării. /129/, /130/. Dintre celulozele regenerațe, mătasea cupro-amoniacală (bembergul) este vopsită sensibil mai intens decît viscoza, explicația rezidînd în faptul că prima fibră conține mai puține grupe carboxilice rezultate din procesul de fabricație /134/. Acestea sînt responsabile de creșterea sarcinei electrostatice negative și a acțiunii de respingere colorant-fibră /130/, /134/.

Deosebit de interesantă este legarea sulfonamidei XVI prin forțe van der Waals de fibra de lînă. Acest mod de fixare rezultă din următoarele observații:

- intensitatea remarcabilă a vopsirii din baie neutră, de electrolit (sulfat de sodiu), în care s-a testat banda de efecte. Este cunoscut faptul că legarea prin electrovalențe este favorizată de reducerea pH-ului, întrucît în aceste condiții grupele -COO^- ale proteinei trec în -COOH , facilitînd interacțiunea grupelor -NH_3^+ cu anionul substanței colorante /23/, /129/, /130/. Din acest motiv majoritatea coloranților vopsesc lîna de preferință și în multe cazuri chiar exclusiv din baia acidă. Dacă un colorant vopsuște proteina din baie slab acidă sau neutră deci în condiții în care legarea prin electrovalențe este îngreunată datorită neutralizării intramoleculare a sarcinei grupelor active -NH_3^+ , înseamnă că la fixarea colorantului de fibră contribuie forțe de natură neionică. Mărimea acestor forțe este dependentă de structura substanței colorante, în speță de mărimea și numărul nucleelor aromatice, precum și de natura și poziția

substituenților /130/. Este cunoscut faptul grupelor polare neionizabile (de ex. $-\text{NO}_2$) la creșterea afinității, prin mărirea numărului de legături polare între colorant și fibră /135/. De asemeni este cunoscută creșterea afinității prin mărirea numărului de nuclee aromatice care se bazează pe creșterea numărului de legături van der Waals nepolare ce se stabilesc între aceste nuclee și regiunile hidrofobe ale fibrei proteice /136/. Structura sulfonamidei XVI oferă elementele necesare interacțiunii prin ambele categorii de efecte de tip van der Waals. Introducerea de nuclee benzenice legate de structura de bază a moleculei prin punți sulfonamidice se pare că are efecte similare cu cele obținute prin introducerea de nuclee benzenice legate prin punți carbonamidice, constatate în cadrul unui alt studiu original având ca obiect obținerea de coloranți cu afinitate pentru lână din baie neutră /151/, /152/.

Faptul că în cazul vopsirii lînii cu sulfonamida XVII efectele van der Waals intră mai eficient în acțiune, decât în cazul vopsirii celulozei, se explică prin diferențele structurale dintre cele două categorii de fibre /23/, /129/, /133/, diferențe care există atât în ce privește natura elementelor din catena fibrelor, active în interacțiunile van der Waals, cât și în ce privește gradul de orientare al fibrelor. În cazul fibrelor celulozice, cu un grad avansat de orientare, pentru intrarea în joc a forțelor van der Waals este necesar ca moleculele de colorant să îndeplinească unele condiții sterice, de coplanaritate ș.a.m.d., care să permită apropierea optimă a elementelor structurale active ale ambilor parteneri. Ori, tocmai aceste din urmă condiții nu sînt îndeplinite de molecula de sulfonamidă XVI, probabil datorită grupărilor centrale sulfonamidice, respectiv orientării tetraedrice în spațiu a legăturilor atomului de sulf (vezi și pag.1-4), la care se adaugă și efectul grupelor $-\text{NO}_2$.

- diferența dintre nuanța obținută pe proteine în comparație cu cea obținută pe poliamidă. Vopsirea pe rețea este evident mai verde și aceasta se explică prin faptul că poliamide fixează colorantul hidrosolubil mai mult prin electrovalențe, adică sub formă de anion (care este mai verde, vezi pag.110). Vopsirea pe lână este mai albastră, datorită fixării colorantului și ca moleculă neutră prin forțe van der Waals. Intensitatea sensibil mai redusă a vopsirii pe poli-

amidă în comparație cu cea pe lână se datorește și punctului de saturare al poliamidei, determinat de faptul că în fiecare catenă a fibrei se găsește numai o singură grupă activă $-NH_2^+$.

În concluzie, se poate face afirmația că sulfonamida XVI ca atare nu poate reprezenta un colorant utilizabil datorită solubilității nesatisfăcătoare în apă, dar, că elementele structurale grefate pe nucleul ftalocianinic conferă sistemului calități remarcabile de afinitate din baie neutră față de fibrele animalice, valorificabile în cadrul unei structuri care să conțină suficiente grupe solubilizante. Sub raport tehnologic acest lucru este realizabil prin efectuarea numai parțială a condensării tetrasulfoclorurii ftalocianinei de cupru (sau trisulfoclorurii în cazul sulfoclorurării numai cu acid clorsulfonic, fără adăugare de clorură de tionil; pag.46) cu o amină de tipul 4-nitroanilinei. Grupele $-SO_2Cl$ neintrate în reacție pot fi condensate cu amoniac sau amine simple sau pur și simplu hidrolizate la $-SO_2H$, asigurându-se astfel prezența grupelor solubilizante. Raportul dintre reacții trebuie să corespundă unui optim la care în condițiile obținerii unei solubilități satisfăcătoare să se păstreze avantajele oferite de elementele structurale caracteristice sulfonamidei XVI. Din punct de vedere practic realizarea tehnică a acestui deziderat nu pune probleme deosebite, întrucât ea se regăsește în tehnologiile unui număr important de coloranți ftalocianinici hidrosolubili (vezi cap. III. 1.1.). Ea reprezintă de fapt o simplificare tehnologică întrucât realizarea unei tetracondensări de tetrasulfoclorură de ftalocianină, cu randamente satisfăcătoare, ar fi deosebit de dificilă.

6.2. Probe tinctoriale cu sulfonamide XVII.

Dată fiind solubilitatea extrem de redusă a sulfonamidei XVII în apă, în probele executate s-au folosit dispersii. Solubilitatea în N,N-dimetilformamidă și acetat de etil sugerează posibilitatea folosirii drept colorant de dispersie pentru vopsirea poliamidei și acetatului, respectiv triacetatului de celuloză. Este cunoscut faptul că vopsirea cu coloranți de dispersie a acestor categorii de fibre sintetice, ea de altfel și a poliesterului, echivalează cu un proces de dizolvare în fibră a substanței colorante /129/, /130/, /132/. Cum solvenții menționați pot fi asimilați între anumite limite cu monomerii fibrei, este de așteptat ca vopsirea să se producă cu rezultate bune.

Concepții unanim acceptată azi pentru mecanismul procesului de vopsire cu coloranți de dispersie /136/, /137/, /138/, /139/, /140/, are în vedere faptul că în sistemul tinctorial dispersie apoasă - fibră transferul de colorant de dispersie se face realmente pe calea soluției saturate de colorant, dispersie de colorant insolubil conținând soluția saturată în echilibru cu precipitatul colorantului dispersat. Repartiția colorantului între soluția saturată și fibră se face după legea lui Henry /139/. Acesta este motivul pentru care se recomandă ca coloranții de dispersie să aibă în general o anumită solubilitate în apă, variind între 0,2 și 50-100 mg/l la temperatura de 80°C /130/, /141/.

Grupele sulfonamidice conferă sulfonamidei XVII proprietăți hidrofille care se exteriorizează în ușurința cu care se realizează dispersarea în apă. Aceasta practic s-a terminat după numai 6 ore de măcinare umedă (pag.136).

Pentru delimitarea domeniului optim de aplicare s-au efectuat și în acest caz vopsiri de efecte. Rețeta folosită este prezentată la cap.II. 7.8.2., iar banda de efecte vopsită în cartela de la pag.137.

Din examinarea ei se desprind următoarele :

- acetatul, triacetatul de celuloză și poliesterul sînt vopsite bine.
 - poliamida este vopsită intens, ceea ce constituie dovada unei bune capacități de difuziune a substanței în fibră sintetică, cu toată dimensiunea mare a moleculei. Si aceasta cu atît mai mult, cu cît relonul din banda de efecte, reprezintă poliamida filamentară, cu o compactitate mare a fibrei.
 - fibrele celulozice și proteice sînt vopsite slab.
 - poliacrilonitrilul (melans) nu este rezervat.
- Constatările făcute permit următoarele concluzii :
- sulfonamida XVII vopsește fibrele sintetice ca un colorant de dispersie tipic.

Dimensiunea mare a moleculei îngreunează însă pătrunderea în fibră, pe această bază putîndu-se explica de exemplu diferența dintre intensitatea vopsirii pe relon în comparație cu cea pe poliester. Este însă remarcabil faptul că substanța vopsește poliesterul în condițiile testului de vopsire, ceea ce în pract.

curentă de vopsire a fibrelor poliesterice, care sînt cele mai compacte și mai hidrofobe dintre fibrele folosite la scară mare, sînt necesare procedee de vopsire mult mai energice (procedeul la temperatură înaltă de 120-130°C, sau H.T., procedeul cu acceleratoride vopsire "carrier", procedeul "Thermosol") /129/, /130/

Interpretînd constatările făcute prin prisma cunoștințelor actuale asupra mecanismului de fixare a coloranților de dispersie pe materialele textile sintetice, care au în vedere interacțiuni cu fibre prin forțe de tip van der Waals polare și nepolare, precum și prin intermediul legăturilor de hidrogen /142/, /147/, /148/, reiese că afinitatea sulfonamidei XVII pentru fibrele menționate are la bază totuși capacitatea ei de a participa la interacțiuni van der Waals.

- vopsirea fibrelor celulozice și proteice constituie o dovadă a faptului că sulfonamida XVII are totuși o foarte slabă solubilitate în apă. Totodată, vopsirea propriuzisă a celulozei și, mai ales a lînii în mediu neutru, reprezintă un argument în plus pentru admiterea intervenției efectelor de tip van der Waals în procesul de fixare a sulfonamidei XVII. Intensitatea redusă a vopsirii fibrelor celulozice confirmă însă concluziile referitoare la dificultatea creierii de asociații moleculare (pag. //4), respectiv de dispersii coloidale, condiție "sine qua non" a desfășurării optime a procesului de difuziune a substanței în fibra vegetală, precum și a substantivității față de acest suport /130/ (vezi și pag. //7).

Atrage atenția faptul că celulozele regenerate (mătasea viscoasă și mătasea cupro-amoniacală, respectiv bembergul) sînt vopsite mult mai slab decît bambacul crud și cel mercerizat probabil datorită numărului mai mare de grupe carboxilice rezultate la primele din procesul de fabricație (vezi și pag. //7).

O situație oarecum deosebită o prezintă nuanța (mai plină a vopsirii pe mătasea naturală, în comparație cu cea pe lînă, fibră cu care se înrudește structural. Explicația acestui comportament trebuie căutată în diferențele structurale dintre cele două fibre proteice. Față de lînă, fibra mătăsii naturale conține în proporție mult mai mică acizi diamino-carboxilici și amino-dicarboxilici și este complet lipsită de cistină cel mai important reprezentant al aminoacizilor cu conținut de sulf. Acești aminoacizi sînt responsabili de legăturile covalent transversale între lanțurile polipeptidice, precum și de struc-

tura spirală a α -cheratinei. Ca urmare, fibroina mătăsii naturale este constituită în măsură mult mai mare în cristalite în comparație cu cheratina lînei. Moleculele de fibroină așezate în paralel, sînt legate prin eldetrovalențe, punți de hidrogen și forțe van der Waals /129/, /130/. Vopsirea cu coloranți substantivi dă deaceia rezultate în general mai bune pe mătasea naturală decît pe lînă /129/. Decosebirea constatată la vopsirile cu sulfonamida XVII poate fi explicată numai prin această capacitate mărită de a lega colorantul prin forțe van der Waals, care se suprapun legării cu electrovalențe. Este semnificativă comparația cu banda de efecte a sulfonamidei XVI, unde aceeași cauză conduce la nuanța mai albastră pe mătasea naturală (pg. 137)

În sfîrșit, faptul că poliacrilonitrilul nu este rezervat, trebuie interpretat de asemeni în sensul capacității sporite de a se fixa prin efecte van der Waals a sulfonamidei XVII /130/. Legarea prin forțe ionice de suportul de poliacrilonitril trebuie exclusă, dat fiindcă forma activă ce ar putea intra în ecziune în cazul sulfonamidei XVII nu poate fi în nici un caz cationul.

În concluzie, structura sulfonamidei XVII conține elemente care conferă unele caracteristici favorabile aplicării pe suporturi textile după tehnologia coloranților de dispersie. Grupele sulfonamidice asigură un minim de solubilitate și în acelaș timp o ușoară dispersabilitate la dimensiuni potrivite ale particulelor în suspensie apoasă, ceea ce este esențial pentru desfășurarea în bune condițiuni a procesului de vopsire cu un colorant de dispersie. Totodată, structura sulfonamidei XVII oferă atît prin prezența grupelor puternic polare ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$), cît și prin cea a nucleelor aromatice (nucleele benzenice și nucleul ftalocianinic propriuzis), posibilitatea interacțiunii prin efecte van der Waals polare și nepolare, precum și prin punți de hidrogen, și legarea pe această bază de suportul de fibră sintetică. Aceasta condiționează după cum este cunoscut /130/, obținerea de vopsiri cu rezistențe umede ridicate.

Înalta rezistență termică a sistemului ftalocianinic /27/, /28/, asigură stabilitatea substanței la temperaturile ridicate caracteristice procedeelor moderne de vopsire, mai ales a poliesterului.

Dimensiunea foarte mare a moleculei reprezintă însă un serios impediment în ce privește capacitatea de difuziune în fibră a substanței pe parcursul procesului de vopsire. Este de așteptat ca puterea tinctorială ca și randamentul de vopsire să nu poată depăși din acest motiv o anumită limită. Pe de altă parte, dimensiunea moleculei ar avea ca urmare și un efect favorabil al creșterii în general a rezistențelor vopsirilor și, mai ales, a rezistențelor la sublimare a vopsirilor pe fibre poliesterice /149/.

Ar mai trebui adăugat că densitatea mică de electroni la atomii de azot aminici (rezultat al introducerii substituentului puternic electronegativ $-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-NO_2$), reduce simțitor vulnerabilitatea acestora la atacul reactanților electrofili și are ca urmare firească creșterea rezistenței substanței la acțiunea gazelor industriale în care predomină oxizii de azot /150/

În sfârșit, nuanța oliv a sulfonamidei XVII este deosebit de interesantă în primul rând că nu este conținută în paleta de coloranți de dispersie (vezi pag. 43) și în mod normal se obține în vopsitorie din amestecuri de coloranți. Spre deosebire de cea a altor coloranți din seria ftalocianinică, nuanța este însă mai puțin strălucitoare. Această "ternare", cum se numește efectul în termeni coloristici, se datorește creșterii intensității absorbției sulfonamidei XVII dealungul întregului domeniu al spectrului luminii vizibile (fig. 12), ceea ce face ca culoarea dată de banda principală să fie acoperită de o tentă de cenușiu.

Din cele enunțate până aici rezultă că este posibilă obținerea unui colorant de certă valoare aplicativă, cu rezerva micșorării dimensiunii moleculei. Acest lucru este realizabil prin reducerea numărului substituenților $-NH-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-NO_2$ grefați pe nucleul ftalocianinic, până la situația optimă în care se obține o dimensiune minimă a moleculei în condițiile menținerii avantajelor oferite de prezența elementelor structural caracteristice sulfonamidei XVII. Sub raport pur tehnologic acest mod de a se pune problema reprezintă o ușurare importantă, întrucât realizarea unei tetracondensări a tetraaminoftalocianinei cu randamente satisfăcătoare ar implica mari dificultăți tehnice (pag. 42).

7. Date despre substanțele studiate și metodele de investigație utilizate.

7.1. Rețete de preparare

În capitolul de față sînt prezentate în detaliu metodele de obținere ale sulfonamidelor pentru care nu există referințe în literatură, precum și variantele aplicate în sinteza celorlalte substanțe utilizate în lucrarea de față, în măsura în care ele reprezintă o contribuție originală. Se indică cantitățile substanțelor introduse în reacție, condițiile concrete de desfășurare ale acestora, precum și randamentele obținute. De asemenea se indică caracteristicile produselor de reacție.

În unele cazuri indicațiile cuprinse în rețetă repetă prescripții menționate în parte în cadrul mai general al capitolului II.1. Ele au fost reținute în descrierea de mai jos în scopul unei prezentări cât mai unitare a metodei folosite.

7.1.1. Prepararea N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei /sulfonamida I/.

Se dizolvă 13,8 g 4-nitroanilină (0,1 mol) și 14 g acetat de sodiu în 400 cm³ acid acetic glacial. Sub foarte bună agitare se adaugă soluției țurta rezultată de la sulfoclorurarea cu acid clorsulfonic a 22,8 g 4-dimetilamino-benzensulfonat de calciu (0,104 moli) conform rețetei descrise la alineatul 7.1.15. După cea 3/4 h de agitare la 25-30°C masa se încălzește la 75-80°C și se menține sub agitare o oră. Apoi se răcește și se filtrează gipsul. Soluția acetică se diluează la triplu cu apă și se aduce cu leșie de hidroxid de sodiu la pH = 6,5...7. Precipită sulfonamida alături de nitroanilina nereacționată. După filtrare, precipitatul se reampastează în 350 cm³ apă, se alcalinizează cu soluție de hidroxid de sodiu la pH = 9 și se menține sub agitare 1/2 ore la 30-40°C. Sulfonamida se dizolvă. Se filtrează la 25°C pentru separarea 4-nitroanilinei rămasă în suspensie. Din filtrat sulfonamida se precipită prin acidulare cu acid clorhidric 32% la pH = 7. Se separă prin filtrare. Pentru purificare se recristalizează de 2-3 ori din alcool etilic. Randament final 13,5 g produs pur = 42% din teorie.

Cristale galbene, p.top.: 195,5-197°C cu descompunere; p.t.p. din literatură: 181,4-182,4°C cu descompunere /12/, /70/.

7.1.2. Prepararea N-(3'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei /sulfonamida III/.

Modul de preparare este analog celui descris la aliniatul 7.1.1. Randament : 10,9 g = 34% din teorie.

Cristale slab gălbui, p.top. : 148 - 149,5°C.

$C_{14}H_{15}N_3O_4S$ calculat : N = 13,08% găsit : N = 12,83
S = 9,96% S = 9,84%

7.1.3. Prepararea N-(2'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei /sulfonamida V/.

Modul de preparare este analog celui descris la aliniatul 7.1.1. Randamentul final : 6,75 g = 21% din teorie, mai scăzut datorită solubilității mai reduse în alcool etilic.

Cristale galben strălucitori, p.top. : 147,3 - 149°C.

$C_{14}H_{15}N_3O_4S$ calculat : N = 13,08% găsit : N = 12,77
S = 9,96% S = 9,69%

7.1.4. Prepararea N-(2',4'-dinitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidei /sulfonamida VII/.

Se dizolvă 10,3 g 2,4-dinitroanilina (0,1 moli) în 450 cm³ piridină. Se adaugă 22 g 4-dimetilamino-benzensulfoclorură pură uscată (0,1 moli), recristalizată din benzen (aliniatul 7.1.15, varianta II), în porții mici. După trecerea totală în soluție se agită 3 ore la 55-60°C. După răcire la 25°C masa se scurge peste un amestec din 300 cm³ apă, 350 g gheață, și 425 cm³ acid clorhidric 32%. Precipită la un loc sulfonamida formată, 2,4-dinitroanilina nereacționată și o parte din acidul 4-dimetilamino-benzensulfonic rezultat din hidrolize sulfoclorurii nereacționate. Acesta din urmă se îndepărtează prin spălarea cu apă a precipitatului. Pentru separarea sulfonamidei de dinitroanilină, se recristalizează fracționat din alcool etilic, în care sulfonamida prezintă o solubilitate mai bună. Purificarea se urmărește cromatografic. Randamentul final în produs pur este scăzut : 4,02 g = 11% din teorie.

Cristale portocalii, p.top. : 212,4 - 214°C.

$C_{14}H_{14}N_4O_6S$ calculat : N = 15,30% găsit : N = 14,97%
S = 8,74% S = 8,58%

7.1.5. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei /sulfonamida II/.

La o soluție de 13,6 g 4-amino-N,N-dimetilanilină (0,1 moli) în 500 cm³ apă, se prepară chiar înainte de sinteză prin nitrozarea N,N-dimetilanilinei urmată de reducerea nitrozoderivatului cu zinc și acid clorhidric după o rețetă cunoscută /103/, /104/, se adaugă sub agitare 16 g acetat de sodiu. Se filtrează pentru îndepărtarea eventualelor suspensii. În soluția limpede se adaugă sub buna agitare, la 25°C 14 g 4-nitrobenzensulfoclorură (0,063 moli) dizolvată în prealabil în 70 cm³ acid acetic. După 1/2 oră menținere la 25-30°C, se încălzește la 80-90°C și se menține oca 1,5 - 2 ore. Apoi se răcește la 32°C și se alcalinizează treptat la pH = 8 ... 9 cu leșie de hidroxid de sodiu. Se filtrează pentru separarea suspensiilor și rășinilor formate. Soluția limpede se aduce la pH = 7 cu acid clorhidric 32%. Precipită sulfonamida care se filtrează. Pentru purificare se redizolvă în apă la pH = 8 ... 9. Se fierbe cu cărbune activ, se separă cărbunele și se reprecipită sulfonamida prin acidulare la pH = 7. Apoi se recristalizează de 2-3 ori din alcool etilic. Randament final : 14,45 g produs pur = 45% din teorie.

Cristale portocalii, p.top. : 189 - 190,5°C; p.top. din literatură : 186,9 - 187,9°C /12/, /77/.

7.1.6. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-3-nitrobenzensulfonamidei /sulfonamida IV/.

Modul de preparare este analog celui descris la alineatul 7.1.5. Randamentul final : 10,28 g produs pur = 32% din teorie.

Cristale galbene, p.top. : 162,3 - 164°C.

$C_{14}H_{15}N_3O_4S$ calculat : N = 13,08% găsit : N = 12,97%
S = 9,96% S = 9,61%

7.1.7. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-2-nitrobenzensulfonamidei /sulfonamida VI/.

Modul de preparare este analog celui descris la alineatul 7.1.5. Randament final : 6,26 g produs pur = 19,5% din teorie.

Cristale galben-brune, p.top. : 114 - 115,4°C.

$C_{14}H_{15}N_2O_4S$ calculat : N = 13,08% găsit : N = 12,6%
S = 9,96% S = 9,78%

7.1.8. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-2,4-dinitrobenzensulfonamidei /sulfonamida VIII/

Modul de preparare este analog celui descris la aliniatul 7.1.5. Datorită solubilității foarte scăzute a sulfonamidei randamentul final în produs pur este de numai 3,3 g = 9,2% din teorie.

Cristale roșii brune, p.top. : 219,3 - 221°C.

$C_{14}H_{14}N_4O_6S$ calculat : N = 15,30% găsit : N = 14,81%
S = 8,74% S = 8,47%

7.1.9. Prepararea N-(3'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei /sulfonamida IX/.

Modul de lucru este identic celui descris la aliniatul 7.1.5., 4-amino-N,N-dimetilanilina fiind înlocuită cu 3-amino-N,N-dimetilanilină. Randament final : 17,33 g produs pur = 54% din teorie.

Cristale galbene portocalii, p.top. : 138 - 139,5°C;
p.top. din literatură : 138 - 139°C /79/.

7.1.10. Prepararea 4-dimetilamino-benzensulfonamidei /sulfonamida X/.

Se dizolvă 22 g 4-dimetilamino-benzensulfoclorură pură uscată (0,1 moli), recristalizată din benzen (vezi aliniatul 7.1.15.) în 200 ml eter etilic. La temperatura camerei se barbotează amoniac gazos până la saturare. Sulfonamida se separă prin concentrarea soluției la 75-80 ml. S-a purificat prin dizolvare în 200 ml apă la pH = 8 și reprecipitare prin acidulare la pH = 7. Apoi recristalizare din apă și alcool etilic. Randament final : 11,59 g produs pur = 61% din teorie.

Cristale albe, p.top. : 209,1 - 211°C; p.top. din literatură : 210 - 211°C /82/, /83/.

7.1.11. Prepararea N-(4'-dimetilamino-fenil)-metansulfonamidei /sulfonamida XI/.

La o soluție de 13,6 g 4-amino-N,N-dimetilanilină (0,1 moli) în 500 cm³ apă, preparată chier înaintea sintezei și răcită la 7 - 10°C, se adaugă 10,3 g clorură de metil (0,09

moli) și 17 g acetat de sodiu. Se agită 1 oră la 10 - 13°C, apoi se încălzește la 50 - 60°C, se tratează cu cărbune activ și se filtrează. Din filtrat sulfonamida precipită cantitativ prin acidulare la pH = 7 și concentrare prin evaporare la 260 cm³. Pentru purificare se recristalizează din apă și alcool etilic. Randament final : 13,63 g produs pur = 59% din teorie.

Cristale albe, p.top. : 146 - 147,8°C; p.top. din literatură : 147 - 148°C /12/.

7.1.12. Prepararea 2,4-dinitrobenzensulfonamidei /sulfonamida XV/.

O soluție eterică de 2,4-dinitrobenzensulfoclorură (26,6 g sulfoclorură /0,1 moli/ în 250 cm³ eter etilic) se introduce în 200 cm³ soluție apoasă 25% de amoniac. Se agită la 50°C pînă la dispariția mirosului caracteristic de sulfoclorură. După răcire se acidulează la pH = 7. Turta de la filtrare conține sulfonamida brută. Pentru purificare se aplică extracție cu alcool etilic, urmata de cristalizare fracționată. Randament final : 2,22 g produs pur = 9% din teorie.

Cristale brun verzui, p.top. : 157 - 158,6°C; p.top. din literatură : 154°C /80/, 156 - 157°C /97/.

7.1.13. Prepararea tetra-*N*-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru /sulfonamida XVI/.

Turta de la sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru conform rețetei descrise la alineatul 7.1.16. se introduce treptat în soluția preparată în prealabil din 124 g 4-nitroanilină (0,95 moli) în 750 cm³ acid acetic. Se adaugă 150 g acetat de sodiu. După cea 1 oră agitare la 35 - 40°C, se încălzește la 75 - 80°C și se menține 1,5 ore la această temperatură. Se răcește și se filtrează. Pentru îndepărtarea resturilor de 4-nitroanilină, sulfonamida brută se reampastează în 1900 cm³ apă și se dizolvă la pH = 9,5. Insolubilele se separă prin filtrare. Pentru precipitarea sulfonamidei se acidulează la pH = 7 cu acid clorhidric 32%. Turta obținută după filtrare se supune în continuare purificării prin suspendări succesive în 200 cm³ apă la pH = 7. Evoluția purificării se controlează cromatografic. Randament final : 220 g produs pur = 16% din teorie.

7.1.14. Prepararea tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfenil)-aminoftalocianinei de cupru /sulfonamida XVII/.

127 g tetra-(4)-aminoftalocianină de cupru (0,2 moli) purificată conform rețetei descrise la alineatul 7.1.17., se introduce în 800 g piridină împreună cu 195 g 4-nitrobenzen-sulfoclorură (0,88 moli). Se agită pînă la completa dizolvare apoi se încălzește la 60 - 65°C și se menține 4 ore la această temperatură. După răcire se separă de insolubile prin filtrare. Sulfonamida brută se precipită prin scurgerea soluției piridinice peste 1000 cm³ apă. Turta de la filtrare se resuspendă în 750 cm³ apă, se alcalinizează la pH = 9 ... 9,5 cu soluție de hidroxid de sodiu și se fierbe cca 2 ore. După o nouă filtrare sulfonamida brută se purifică mai departe prin dizolvare fracționată în N,N-dimetilformamidă și reprecipitare în apă. Puri-tatea se controlează cromatografic. Randament final : 137,5 g produs pur = 10% din teorie.

7.1.15. Prepararea 4-dimetilamino-benzensulfoclorurii
Varianta I.

Sub răcire corespunzătoare și sub foarte bună agitare se picură 200 cm³ N,N-dimetilanilină în 1300 g oleum 30%. Rit-mul de picurare se reglează astfel ca temperatura să nu depă-șească 5°C. Apoi se încălzește pe baie de apă la 60°C și se menține la această temperatură pînă cînd o probă se dizolvă clar în apă și carbonat de sodiu. La terminarea reacției sulfo-masa se scurge peste cca 6 l gheață și apă și se neutralizează cu lapte de var. Se filtrează gipsul. Filtratul conține soluția sărurilor de calciu ale acizilor m- și p-sulfonic. Prin concen-trarea filtratului la 1 litru precipită p-sulfonatul de calciu sub formă de foițe albe. Pentru eliminarea eventualelor urme de sare meta- se recristalizează din 700 ml apă. Apoi se usucă. Randament : 90 g sare para- = 26% din teorie.

4-dimetilamino-benzensulfonatul de calciu astfel obți-nut se introduce sub agitare peste 600 g acid clorsulfonic, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 20°C. Apoi se ridi-că la 70°C și se menține 2 ore. Se răcește la 10°C și se scurge peste gheață multă (cca 3000 g), temperatura neavînd voie să crească peste 0-2°C. Suspensia obținută se filtrează cît se poate de rapid. Se obține o turtă de culoare galben verzui care conține sulfoclorură și gips și care trebuie prelucrată

imediat. Instabilitatea sulfoclorurii în contact cu apa este deosebit de mare ; după numai 15 - 20 minute ședere la temperatura de 25°C dispăre complet culoarea și mirosul caracteristic de sulfoclorură.

Varianta II.

Din filtratul de la separarea gipsului se izolează cei 2 acizi sulfonici sub forma sării de sodiu. În acest scop neutralizarea sulfonasei stinse se face cu lapte de var până la pH = 5, se filtrează gipsul format, se neutralizează în continuare cu carbonat de sodiu până la pH = 7 ... 7,5 și se adaugă sare până la densitatea filtratului $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,18$. Precipitata amestecul sărurilor de sodiu ale acizilor meta- și para-. Turta de la filtrare se introduce în 1000 cm³ alcool și se fierbe sub reflux cca 1/2 oră. m-Sulfonatul se solubilizează în alcool. p-Sulfonatul separat prin filtrare se mai reia odată cu alcool la fierbere pentru eliminarea totală a m-sulfonatului. Apoi se usucă. Răndament : 78 g.

4-Dimetilamino-benzensulfonatul de sodiu, astfel obținut se introduce împreună cu 85,2 g pentaclorură de fosfor în 650 cm³ clorură de metilen. Se fierbe sub reflux până la dizolvarea totală. La sfârșit, se îndepărtează prin distilare mai întâi solventul, apoi pe baie de apă la 70°C și sub vid oxiclorigura de fosfor. Pentru îndepărtarea totală a acestuia se reia distilarea cu xilen. Din reziduiul de la distilare se extrage sulfoclorura cu benzen. După recristalizare se obțin 64 g 4-dimetilamino-benzensulfoclorură sub formă de cristale aciculare galben citriu, p.top. : 109,5 - 111°C (p.top. din literatură : 111°C /66/).

7.1.15. Prepararea tetrasulfoclorurii ftalocianinei de cupru.

În 870 g acid clorsulfonic se barbotează trioxiu de sulf obținut prin încălzirea de ploum 65%, până la stingerea greutateii de 957 g (corespunzător unei concentrații de 10% SO₂ liber). Apoi sub agitare se introduc 112 g Piment albastru de ftalocianină R (0,195 moli), se încălzește masa la 135°C și se menține la această temperatură timp de 4 ore. După aceea se răcește la 80°C, se introduc 330 g clorură de tionil și se menține 1 oră. Se răcește la 20 - 25°C și se scurge peste gheață multă (cca 3500 g) având grijă ca temperatura să nu depășească 5°C. Se spală cu apă rece pentru îndepărtarea acidității și controlată cu hârtie indicator

roșu de Congo. Se folosește imediat.

7.1.17. Prepararea tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru.

147 g 4-nitroftalimidă (1 mol), 230 g uree (3,7 moli), 39,7 g clorura cuprică și 0,9 g molidat de amoniu se suspendă în 1000 g triclorbenzen. Sub agitare se ridică temperatura treptat la 200-210°C și se menține 3 ore. Se răcește la 150°C, apoi se scurge masa peste 3000 g acid sulfuric 96% având grijă ca temperatura amestecului să nu depășească 100-105°C. După 2 ore de agitare, se lasă peste noapte, și în acest timp se separă două straturi: la partea inferioară soluția nitroftalocianinei și produselor secundare în acid sulfuric, iar la partea superioară solventul. Stratul sulfuric se scurge cu grijă peste 4500 cm³ apă caldă. Tetranitroftalocianina reprecipitată se filtrează. Pentru îndepărtarea produselor secundare turta se suspendă alternativ, de 3 ori, în 1000 cm³ apă alcalinizată la pH = 9 și apoi acidulată la pH = 2 și se spală de fiecare dată foarte bine pe filtru cu apă multă. Final se obține o pastă cu un conținut de 119 g substanță uscată.

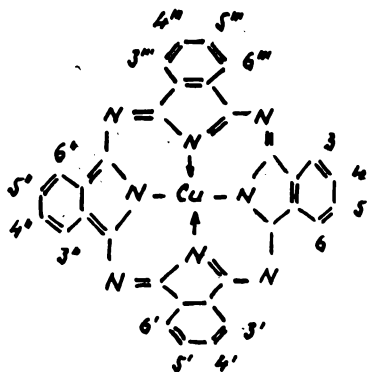
Turta astfel purificată, se introduce în 1000 cm³ apă având grijă ca pH-ul suspensiei să se fixeze la 7,5 - 8, eventual prin adăos de carbonat de sodiu. Apoi se introduc 31 g sulfură de sodiu dizolvată în prealabil în 140 cm³ apă și se agită sub reflux timp de 3 ore. Suspensia își schimbă vizibil culoarea în verde. Se răcește și se filtrează. Apoi, turta se reampastează în 800 cm³ apă la pH = 9 și se încălzește la 80 - 90°C cca 1/2 oră. Se filtrează din nou și se spală cu apă caldă pe filtru până ce în filtrat nu se mai decelează ienul sulfură. (proba cu clorură feroasă). Se repetă operația prin suspendarea turtei în 800 cm³ apă acidulată la pH = 2 cu acid clorhidric 32%, se încălzește din nou la 80 - 90°C timp de 1/2 oră, se filtrează și se spală până la dispariția acidității la roșu de Congo. Suspendarea alternativă în mediu alcalin și acid se mai repetă de două ori. Purificarea finală se face prin dizolvare fracționată în N,N-dimetilformamidă. Frațiunile insolubile se îndepărtează prin filtrare. Tetra-(4)-aminoftalocianina de cupru se reprecipită prin turnare peste apă, se filtrează și se usucă. Randament final: 63,5 g produs pur = 10% din teorie. (față de 4-nitroftalimidă).

7.2. Precizări referitoare la nomenclatura substanțelor.

Nomenclatura substanțelor, folosită în lucrarea de față, ține seama de recomandările Academiei R.P.R. din 1960 /143/, precum și de adaptările la specificul limbii române a ultimilor propuneri ale I.U.P.A.C. cuprinse în lucrări mai recente /1/, /2/, /144/.

Denumirea sulfonamidelor I - XV, adoptată în lucrare, a avut în vedere drept structură de bază sulfonamida simplă : benzensulfonamida în cazul sulfonamidelor I - X și III - XV și, prin analogie, metansulfonamida în cazul sulfonamidei XI.

Denumirea sulfonamidelor XVI și XVII a avut în schimb în vedere italcianina de cupru drept structură de bază. În legătură cu aceasta trebuie făcută precizarea că denumirea rațională a italcianinei este tetra-benzo[d,h,m,r]-2,7,12,17-tetrazeperfină /27/, /28/, /143/. În lucrarea de față a fost totuși adoptată denumirea comună, dat fiind că este consacrată prin uz /2/, /27/, /28/. Tot consacrată prin uz este și numerotarea adoptată pentru pozițiile de substituție la nucleele benzenice din structura italcianinica /27/, /28/ :



care diferă de numerotarea atomilor de carbon din structura porfinică /143/. Pozițiile 3 și 6 și, respectiv, 4 și 5 sînt echivalente, motiv pentru care problema substituției este redusă la diferențele generate de intrarea substituentului în poziția 3 sau 4 /27/, /28/. Denumirea derivaților obținuți prin substituție se poate face în două feluri /28/ :

- fie prin indicarea tuturor pozițiilor de substituție, de exemplu : 4,4'4,"4"-tetraaminoftalocianină de cupru,

- fie, în scopul simplificării, prin menționarea în paranteză a poziției de substituție printr-o singură cifră arabă, de exemplu : tetra-(4)-aminoftalocianină de cupru.

În funcție de situație și de cerințele de claritate a expunerii, în lucrare au fost adoptate una sau cealaltă din denumiri. În cazurile în care poziția de substituție este incertă, în denumire s-a renunțat la precizarea acesteia. De exemplu : tetrasulfocolorura ftalocianinei de cupru.

De asemeni, în toate denumirile folosite s-a avut în vedere recomandarea de a se utiliza cât mai puțin posibil cratime între cuvintele din componența numelor /1/, /2/, /143/, /144/. Acestea s-au folosit numai în cazurile când ar fi putut interveni posibilitatea unei ambiguități (de exemplu : 4-dimetilamino-benzensulfocolorura) sau când despărțirea prin liniuțe a contribuit la mărirea clarității exprimării.

7.3. Determinarea punctelor de topire

Toate punctele de topire au fost determinate într-un bloc Kofler folosind termometre etalonate care indică direct punctele de topire corectate. S-a lucrat cu un aparat Mikroheiztisch "Boetius" al firmei F.Küstner Nachf. K.G. - Dresda - R.D.G.

Punctele de topire s-au determinat după metoda "în trecere". S-a observat prin microscop topirea substanței între lamă și lamă, lă reglind creșterea temperaturii astfel ca în jurul punctului de topire viteza să fie de 4°/min. S-a considerat interval de topire diferența de temperatură începând de la apariția primelor picături lichide în masa cristalelor până la dispariția ultimelor cristale în topitură. După o serie de încercări s-a stabilit intervalul mediu de topire, precum și media pentru începutul topirii.

S-a considerat că un interval de topire de 1,5 - 2°C, menținut constant după 2-3 purificări succesive corespunde unei purități satisfăcătoare a substanței cercetate.

În cazurile de descompunere a substanței la topire, aceasta s-a apreciat după alterarea vizibilă, de exemplu schimbarea culorii, sau degajarea de produse gazoase în timpul topirii, precum și prin absența fenomenului de cristalizare la răci-

rea topiturii.

Intervalele de topire găsite au fost menționate la aliniatele 7.1.1. - 7.1.15. pentru sulfonamidele a căror preparare este descrisă în capitolul de față. Pentru celelalte sulfonamide rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul de mai jos.

Substanțe	Punct de topire determinat	Punct de topire din literatură
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ (xii)	179 - 180,5°C	179 - 180°C /66/
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ (xiii)	167 - 168,2°C	167 - 168°C /66/
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ (xiv)	191,2-195°C	193°C /66/

7.4. Cromatograme

Metoda cromatografică a fost aplicată pentru aprecierea purității în cazul sulfonamidelor I - IX și XV - XVII (Cap.II.1.6.).

S-au efectuat cromatograme în strat subțire pentru sulfonamidele menționate. S-a folosit drept adsorbant Silicagel G-Merck, iar ca eluent amestecul binar acetat de etil - benzen în raport de volume 20 : 8. Valorile R_f ale substanțelor cromatografiate au fost de ordinul 0,59 - 0,78.

Lucrînd cu acelaș eluent, dar folosînd drept adsorbant Oxid de aluminiu G-Merck, valorile R_f pentru substanțele cromatografiate au fost cuprinse între 0,19 - 0,28, deci mai puțin favorabile. S-a preferat de aceea cromatografierea pe silicagel.

În cazul sulfonamidei XVI s-au efectuat cromatograme și pe hîrtie Whatman 4 folosînd drept eluent amestecul cuaternar recomandat de STAS 6330-68 : alcool amilic - alcool metilic - benzen - apă în raportul 15 : 30 : 40 : 8.

7.5. Analiza elementară cantitativă

În toate cazurile în care pentru substanțele model obținute nu s-au găsit referințe în literatura de specialitate, s-a efectuat în vederea caracterizării analiză elementară.

S-au determinat azotul și sulful, acestea considerându-se elemente caracteristice. Principiile metodelor folosite au fost :

- pentru azot : dezașare după Kjeldahl (în H_2SO_4 conc catalizator Se, $(CH_3COO)_2Hg$, K_2SO_4), distilarea amoniacului în aparat Parnas-wagner, absorbția în soluție HCl titrată și reținerea excesului cu NaOH (soluție N/25, indicator mixt albastru metilen - roșu de metil)./145/,

- pentru sulf : combustie Schöniger (în flacon închis), oxidarea SO_3^{2-} la SO_4^{2-} cu apă oxigenată și determinarea ionului sulfat cu azotat de plumb - titrare în prezență de ditizonă în soluție de acetonă - apă /146/.

Rezultatele determinărilor au fost prezentate la subcapitolul 7.1.

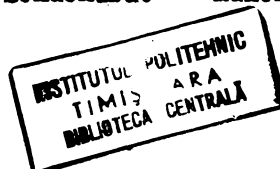
7.6. Determinarea curbelor de absorbție

Curbele de absorbție în ultraviolet și vizibil au fost determinate în toate cazurile cu ajutorul unui spectrofotometru UNICAM SF-800 al firmei Pye Unicam Ltd. - Marea Britanie, pentru intervalul 800 - 200 nm.

Au fost supuse măsurărilor soluțiile substanțelor în următorii solvenți : alcool etilic, N,N-dimetilanilină, N,N-dimetilformamidă, alcool etilic și soluție apoasă 1 N HCl, alcool etilic și soluție apoasă 1N NaOH. Solvenții au avut următoarea proveniență :

- alcool etilic, reactiv pentru analiză, N.I. 4216-68, "Reactivul" București,
- N,N-dimetilanilină, substanță pură, U.C.B. - Bruxelles, Belgia,
- N,N-dimetilformamidă, substanță pură, p.f. 152-154°C, $d_{25}^{20} = 0,944$, $n_{25}^{20} = 1,428$, "Carlo Erba" - Milano - Italia,
- soluție volumetrică 1N HCl, "Reactivul" - București,
- soluție volumetrică 1N NaOH "Normex", "Carlo Erba" - Milano, Italia.

În afara substanțelor preparate în cadrul lucrării de față și caracterizate la subcapitolul 7.1., a mai fost folosită în determinările spectrofotometrice 4-amino-N,N-dimetilanilină, substanță pură în fiolă, de proveniență "Schuchardt" - München, R.F.G.



Concentrațiile soluțiilor folosite, precum și grosimea cuvei în care a fost făcută determinarea, s-au indicat cu ocazia discutării spectrelor de absorbție, Tot cu această ocazie s-au indicat și temperaturile la care au fost efectuate determinările în cazurile în care s-a lucrat în condiții de termostatare.

Rezultatele determinărilor s-au prezentat sub forma funcției $\varepsilon = f(\lambda)$. S-a preferat această formă, întrucât maximele curbelor astfel obținute sînt mai pronunțate și în consecință și mutațiile ce le suferă sînt mai evidente decît în cazul reprezentării funcției $\log \varepsilon = f(\lambda)$

7.7. Dispersarea sulfonamidei XVII.

Dispersarea s-a făcut într-o moară de tip Perl-Mill, de construcție proprie, din dotarea întreprinderii Colorex - Codlea. Caracteristici : material V_2A , capacitate 1 litru, diametrul morii 100 mm, agitator cu 3 discuri $\varnothing 60$ mm cu turație de 1400 ture/minut, răcire prin manta la 18-20°C pe tot parcursul măcinării, perle din siliciu spît cu diametrul de 1 mm.

Încărcarea șarjei :

- 1000 g perle
- 300 ml apă
- 100 g sulfonamidă XVII
- 75 g dispersiil WS uscat

Evoluția dispersării s-a urmărit cromatografie astfel : 1 ml suspensie din moară s-a diluat cu apă distilată la 50 ml. O picătură din suspensie diluată s-a pus cu ajutorul unei pipete în centrul unei hîrtii de tip Fiderol Nr.2. Picătura migrează spre marginea hîrtiei, obținîndu-se în final o cromatogramă circulară. Dispersarea se consideră terminată cînd în cromatograma astfel obținută substanța este repartizată uniform pe toată suprafața nemai constatîndu-se aglomerări în zona centrală.

Verificată prin această metodă, dispersarea sulfonamidei XVII s-a terminat după 5,5 - 6 ore de măcinare.

7.8.1. Vopsirea benzii de efecte cu sulfonamida XVI

S-a supus testului de vopsire o bandă conținînd în ordine următoarele efecte textile : bumbac mercerizat, tergal, triacetat, lînă, viscozi, relon, mătase naturală, bemberg, poli-acrilonitril, acetat, bumbac crud și poliester.

Cartele 1

Vopsiri de benzi de efecte textile

SULFONAMIDA XVI

1. Bumbac mercerizat
2. Tergal
3. Triacetat
4. Lină
5. Viscoză
6. Relon
7. Mătase naturală
8. Bemberg
9. P.N.A.
10. Acetat
11. Bumbac crud
12. Poliester



SULFONAMIDA XVII

1. Bumbac mercerizat
2. Tergal
3. Triacetat
4. Lină
5. Viscoză
6. Relon
7. Mătase naturală
8. Bemberg
9. P.N.A.
10. Acetat
11. Bumbac crud
12. Poliester



Vopsirea s-a efectuat după următoarea rețetă :

Concentrația băii : 3% sulfonamidă XVI și 5-10% sulfat de sodiu tehnic (procente raportate la greutatea materialului de vopsit). Raport de flotă 1:50. S-a încălzit timp de 60 minute la 98-100°C. Apoi materialul a fost spălat cu apă caldă și final cu apă rece.

Banda de efecte vopsită este prezentată în cartela de la pag.137.

7.8.2. Vopsirea benzii de efecte cu sulfonamida XVII

Banda cupusă testului de vopsire a conținut aceleași efecte textile ca la punctul 7.8.1.

Vopsirea s-a efectuat după următoarea rețetă :

Concentrația băii : 2% colorant dispersat și 2% dispersil WS (procente raportate la greutatea materialului). Raport de flotă 1:50. S-a încălzit 60 de minute la 98-100°C. Apoi materialul a fost spălat cu apă caldă și final cu apă rece.

Banda de efecte vopsită este prezentată în cartela de la pag.137.

III. VALORIFICAREA APLICATIVA A REZULTATELOR EXPERIMENTALE

1. Incadrarea problemei în stadiul actual al tehnicii. Solutii practice rezultate din studiul sulfonamidelor XVI și XVII.

1.1. Ameliorări în grupa coloranților anionici ftalocianinici.

Prinii coloranți din grupă au fost cei obținuți prin sulfonarea directă a ftalocianinei de cupru /27/, /28/. Aceștia s-au impus prin nuanța lor atrăgătoare turcoaz pe bumbac, greu de obținut din amestecul altor coloranți. O substantivitate maximă în condițiile unei solubilități optime se obține la introducerea între 2 și 3 grupe - SO_3H în nucleul ftalocianinic : Direct Blue 86 C.I. 74.180 /153/ (Siriuslichttürkisblau GL - Bayer, R.F.G. /154/, /155/ sau Heliofenblau SBL - BASF, R.F.G. /154/) și respectiv, Direct Blue 87 C.I. 74.200 /153/ (Heliofenblau SBP - BASF, R.F.G. /156/). Reprezentantul indigen este colorantul Albastru direct rezistent L7V /157/.

În timp ce rezistența la lumină a acestor coloranți este foarte bună, ei păătuiesc prin rezistențe umede scăzute /153/, /155/, /157/. Totodată, randamentul tinctorial se situează la un nivel destul de redus, urmare a substantivității totuși slabe. Eforturile majorității firmelor producătoare de coloranți s-au concentrat de aceia în direcția îmbunătățirii substantivității și ameliorării rezistențelor umede, deziderat atins într-o anumită măsură prin înlocuirea parțială a grupelor sulfonice ionizabile, cu grupe sulfonamidice libere sau substituite la atomul de azot. Procedul tehnic de bază lăa constituit condensarea sulfoclorurilor ftalocianinei de cupru cu amoniac și diverse amine /27/, /28/. Din această categorie fac parte produsele Siriuslichttürkisblau FBL - Bayer, R.F.G. /155/ și Solartürkisblau FBL - Sandoz, Elveția /158/, precum și colorantul indigen Albastru direct rezistent FAL /159/. Acesta din urmă este, după cum s-a arătat și la pag.108, un produs de condensare parțială cu amoniac /127/. În comparație cu coloranții

similari străini menționați, el prezintă neajunsul unei afinități slabe din baie neutră față de fibrele proteice, ceea ce îl face nepotrivit pentru aplicarea pe fibre de tip semilînă.

Dealtfel, obținerea unui sortiment adecuat pentru vopsirea fibrelor amestecate de tip semilînă reprezintă o problemă tehnică pe cît de interesantă, pe atît de dificilă. Este semnificativ că pentru nuanța turceaz numai firma Sandoz A.G. - Elveția oferă un produs comercial : Tetramintürkis /160/.

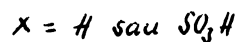
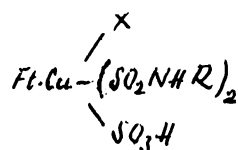
În ce privește vopsirea propriuzisă a fibrelor proteice, coloranții obținuți prin sulfonarea directă a ftalocianinei de cupru s-au impus în mai mică măsură /27/, /28/, /153/. Un anumit rol l-a jucat și sensibilitatea nuanței acizilor 3-sulfonici la pH-uri acide /28/. În schimb, s-au impus ca produse caracteristice acizii 4-sulfonici obținuți prin condensarea ftalocianinică pornind de la acidul 4-sulfoftalic : Acid Blue 249 C.I. 74.220 /153/ (Heliogenblau S4 - BASF, R.F.G. /156/).

Pe poliamidă, amestecurile de indivizi conținînd 2-3 grupe sulfonice în pozițiile 4- și 5- ale nucleului ftalocianinic (în medie 2,5 grupe la 1 mol de ftalocianină) prezintă o foarte bună substantivitate /162/.

Tabloul preocupărilor r din domeniu nu poate fi întregit fără prezentarea eforturilor considerabile depuse în clasa coloranților reactivi ftalocianinici, care toți sînt derivați sulfonamidici /27/, /161/. Aceste preocupări sînt consecința faptului că cu toate ameliorările aduse sortimentului de coloranți anionici ftalocianinici, substantivitatea și rezistențele umede nu au reușit să atingă performanțele altor coloranți direcți rezistenți la lumină. Legarea covalentă de fibră, caracteristică coloranților reactivi /129/, /130/, oferă posibilitatea rezolvării pozitive a problemei. Numărul foarte mare de brevete înregistrate, acoperind aproape toată gama cunoscută de grupe reactive /161/, dovedește însă dificultatea obținerii soluției tehnologice optime. Reprezentantul indigen al seriei este colorantul cianurie Albastru reactiv MV /163/. Căile de obținere mai costisitoare, precum și procedeele de aplicare mai pretențioase, sînt principalele obstacole în calea extinderii domeniului de folosire al coloranților reactivi /129/, /130/, motiv pentru care și în seria ftalocianinică cu toate rezultatele superioare în ce privește rezistențele umede și strălucirea nuanței, ei nu au putut, cel puțin pînă în prezent, să influențeze decît în mică măsură producția coloranți-

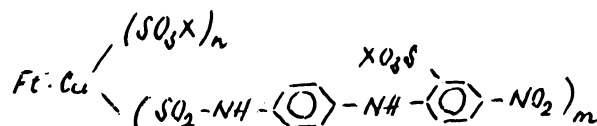
lor sulfonamidici anionici. Este semnificativă în această privință o comparație între consumul industriei ușoare indigene din coloranții Albastru reactiv MV, Albastru direct rezistent FAL și Albastru direct rezistent L7V. În timp ce în cazul primului colorant consumul se situează la un nivel relativ redus, consumul din ceilalți doi deține pe de parte ponderea principală. Si aceasta nu este o situație specifică țării noastre, ci se regăsește și în tendințele și raporturile pe plan mondial.

De aceea, paralel cu preocupările din domeniul coloranților reactivi, a fost continuată de către majoritatea firmelor producătoare și activitatea de perfecționare a coloranților anionici. Pentru apropierea de problematica lucrării de față, semnalăm un brevet al firmei "ACNA" - Italia care atestă aceste preocupări /164/ și care revendică coloranți cu formula generală:



obținuți prin hidroliză parțială cu acid sulfuric concentrat a ftalcianin-tri (sau tetra)-sulfonamidelor. Brevetul afirmă că produsele, ale căror proprietăți sînt independente de condițiile de hidroliză, sînt mai pure și au mai bună substantivitate față de celuloză decît coloranții direcți cunoscuți. Atrage atenția rolul pe care în mod evident îl joacă prezența restului tolii în îmbunătățirea fixării de fibră prin forțe de tip van der Waals (vezi și discuția de la pag.118).

Tot pentru apropierea de problematică lucrării de față mai menționăm un brevet al firmei BASF - R.F.G. /165/ care revendică coloranți aplicabili pe fibre celulozice și proteice cu formula generală :



În sfârșit, în ce privește nemijlocit coloranții de lână mai trebuie arătat că ameliorarea rezistențelor s-a urmărit atât prin creierea de sortimente de coloranți reactivi specifici /166/, cât, mai ales, prin obținerea de coloranți acizi cromatabili /167/. Rezistențele celor din urmă au fost foarte bune, grație stabilității superioare, cunoscute /130/, a legăturii rezistente din fixarea coordinativă de fibră prin intermediul atomului de crom, a colorantului. Dar în calea industrializării rentabile a acestor sortimente se interpune atât obținerea dificilă și costisitoare, cât și solubilitatea relativ scăzută, ce atrage consecințe negative în procesul de aplicare.

În concluzie, în ce privește sortimentul indigen de coloranți, nu se întrevide o reducere a ponderei consumului pentru nevoile industriei ușoare din colorantul Albastru direct rezistent FAL dată fiind tehnologia de obținere avantajoasă, care determină un preț convenabil, precum și comoditatea aplicării prin procedeele clasice de vopsire cu coloranți direcți. De aici rezultă însă nemijlocit utilitatea completării paletelor indigene de coloranți acizi cu un sortiment pentru nuanța turcoaz, capabil să vopsească fibrele proteice din baie slab acidă și neutră și care în acest fel ar fi complementar colorantului Albastru direct rezistent FAL. În cazul unor rezistențe bune, șansele de industrializare ale acestui sortiment sînt determinate de gradul de dificultate al tehnologiei de obținere. Din acest punct de vedere, un produs care îndeplinește condițiile enunțate la pag.119 (cap.II.6.1.) se poate situa în limite acceptabile.

1.2. Extinderea domeniului de aplicare a coloranților derivați din aminoftalocianina de cupru. Completarea paletelor de coloranți de dispersie.

În literatură sînt menționate unele posibilități de valorificare în practica tinctorială a aminoftalocianinelor de cupru /27/. În general se recomandă folosirea diazoderivaților pentru care se propun și metode de stabilizare /168/. Se indică de exemplu aplicarea diazoderivatului pe fibră din soluție cu-proasă, urmată de fixarea ca produs insolubil prin acțiunea unor agenți care descompun grupele diazoniu, liberînd azot /169/. Un alt procedeu prevede aplicarea pe fibră a diazotaților stabilizați, trecuți în prealabil cu acid clorhidric în soluția

sării de diazoniu, și imprimarea pe bumbac împreună cu β -naftol /170/. Se au de asemeni în vedere cuplări pe fibra impregnată cu cuplante solubile, drept suport textil putînd servi : celuloza, esterii de celuloză, nylonul, mătasea naturală, lîna /171/.

Prin cuplarea tetradiazoftalocianinei de cupru cu 1-(m'-sulfo-)fenil-3-metil-5-pirezolonă se obține un colorant verde gălbui pentru bumbac. Cu alte cuplante se pot obține nuanțe roșii - violet, albastru - cenușiu, violete /172/. Dacă cuplanta nu are grupe solubilizante se obțin pe aceeași cale pigmenți /173/.

Azocompuși de culoare verde gălbui pînă la verde se prepară folosind acetilaceto-aminoftalocianine ca intermediari pentru cuplarea cu amine diazotate; acetilaceto-aminoftalocianinele se obțin la rîndul lor prin acțiunea dicetenei asupra aminoftalocianinei /174/.

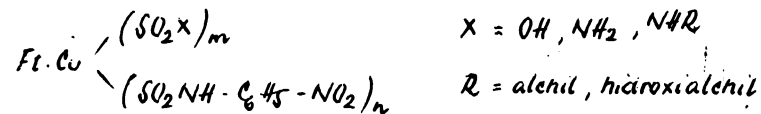
În literatură nu se menționează alte cazuri de utilizare în practica tinctorială a produșilor de scilare ai aminoftalocianinei de cupru. Produșii de condensare cu sulfocloruri, studiați în lucrarea de față, ar reprezenta din acest punct de vedere o premieră aplicativă. Posibilitatea utilizării lor drept coloranți pentru fibre sintetice, dedusă din studiul sulfonamidei XVII (cap.II.6.2.), este întărită și de faptul că tetrasulfonamida de ftalocianină, obținută însă pe calea inversă prin tetracondensarea tetrasulfoclorurii ftalocianinei cu alcoxi-alchilamine, sînt recomandate drept coloranți pentru rășini, ceruri, lacuri, mase plastice, eteri și esterii de celuloză, precum și pentru alți polimeri sintetici /175/.

După cum s-a arătat la capitolul II.6.2., inversarea poziției grupelor sulfonamidice în structuri de tipul sulfonamidei XVII nu duce la reducerea solubilității sub limita necesară unui colorant de dispersie. În plus, se obține avantajul unor nuanțe de verde-oliv care nu sînt conținute în paleta indigenă de coloranți de dispersie /176/. Astfel de nuanțe sînt rare și în cartelele firmelor străine /177/, /178/, /179/, /180/.

În practica curentă nuanțele oliv se obțin din amestecuri de colorant, ceea ce implică anumite dificultăți aplicative. Obținerea unui colorant unitar cu nuanța oliv ar prezenta totmai din acest punct de vedere avantaje practice evidente.

2. Un colorant nou albastru acid ftalocianinic

Tinând seama de concluziile enunțate la pag.119, la care s-a ajuns în urma studiului tinctorial al sulfonamidei XVI, a fost pusă la punct tehnologia de obținere a unor coloranți acizi ftalocianinici noi având o structură ce corespunde formulării generale /181/ :



Un colorant albastru acid preparat în condițiile acestei tehnologii a fost supus analizei coloristice în cadrul Grupei de service depe lângă întreprinderea Colorom Codlea. Din referatul asupra comportării tinctoriale /182/ se desprind caracteristicile și rezistențele prezentate în tabela 19. Indicii corespund normelor I.S.O. și standardelor în vigoare /183/. Ei au valori destul de ridicate ceea ce permite caracterizarea pozitivă a colorantului.

Concluziile la care se ajunge în referatul menționat sînt următoarele :

- Colorantul Albastru acid ftalocianinic cercetat se recomandă pentru vopsirea lînii. Nuanța obținută este interesantă și nu este conținută în paleta indigenă /183/.

- Colorantul se recomandă de asemenea la vopsirea lînii în amestec cu fibrele celulozice în mediu neutru alături de coloranți direcți de exemplu Albastru direct rezistent FAL.

- Colorantul poate fi folosit în receptura pentru produsul Gallus Nr.54 cu rezultate favorabile în ce privește randamentul coloristic și vopsirea ton în ton a bumbacului și a lînii. Spre exemplificare se indică în cele ce urmează comparativ rețeta actuală și cea nouă încercată.

Rețeta actuală :

48% Albastru direct rezistent FAL 100%

3% Siriuslichtgrün BB - Bayer, R.F.G.

3% Verde acid rezistent G 100%

46% Sare

Cartela 2A

Vopsiri cu colorantul nou albastru acid itlocianinic

LINA

Procedeu a



0,5%



1,5%



3%

Procedeu b



0,5%



1,5%



3%

Procedeu c



0,5%



1,5%



3%

RELJN



0,5%



1,5%



3%

TABELA 19

Caracteristicile fizice si rezistentele vopsirilor executate cu colorantul nou albastru acid ftalo-
cianinic /182/

Caracteristica sau rezistența determinată	Metoda folosită	Materialul vopsit		
		Lână	Mătase naturală	Poliamidă (relon)
Solubilitate	STAS 6317-69	5	5	5
Lumina artificio.	STAS 8446-69	6-7	5-6	6-7
Apă	STAS 5705-57	4-5 5 4-5	4-5 5 4-5	4-5 4-5 4
Spălat 40°C	STAS 5707-64	4-5 5 4	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4
Piuare alcalină	STAS 6043-71	4 4 2	-	-
Calcat uscat	STAS 5818-58	5 5	4-5 5	4-5 5
Calcat umed	STAS 5818-58	5 5	4-5 5	4-5 5
Frecare uscată	STAS 5819-58	5	5	5
Frecare umedă	STAS 5819-58	5	5	5
Egalizare	/183/	3	3	3

Cartela 2B

Vopsiri cu colorantul nou albastru acid ftalocianinic

GALLUS 54

Rețeta actuală

Bumbac



2%

Lână



2%

Rețeta nouă (pag.148)

Bumbac



2%

Lână



2%

AMESTECURI CU GALBENI ACIZI



2%

50% Albastru acid ftalocianinic
50% Galben, acid rezistent
2G 125%



2%

50% Albastru acid ftalocianinic
50% Galben acid rezistent
R 100%

Rețeta nouă încercată :

28% Albastru direct rezistent FAL

0,9% Siriuslichtgrün BB - Bayer, R.F.G.

12% Albastru acid ftalocianinic

59,1% Sare

- Colorantul se recomandă la vopsirea poliamidei. Nuanța obținută este interesantă și nu e conținută în paleta indigenă.

- Colorantul cercetat este compatibil cu coloranții Galben acid rezistent 2G și Galben acid rezistent R și se recomandă folosirea în amestec cu aceștia pentru obținerea de nuanțe verzi strălucitoare pe lână.

În cartelele 2A (pag.145) și 2B (pag.147) se prezintă mostre de vopsiri cu colorantul cercetat. Vopsirile pe lână sînt efectuate prin următoarele 3 procedee uzuale /183/ :

- procedeul a : în prezență de 5-10% sulfat de sodiu anhidru,

- procedeul b : în prezență de 5-10% sulfat de sodiu anhidru, și 2% acid acetic 30%,

- procedeul c : în prezență de 5-10% sulfat de sodiu anhidru, 2% acid acetic 30% și 0,5% acid sulfuric 10%,

raportul de flotă fiind în toate cazurile 1:40. În cazul procedeelor b și c epuizarea flotei a fost completă după 3/4 ore vopsire la fierbere.

Poliamida a fost vopsită din baie conținînd 2% sulfat de amoniu și 1% acid acetic 60%. Raport de flotă 1:20.

Pentru Gallus 54 s-au efectuat vopsiri după cele două rețete indicate mai sus.

Vopsirile în amestec cu coloranții galbenzi acizi corespund unui raport de 1:1 între componenții.

În toate cazurile concentrația băii de vopsire s-a indicat în procente de col rant față de greutatea materialului de vopsit.

3. Un colorant nou oliv de dispersie ftalocianinic

În mod analog celor prezentate la cap.III.2, avîndu-se în vedere concluziile studiului tinctorial efectuat asupra sulfonamidei XVII (pag.123), a fost elaborată tehnologia de obținere

Cartela 3

Vopsiri cu colorantul nou oliv de dispersie ftalocianinic

Acetat



2%

Triacetat



2%

Poliester



2%

Poliamidă texturată



1%



2%

Lîna



1%

Lîna



2%

Bumbac



1%

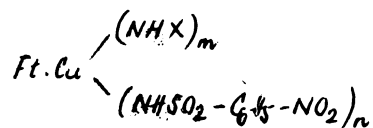
T A B E L A 20

Rezistențele vopsirilor executate pe acetat de celuloză cu colorantul nou oliv de dispersie ftalocianinic

/185/

Lumina artificială	STAS 6317-69	4-5
Apă rece	STAS 5705-67	4-5 4-5 3-4
Spălat 40°C	STAS 5707-67	5 5 4-5
Călcat uscat	STAS 5818-58	5 5
Călcat umed	STAS 5818-58	5 4-5
Frecare uscată	STAS 5819-58	4-5
Frecare umedă	STAS 5819-58	4-5

a unor coloranți de dispersie ftalocianinici noi avînd o structură ce corespunde formulării generale /184/ :



X = H, R

R = alchil, hidroxi alchil, acetil-
oxi alchil, cianoalchil

Un colorant oliv de dispersie obținut în conformitate cu prevederile acestei tehnologii a fost supus analizei tinctoriale în cadrul Grupei de servicii depe lîngă întreprinderea Colorom Codlea. Din referatul asupra comportării coloristice /185/ se desprind următoarele concluzii :

- Colorantul oliv de dispersie ftalocianinic cercetat se recomandă la vopsirea acetatului și triacetatului de celuloză. Nuanțele oliv obținute sînt interesante și nu sînt conținute în paleta indigenă de coloranți de dispersie. Rezistențele vopsirilor pe acetat de celuloză prezintă indici destul de ridicați (Tabela 20, pag.150).

- Colorantul poate fi utilizat la vopsirea poliamidei texturate.

- În cazul poliesterului, colorantul se poate aplica prin procedeul Thermosol. Se obțin randamente de vopsire satisfăcătoare pentru vopsiri deschise.

În cartela 3 pag.149 se prezintă mostre de vopsiri cu colorantul cercetat. Vopsirile pe acetat, triacetat de celuloză și poliamidă sînt executate prin procedeul obișnuit /176/ cu adaos de dispersii WS 10% (5 cm³ la baia de 2%), încălzire treptată la 85-100°C și menținere o oră la această temperatură. Raport de plotă 1:50.

Vopsirea pe poliester s-a făcut în condiții uzuale /178/ după procedeul Thermosol.

Vopsirile pe lînă și lumbac nu prezintă interes practic. Au fost executate în condițiile vopsirii acetatului de celuloză și sînt prezentate numai cu caracter informativ.

În toate cazurile concentrația băii se indică în procente față de greutatea materialului vopsit.

CONCLUZII GENERALE

Lucrarea de față știe propus studierea prin mijloace spectrofotometrice a efectului separator al grupei centrale sulfonamidice din molecula coloranților organici, urmărind în mod special explicarea modificărilor de cul are obținute prin inversarea poziției grupei $-SO_2NH-$ în substanțe cu structura asemănătoare. Totodată, ea și-a propus să verifice posibilitatea explicării diferențelor de culoare prin banda de transfer de sarcină a complexilor EDA formați prin asocierea moleculelor de sulfonamidă.

Studiul comparativ al spectrelor de absorbție în ultraviolet și vizibil ale unor sulfonamide-model, a condus la lumărirea obiectivelor propuse și a permis desprinderea unor concluzii cu valoare aplicativă în clasa derivaților sulfonamidici ai ftalocianinei de cupru. În baza acestor concluzii a fost posibilă elaborarea tehnologiei de obținere a 2 coloranți ftalocianinici noi cu aplicabilitatea certă.

Rezultatele obținute în cadrul lucrării pot fi rezumate după cum urmează :

1. Au fost sintetizate un număr de 9 substanțe model din seria N-fenil-benzensulfonamidelor substituite cu substituenți electro-donori și -acceptori extremi ($-N(CH_3)_2$, respectiv $-NO_2$). Dintre acestea următoarele 6 nu sînt menționate în literatură : N-(3'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidă, N-(2'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidă, N-(2',4'-dinitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamidă, N-(4'-dimetilamino-fenil)-3-nitrobenzensulfonamidă, N-(4'-dimetilamino-fenil)-2-nitrobenzensulfonamidă și N-(4'-dimetilamino-fenil)-2,4-dinitrobenzensulfonamidă. De asemenea, au fost sintetizate un număr de 6 sulfonamide model simple, ce pot fi considerate semistucturi ale celor de mai-nainte.

2. În sinteze au fost aplicate soluții originale care reprezintă majoritatea cazurilor căi mai comode în comparație cu datele din literatură. Preparările s-au bazat pe reacția de condensare între sulfocloruri și amine. A fost preparată și folosită cu rezultate bune 4-dimetilamino-benzensulfoclorura, în unele cazuri chiar sub forma de pastă apoasă utilizată imediat după obținere. Condensarea realizată în acid acetic glacial a condus la randamente ridicate (35-50%). De asemenea, au fost obținute rezul-

tate bune la condensarea în mediu apos a 3- și 4-amino-N,N-dimetilanilinei cu sulfocloruri. Această cale s-a dovedit mult mai avantajoasă decât condensarea în piridină, recomandată în literatură, întrucât permite folosirea soluțiilor apoase de amină, așa cum rezultă din sinteze.

3. Puritatea substanțelor-model a fost verificată prin puncte de topire și pe cale cromatografică. Au fost obținute rezultate bune la cromatografia în strat subțire pe Silicașel G-Merck folosind drept eluent amestecul binar acetat de etil - benzen (20 : 8).

Structura sulfonamidelor pentru care nu există referințe în literatură a fost verificată prin analiză elementară cantitativă.

4. Au fost de asemeni sintetizați 2 derivați sulfonamidici ai ftalocianinei de cupru : tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamida ftalocianinei de cupru și tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfoni)-aminoftalocianina de cupru, care diferă structural prin poziția grupei sulfonamidice. Prepararea s-a făcut prin reacția tetrasulfoclorurii ftalocianinei de cupru cu 4-nitroanilina în acid acetic, respectiv prin condensarea tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru cu 4-dimetilamino-benzensulfoclorura în piridină. Ambele substanțe s-au adus la puritate cromatografică.

5. Au fost determinate spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale celor 15 sulfonamide-model, în soluție alcoolică.

În cazul sulfonamidelor simple a fost pus în evidență efectul substituenților greșiți pe nucleul benzenic, precum și interacțiunea acestora cu grupa sulfonamidică. La 4-nitrobenzensulfonamide s-a constatat o interacțiune mai puternică între grupurile $-NO_2$ și $-SO_2NH_2$ decât ar fi fost de așteptat în baza funcției slabe de anti-auxocrom a grupei sulfonamidice.

În cazul N-fenil-benzensulfonamidelor substituite, a putut fi pus în evidență efectul de întrerupere a conjugării electronilor π determinat de grupa $-SO_2-NH-$. Prezența celor două sisteme de electroni π cu o independență se exteriorizează în existența a două benzi distincte în spectrul sul-

fonamidelor. Prin studiu comparativ a fost evidențiată influența substituenților asupra efectului de separare a cromoforilor din moleculă.

S-a constatat o deplasare batocromă a absorbției la sulfonamidele în care grupele $-NO_2$ și $-SO_2-$ sînt grupate pe acelaș nucleu benzenic. De asemeni, a putut fi pus în evidență efectul legăturilor de hidrogen între grupa $-NH-$ și grupa $-NO_2$ din poziția orto-.

6. Au fost supuse unui studiu spectrofotometric aprofundat N-(4'-nitrofenil)-4-dimetilamino-benzensulfonamida și N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamida, substanțe considerate caracteristice și care diferă numai prin poziția grupei centrale $-SO_2NH-$. S-a arătat că culoarea mai închisă, portocalie, a celei din urmă se datorește unei benzi de absorbție relativ slabe cu un maxim la 360 nm, care se menține în spectru și la diluții foarte mari.

În cazul ambelor sulfonamide au fost determinate spectrele de absorbție la valori extreme ale pH-ului (pH = 2 și pH = 10), în scopul studierii mutațiilor produse în spectru odată cu trecerea în cation, prin protonarea grupei $-N(CH_3)_2$ în mediu acid, și respectiv în anion, prin punerea în libertate a protonului amidic în mediu alcalin. Apariția sarcinii negative la azotul amidic în anion se exteriorizează diferit în spectrele celor 2 sulfonamide.

În baza cunoștințelor generale despre efectul substituenților asupra benzilor de absorbție ale benzenului, a fost făcută o interpretare a curbelor de absorbție obținute pentru cele două sulfonamide.

7. În cazul celor două sulfonamide a fost urmărită variația densității optice cu concentrația, în care scop au fost efectuate determinări spectrofotometrice la 10 concentrații ale soluției alcoolice, cuprinse între $0,190 \cdot 10^{-3}$ și $8,342 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Pentru N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidă a putut fi dedusă asocierea cu formare de complecși EDA din faptul că la concentrația mai mare de $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l se înregistrează creșteri de densitate optică, localizate numai într-o anumită porțiune din intervalul spectral în care ea ab-

soarbe și anume în porțiunea de la lungimi de undă mari.

8. A fost efectuată o verificare exhaustivă a argumentelor prezentate de V.D.Izmailski și F.V.Ceșeșoieva în favoarea explicării benzii a doua a N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei prin banda de transfer de sarcină a complexului EDA. S-a dovedit că de culoarea portocalie a acestei sulfonamide este responsabilă o bandă preexistentă, peste care banda complexului se suprapune accentuându-i numai efectul.

9. S-a dat o explicație pentru prezența și natura celei de a doua benzi a N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei. S-a avut în vedere contribuția semi-structurii nitro-benzen-sulfonamidice și a posibilității unei interacțiuni deosebite între substituenții $-NO_2$ și $-SO_2NHR$, în cadrul căreia, în raport cu grupa nitro-, grupa sulfonamidică să dobândească funcție de auxocrom. S-a încercat explicarea pe două căi, bazate pe teorii calitative empirice; una folosind structurile limită ale teoriei mezomeriei, cealaltă folosind sistematica propusă de S.Dähne pentru lărgirea noțiunii de coloranți polimetinici. Concluziile sînt echivalente. Explicarea prin structuri limită s-a bazat pe extinderea sistemului cromofor, în timp ce explicația în baza sistematicii lui Dähne a avut în vedere schimbări calitative în conjugarea cromoforilor și anume accentuarea caracterului polimetic al acestora.

Intensitatea mică a benzii s-a explicat prin capacitatea redusă a atomului de sulf de a participa la efecte de conjugare prin intermediul orbitalilor d.

10. Folosind o metodă spectrofotometrică propusă de G.Ariegleb, a fost făcută caracterizarea complexului EDA al N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei în ce privește numărul de specii, stoechiometria, constanta de formare și efectele termodinamice. În baza rezultatelor obținute s-au făcut deducții privind configurația posibilă. S-au comparat valorile obținute pentru constanta de formare ($K_x = 3,84$), precum și pentru efectele termodinamice ΔH° ($-1,51$ Kcal), ΔG° ($-0,79$ Kcal) și $T \cdot \Delta S^\circ$ ($-0,71$ Kcal), cu

valori publicate pentru alți complecși EDA. S-a constatat că complexul EDA al N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei se situează în rândul complecșilor cu stabilitate mică, banda de transfer de sarcină a acestuia neputând în niciun caz să joace rolul atribuit de unii autori în conferirea culorii sulfonamidei.

S-a explicat capacitatea de asociere cu formare de complecși EDA a N-(4'-dimetilamino-fenil)-4-nitrobenzensulfonamidei prin arinitatea electronică mare a semistructurii nitro-benzen-sulfonamidice.

11. Au fost determinate spectrele de absorbție ale tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru și tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianinei de cupru în N,N-dimetilformamidă. Pentru comparație au fost determinate în aceleași condiții și spectrele de absorbție ale colorantului indigen Albastru direct rezistent FAL și tetra-(4)-aminoftalocianinei de cupru.

Au fost interpretate curbele de absorbție ale celor 2 derivați sulfonamidici ai ftalocianinei de cupru, prin prisma rezultatelor obținute la studiul spectrofotometric al sulfonamidelor-model.

S-a constatat o reproducere a efectului observat la inversarea grupei centrale sulfonamidice în sulfonamidele-model. În spectrul tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminofthalocianinei de cupru el se recunoaște în creșterea absorbției neîntrerupte dealungul întregului domeniu al luminii vizibile, precum și în deplasarea batocromă a maximumului principal de absorbție în intervalul albastru-verde al spectrului. În timp ce tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamide ftalocianinei de cupru este de culoare albastră-verzuie, tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminofthalocianina de cupru are culoare verde-oliv.

12. Prin determinarea spectrului colorantului Albastru direct rezistent FAL s-a adus o contribuție la precizarea poziției de substituție în reacția de sulfoclorurare a ftalocianinei de cupru.

13. În cazul tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianinei de cupru au fost efectuate determinări spectrofotometrice la 5 concentrații ale soluției în N,N-dimetilformamidă, cuprinse între 10^{-5} și 10^{-3} moli/l, în scopul stabilirii variației cu concentrația a densității optice. Au putut fi puse în evidență efecte de asociere la concentrații mai mari de $1,5 \cdot 10^{-4}$ moli/l. Această concentrație relativ mare dovedește stabilitatea redusă a complexilor formați, explicabilă prin împiedicări sterice.

14. S-au constatat diferențe evidente între cei 2 derivați ftalocianinici în ce privește solubilitatea în apă. S-a dat o explicație a solubilității mai bune a tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru prin mobilitatea crescută a protonului amidic, urmare directă a faptului că grupa -NH- este fixată între 2 electroacceptori energici.

15. Au fost efectuate probe tinctoriale cu sulfonamidele derivate de la ftalocianină. Tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamida ftalocianinei de cupru s-a verificat drept colorant hidrosolubil iar tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianina de cupru drept colorant de dispersie. Pentru delimitarea domeniului optim de aplicare au fost efectuate în ambele cazuri vopsiri de benzi de efecte textile. S-a explicat comportamentul față de fibrele conținute în benzile de efecte.

16. În cazul tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru s-a constatat o afinitate remarcabilă pentru fibrele proteinice și pentru poliamidă, atât din baie acidă cit și din baie neutră. S-a făcut o interpretare a faptelor prin prisma cunoștințelor actuale despre modul de legare a moleculelor de colorant pe fibra de lână, explicându-se afinitatea specifică din baie slab acidă și neutră prin particularitățile structurale care favorizează intrarea mai eficientă în acțiune a efectelor de tip van der Waals. S-au indicat soluții tehnice pentru depășirea inconvenientului solubilității scăzute.

17. S-a constatat că tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianina de cupru prezintă caracteristici favorabile aplicării pe suporturi textile după tehnologia coloranților de dispersie. Grupele sulfonamidice îi asigură un minim de solubilitate și în același timp o ușoară dispersabilitate la dimensiuni potrivite ale particulelor în suspensie apoasă. Prezența nucleelor aromatice și cea a grupelor puternic polare, oferă posibili-

tatea interacțiunii prin efecte van der Waals și legarea pe această bază de suportul de fibră sintetică. Nuanțele oliv obținute pe esterii de celuloză și pe poliester prezintă interes întrucât nu sînt conținute în paleta indigenă de coloranți de dispersie.

S-au indicat soluții tehnice pentru îmbunătățirea capacitații de difuziune în fibră textilă prin reducerea dimensiunii moleculei.

18. S-a făcut o analiză a stadiului actual al tehnicii în clase coloranților ftalocianinici anionici, precum și în grupa coloranților derivați de la aminoftalocianină. S-a pus în evidență pe de o parte utilitatea completării sortimentului indigen cu un colorant turcoaz acid care să vopsească lina din baie neutră și care ar fi complementar colorantului Albastru direct rezistent FAL în ce privește vopsirea fibrelor de tip semilînă, pe de altă parte, posibilitatea extinderii domeniului de aplicare a coloranților derivați de la aminoftalocianina de cupru și completarea pe această bază a paletelor de coloranți de dispersie cu o nuanță oliv.

19. Concluziile desprinse în studiul tetra-N-(4'-nitrofenil)-sulfonamidei ftalocianinei de cupru au permis elaborarea tehnologiei unor coloranți acizi ftalocianinici noi. Un colorant din serie a fost supus analizei tinctoriale, constatîndu-se rezistențe foarte bune la vopsirile pe lînă și poliamidă. Colorantul se pretează la vopsirea semilînii în amestec cu Albastru direct rezistent FAL și de asemenea la obținerea de nuanțe verzi vii în amestec cu coloranți galbeni acizi rezistenți (Galben acid rezistent 2G sau R). Totodată conduce la randamente superioare în receptura pentru produsul Gallus 54.

20. În baza concluziilor studiului tetra-(4)-N-(4'-nitrobenzensulfonil)-aminoftalocianinei s-a elaborat tehnologia de obținere a unor coloranți de dispersie noi cu nuanțe oliv. Un colorant din serie a fost supus analizei coloristice, constatîndu-se rezultate bune la vopsirea acetatului, triacetatului de celuloză, poliamidei texturate și poliesterului.

BIBLIOGRAFIE

- 1.- C.D.Nenişescu, "Chimie organică", vol.I, ed.VII, Edit.didactică și pedagogică, București, 1974, pg.527-528, 827.
- 2.- C.D.Nenişescu, "Chimie organică", vol.II, ed.VII, Edit.didactică și pedagogică, București, 1974, pg.527-558.
- 3.- N.Kharasch (editor), "Organic Sulfur Compounds", vol.I, Pergamon Press, Oxford - London - New York - Paris, 1961.
- 4.- C.C.Price și Shigeru Oal, "Sulfur Bonding", Reinhold Publ. Corpn., New York, 1962.
- 5.- J.G.Dorfman, "Diamagnetism i himiõeskaia sviaz", Gosud. naucino-tehn. Izdat. Khim. lit., Moskva, 1961.
- 6.- B.Eistert, Z.Elektrochem., 47, 35 (1941)
- 7.- H.P.Koch, J.Chem.Soc., 1949, 408; Trans.Faraday Soc., 47, 7 (1951)
- 8.- E.A.Fehnel și M.Carmack, J.Amer.Chem.Soc. 71, 231 (1949); J.Amer.Chem.Soc. 72, 1292 (1950)
- 9.- M.Pestemer și D.Brück, "Absorbtions-Spektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett" in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol.II/2, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, pg.597-760.
- 10.- I.Mitsuru ș.a., J.Chem.Soc. Japan, 84, 412 (1963).
- 11.- A.M.Kabacnikov și colab., Zhur. obshchei Khim., 33, 3328 (1963).
- 12.- V.A.Izmailski și E.V.Ceocogoeva, Doklady Akad. Nauk SSSR, 1966, Nr.1, 114-117.
- 13.- A.B.Luțki și I.K.Işcenko, Zhur. obshchei Khim., 38 (?), 1618-29 (1968).
- 14.- L.Skulski, "Badanie tautomerii amidow" în Chemia, Zeszyty naukowe Nr.140, Politechnika Warszawska, Warszawa, 1964, pg.50-106.
- 15.- K.B.Sandell, Monatsch., 92, 1066 (1961).
- 16.- W.Hückel, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" vol.I, J.Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1956/57, pg.308.
- 17.- N.Bacon și colab., J.Chem.Soc., 1965, 5230.
- 18.- V.A.Izmailski și A.V.Beloşvetov, Zhur.obshchei Khim., 30, 393 (1960).

- 19.- V.A.Izmailski și E.A.Smirnov, Bull.Soc.chim.France (5), 4, 81, 84 (1937).
- 20.- J.Reichel și W.Schmidt, Rev.Chim. (București), 5, 107 (1960).
- 21.- W.Schmidt, Disertație, Institutul Politehnic Timișoara, 1963.
- 22.- J.Reichel, A.Balint, A.Demian și W.Schmidt, Rev.Chim.Acad. R.P.R., 2, 1204 (1962).
- 23.- H.Gerstner, "Das Verhalten der direktziehenden Farbstoffe gegen tierische Fasern, Cellulose - und Kunstspinnfasern", Akademie-Verlag, Berlin, 1967.
- 24.- I.M.Kogan, "Himia krasitelei", Gosud.khimično-tehn.Izdat. khim.lit., Moskva, 1956, pg.235.
- 25.- V.N.Kluiev și L.A. Dogadkina, Tekhnol.tekstil.Prom., 48 (5), 100-104 (1965); J.Soc.Dyers Colourists, 82, 356 (1966).
- 26.- Patent britanic 844419, J.Soc.Dyers Colourists, 76, 602 (1962).
- 27.- F.H.Moser și A.L.Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publ. Corpn., New York, 1963.
- 28.- Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, vol.XIII, Urban und Schwarzenberg, München - Berlin, 1962, pg.696-715.
- 29.- H.R.Schweitzer, "Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte", Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1964, pg.481-484, 503-516.
- 30.- Patent britanic 541146 (1962).
- 31.- Patent japonez 4869. (1957); Chem.Abstr. 52, 5844 (1958).
- 32.- Patent britanic 528847 (1941).
- 33.- Chem.Abstr. 26, 5359 (1962).
- 34.- G.Briegleb, "Elektronen-Donator und Akzeptor-Komplexe", Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1961.
- 35.- H.P.Linstead și F.T.Weiss, J.Chem.Soc. 1950, 2977.
- 36.- H.Maier, "Die Photochemie der organischen Farbstoffe", Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1963, pg.2-41.
- 37.- P.Sykes, "Reaktionsmechanismen der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972, pg.14
- 38.- I.Pogany și M.Banciu, "Metode fizice în chimia organică", Edit. științifică, București, 1972, pg.58-59.
- 39.- C.N.R.Rau, "Ultra-Violet and Visible Spectroscopy", Butterworths, London, 1965.
- 40.- T.Förster, Z.Naturforsch., 2a, 149 (1947).

- 41.- H.Conrad - Billroth, Z.phys.Chem.B., 19, 76 (1932); 20, 222 (1933); 23, 315 (1933); 25, 159 (1934); 25, 217 (1934); 29, 170 (1935); 31, 475 (1936); 32, 133 (1936).
- 42.- L.Doub și J.M.Vandenbelt, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2714 (1947); 71, 2414 (1949).
- 43.- S.Dähne, Z.Chem., 5, 441 (1965).
- 44.- G.Märkl, Angew.Chem., 75, 1121 (1963).
- 45.- E.Müller, H.Eggensperger și H.Scheffler, Liebigs Ann.Chem., 658, 103 (1962).
- 46.- F.Fehér și H.Münzner, Chem.Ber., 96, 1131 (1963).
- 47.- A.Zweig, W.G.Hoigson, W.H.Jura și D.C.Maricle, Tetrahedron Letters, 1963, 1821.
- 48.- H.Heymann, J.Amer.Chem.Soc., 71, 260 (1949).
- 49.- F.Badea, "Mecanisme de reacție în chimie organică", Edit. Științifică 1971, București, pg.32-57.
- 50.- R.S.Mulliken, J.Amer.Chem.Soc., 74, 811 (1952); J.Chem. Phys., 19, 514 (1951).
- 51.- R.S.Mulliken, J.Phys.Chem., 56, 801 (1952).
- 52.- D.H.Evans, J.Chem.Phys., 23, 1424 (1955).
- 53.- R.S.Mulliken, Rec.Trav.chim., 75, 845 (1956).
- 54.- L.E.Orgel și R.S.Mulliken, J.Amer.Chem.Soc., 79, 4839 (1957).
- 55.- G.Briegleb și J.Czekalla, Z.phys.chem. (Frankfurt), 24, 37 (1960).
- 56.- R.Foster, Nature, 181, 337 (1958).
- 57.- L.K.Klemm, J.W.Sprague și H.Ziffer, J.org.Chem., 20, 200 (1955).
- 58.- G.Briegleb, W.Liptay și M.Gantner, Z.phys.Chem. (Frankfurt), 26, 55 (1960).
- 59.- E.R.Garrett și R.L.Guile, J.Amer.Chem.Soc., 75, 3958 (1953).
- 60.- G.Kortüm și G.Weber, Z.Elektrochem., 64, 642 (1960).
- 61.- H.A.Beggs și J.H.Hildebrand, J.Amer.Chem.Soc., 71, 2703 (1949).
- 62.- R.M.Keefer și L.J.Andrews, J.Amer.Chem.Soc., 74, 1891 (1952).
- 63.- G.Briegleb și Th.Schachowskoy, Z.phys.Chem.B., 19, 255 (1932).
- 64.- A.Bier, Rec.Trav.chim., 75, 866 (1956).

- 65.- B.Dale, R.Foster și D.Ll.Hammick, J.Chem.Soc., 1954,
3986.
- 66.- F.Muth, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von
aromatischen Sulfonsäureanhydriden" și "Funktionelle N-
Derivate der Arylsulfonsäuren", in Houben Weyl, "Methoden
der organischen Chemie", vol.IX., G.Thieme-Verlag, Stutt-
gart, 1955, pg.547-641.
- 67.- Weygand - Hilgetag, "Organisch-chemische Experimentier-
kunst", ed.III, J.Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1964.
- 68.- E.H.Mortey, "The Sulfonamides and Allied Compounds",
Reinhold Publ.Coopn., New York, 1948.
- 69.- F.Hawking, J.S.Lawrence, "The Sulfonamides", edit.Lewis,
London, 1950.
- 70.- H.Herbst, "Schwefelorganische Verbindungen und ihre Ver-
wendung in der Therapie", Akademische Verlagsgesellschaft
Giesed und Portig K.G., Leipzig, 1953.
- 71.- L.Knorr și P.Rössler, Ber.dtsch.chem.Ges., 36, 1269 (1903).
- 72.- O.Hinsberg și J.Kessler, Ber.dtsch.chem.Ges., 38, 906
(1905).
- 73.- F.Reverdin, Ber.dtsch.chem.Ges., 12, 1523 (1909).
- 74.- M.E.Huldquist, J.Amer.Chem.Soc., 73, 2558 (1951).
- 75.- R.Adams și J.H.Looker, J.Amer.Chem.Soc., 73, 1147 (1951).
- 76.- R.G.Shepherd", J.Org.Chem., 12, 1975 (1947).
- 77.- E.V.Čecegoeva, L.H.Vinogradov și V.A.Izmailski, J.org.
Chem., 2, 1321 (1961); Chem.Zentr., 1968, 8-0979.
- 78.- A.M.Smirnov și M.N.Okorokova, Zhur.obshchei.Khim., 27 (89),
1941-45 (1957); Chem.Zentr., 1958, 8608.
- 79.- M.N.Okorokova și A.M.Smirnov, Zhur.obshchei Khim., 30 (92),
239-41 (1960).
- 80.- C.W.Suter, "Himiea organiceskih soedinenii serf", partea I,
Izdat.inostrannoii literaturf, Miskva, 1951 (trad.din i.
engleză).
- 81.- Patent francez 1002201 (1946)
- 82.- Chem.Abstr. 28, 1362 (1934).
- 83.- P.Grammatikakis, Bull.Soc.chim.France, 18, 534 (1951).
- 84.- H.Wertheim, Org.Syntheses, 15, 55 (1935).
- 85.- J.Bennett și W.Youle, J.Chem.Soc., 1938, 887.
- 86.- S.Bell, J.Chem.Soc., 1928, 2770.
- 87.- Chem.Abstr., 46, 4942; 47, 9357; 51, 17991; 65, 11558; 66,
10594.

- 88.- A.N.Kurakin, Zhur.obshehei Khim., 18, 2090 (1948); Chem. Abstr., 43, 3093 (1949).
- 89.- E.A.Jilov și A.N.Kurakin, Zhur obshehei Khim., 18, 2092-93, Chem.Abstr. 43, 3803 (1949).
- 90.- H.H.Bossard, R.Mory, M.Schmidt și H.Zollinger, Helv.Chim. Acta, 42, 1656 (1959).
- 91.- Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, vol.XVI, Urban und Schwarzenberg, München - Berlin, 1962, pg.567-68.
- 92.- C.S.Marvel, H.D.Helfrick și J.P.Belsley, J.Amer.Chem.Soc., 51, 1972 (1929).
- 93.- H.Meerwein, E.Büchner și K.van Emster, J.prakt.Chem., 2, 152, 251 (1932).
- 94.- H.Meerwein, G.Dittmar, R.Göllner, K.Hafner, F.Mensch și O.Steinfort, Chem.Ber., 90, 841 (1957).
- 95.- BIOS, Rep. 1153, pg.109.
- 96.- BIOS, Rep. 1153, pg.38
- 97.- E.Lunt, J.Appl.Chem., 2, 446 (1947).
- 98.- H.W.Langfeld, P.Stănculescu, H.Tittes și K.Gross, propunere de invenție, dosar OSIM 78352.
- 99.- H.E.Fierz-David și L.Blangay, "Grundlegende Operationen der Farbenchemie", ed.VIII, Springer-Verlag, Wien, 1952, pg.99.
- 100.- A.Swinarski, A.Groździecki și J.Glowinska, Przemysl Chem., 52, 553-555 (1973).
- 101.- L.Stănescu, H.W.Langfeld, V.Săndulescu, T.Niculescu și K.Gross, brevet invenție RSR.57389.
- 102.- G.M.Bennett și E.V.Bell, Org.Syntheses Coll., vol.II, 223 (1943).
- 103.- L.Gattermann și H.Wieland, "Die Praxis des organischen Chemikers", Walter de Gruyter u.Co., Berlin, 1953.
- 104.- M.Fitsch, Org.Syntheses Coll. vol.III, 658 (1955).
- 105.- F.Winteler, Chem.Ztg., 32, 604 (1908).
- 106.- Chem.Abstr., 25, 1511 (1931); Houben Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol.X/1, G.Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, pg.622.
- 107.- H.Bođem, Melliand Textilberichte Inter., 8, (1969), 951.
- 108.- Chem.Abst. 36, 5359 (1962).
- 109.- L.Kofler și A.Kofler, "Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische", Universitäts-Verlag Wagner, Innsbruck, 1954.

110. Th. Finley și R. Karsel, J.Chromat. 52, 195-9 (1969).
- 111.- W.D.Kumler, J.Amer.Chem.Soc., 68, 1184 (1946).
- 112.- P.Grammatikakis, Bull.Soc.chim. France, 18, 1534 (1951).
- 113.- C.P.Hubner și C.R.Scholz, J.Amer.Chem.Soc., 73, 2089 (1955).
- 114.- G.Briegleb și J.Czekalla, Z.Elektrochem, 63, 6 (1959).
- 115.- G.Briegleb și J.Czekalla, Z.Elektrochem. 58, 249 (1954).
- 116.- R.Foster, D.Ll.Hammick și B.N.Parsons, J.Chem.Soc., 1956, 555.
- 117.- R.Foster, D.Ll.Hammick și P.J.Placito, J.Chem.Soc. 1956, 3881.
- 118.- Kuboyama și S.Nagakura, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2644 (1944).
- 119.- G.Briegleb și J.Czekalla, Z.Elektrochem., 59, 184 (1955).
- 120.- R.Foster, J.Chem.Soc., 1960, 1075.
- 121.- G.Briegleb, J.Czekalla și A.Hauser, Z.Phys.Chem. (Frankfurt), 21, 114 (1959).
- 122.- G.Kortüm și W.M.Vogel, Z.Elektrochem., 59, 16 (1955).
- 123.- M.Keefer și L.J.Andrews, J.Amer.Chem.Soc., 72, 5170 (1950).
- 124.- A.L.Popov, H.E.Humphrey și W.B.Person, J.Amer.Chem.Soc., 82, 1850 (1960).
- 125.- R.E.Merryfield și W.D.Phillips, J.Amer.Chem.Soc., 80, 2778 (1958).
- 126.- M.Chowdhury și S.Basu, Trans.Faraday Soc., 56, 335 (1960).
- 127.- x x x, Proces tehnologic de fabricare a colorantului Albatru direct rezistent FAL, fabrica "Colorom" Codlea.
- 128.- J.J.Checheak și C.F.H.Allen, Patent S.U.A. 2600377, Patent britanic 665003.
- 129.- H.Rath, "Lehrbuch der Textilchemie", Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1972.
- 130.- M.Grindea, "Tehnologia vopsirii și imprimării textilelor", Edit.didactică și pedagogică, București, 1968.
- 131.- I.Bazavan și R.Vintilă, "Utilizarea coloranților la vopsirea și imprimarea materialelor textile", Edit.tehnică, București, 1969.
- 132.- A.Schaeffer, Melland Textilber., 39, 68, 182, 269 (1958).
- 133.- A.Schaeffer, "Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung", Verlag Th.Steinkopf, Dresden - Leipzig, 1963.

- 134.- S.A.Rogowin, "Chemiefasern", VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1960 (Trad.din l.rusă).
- 135.- J.Meggi, J.Soc.Dyers Colourists, 66, 510 (1950).
- 136.- W.Gilbert, Proc.Roy.Soc., A 182, 167 (1944)
- 137.- C.L.Bird, J.Soc.Dyers Colourists, 71, 139 (1955).
- 138.- R.K.Fourness, J.Soc.Dyers Colourists, 72, 513 (1956).
- 139.- T.Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dying", Oliver Boyd, Edimburg, 1954.
- 140.- A.G.Green, J.Soc.Dyers Colourists, 39, 10 (1923).
- 141.- C.L.Bird, J.Soc.Dyers Colourists, 74, 688 (1958).
- 142.- D.S.Campbell, D.Catheat, Ch.Giles, J.Soc.Dyers Colourists 73, 546 (1957).
- 143.- C.D.Menişescu, I.P.Cantuniaru și I.G.Dinulescu, "Nomenclatura chimiei organice", Edit.Acad.RPR, București, 1960.
- 144.- x^x x, "Manualul inginerului chimist", vol.II., Edit. tehnică, București, 1973, pag.9-48.
- 145.- Pregl-Roth, "Quantitative organische Mikroanalyse", ed.VII, Springer-Verlag, Wien, 1958, pag.109-15.
- 146.- H.Soop și P.Demoln, Mikrochim.Acta, 4, 77-87 (1960).
- 147.- F.Feichtmayr, A.Würtz, J.Soc.Dyers Colourists, 77, 626 (1961).
- 148.- C.L.Bird, J.Soc.Dyers Colourists, 72, 343 (1956).
- 149.- F.Merian, Angew.Chem., 21, 580 (1960).
- 150.- V.S.Salvin, R.A.Walker, Textile Res.Jour., 30, 381 (1960).
- 151.- H.W.Langfeld, "Coloranți acizi roșii rezistenți la lumină, care vopșesc din baie neutră", propunere înregistrată sub Nr.5559/12.III.1973 la întreprinderea "Colorom", Codlea.
- 152.- x^x x, "Referat Nr.21003/SII 69 AV.64 privind colorantul Roșu acid rezistent - faza de laborator Colorom", L.C.C., București.
- 153.- x^x x, "Colour Index", vol.2-4, ed.III, Soc.of Dyers and Colourists și American Association of Textile Chemists and Colourists", Bradford - London, 1971.
- 154.- BIDS 960, 50.
- 155.- x^x x, "Siriuslicht-M-Farbstoffe, Siriuslicht-Farbstoffe, Sirius-Farbstoffe", Le 1360, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen - Bayerwerk (cartelă de mostre).
- 156.- FIAT 1313, III, 305.

- 157.- x x, "Coloranți direcți", Chimimport, București (cartela de mostre).
- 158.- x x, "Colorants Solar", Nr.1300/68, Sandoz S.A., Bâle (cartela de mostre).
- 159.- x x, "Albastru direct rezistent PAL", LAIC București (supliment în pliant la cartela Chimimport București de coloranți direcți).
- 160.- x x, "Halbwoolfarbstoffe", Nr.1000/53, Sandoz A.G., Basel (cartelă de mostre).
- 161.- Patent britanic 836.647 (I.C.I.1957), Pat.S.U.A. 3.062.030 și 3.062.831 (General Aniline, 1959), Pat.brit. 948.969 (I.C.I., 1961), Pat.brit. 947.936 (Bayer - R.F.G., 1960), Pat.brit. 947.779 (Ciba - Elveția, 1959), Pat.brit.949.502 (Ciba - Elveția, 1959), Pat.brit. 960.718 (I.C.I., 1961), Pat.brit. 952.606 (I.C.I., 1960), Pat.brit. 969.033 (I.C.I., 1961), Pat.brit. 866.513 (Ciba - Elveția, 1956), Pat.brit. 826.689 (I.C.I., 1960), Pat.brit. 898.318 (BASF - R.F.G., 1959), Pat.brit. 896.042 (Ciba - Elveția, 1958), Pat.brit. 879.244 (Ciba - Elveți, 1957), Pat.brit. 903.703 (BASF - R.F.G., 1959), Pat.brit. 903.369 (I.C.I., 1962), Pat.brit. 905.606 (I.C.I., 1963), Pat.brit. 826.689 (I.C.I., 1960), Pat.brit. 988.615 (Sandoz - Elveția, 1960), Pat.S.U.A. 3.152.860 (I.C.I. - Marea Britanie, 1961), Pat.S.J.A. 3.148.933 (General Aniline, 1961), Pat.brit. 1.000.527 (Du Pont de Nemours - S.U.A., 1962), Pat.brit. 1.020.304 (Bayer - R.F.G., 1963), Pat.brit. 1.028.811 (I.C.I., 1962), Pat.brit. 1.032.368 (Sandoz - Elveția, 1962), Pat.brit. 978.294 (I.C.I., 1962), Pat.brit. 902.245 (Sandoz - Elveția, 1960), Pat.brit. 981.191 (Hoechst - R.F.G., 1960), Pat.brit. 931.596 (General Aniline S.U.A., 1960), Pat.brit. 1.003.786 (Ciba - Elveția), Pat.brit. 1.015.401 (I.C.I., 1963), Pat.brit. 916.532 (BASF - R.F.G., 1960), Pat.brit. 915.179 (BASF - R.F.G., 1959), Pat.brit. 921.056 (I.C.I., 1959), Pat.brit. 922.827 (Ciba - Elveția, 1958), Pat.brit. 926.377 (BASF - R.F.G., 1959), Pat.brit. 1.174.852 (Ciba - Elveția, 1966), Pat.brit. 1.049.766 (BASF - R.F.G., 1962), Pat.brit. 1.055.576 (Hoechst - R.F.G., 1962), Pat.brit. 1.062.651 (Hoechst - R.F.G., 1963), Pat.brit. 1.060.086 (Hoechst - R.F.G., 1960), Pat.brit. 1.063.750 (Bayer - R.F.G., 1964), Pat.S.U.A. 3.232.931 (Du Pont de Nemours, 1962), Pat.brit. 1.230.942 (Ciba-Geigy - Elveția, 1969), Pat.brit. 1.154.596

- (General aniline - S.U.A., 1965), Pat.brit. 1.208.553
(Bayer - R.F.G., 1968), Pat.brit. 1.217.546 (Ciba - Elveția, 1968), Pat.S.U.A. 3.489.741 (Amer. Hoechst Corp., 1967), Pat.brit. 1.227.538 (I.C.I., 1967), Pat.brit. 1.104.912 (I.C.I., 1964), Pat.brit. 1.110.451 (I.C.I., 1965), Pat.brit. 1.112.809 (Simitomo reactive Dyes - Japonia, 1965), Pat.brit. 1.130.932 (Bayer - R.F.G., 1965), Pat.brit. 1.084.362 (Hoechst - R.F.G., 1963), Pat.brit. 1.095.037 (Hoechst - R.F.G., 1964), Pat.brit. 1.121.711 (Hoechst - R.F.G., 1965), Pat.brit. 1.118.785 (I.C.I., 1964), Pat.brit. 1.118.012 (M.B.W. - Japonia, 1965), Pat.brit. 1.097.981 (Hoechst - R.F.G., 1964).
- 162.- Patent britanic 1.182.742 (Bayer - R.F.G., 1967), J.Soc. Dyers Colourists 86, 224 (1970).
- 163.- x^x x, "Coloranți reactivi", LAIC București (cartelă de mostre).
- 164.- Patent britanic 1.010.570 (ACNA - Italia, 1962), J.Soc. Dyers Colourists, 82, 75.
- 165.- Patent R.F.G. 946.834 (BASF, 1956), Patent britanic 749.349 (1956), Patent S.U.A. 2.795.585 (1957).
- 166.- Patent britanic 876.691 (Ciba - Elveția, 1958), J.Soc. Dyers Colourists, 78, 55 (1962).
- 167.- Patent britanic 763.343 (Durand și Huguenin - Elveția, 1956), Patent britanic 779.489 (Durand și Huguenin - Elveția, 1957), Patent francez 1.072.608 (Durand și Huguenin - Elveția, 1960)
- 168.- Patent S.U.A. 2.349.090 (I.C.I. - Marea Britanie, 1944), Patent S.U.A. 2.363.537 (Du Pont de Nemours, 1944), Patent S.U.A. 2.363.905 (Du Pont de Nemours, 1944).
- 169.- Patent britanic 530.881 (I.C.I., 1940).
- 170.- Patent S.U.A. 2.349.091 (I.C.I. - Marea Britanie, 1944).
- 171.- Patent S.U.A. 2.363.906 (Du Pont de Nemours, 1944).
- 172.- Patent S.U.A. 2.351.118 (I.C.I. - Marea Britanie, 1944),
- 173.- Patent S.U.A. 2.351.118 (I.C.I. - Marea Britanie, 1944).
- 174.- Patent francez 995.964 (I.C.I. - Marea Britanie, 1951).
- 175.- Patent britanic 836.647 (Ciba - Elveția, 1957), J.Soc. Dyers Colourists, 70, 515 (1960).
- 176.- x^x x, "Coloranți de dispersie pentru mătase acetat", LAIC București (cartelă de mostre).
- 177.- x^x x, "Senaron-Farbstoffe in der Färberei", Hoe 2883, Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/Main (cartelă de mostre)

- 168.- x^x x, "Colorants Foron pour la teinture de fibres de polyester et la partie polyester dans des melanges de fibres", vol.I., 1492 - 69, Sandoz S.A., Bâle (cartă de mostre).
- 179.- x^x x, "Colorants disperses multifibres", Nr.116, UGINE Kuhlmann - Francolor, Paris (cartă de mostre).
- 180.- x^x x, "Celliton-Farbstoffe, Palanil-Farbstoffe und Perliton-Farbstoffe auf Zelluloseacetat und Syntnetischen Fasern", vol.II., Mk 236/IIa, Badische Anilin und Soda-fabrik, Ludwigshafen/Rhein (cartă de mostre).
- 181.- H.W.Langfeld, "Noi coloranți acizi ftalocianinici", propunere înregistrată sub Nr.21.573/27.IX.1975 la întreprinderea "Colorom", Codlea.
- 182.- x^x x, "Referat asupra comportării tinctoriale a colorantului Albastru acid ftalocianinic prezentat de ing. Langfeld H.", septembrie 1975, Grupa de service Colorom, Codlea.
- 183.- x^x x, "Coloranți acizi și acizi cromatabili", Chimimport București (cartă de mostre).
- 184.- H.W.Langfeld, "Coloranți de dispersie ftalocianinici", propunere înregistrată sub Nr.25.899/28.XI.1975 la întreprinderea "Colorom", Codlea.
- 185.- x^x x, "Referat asupra comportării tinctoriale a colorantului Oliv de dispersie ftalocianinic prezentat de ing.Langfeld H.", octombrie 1975, Grupa de service Colorom, Codlea.