

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
CENTRUL DE CHIMIE TIMISOARA

Bader D.Bernd

"COMPUSI DE CONDENSARE AI ISATINEI
PENTRU COLORAREA MASELOR PLASTICE"

Teză de doctorat

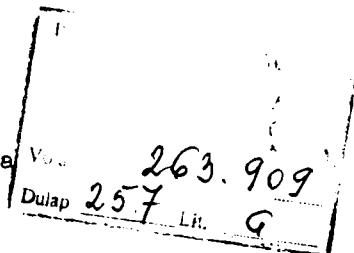
BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducători științifici :

Prof.Dr.doc. Reichel Iosif

Conf.Dr.ing. Vlăceanu Radu

Timișoara
1973



C U P R I N S

INTRODUCERE	4
1. PIGMENTII ORGANICI SI PROPRIETATILE LOR	6
1.1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul pigmentilor organici	6
1.2. Proprietățile specifice ale pigmen- ților organici	20
1.3. Caracterizarea pigmentilor și testa- rea aplicabilității lor la mase plastice	27
1.4. Scopul lucrării	29
2. DATE PRIVIND CONDENSAREA ISATINEI SI A DERIVATILOR EI HALOGENATI CU AMINE AROMATICE	31
2.1. Isatina. Preparare și proprietăți	31
2.2. Derivații isatinei halogenați la nucleul benzenic	35
2.3. Clorurarea isatinei în heterociclu	36
2.4. Condensarea isatinei cu amine aromatice	37
2.5. Condensarea isatinei cu diamine aro- matice	40
2.5.1. Condensarea pornind de la derivații clorurați	41
2.5.2. Posibilități de condensare directă	42
3. SINTEZA UNOR COMPUSI DE CONDENSARE NOI DIN SERIA ISATINICA	44
3.1. Prezentarea generală a compușilor sintetizați	44
3.2. Sinteza derivaților isatinei cloru- rați la heterociclu	47

3.3. Condensarea clorisatinelor cu diamine aromatice	53
3.3.1. Condensarea în poziția α	53
3.3.2. Condensarea în poziția β	65
3.4. Condensarea directă cu diamine aromatice	70
3.5. Purificarea compușilor de condensare	86
3.6. Analiza compușilor de condensare	89
3.7. Proprietăți pigmentare specifice	95
3.7.1. Solubilitatea în solvenți organici	95
3.7.2. Rezistența la agenți chimici și la căldură	100
3.7.3. Forma și mărimea particulelor și dispersibilitatea pigmentilor	101
4. STUDIUL STRUCTURII COMPUSILOR SINTETIZATI	114
4.1. Studiul spectrelor în infraroșu	116
4.1.1. Derivații 2-amilaminoindoxilici. Tautomeria lor	117
4.1.2. Derivații 3-amilaminooxindolici	128
4.2. Spectrele în ultraviolet și vizibil. Relații între structură și culoare	134
4.2.1. Absorbția în ultraviolet și vizibil a compușilor de condensare	137
4.2.2. Relații între structura compușilor și culoarea lor	142
4.2.3. Structura sistemului cromofor	146
5. STUDIUL COMPORTARII COMPUSILOR SINTETIZATI CA PIGMENTI ORGANICI	155
5.1. Stabilitatea termică	155
5.1.1. Analiza termică aplicată la studiul pigmenților organici	157
5.1.2. Comportarea termică a compușilor sintetizați	160
5.2. Colorarea maselor plastice cu compușii sintetizați. Teste pe mașini de pre- lucrare	169

5.3. Comportarea pigmentilor introduși în mase plastice. Rezistența la lumină și migrație	177
6. DATE PRIVIND MATERIILE PRIME SI METODELE EXPERIMENTALE UTILIZATE	184
6.1. Materii prime	184
6.2. Modul de lucru	186
6.3. Analiza și caracterizarea produșilor	188
7. CONCLUZII	191
BIBLIOGRAFIE	194

INTRODUCERE

Pigmenții organici poliheterociclici reprezintă realizarea cea mai de seamă în cei 70 de ani de investigații în acest domeniu. Cercetările au fost impulsionate în special în ultimii 20 de ani, când vechilor domenii de aplicare a pigmenților - vopsele, hârtie, imprimerie textilă - li s-au alăturat domenii noi: colorarea maselor plastice, fibrelor sintetice și cauciucului, cerneluri de tipar, lacuri speciale.

Pigmenții organici sînt preferați în ultimul timp pigmenților anorganici datorită culorilor vii și strălucitoare, transparenței și puterii de colorare superioare, proprietăți cerute în special de noile domenii de aplicare. Colorarea maselor plastice impune însă o stabilitate termică ridicată a pigmenților, cerință pe care în majoritatea cazurilor pigmenții organici clasici nu o îndeplinesc. Noii pigmenți organici poliheterociclici sînt tocmai rezultatul cercetărilor privind găsirea unor produși care să îmbine proprietățile colorante superioare ale pigmenților organici clasici cu rezistențe chimice și termice ridicate.

Evoluția rapidă a introducerii pigmenților organici în ultimii ani este remarcabilă. Între 1934-37 au apărut pigmenții ftalocianinici, care datorită calităților lor deosebite, rezistențelor înalte și aplicabilității aproape universale au devenit foarte repede clasa de referință pentru pigmenții organici. Din nefericire însă, nuanțele pigmenților ftalocianinici se limitează la albastru și verde. Toate încercările ulterioare au

avut ca scop găsirea unor pigmenți la fel de valoroși, care să acopere nuanțele deficitare. Noile clase apărute în ultimi 10-15 ani - chinacridonele, dioxazinele, perilenele, perinonele și izoindolinonele -, sînt rezultatul încercărilor de a egala performanțele ftalocianinelor și de a obține alte nuanțe. Ftalocianinele rămîn însă și astăzi clasa de referință pentru domeniul pigmenților organici. Toate aceste aspecte constituie subiectul unei vaste literaturi apărute în ultimul timp./1-18/

Impetuoasa dezvoltare a industriei de mase plastice continuă și astăzi să influențeze în sens pozitiv cercetările în domeniul pigmenților organici. Cercetările se îndreaptă în două direcții: obținerea unor noi tipuri de pigmenți organici din vechile clase de pigmenți și coloranți, ale căror calități îmbunătățite să corespundă utilizărilor moderne și căutarea unor noi clase de compuși organici care să prezinte calități pigmentare înalte.

Lucrarea de față se înscrie în cea de a doua direcție, reprezentînd investigarea unei noi clase de compuși organici pentru găsirea unor reprezentanți cu proprietăți pigmentare adecvate colorării maselor plastice.

1. PIGMENTII ORGANICI SI PROPRIETATILE LOR

1.1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul pigmentilor organici

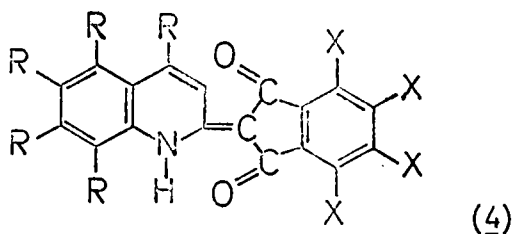
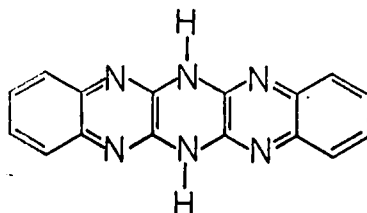
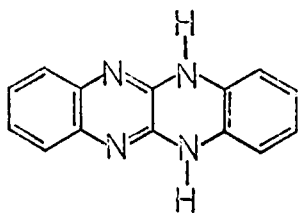
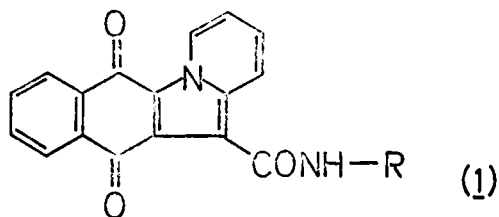
O clasificare riguroasă, pe clase, a pigmentilor organici, din punct de vedere chimic, care să oglindească în mod real importanța și ponderea diferitelor tipuri de pigmenți, este dificil de făcut. Totuși, după unii autori [1,19,20], putem deosebi următoarele clase de pigmenți organici: azopigmenți, pigmenți de cadă (antrachinonici și indigoizi), nitro- și nitrozopigmenți, pigmenți trifenilmetanici, azometinici, metinici, azinici, tiazinici și tiazolici, dioxazinici, chinacridonici, ftalocianinici, izoindolinonici și izoindolinici, chinoftalonic, pigmenți hidrocarburi polinucleare și pigmenți macromoleculari.

Dintre aceste clase numai pigmenții perilenici-perinonici (ca subclasă a pigmentilor de cadă), dioxazinici, chinacridonici, izoindolinonici și izoindolinici reprezintă clase noi.

În celelalte clase cercetările s-au axat în principal pe modificarea unor compuși cunoscuți, fie pigmenți, fie coloranți, respectiv pe căutarea unor noi reprezentanți din aceste clase care să răspundă cerințelor de pigmenți calitativ superiori. Astfel, în clasa pigmentilor azoici, care cuprinde și astăzi cel mai mare număr de pigmenți organici cu culori vii dar insuficient de rezistenți, prin cercetările privind îmbunătățirea rezistențelor prin mărirea moleculei pigmentilor s-a a-

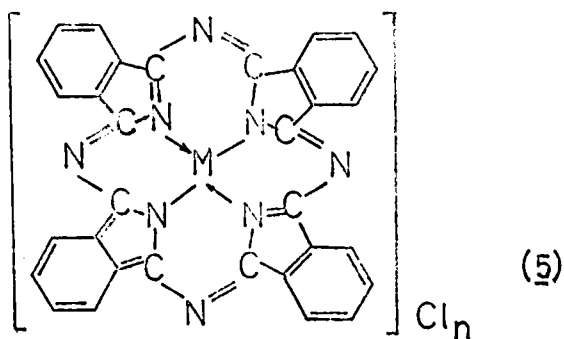
juns la pigmenții azoici de condensare cu variate aplicații chiar în colorarea maselor plastice /2,8,17,21-25/. De asemenea, în clasa pigmenților de cadă, prin încercările de modificare a unor coloranți de cadă și substituții în scheletul acestor coloranți, s-au obținut reprezentanți valoroși din seria antrapirimidinei și flavantronei /26/, tioindigoului și triazinilaminoantrachinonei /18,21/.

Reprezentanți foarte valoroși, cu culori vii și rezistențe excelente la lumină și migrare și cu stabilitate termică bună, au fost obținuți și în seria pirocolinelor (1) /21,27/, fluorubinelui și fluoflavinei (2,3) /10,17,18/, cât și a chinoflanelor (4) /18,28,29/.



unde $X = \text{Hal}$, iar $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{fenil}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{etc.}$

Pigmenții ftalocianinici (5) reprezintă realizarea cea mai de seamă în domeniul pigmentilor organici, ei fiind etalonul în ceea ce privește proprietățile pigmentare. Față de primii reprezentanți sintetizați de Diesbach, Linstead și Robertson /30,31/ anume ftalocianina de cupru și cea fără metal, toate încercările ulterioare de a obține și alte nuanțe decât cea albastră prin diverse modificări ale moleculei s-au soldat cu eșecuri, cu o singură excepție: pigmenții de culoare verde, obținuți prin halogenare înaintată, la fel de frumoși și rezistenți /2,32-34/.



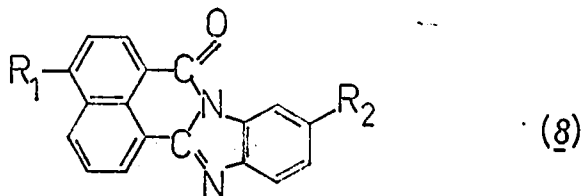
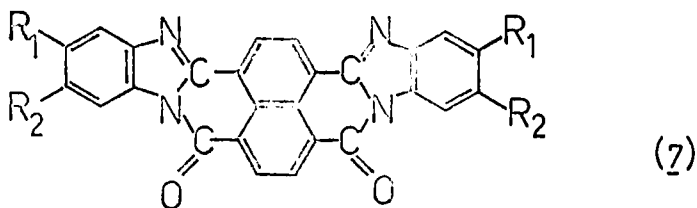
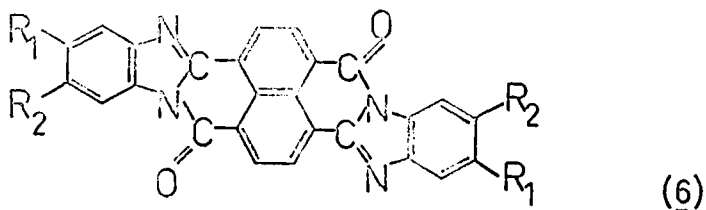
unde $M = 2\text{H}, \text{Cu}$, iar $n = 0-16$

Astfel stînd lucrurile, cercetările recente s-au îndreptat în special spre stabilizarea unor forme nestabile cît și spre modificări ale proprietăților fizice ale compușilor.

Limitarea nuanțelor ftalocianinelor la albastru și verde a condus la intensificarea cercetărilor pentru sintetizarea unor compuși cu rezistențe asemănătoare ftalocianinelor, dar

ale căror nuanțe să completeze golurile paletii cromatice. Astfel, au apărut patru clase noi de pigmenți organici heterociclici ai căror reprezentanți s-au impus în aproape toate domeniile de utilizare.

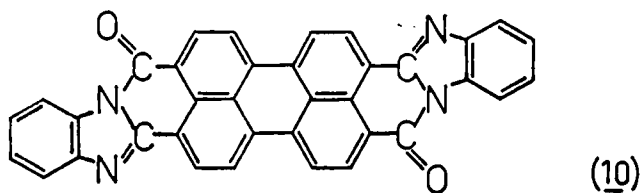
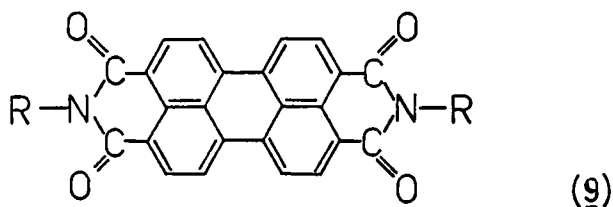
Prima clasă de pigmenți poliheterociclici noi este formată din perinone și perilene. Ei au fost inițial utilizați drept coloranți de cadă, dar s-au afirmat practic ca pigmenți valoroși în special în domeniul colorării maselor plastice.



Pigmenții perinonici sînt produse de reacție dintre acidul 1,4,5,8-naftalintetracarboxilic, anhidrida sa, acidul

naftalin-1,8-dicarboxilic sau anhidrida naftalică, pe de o parte, cu o o-diamină aromatică, pe de altă parte, condensarea avînd loc la temperaturi înalte într-un solvent organic /2,8,17,18,35-39/. Nuanțele produselor ce se obțin variază între oranj și roșu. Formele trans (6) și cis (7) ale perinonelor derivate de la acidul naftalin-1,4,5,8-tetracarboxilic se separă de obicei după condensare, rezistențele lor fiind diferite. Transperinona se impune prin proprietățile sale excelente, mai ales rezistență la lumină, căldură și solvenți.

Pigmenții perilenici sînt diimide ale acidului perilen-3,4,9,10-tetracarboxilic. Ei se obțin prin condensarea acestui acid sau a anhidridei sale cu amine alifaticе și aromatice primare sau o-diamine aromatice, în solvenți organici sau acid polifosforic la temperaturi înalte /2,17,18,40-45/.



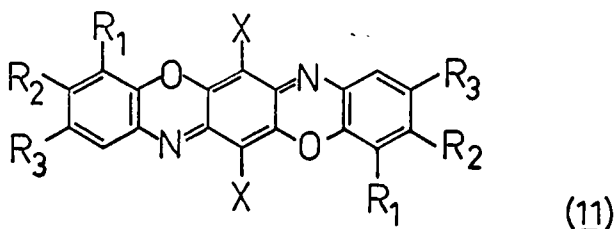
În sinteza perilenelor (9) au fost utilizate un număr mare de amine din seria alifatică, benzenică, difenilică, res-

pectiv amine ale compușilor heterociclici din seria chinolinei, triazinelor și carbazolului, obținându-se o gamă largă de culori care variază între roșu, bordo și brun /45-50/.

Reprezentanți valoroși din această serie sînt și produsele obținute prin condensare cu o-diamine aromatice (10), foarte asemănătoare ca structură cu perinonele /42,51/.

Pigmenții perilenici și-au găsit o largă aplicare în colorarea maselor plastice mai ales datorită nuanțelor strălucitoare și a bunei rezistențe la migrare și căldură.

O altă clasă de pigmenți organici noi sînt pigmenții dioxazinicici (11). Sinteza dioxazinelor pornește de la p-benzochinonă sau cloranil, care se arilaminează cu amine aromatice într-un solvent organic în prezența unor agenți tampon obținându-se dianili, care la rîndul lor se ciclizează în a doua fază în prezența unor agenți de ciclizare într-un solvent organic peste 100°C /2,8,17,18,23,52-55/. Este de remarcat faptul că din acidul 2,5-bisarilamino-1,4-benzochinon-3,6-dicarboxilic au fost obținuți prin ciclizare în condiții diferite atît derivați trifenodioxazinicici cît și derivați ai trans-chinacridonchinonelor /56/.

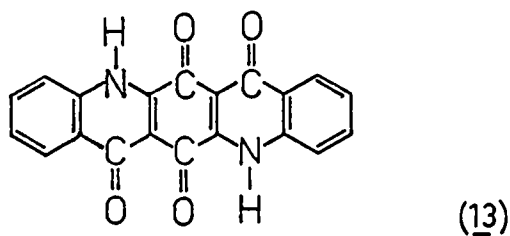
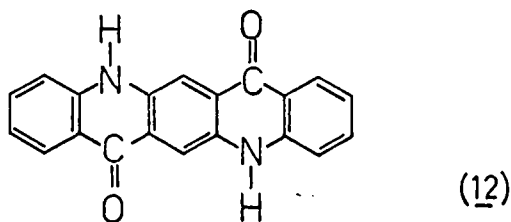


Pigmenții dioxazinicici se remarcă în mod deosebit prin

rezistența lor la lumină. Pentru a face posibilă utilizarea lor în colorarea maselor plastice s-au încercat o serie de substituții, R_1-R_3 din formula (11) putînd fi grupe etoxi, acetil, ariloxi, halogen, acetilamino, benzoilamino. Totodată, substituția în pozițiile centrale 9,10 cu grupări carbetoxi, acilamino, alchil- sau arilamidice duce la rezistențe excelente la solvenți și migrare /18,57-61/.

Substituția variată a scheletului trifenodioxazinic a condus pe lîngă îmbunătățirea proprietăților compușilor și la o paletă foarte largă de culori: galben, oranj, roșu, bordo, violet și albastru. Din punct de vedere al rezistențelor specifice, pigmentii dioxazinici selecționați sînt comparabili cu ftalocianinele, ceea ce a impus largă lor utilizare la pigmentarea maselor plastice.

Clasa pigmentilor chinacridonici cuprinde derivații a doi compuși de bază: trans-chinacridona liniară (12) și trans-chinacridonchinona liniară (13) /18/.



Sintetizarea unor derivați substituiți ai acestor doi compuși de bază a permis obținerea unui număr foarte mare de pigmenți cu excelente proprietăți ce acoperă nuanțele de oranj, roșu pînă la albastru și violet. Substituția se face în nucleele benzenice marginale prin utilizarea unor intermediari substituiți în sinteză, substituenții putînd fi: halogeni, metil, metoxi, etoxi, fenoxi, nitro și alții /18,62-65/.

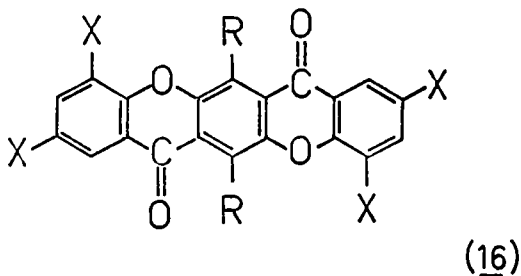
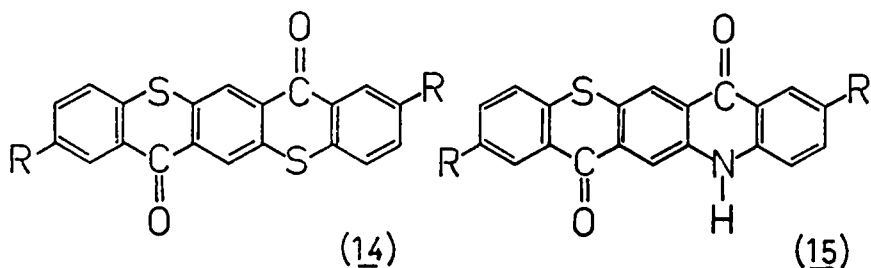
Trans-chinacridonele liniare se obțin prin ciclizarea acizilor 2,5-bis(arylaminotereftalici), care se sintetizează la rîndul lor prin arilaminarea acizilor 2,5-diclorotereftalici, în prezența unor agenți de condensare dintre care cel mai eficient este acidul polifosforic. Ele se mai pot obține prin reducerea chinacridonchinonelor în mediu acid /66-71/.

Trans-chinacridonchinonele liniare se obțin prin ciclizarea 2,5-diarilamino-3,6-dicarbetoxi-1,4-benzochinonei sau prin ciclizarea 2,5-bis(2'-carboxianilino)-1,4-benzochinonei. O importantă proprietate a trans-chinacridonchinonelor este posibilitatea de a forma chelați metalici cu Ni, Cu sau Zn, compuși care se disting prin rezistență mărită la lumină /62/.

Cele două serii de derivați chinacridonici posedă calități pigmentare comparabile cu cele ale ftalocianinelor și se remarcă prin insolubilitate înaintată, stabilitate termică ridicată și ușurință de dispersare, proprietăți care au făcut posibilă utilizarea pe scară largă a acestor derivați pentru colorarea maselor plastice.

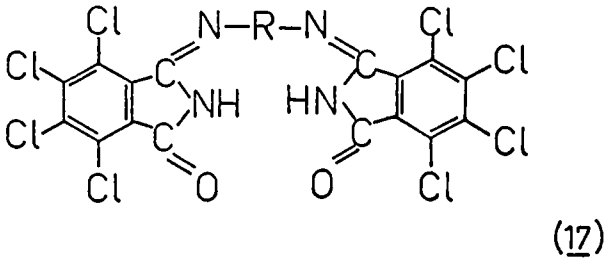
Succesul chinacridonelor a suscitat studiul unor compuși analogi în care grupările NH sînt înlocuite cu S sau O. S-au obținut astfel cîțiva pigmenți valoroși din seria trans-

benzo-bis-tiocromonei (14), tiocromonacridonei (15) și trans-cromonoxantonei (16) /72-74/.

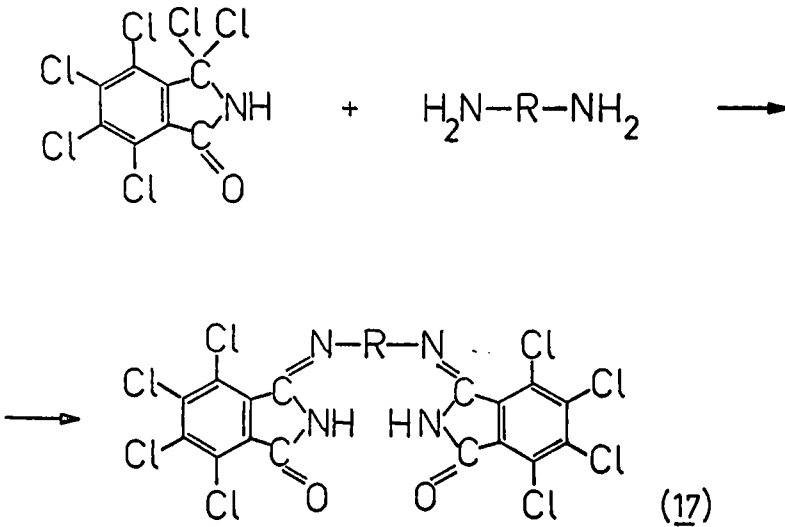


Ultimul succes în domeniul pigmentilor organici poli-heterociclici îl reprezintă apariția clasei pigmentilor izoindolinonici și izoindolinici.

Pigmenții izoindolinonici sau tetraclorizoindolinonici prezintă excelente rezistențe comparabile cu cele ale pigmentilor din clasele dioxazinelor, chinacridonelor și ftalocianinelor. Pigmenții derivă de la 4,5,6,7-tetraclorizoindolin-1-onă și sînt în special produse de condensare cu diamine, de preferință aromatice sau heterociclice, cu structura (17) /18, 75-78/. Din punct de vedere chimic acești derivați pot fi considerați ca azometine sau amidine.



În funcție de diamină, care poate fi hidrazină, fenilendiamină, benzidină și benzidine substituie, antrachinondi-amine, etc., pigmentii obținuți acoperă o gamă de culori de la galben-verzui, oranj și roșu până la brun și chiar negru, adică tocmai nuanțele care lipsesc în parte la pigmentii cu rezistențe înalte.

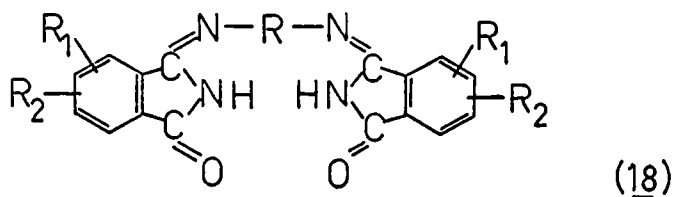


Pentru sinteză se pleacă fie de la 3,3,4,5,6,7-hexa-clorizoindolin-1-onă (care se obține din tetraclorftalimidă

prin clorurare) sau de la 3,3-dimetoxi- sau 3-imino-4,5,6,7-tetraclorizoindolin-1-onă, fie de la acidul 1-ciano-3,4,5,6-tetraclorbenzoic care se supune ciclizării. Acești compuși reacționează foarte ușor cu o diamină într-un solvent ca o-diclorbenzenul, la temperatură înaltă, dând pigmenții căutați /75,77,79-83/.

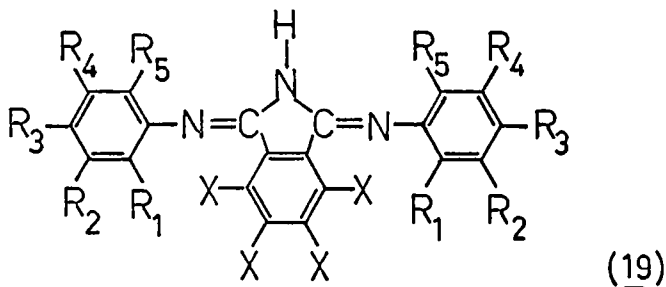
Varietatea nuanțelor se realizează prin schimbarea di-aminei folosite în condensare. Cei mai importanți sînt derivații de la p-fenilendiamină, benzidină, o-tolidină, diaminodifenilenoxid. Culoarea compușilor ca și rezistențele specifice sînt influențate în mare măsură și de asociațiile intermoleculare pe care le formează pigmenții izoindolinonici.

Importanța substituției totale cu clor în componenta izoindolinonică este relevată de faptul că înainte de apariția pigmenților tetraclorizoindolinonici au fost sintetizați o serie de derivați nesubstituiți sau parțial substituiți (18),



care însă nu au găsit o importanță practică /84-87/. Pugin /75/ a studiat comparativ proprietățile compușilor de condensare cu diamine ai izoindolin-1-onei nesubstituite și ai tetraclorizoindolin-1-onei și a preparat totodată derivați asimetric condensați ai acestor doi intermediari, fără a obține însă produse valorificabile.

Ca o variantă a pigmentilor tetraclorizoindolinonici a fost obținută seria pigmentilor izoindolinici cu structura:

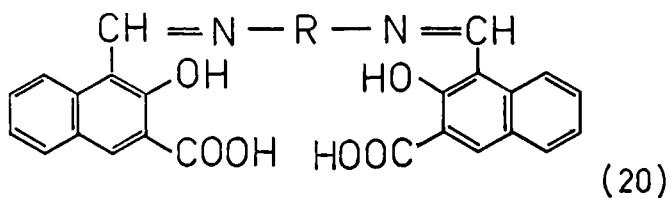


Intermediarul în sinteza izoindolinelor este același ca în seria izoindolinonelor și anume tetraclorftalimida care se clorurează avansat la 1,3,3,4,5,6,7-heptaclorizoindolenină, iar aceasta din urmă se condensează cu două molecule de amină primară aromatică. Prin diferite substituții în componenta aminică se obțin o serie de pigmenți de bună calitate cu nuanțe ce variază între galben-verzui, galben, roșu și roșu-albăstrui /18,88/.

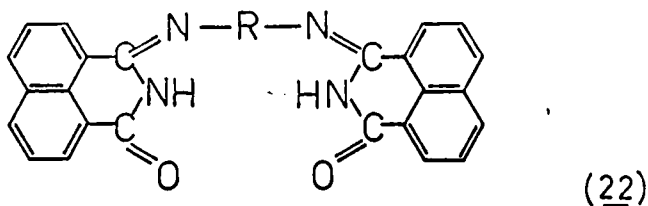
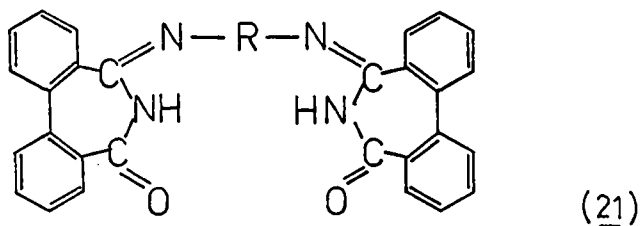
Succesul obținut de pigmenții tetraclorizoindolinonici (seria IRGAZIN) a impulsionat cercetările în clasa pigmentilor azometinici.

Preocupări de a găsi reprezentanți valoroși din această clasă au existat continuu, majoritatea încercărilor care au dus la pigmenți galbeni cu rezistențe relativ bune pornind de la aldehide aromatice (în special 2-hidroxi-3-carboxinaftaldehida) și amine sau diamine aromatice /89-93/. S-au obținut astfel compuși cu structura (20), la care s-au realizat unele îmbunătățiri ale calităților pigmentare prin complexare metali-

că a grupărilor o-hidroxi-carboxilice /94,95/.

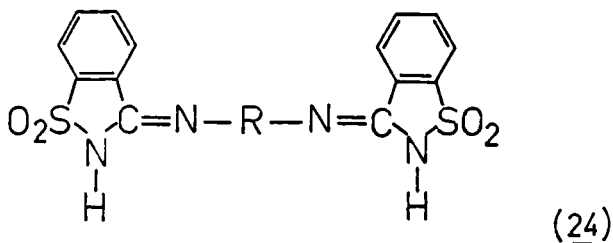
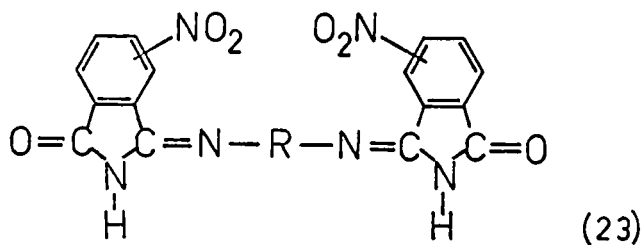


Introducerea în sinteza azometinelor a cetonelor heterociclice după modelul pigmentilor tetraclorizoindolinonici, experimentată de Sekiguchi și colaboratorii /96,97/ constituie una din cele mai noi tendințe din acest domeniu, obținându-se pigmenți cu structură asemănătoare celor izoindolinonici și cu proprietăți pigmentare apropiate.



Seria de pigmenți bisazometinici elaborată de Sekiguchi a fost sintetizată pornind de la imide ciclice aromatice, ca imida ciclică a acidului 2,2-difenildicarboxilic /96/, naftal-

imida /98/, nitroftalimida /99/ sau zaharina /100/, care se clorurează cu PCl_5 într-un solvent organic și apoi se condensează la cald, în clorbenzen sau o-diclorbenzen, cu diamine aromatice ca fenilendiamine, diamine din seria benzidinică, antrachinondiamine și altele, obținându-se pigmenți cu rezistență bună la solvenți și lumină. Rezistența la lumină depinde de natura diaminei. Compușii posedă structurile (21), (22), (23) și (24).



Nuanțele compușilor depind de natura diaminei utilizate în fiecare serie și variază între galben, brun și negru.

1.2. Proprietățile specifice ale pigmentilor organici

Industria maselor plastice ridică tot mai mult problema unor rezistențe înalte ale pigmentilor, rezistențe comparabile cu cele ale ftalocianinelor. Prelucrarea maselor plastice presupune în multe cazuri condiții drastice, ca de exemplu temperaturi pînă la 300°C la prelucrarea prin extrudare a polipropilenei sau cea prin injecție a polistirenului. Rezistența mărită la căldură, migrare, agenți chimici și solvenți trebuie să fie corelată în mod obligatoriu cu o gamă largă de culori vii, cu înaltă putere de colorare și stabilitate maximă la lumină și intemperii. Foarte mulți autori se ocupă de studiul acestor proprietăți, de dependența lor de structura chimică a pigmentilor, precum și de comportarea lor în mase plastice /lol-lo4/.

Trecînd în revistă, în continuare, proprietățile fizico-chimice și fizico-mecanice ale pigmentilor din noile clase, putem observa o pronunțată interdependență între aceste proprietăți ca și posibilitățile de modificare prin sinteză și condiționare a formei finale a pigmentilor organici.

Una din caracteristicile fundamentale ale pigmentilor organici este forma cristalină, stabilitatea formei cristaline ca și existența în aproape fiecare clasă a unor stări cristaline polimorfe. Aceste forme polimorfe prezintă stabilități și dimensiuni diferite ale cristalelor, fapt care face ca numai anumite forme să fie adecvate utilizării ca pigmenți. Totodată, forma cristalină influențează în mare parte nuanța și puterea de colorare a pigmentului. În acest sens, cercetările s-au în-

dreptat înspre depistarea formelor cristaline cu stabilitate și putere de colorare maximă. Din nefericire însă, aceste două deziderate nu se întâlnesc de obicei la aceeași formă cristalină.

Astfel, la ftalocianine unde sînt cunoscute trei forme cristaline, cea mai mare stabilitate o prezintă forma β , care este însă și cea mai puțin adecvată utilizării ca pigment. În schimb, forma α , cu proprietăți pigmentare optime, este instabilă în special în contact cu solvenți aromatici și a necesitat găsirea a diferite metode de stabilizare.

De o deosebită importanță sînt în același timp metodele de transformare a unei forme cristaline în alta, metode care ocupă un loc de frunte în cercetările întreprinse în clasele pigmentilor ftalocianinici și chinacridonici /18,32,105,106/.

Forma cristalină poate fi influențată și de posibilitatea formării asociațiilor intermoleculare, fapt semnalat în clasa pigmentilor chinacridonici și izoindolinonici /62,75/.

Proprietățile pigmentare cele mai importante, și anume culoarea, nuanța, puterea de colorare și puterea de acoperire, depind în mare măsură de două constante: cea de absorbție și cea de remisie. Prima depinde de structura chimică a pigmentului, în timp ce constanta de remisie depinde de o serie de factori ca: indicele de refracție (dependent în mare măsură de forma cristalină), forma și mărimea particulelor, gradul de dispersie și concentrația volumetrică a pigmentului. În ceea ce privește constanta de absorbție, relațiile între structura chimică și culoare sînt cunoscute doar la pigmentii clasici. În noile clase de pigmenți organici, fiind vorba de obicei de

structuri complexe poliheterociclice, aceste relații nu sînt în întregime elucidate. Numeroase lucrări din ultimul timp se ocupă de acest aspect ca și de posibilitățile de măsurare a puterii de colorare /18,107,108/. Un studiu interesant a în-
treprins în acest sens Pugin /75/ în clasa pigmentilor tetra-
clorizoindolinonici, analizînd influența substituenților auxo-
cromi, ca și a naturii cromoforului asupra constantei de absorp-
ție.

Una din cerințele fundamentale în aplicarea pigmenților în mase plastice este stabilitatea termică și legată de aceasta, stabilitatea la sublimare. În această privință, în ma-
joritatea cazurilor, pigmenții anorganici sînt superiori celor organici. În cazul ftalocianinelor s-a reușit obținerea unei stabilități termice mari, comparabilă cu cea a pigmentilor an-
organici. Ftalocianinele sublimă la temperaturi de peste 550°C fără descompunere și fără să piardă metalul central, ceea ce depășește cu mult cerințele cele mai pretențioase de prelucra-
re a maselor plastice (300-350°C). Pigmenții organici din cla-
sele noi corespund și ei în mare parte acestor cerințe de ter-
mostabilitate, rezistînd fără excepție, la tratamente scurte, la temperatura de 300°C /17,18,23,109/.

Utilizarea pigmentilor pentru colorarea maselor plas-
tice presupune insolubilitatea lor în majoritatea solvenților uzuali. Condiția aceasta se pune și în cazul polimerilor plas-
tificați, cînd solubilitatea pigmentului în plastifiant, poate duce la exsudarea lui la suprafața polimerului.

Majoritatea cercetărilor privind sintetizarea unor pig-
menți noi, a căror insolubilitate să fie cît mai mare, se pro-

filează atât în direcția mării moleculelor cât și în cea a
posibilității formării unor asociații moleculare, prima exem-
plificată de apariția pigmentilor azoici de condensare, cea de
a doua de apariția pigmentilor de tip chinacridonic și izoin-
dolinonic. Ftalocianinele sînt și din punct de vedere al inso-
lubilității pigmenți ideali. Ele sînt foarte puțin solubile în
1-clornaftalină, chinolină, piridină și acid sulfuric concen-
trat. Dar și reprezentanții claselor noi de pigmenți organici
excelează prin insolubilitate în majoritatea solvenților uzu-
ali, singurii solvenți în care aceștia au o solubilitate par-
țială fiind: 1-clornaftalină, piridină, dimetilformamidă și a-
cid sulfuric concentrat.

Rezistența la migrare reprezintă un alt factor esen-
țial pentru posibilitatea utilizării pigmentilor la colorarea
maselor plastice și presupune absența fenomenelor de sîngerare
și exsudare. În general, pigmenții poliheterociclici derivați
de la ftalocianine, chinacridone, perinone, perilene, dioxa-
zine și tetraclorizoindolinone, ca și unii reprezentanți din
clasa disazoică, prezintă rezistențe maxime la migrare.

Rezistența la agenți chimici este deasemenea foarte
bună la toți pigmenții organici noi. În special, rezistența la
agenți reducători și oxidanți este mult îmbunătățită în compa-
rație cu rezistențele similare ale pigmentilor clasici.

Rezistența la lumină este una din condițiile esențiale
de aplicabilitate a unui pigment. Pigmenții clasici, mai ales
cei din clasa azoică, nu satisfac această condiție. Pigmenții
poliheterociclici noi prezintă rezistențe excelente la lumină,
comparabile cu standardul maxim care este și în acest caz pig-

mentul ftalocianinic. Aproape în toate cazurile, rezistența la lumină pentru pigmenții poliheterociclici rămâne bună atât la pigmentare transparentă cât și la pigmentări netransparente în amestec cu TiO_2 /17,110/.

La colorarea maselor plastice, în afara rezistențelor discutate mai sus, se cer pigmenților o serie de rezistențe speciale în funcție de prelucrare și întrebuințare, ca: neinfluențarea proprietăților dielectrice ale masei plastice, stabilitate la polimerizare, stabilitate față de catalizatori, acceleratori, antioxidanți și alți aditivi, toxicitate redusă în cazul colorării ambalajelor alimentare. Pigmenții policiclici noi corespund în cea mai mare parte acestor cerințe.

O diversificare și îmbunătățire a aplicabilității pigmenților organici în domeniul colorării maselor plastice s-a realizat prin elaborarea unor metode speciale de condiționare, care țin cont de caracteristicile fizice ale pigmenților: modificările cristaline, fenomenele de aglomerare și mărirea particulelor, dispersabilitatea, tendințele de floclare. Importanța acestor caracteristici fizice și în special forma și mărirea particulelor, pe de o parte, și dispersabilitatea, pe de altă parte, rezultă din influența puternică pe care o au asupra puterii de acoperire și de colorare ca și asupra alegerii procedurii de condiționare a pigmentului.

Proprietățile pigmentare optime presupun un domeniu relativ îngust al mărimii particulelor. Aceasta influențează direct indicele de refracție și capacitatea de remisie a pigmentului, mărimi determinante pentru puterea de colorare și de acoperire. La aproximativ aceeași mărime a particulelor, un

rol important îl joacă și forma lor, care însă fiind direct legată de forma cristalină a pigmentului este mai greu de modificat. În schimb, mărimea particulelor, legată atât de forma și stabilitatea cristalelor cât și de modul și condițiile de aglomerare a pigmentului, poate fi ușor influențată. Determinările de distribuție a mărimii particulelor furnizează date asupra posibilităților de influențare a mărimii particulelor. Ele includ metode de microscopie electronică, lucrări pe centrifuge cu disc și sorbtometre./lo3,111-115/.

Particulele de pigment se găsesc sub forma unor agregate și aglomerate cristaline. Natura acestora determină textura pigmentului, care este cu atât mai moale cu cât aceste aglomerate se destramă mai ușor. Textura pigmentului este influențată puternic de modul de preparare și finisare a pigmentului și determină la rândul ei procedeul de condiționare care să ducă la o formă pigmentară adecvată, respectiv la o distribuție optimă a mărimii particulelor. Mărimea avantajoasă a particulelor pentru pigmentări de mase plastice se situează la pigmenții organici între 0,05 și 1 μ . În funcție de culoarea pigmentului, mărimea optimă a particulelor se deplasează în acest interval, pentru cei albaștri situându-se la limita inferioară a domeniului, iar pentru cei roșii la limita superioară a acestuia. Cu creșterea mărimii particulelor crește puterea de acoperire și rezistența la lumină, pe când cu scăderea mărimii particulelor crește puterea de colorare.

Dispersabilitatea sau ușurința de dispersare a unui pigment este legată tot de textura lui și influențează deci direct alegerea procedeului de finisare și condiționare. Dis-

persabilitatea poate fi mărită prin utilizarea unor adaosuri de agenți superficial-activi și diluanți inerți în procesul de fabricație sau de finisare a pigmentului.

Condiționarea pigmentilor organici poate fi realizată în principiu după două categorii de procedee.

Prima, constă în obținerea unor amestecuri de pigment cu ingrediente sub formă de pulberi, prin măcinarea pigmentului în prezența unor săruri anorganice sau solvenți organici, procedeu aplicat la toate clasele de pigmenți organici noi. Sărurile utilizate sînt cloruri sau sulfați de Na, K, Ca, Al, Zn, iar solvenții organici cei mai folosiți sînt fracțiile petroliere, nitrobenzenul, tetraclorura de carbon, cetonele /109, 116-120/.

De mare importanță practică sînt și procedeele de suspendare și pastificare acidă, care fac parte tot din prima categorie. Redizolvarea, urmată de precipitare, care are loc prin diluarea acidului concentrat, duce după uscare la pigmenți foarte fin divizați care nu mai necesită de obicei măcinare finală /32,121/.

Cea de a doua categorie cuprinde procedeele pentru realizarea unor preamestecuri colorante prin amestecarea cu plastifianti sau uleiuri sau prin obținerea unor concentrate de pigment în polimeri ("master-batch"). Pastele de pigment în uleiuri se obțin prin procedeu "flushing" care evită fazele de uscare și măcinare. Concentratele de pigment în polimeri se realizează în faza de granulare a polimerilor, la concentrații de 10-40% pigment. Acest ultim procedeu s-a extins foarte rapid, în special pe polietilenă și polipropilenă, și se utili-

zează practic pentru toți pigmenții care prezintă stabilitate termică suficient de ridicată pentru prelucrarea pe mașini /14,109,122,123/.

1.3. Caracterizarea pigmentilor și testarea aplicabilității lor la mase plastice

Pentru caracterizarea pigmentilor se utilizează în chimia modernă o serie de metode chimice și fizico-chimice.

În general, pentru identificarea din punct de vedere chimic și caracterizarea structurală a unui pigment, metodele cele mai utilizate sînt analiza elementară și determinarea masei moleculare combinate cu date spectroscopice (spectru în vizibil, I.R., r.m.n. și dacă este cazul spectrografie de masă). Pentru caracterizarea structurii cristaline se poate utiliza difracția de raze X /20,124-126/.

În cazuri speciale cînd este vorba de identificarea unui pigment din amestec, în literatură se mai indică metode cromatografice (în fază gazoasă, pe coloană, în strat subțire sau de gel), combinate cu cele spectroscopice și eventual completate cu metode ca fluorescența de raze X, spectrografia de masă și altele /20,127/.

Pentru caracterizarea fizică a unui pigment, în literatură se indică o serie de metode care cuprind: determinări de structură cristalină, de caracteristici coloristice, de rezistență la căldură și agenți chimici, determinări de solubilitate în diferiți solvenți, încercări de dispersabilitate, determinări ale mărimii și formei particulelor, legate și de

stabilirea puterii de colorare și acoperire /3,9,12,18,105, 109,128-132/.

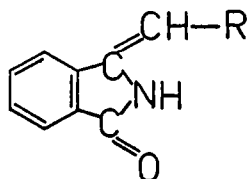
Pentru testarea unor produși ca pigmenți pentru mase plastice se utilizează procedeele uzuale de colorare a maselor plastice. În funcție de utilizarea preconizată a masei plastice și procedeul de prelucrare, de felul colorării (transparent sau opac) și de puterea de colorare a pigmentului, se pot utiliza mai multe procedee de colorare în masă. Este vorba, în primul rând, de procedeul uscat care constă în amestecarea pigmentului praf cu granulele de masă plastică urmată de prelucrarea prin injecție sau extrudare. Un alt procedeu constă în prepararea unor preamestecuri de pigment cu o masă plastică (10-40% pigment) care se adaugă la masa plastică de colorat. Aceasta se prelucrează apoi prin procedeul dorit. Preamestecurile se prepară prin extrudarea și granulara amestecului concentrat în pigment. Prin cel de al doilea procedeu se obțin colorări mai omogene /3,12,109,113/.

Comportarea pigmentului în masa plastică depinde, pe lângă caracteristicile fizice enumerate mai sus, și de alte caracteristici extrem de importante ca rezistența la lumină, rezistența la migrare, compatibilitatea cu ingredientii din masele plastice și rezistența la intemperii. Aceste proprietăți se testează pe eșantioane de masă plastică pigmentată, care sînt supuse unor expuneri la lumină sau intemperii (realizate și în camere de climă cu reducerea timpului de expunere) sau sînt comparate cu colorări realizate cu pigmenți standard /3,18,104,109,133-135/.

1.4. Scopul lucrării

Sistemul izoindoleninic și izoindolinonic a suscitât un interes deosebit din partea cercetătorilor, în special după apariția lucrării lui Baumann și colaboratorii /136/, care au arătat posibilitatea utilizării izoindoleninelor ca intermediari în fabricarea ftalocianinelor.

Una din ultimele aplicații ale izoindolinonelor este la sinteza 3-alchilen-izoindolin-1-onelor (25) utilizate ca intermediari pentru azocuplări sau, ca atare, ca agenți stabilizatori la lumină ultravioletă pentru mase plastice /137/.



(25)

R = rest aromatic substituit

Punctul culminant în această dezvoltare a fost însă apariția pigmentilor tetraclorizoindolinonici și tetraclorizoindoleninici (17) și (19), descriși anterior /75,76,79-83/.

Un succes deosebit reprezintă și dezvoltarea celor patru serii de pigmenți azometinici (21), (22), (23), (24), obținuți după același principiu ca și pigmenții tetraclorizoindolinonici /96-100/.

Aceste eforturi arată că domeniul nu este nici pe departe epuizat și continuă să prezinte interes pentru depistarea unor pigmenți cu calități bune pentru mase plastice.

Pe de altă parte, sînt cunoscuți o serie de derivați ai indolului ca indoxilul, oxindolul, isatina, intermediari de bază în sinteza coloranților și pigmentilor indigoizi /8, 138-142/.

Reactivitatea în condensări a isatinei ne-a sugerat posibilitatea obținerii unei serii de compuși, izomeră cu seria izoindolinonică, ai cărei reprezentanți ar putea prezenta proprietăți pigmentare bune.

Primele încercări de condensare a isatinei cu diamino au fost efectuate pe calea clasică, cale pe care se obțin și derivații izoindolinonici și azometinici, și anume prin clorurare la o grupă cetonică și apoi condensarea derivaților clorurați cu diferite diamine.

Totodată, în afară de isatină, s-a utilizat și un derivat clorurat la nucleul aromatic al acesteia - 5,7-diclorisatina -, fiind cunoscut faptul că clorurarea la nucleul benzenic aduce o ameliorare a proprietăților pigmentare.

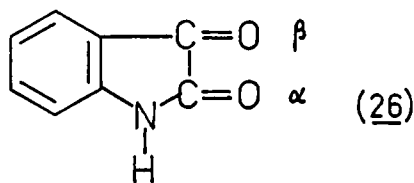
Rezultatele obținute s-au dovedit interesante atât din punct de vedere teoretic cît și aplicativ și au conturat punctul de plecare al studiului pigmentilor derivați ai isatinei, care constituie obiectul lucrării de față.

2. DATE PRIVIND CONDENSAREA ISATINEI SI A DERIVATILOR EI HALOGENATI CU AMINE AROMATICE

Studiul de față referindu-se la derivații de condensare cu diamine aromatice ai isatinei nesubstituite sau substituite cu halogen, am considerat necesară o trecere în revistă a principalelor proprietăți și reacții ale isatinei cunoscute în literatură.

2.1. Isatina. Preparare și proprietăți

Isatina sau 2,3-dicetoindolina (26) a jucat un rol istoric în chimia indigoului, ajungând mai târziu la o importanță tehnică destul de mare ca intermediar în cadrul clasei coloranților indigoizi.



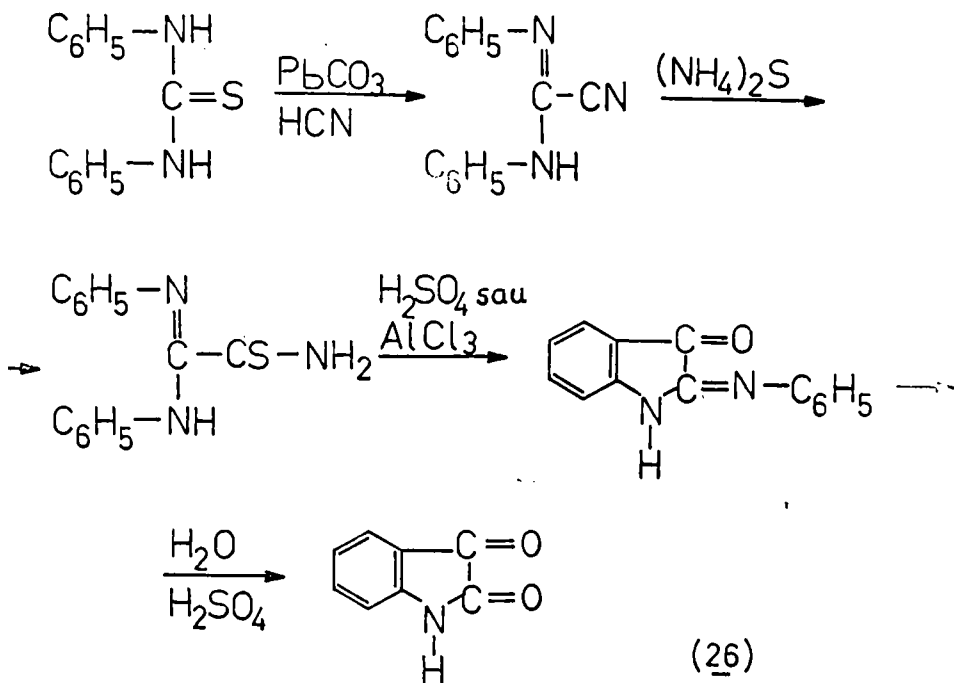
Isatina este lactama acidului o-aminofenilglioixilic (isatinic), ea transformându-se în acest acid prin hidroliză alcalină.

Pentru obținerea isatinei s-au elaborat în decursul timpului o serie de metode de sinteză.

Prin intermediul isatinei, care a însemnat totodată descoperirea substanței, a constat în oxidarea energetică a in-

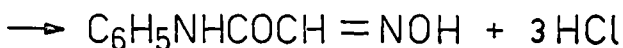
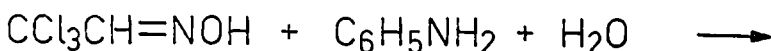
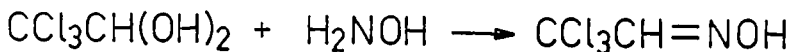
digoului cu acid cromic sau azotic și a fost efectuată în 1841 de către Erdmann și Laurent, independent unul de altul /143/. Din seria de sinteze ale isatinei elaborate ulterior se desprind cele două procedee ale lui Sandmeyer, care au dobândit importanță tehnică:

- Unul pornește de la difeniltiouree (tiocarbanilidă), care prin tratare cu carbonat bazic de plumb și cianură de sodiu trece în difenilcianamidă și mai departe cu sulfură de amoniu într-o "tioamidă". Aceasta din urmă suferă o ciclizare în prezența AlCl_3 sau H_2SO_4 . Se obține isatin- α -anilul, care prin hidroliză acidă trece în isatină /144,145/.

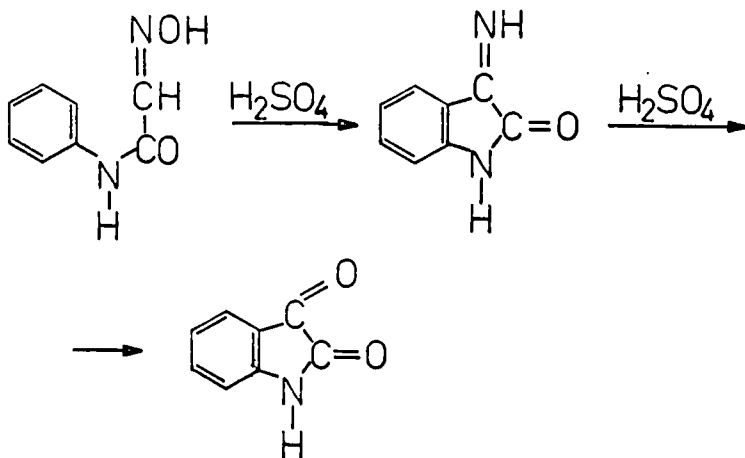


- Celălalt procedeu al lui Sandmeyer /8,55,146/ constă în

formarea izonitrozoacetanilidelor prin reacția dintre o sare a anilinei, hidroxilamină și cloralhidrat:

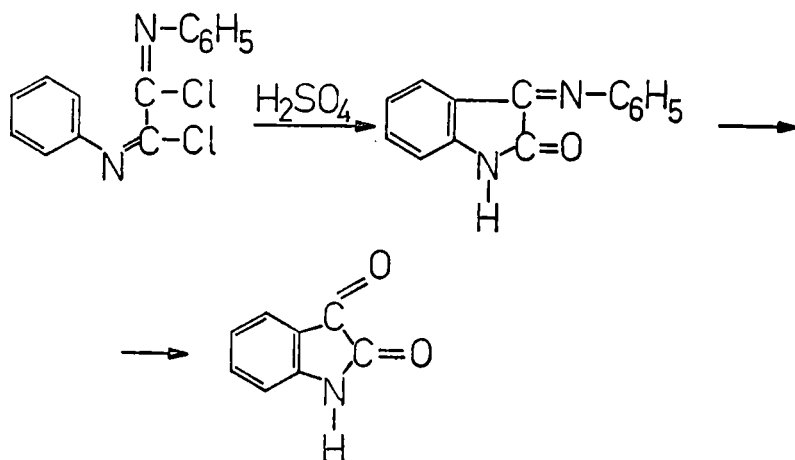


Ciclizarea are loc la cald în prezența H_2SO_4 cu eliminarea grupei oximice, formându-se isatină cu un randament de 75%:

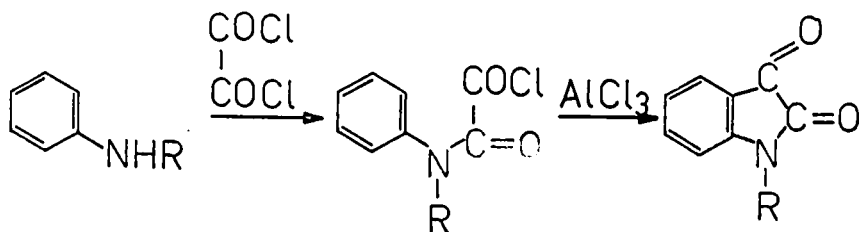


Ca agent de ciclizare se utilizează cu rezultate foarte bune și acidul polifosforic cu 82% P_2O_5 /147/.

Sinteza lui Bauer /148/ duce la isatină prin acțiunea H_2SO_4 asupra bis-fenilimidoclorurilor acidului oxalic. Se formează intermediar isatin- β -anilul, care prin hidroliză trece în isatină:



O metodă cunoscută este și cea a lui Stollé /149,150/, care pornește de la tratarea unei aniline cu oxalilclorură. Intermediarul format suferă ciclizarea la isatină cu ajutorul clorurii de aluminiu:



Ca proprietăți generale ale isatinei trebuie remarcate următoarele /8,143/:

- Isatina cristalizează din apă, alcool etilic sau acid acetic sub forma unor prisme roșu-cărămizii cu punct de topire de $200-201^\circ\text{C}$. În rețeaua cristalină, ca de altfel și în soluție de cloroform, s-au semnalat asocieri bimoleculare prin le-

gături de hidrogen.

- Se dizolvă în soluții apoase de NaOH la rece dînd sarea de sodiu, o soluție violetă. La încălzirea acestei soluții are loc desfacerea ciclului cu formarea sării acidului isatinic.

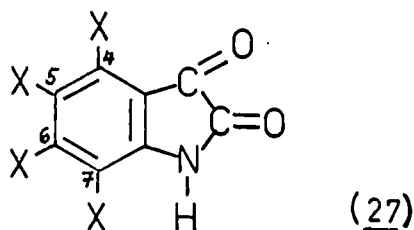
- Isatina este sensibilă la agenți oxidanți dînd anhidrida isatoică, ca și la agenți reducători care o pot reduce la di-oxindol sau chiar oxindol.

- Toate reacțiile de condensare cu hidroxilamină, hidrazine, cetone relevă reactivitatea mult superioară a grupei cetonice din poziția β față de azotul heterociclic.

2.2. Derivații isatinei halogenați la nucleul benzenic

Se cunosc derivați ai isatinei substituiți la nucleu cu unu pînă la patru atomi de halogen. Mono- și dihalogenoderivații isatinei se obțin prin halogenarea directă a isatinei. Derivații tri- și tetrahalogenați se obțin numai indirect/143/.

Clorurarea directă a isatinei în suspensie apoasă cu clor gazos dă 5-clorisatina /143,151,152/. Efectuînd clorurarea cu clor gazos în acid acetic glacial sau în acid sulfuric la cald se obține 5,7-diclorisatina /8,143,151,153-158/.



unde X = Cl, Br sau J

Clorurarea isatinei sau a 5-clorisatinei în suspensie apoasă în prezența iodurii de potasiu dă 1,5-diclorisatina, care la încălzire cu acid sulfuric concentrat trece în 5,7-diclorisatină /143/.

Bromurarea isatinei la cald în alcool dă 5-brom- și 5,7-dibromisatina, iar iodurarea cu monoclorură de iod dă 5-iodisatină /159,160/.

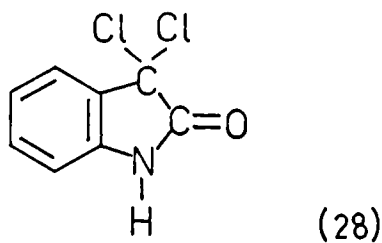
Derivații tri- și tetrahalogenați ai isatinei se pot obține fie pornind în sinteza derivaților isatinici de la izo-nitrozoacetanilide tri- sau tetrahalogenate /161/, fie prin oxidarea hexa- respectiv octahalogenoindigoului, care la rândul său se obține prin halogenarea înaintată a indigoului /162-164/.

2.3. Clorurarea isatinei în heterociclu

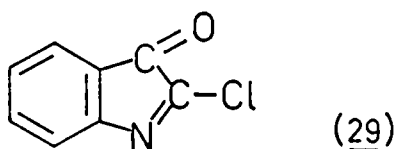
Intrucât, așa cum s-a arătat în capitolul 1, sintezele pigmentilor izoindolinonici și azometinici pornesc toate de la componenta heterociclică halogenată în heterociclu, am considerat necesară (chiar înainte de descrierea sintezelor din seria isatinică) investigarea compuşilor de acest gen derivați de la isatină.

Isatina poate fi supusă clorurării în heterociclu și în funcție de condițiile clorurării se obține α - sau β -clor-derivatul. Reactivitatea mai ridicată a grupei cetonice din poziția β se evidențiază și aici.

Lăsând să reacționeze isatina cu pentaclorura de fosfor lent, la temperatura camerei, produsul rezultat este β,β -diclorisatina (3,3-dicloroxindol) (28) /143,151,165/.



Dacă însă reacția isatinei cu pentaclorura de fosfor este condusă în benzen sau mai bine în clorbenzen la reflux, se obține isatin- α -clorura (2-clorindolenin-3-onă) (29) /158, 166,167/.



Această ultimă reacție poate fi realizată în clorbenzen la cald cu PCl_3 tehnic într-un curent de clor gazos, cu eliminarea produselor secundare gazoase prin încălzire ușoară în vid /158/.

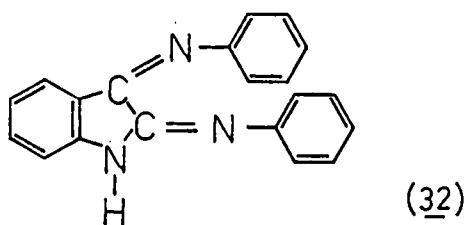
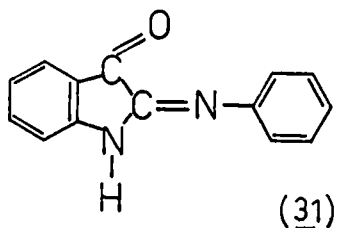
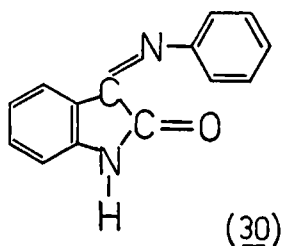
2.4. Condensarea isatinei cu amine aromatice

Grupele cetonice din heterociclul isatinei pot intra în reacții de condensare cu aminele aromatice. Ca toate reacțiile de condensare, condensarea directă a isatinei cu amine primare se realizează în mod preferențial la grupa carbonilică din poziția β față de azotul heterociclic, poziția cea mai reactivă. α -Derivații se obțin în general prin reacții indi-

recte /168-173/.

Isatina formează cu aminele aromatice α - și β -anili.

Reacția directă cu anilina în soluție alcoolică duce la isatin- β -anilida (30). Asemănător reacționează și anilinele substituie ca m-iodanilina, acidul sulfanilic, o-toluidina, etc. /143,174-180/. Isatin- β -anilida se formează și ca intermediar în sinteza isatinei elaborată de Bauer /148/.

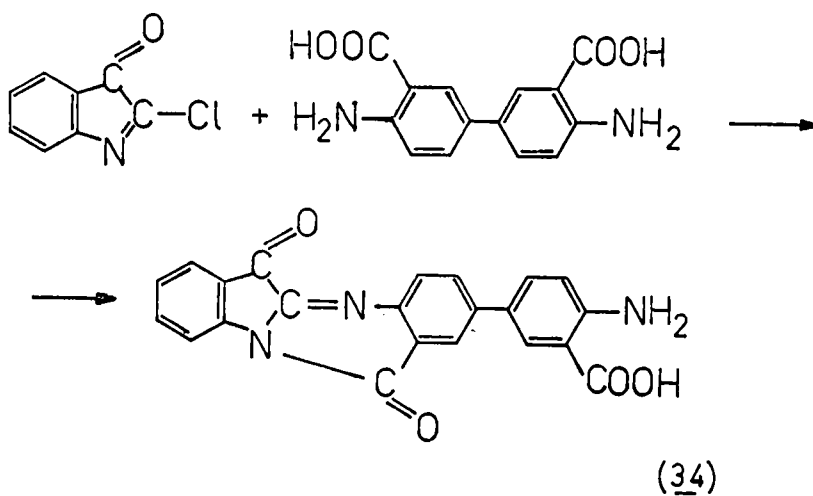
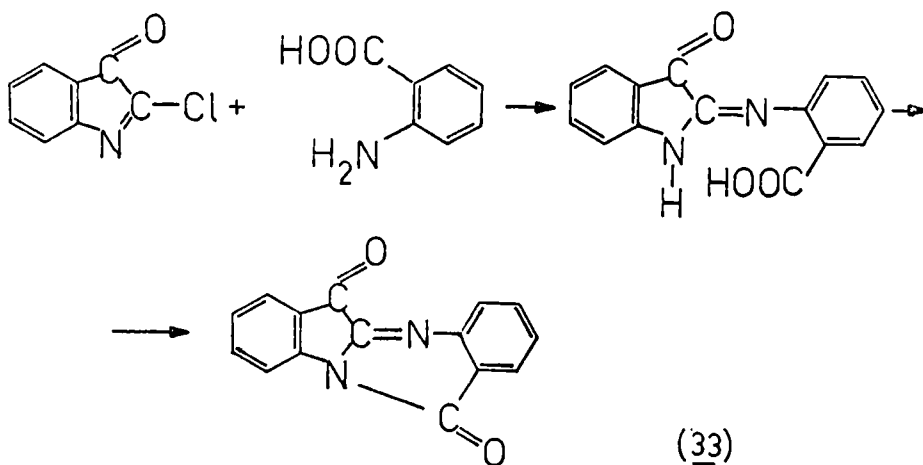


Isatin- α -anilida (31) a fost obținută de Sandmeyer în sinteza isatinei pornind de la tiocarbanilidă /143,144/. Compusul a fost preparat de asemenea și din nitrozobenzen și acid indoxilic de către Pummerer și Göttler /181/.

Din isatin- α -anilidă, prin încălzire cu anilină se obține isatin-dianilul (32) /182/, care se poate prepara și din O-metilisatină și anilină.

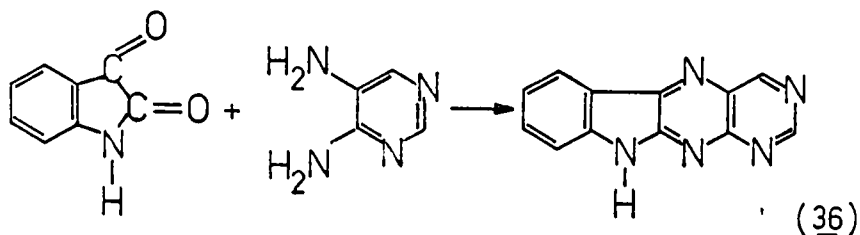
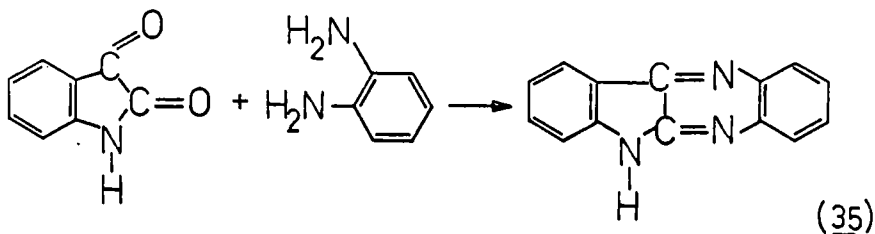
α -Anilidele isatinei se obțin și pornind de la deri-

vatul α -clorurat al isatinei. Astfel, reacția acestuia cu acidul entranilic și cu acidul benzidin-3,3'-dicarboxilic, ducе în final la produsele de ciclizare (33) și respectiv (34), trecînd prin faza de α -anilide /183/:



2.5. Condensarea isatinei cu diamine aromatice

În ceea ce privește reacția isatinei cu diaminele aromatice, din literatură se cunosc numai condensări ale isatinei cu o-diamino-derivați. Astfel, cu o-fenilendiamina și derivații ei substituiți se obțin în acid acetic la reflux indofenazine (35) /184-188/. Alți o-diamino-derivați cu care isatina dă compuși heterociclici condensati sînt: 4,5-diamino-1,3-pirimidina, cu care se obține un derivat al pteridinei condensat cu un nucleu indolic (36) /188,189/, 2,3-diamino-acenaftenul /190/, 1,8-diamino-naftalina /191/ și 2,3-diamino-chinoxalina /192/.



Compuși de condensare ai isatinei cu m- și p-diamine aromatice nu sînt cunoscuți în literatură. Avînd însă în vedere că isatina poate da α - și β -anili prin reacția cu amine aromatice primare, s-a presupus că se pot obține două serii de compuși și prin condensare cu diamine aromatice.

Ținând cont de reactivitatea diferită a grupelor cetonice din pozițiile α și β ale isatinei ca și de faptul că α -anilul isatinei se obține numai prin reacție indirectă trecând prin isatin- α -clorură, am încercat aplicarea metodelor de sinteză a unor derivați asemănători din seria ftalimidică sau naftalimidică și asupra isatinei.

2.5.1. Condensarea pornind de la derivații clorurați

Posibilitatea obținerii a doi derivați clorurați la heterociclul isatinei și anume a isatin- α -clorurii și a β,β -diclorisatinei a fost arătată anterior. Având în vedere că proprietățile și structura în special a β,β -diclorisatinei (28) (3,3-diclorindolin-2-ona sau 3,3-dicloroxindol) sînt foarte asemănătoare cu cele ale 3,3-diclorizoindolin-1-onei a cărei preparare a fost descrisă de Pugin /75,76/, ca și cele ale 3,3-dicloronaftalimidei descrise de Sekiguchi /96-100/, am presupus că reacția de condensare a clorisatinelor cu diamine aromatice ar putea decurge în condiții asemănătoare cu cele descrise în seria izoindolinonică și azometinică /75,97/.

Condensările compușilor clorurați la heterociclu din seria ftalimidică și naftalimidică cu diamine aromatice decurg în marea majoritate a cazurilor într-un solvent aromatic clorurat, la temperaturi de 80-180°C, în prezența sau absența unui compus pentru legarea acidului clorhidric rezultat în reacție. Randamentele de condensare variază între 40-50% în seria naftalimidică și între 70-90% în seria izoindolinonică, produsele dicondensate fiind insolubile în mediul de reacție spre deosebire de compușii inițiali și de produsul monoconden-

sat, astfel încît sînt ușor de separat din amestec.

2.5.2. Posibilități de condensare directă

Reactivitatea mărită a grupei carbonolice din poziția β a isatinei ca și faptul că β -anilii isatinei se obțin prin reacția directă a isatinei cu amine indică eventuala posibilitate de condensare directă a isatinei cu diamine aromatice.

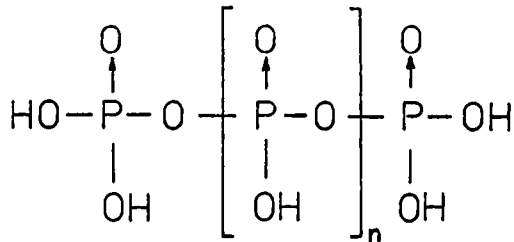
În literatură nu există indicații în acest sens, observație valabilă și pentru alți heterocicli asemănători ca: benzotiazol, benzimidazol și benzoxazol. În schimb au fost descrise multe încercări de sinteză a bazelor Schiff din cetone aromatice și amine aromatice, efectuate în prezența acizilor, alcaliilor sau $ZnCl_2$ /193-195/, a oxiclорurii de fosfor sau a triclorurii de fosfor /196/.

Avînd în vedere eficacitatea ridicată a acidului polifosforic ca agent de condensare într-un mare număr de reacții în chimia organică /197/, s-a studiat posibilitatea condensării directe a isatinei cu diamine aromatice primare cu ajutorul acidului polifosforic.

Obținerea unor produse de condensare cu formarea legăturii C=N, utilizînd acidul polifosforic ca agent de condensare în reacții care au loc cu eliminare de apă, este relativ des întilnită în literatură. În majoritatea cazurilor această condensare este însoțită de ciclizare. Amintim, astfel, utilizarea acidului polifosforic la sinteza benzimidazolilor substituți din acizi și anilide /198/, la sinteza piridinelor substituite din β -cetonitrili și β -cetoamide /199/, sau chiar la sinteza isatinei prin ciclizarea izonitrozoacetani-

lidelor /200/.

În majoritatea reacțiilor care au loc în acid polifosforic, se utilizează acizi polifosforici cu un conținut între 82 și 85% anhidridă fosforică, obținuți în general din P_2O_5 și acid fosforic /201-204/. Aceștia sînt în realitate amestecuri de compoziții variabile în funcție de conținutul în anhidridă fosforică. În funcție de acest conținut variază și proprietățile acizilor /205-207/. Astfel, acidul polifosforic cu 84% P_2O_5 utilizat în lucrarea de față are următoarea compoziție: acid ortofosforic și pirofosforic 15%, acizi polifosforici cu $n = 1$ pînă la 7, 65%, și acizi polifosforici superiori 20% /208/. Semnificația lui n este cea din următoarea formulă schematică a acizilor polifosforici:



Utilizarea acidului polifosforic în reacții este condiționată de diferite proprietăți ale amestecului. Acidul polifosforic cu 82-85% P_2O_5 este un lichid care dizolvă foarte bine un mare număr de substanțe organice. El conține atît grupe acide, cît și de anhidridă, iar apa care ia naștere în reacție se leagă de grupele de anhidridă transformîndu-le în grupe acide. În același timp acidul polifosforic poate participa direct la reacție prin grupările de anhidridă /209/.

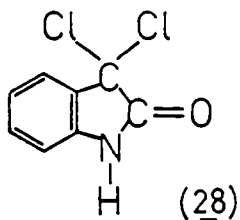
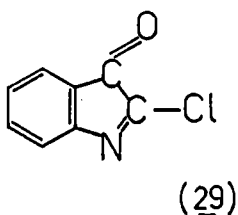
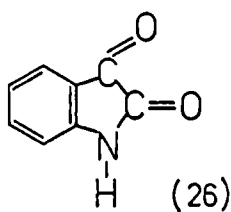
3. SINTEZA UNOR COMPUSI DE CONDENSARE NOI
DIN SERIA ISATINICA

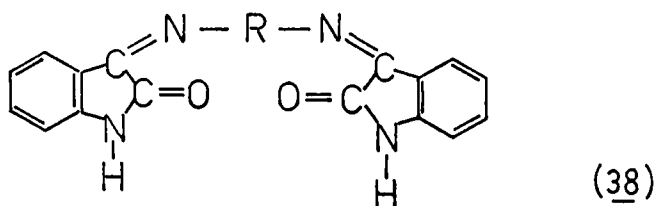
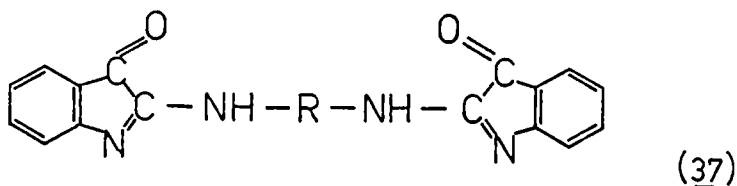
3.1. Prezentarea generală a compuşilor
sintetizaţi

Compuşii de condensare ai isatinei (26) cu diamine aromatice aparţin unei serii de combinaţii cunoscute în literatură şi anume α - şi β -anilii şi dianilii isatinei formaţi cu monoamine primare aromatice sau alifatice. În literatură nu sînt descrişi anili ai isatinei cu diamine în care ambele grupe amino să fie substituite cu cîte un rest de isatină prin legături de tip azometinic.

Pentru realizarea condensării isatinei cu diaminele s-a pornit de la un proces asemănător din seria ftalimidică sau naftalimidică.

Posibilitatea clorurării isatinei la ambele grupe cetonice (28, 29) a indicat implicit calea obţinerii a două serii izomere de produşi din seria isatinică şi anume α - şi β -derivaţii (37, 38).





Totodată, prin examinarea mai atentă a α -derivațiilor isatinei s-a întrevăzut posibilitatea existenței unei tautomerii, ceea ce a necesitat extinderea studiilor și în acest domeniu.

Faptul că în cazul isatinei produsul clorurat la nucleu se obține foarte greu și numai pe cale indirectă, a impus încercarea în sinteză numai a 5,7-diclorisatinei, care se obține prin clorurare directă a isatinei și ai cărei derivați de condensare cu diamine au constituit o a treia serie de produși care au fost studiați.

Dacă în formulele (37) și (38) se consideră R ca fiind un inel benzenic substituit în pozițiile 1 și 4, nomenclatura produselor de condensare va fi:

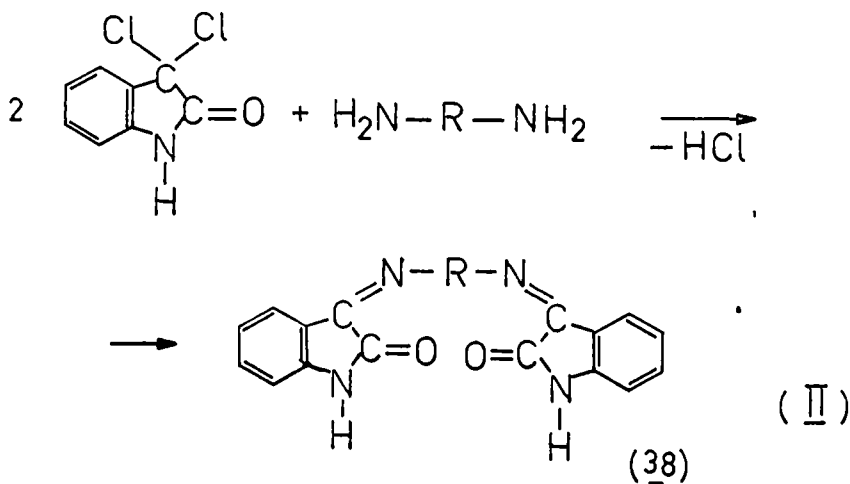
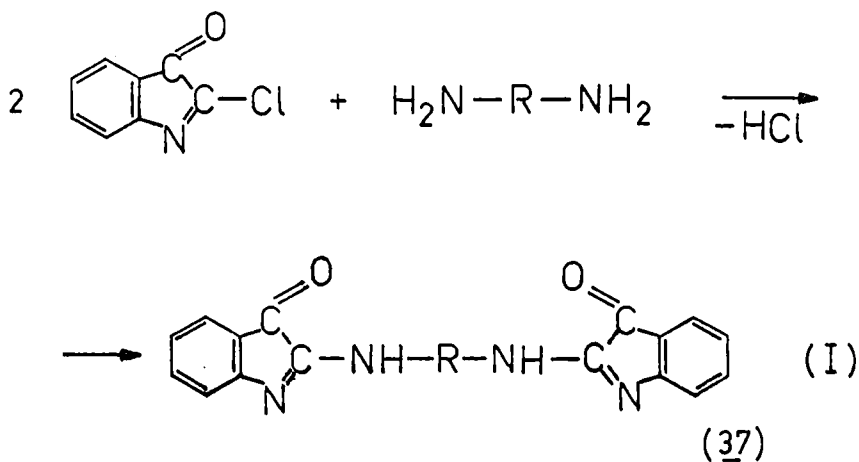
(25) bis-(indolenin-3-on-2-il)-fenilen-1,4-diamină,

(26) bis-(indolin-2-on-3-iliden)-fenilen-1,4-diamină.

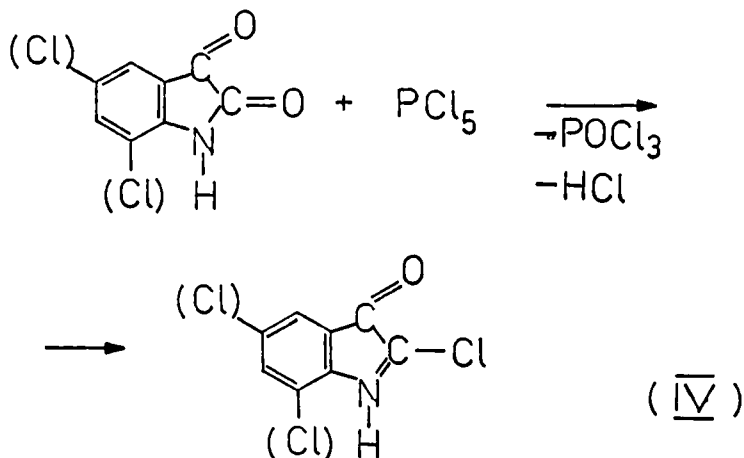
Din punct de vedere chimic, derivații obținuți prin condensarea isatinei în poziția 2 pot fi considerați amidine substituie, unul din substituenți fiind o grupă acil, iar cei

obținuți prin substituția isatinei în poziția 3 ca azometine substituie cu o grupă acilamino drept unul din substituenți.

Sinteza pigmentilor din seria isatinică pornește de la derivații clorurați ai isatinei, care se condensează cu o diamină conform reacțiilor (I) și (II). Se utilizează derivații clorurați ai isatinei datorită reactivității lor mărite în reacțiile de condensare cu aminele primare /210-212/.



literatură prin clorurarea isatinei sau a 5,7-diclorisatinei cu PCl_5 , în benzen sau clorbenzen, la reflux, sub agitare. Reacția are loc după următoarea schemă:



Parametrii reacției sînt temperatura, timpul de reacție și raportul molar PCl_5 /isatină. În tabelul 1 sînt redată rezultatele cîtorva clorurări ale isatinei și 5,7-diclorisatinei. Din rezultatele prezentate se observă în primul rînd randamentele foarte bune obținute (în jur de 90%), ca și dependența randamentului clorurării de timp și de raportul molar PCl_5 /isatină. Aceste dependențe au fost reprezentate în figura 1 și sînt asemănătoare pentru cei doi compuși isatinici. În ambele cazuri parametrii optimi sînt timpul de 3 ore și raportul molar PCl_5 /compus isatinic între 1,25:1 și 1,35:1. La un raport mai mic sau mai mare decît cel optim randamentul clorurării descrește, această descreștere fiind mai accentuată în cazul isatinei.

Pentru separarea produsului de reacție, amestecul se răcește și compusul clorurat precipită sub formă unei mase

FORMA
OANA

T A B E L U L 1

Rezultatele privind clorurarea în poziția α a isetinei
și 5,7-diclorisatinei.

Nr. crt.	Compusul isatinic	Report molar PCl_5 /compus isatinic	Solvent	Temp. $^{\circ}C$	Temp. h	Rendament obținut %	Analiză clor % calculat	% determinat
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	isatină	1,65 : 1	Clorbenzen	125	3,0	81,5	21,4	20,93
2.	"	1,41 : 1	"	125	3,0	88,0	21,4	21,10
3.	"	1,41 : 1	"	125	5,0	89,0	21,4	21,02
4.	"	1,41 : 1	Benzen	75	5,0	73,5	21,4	20,71
5.	"	1,23 : 1	Clorbenzen	125	3,5	91,0	21,4	21,14
6.	"	1,23 : 1	"	125	5,0	87,3	21,4	21,09
7.	"	1,17 : 1	"	125	3,0	84,5	21,4	20,88
8.	"	1,00 : 1	"	125	3,0	69,0	21,4	20,41
9.	5,7-diclorisatină	1,41 : 1	"	125	3,0	90,5	45,5	44,90
10.	"	1,41 : 1	Benzen	75	3,0	81,3	45,5	45,31
11.	"	1,41 : 1	"	75	5,0	88,7	45,5	44,97
12.	"	1,23 : 1	Clorbenzen	125	3,0	92,0	45,5	45,12
13.	"	1,23 : 1	Benzen	75	3,0	86,5	45,5	45,16
14.	"	1,17 : 1	Clorbenzen	125	3,0	88,3	45,5	45,29

cristaline brune în cazul isatinei și brun-roșcate în cazul 5,7-diclorisatinei. După filtrare produsul se spală cu eter etilic rece și se utilizează imediat în continuare la condensare, deoarece este ușor instabil.

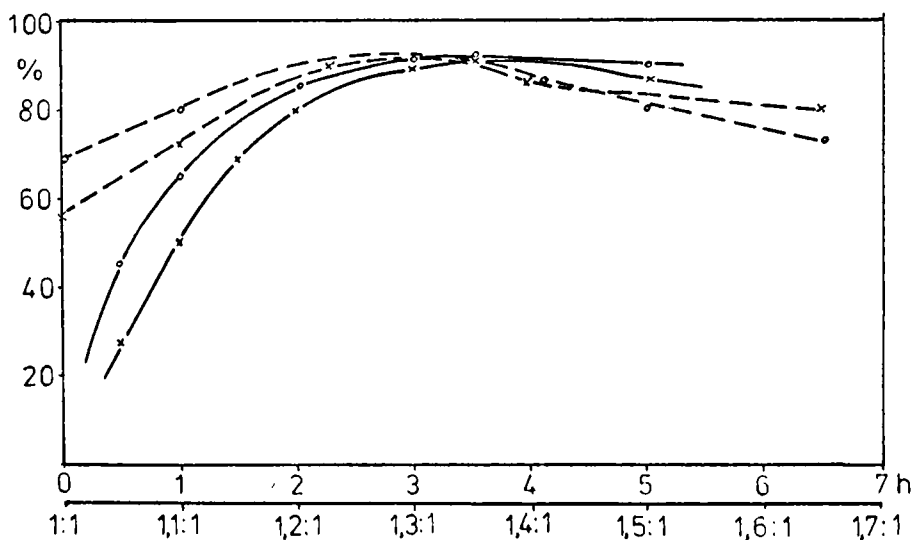


Fig.1. Variația randamentului în funcție de:
— timp (la raport molar constant 1,23:1);
---- raport molar (la timp constant 3 ore)
pentru α -clorurarea isatinei (x) și 5,7-diclorisatinei (o).

Derivații β -clorurați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei au fost obținuți prin clorurarea isatinei și 5,7-diclorisatinei cu PCl_5 în benzen la temperatura ambiantă (25-30°C), sub agitare. Reacția decurge conform schemei (V).

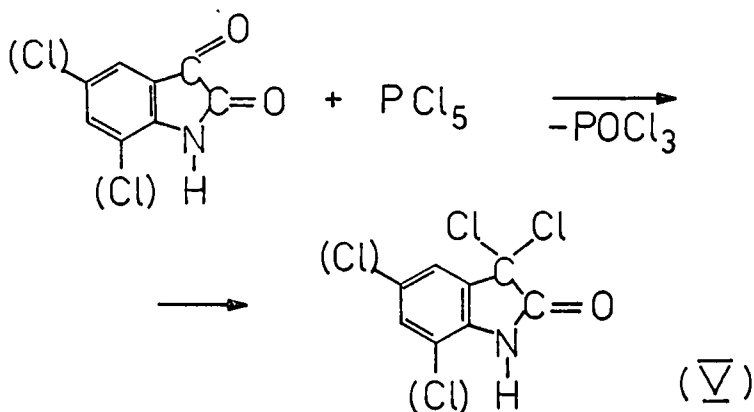
În timpul reacției amestecul are tendința să se încălzească datorită exotermicității și de aceea temperatura trebuie menținută prin răcire sub 35°C. Fără această răcire există pericolul să se formeze un amestec de produse α - și β -clorurate.

T A B E L U L 2

Rezultatele privind clorurarea în poziția β a isatinei
și 5,7-diclorisatinei.

Nr. crt.	Compusul isatinic	Raport molar PCl ₅ /compus isatinic	T _{gC}	Timp h	Rendement obținut %	Analiză clor	
						% calculat	% determinat
1.	Isatină	1,65 : 1	25 - 30	3,0	82,7	35,05	34,81
2.	"	1,65 : 1	25 - 30	5,0	84,0	35,05	34,88
3.	"	1,41 : 1	25 - 30	3,0	85,5	35,05	34,73
4.	"	1,41 : 1	25 - 30	5,0	87,0	35,05	35,00
5.	"	1,41 : 1	25 - 30	10,0	89,0	35,05	34,75
6.	"	1,23 : 1	25 - 30	5,0	87,5	35,05	34,69
7.	"	1,23 : 1	25 - 30	10,0	88,5	35,05	34,84
8.	"	1,17 : 1	25 - 30	5,0	84,0	35,05	34,90
9.	5,7-diclorisatină	1,41 : 1	25 - 30	5,0	83,1	52,40	52,20
10.	"	1,41 : 1	25 - 30	10,0	88,7	52,40	51,83
11.	"	1,23 : 1	25 - 30	5,0	85,0	52,40	51,95
12.	"	1,23 : 1	25 - 30	10,0	90,3	52,40	52,11
13.	"	1,17 : 1	25 - 30	5,0	81,0	52,40	51,73

Rezultatele citorva clorurări ale isatinei și 5,7-diclorisatinei sînt date în tabelul 2.



Se poate observa o dependență mai puțin pronunțată a randamentului de raportul molar PCl_5 /isatină decît în cazul α -clorurării isatinei, ceea ce arată că în acest caz parametrul determinant este timpul de reacție. Dependența randamentului clorurării de timpul de reacție este redat în figura 2.

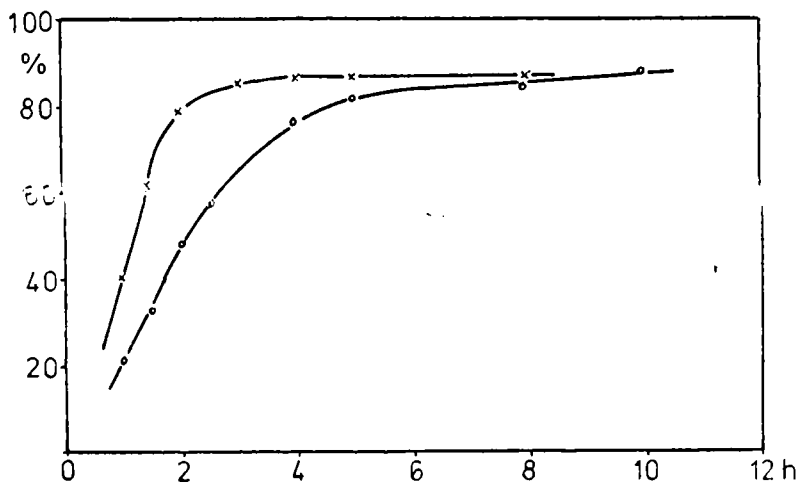


Fig.2. Variația randamentului în funcție de timp (la raport molar constant 1,41:1) la β -clorurarea isatinei (x) și 5,7-diclorisatinei (o).

Din curbele reprezentate se poate observa că în cazul clorurării isatinei se atinge în timp mai scurt un randament satisfăcător. La un raport molar optim de 1,4:1 PCl_5 /isatină sau 5,7-diclorisatină, timpul optim este de 3-3,5 ore în primul caz și 5-7 ore în al doilea.

La sfârșitul reacției produsul se prezintă sub forma unei suspensii de cristale brune, care se filtrează și se spală cu benzen, alcool etilic și apă. Pentru purificare produsul se poate recristaliza din benzen sau alcool etilic, obținându-se prisme gălbui. Spre deosebire de α -clorderivații isatinici, β -clorderivații sînt substanțe stabile.

3.3. Condensarea clorisatinelor cu diamine aromatice

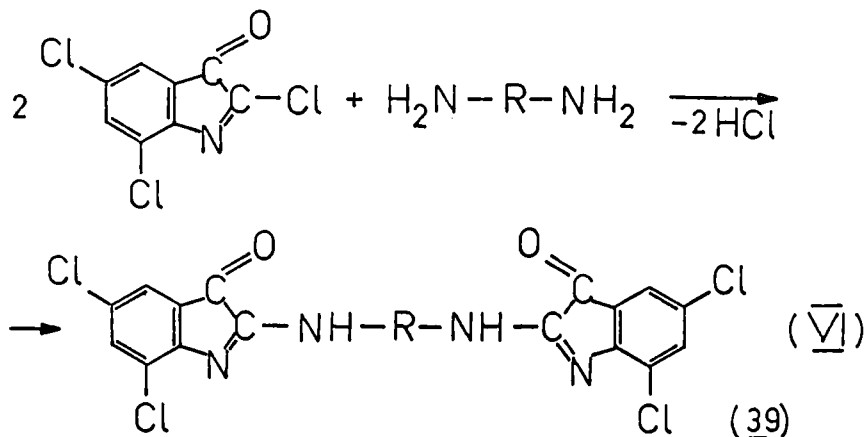
Condensarea clorisatinelor cu diamine aromatice nu este cunoscută. Incercările de condensare, efectuate pornind de la analogia cu seria ftalimidică izomeră, au dat rezultate satisfăcătoare. Cei doi derivați clorurați ai isatinei și respectiv ai 5,7-diclorisatinei au dus la cîte două serii de compuși cu nuanțe diferite.

3.3.1. Condensarea în poziția α

Pornind de la derivații α -clorurați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei se obțin prin condensare cu diamine aromatice două serii de compuși de structură arilaminoindoxilică, conform reacțiilor (I) și (VI).

În condensarea cu diamine aromatice se poate utiliza și un alt derivat al isatinei ca α -imina sau α -anilul, însă evînd în

vedere reactivitatea mărită a derivatului clorurat, în sintezele efectuate ne-am rezumat la acesta din urmă.



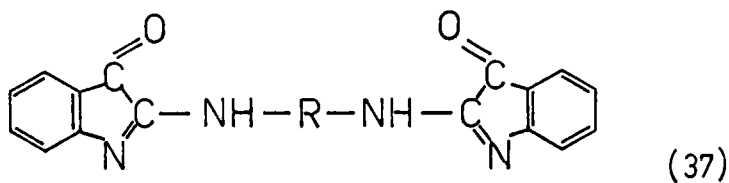
Condensarea derivaților α -clorurați din seria isatinică cu diamine aromatice a fost realizată într-un solvent organic ca 1,2-diclorbenzen sau 1,2,4-triclorbenzen la temperatura de 160-200°C, timp de 2-4 ore, sub agitare /210,212/. Cîteva din încercările de condensare cu diferite diamine aromatice sînt redată în tabelele 3 și 4. Analizînd rezultatele condensărilor isatin- α -clorurii cu diamine din tabelul 3, se observă randamentele mici de condensare pe care le dau unele diamine ca: 1,3-fenilendiamină, 1,4-diaminoantrachinonă și 3,6-diaminodifenilenoxid. 2,6-Diaminopiridina, care dă în principal un produs rășinos de culoare neagră, nu reacționează în sensul dorit, produsul de condensare rezultînd în cantitate mică. De aceea aceste diamine nu au fost încercate în condensarea cu α -clorura 5,7-diclorisatinei.

Randamentele cele mai mari se obțin cu diaminele din seria benzidinică, atît la condensarea cu isatin- α -clorura,

T A B E L U L 3

Date experimentale privind sinteza compușilor

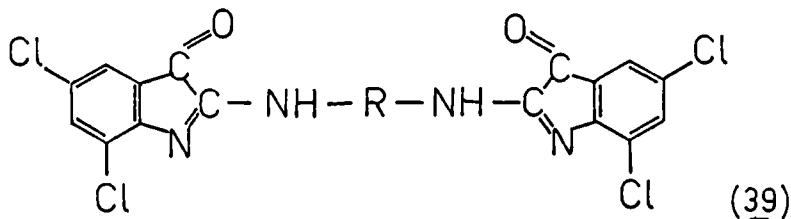
α -condensați cu structura:



Simbol	Compușul cu formula (37) în care R provine din diamină de tipul $H_2N-R-NH_2$	Solvent	Timp de condensare, h	Temperatura de lucru, $^{\circ}C$	Rândament %
(41)	1,4-fenilendiamină	o-DCB	3,0	175	83
(42)	1,3-fenilendiamină	o-DCB	2,75	175	54
(43)	2,4-toluilendiamină	o-DCB	2,5	175	82
(44)	benzidină	o-DCB	2,5	175	91
	benzidină	TCB	2,5	200	92
(45)	o-tolidină	o-DCB	2,0	175	83
	o-tolidină	o-DCB	3,0	175	93
	o-tolidină	TCB	2,5	200	88
(46)	o-dianisidină	o-DCB	2,0	175	90
(47)	3,3'-diclorbenzidină	o-DCB	3,0	175	83
(48)	1,4-diaminoantrachinonă	o-DCB	3,0	175	63
(49)	1,5-diaminoantrachinonă	o-DCB	2,0	175	86
(50)	4,4'-diaminodifenil-sulfonă	TCB	3,0	200	88
(51)	4,4'-diaminodifenileter	o-DCB	3,0	175	72
(52)	4,4'-diaminodifenilmetan	o-DCB	3,0	175	79
(53)	4,4'-diaminodifenil-sulfură	o-DCB	3,5	175	85
(54)	2,6-diaminopiridină	o-DCB	1,5	175 (rezinificare)	32,5
(55)	3,6-diaminodifenilenoxid	o-DCB	5,0	175	59

T A B E L U L 4

Date experimentale privind sinteza compușilor
 α -condensați ai 5,7-diclorisatinei cu structura:



Simbol	Compușul cu formula (39) în care R provine din di-amine de tipul $H_2N-R-NH_2$	Sol-vent	Timp de condensare, h	Tempera-tura de lucru, $^{\circ}C$	Randa-ment, %
(56)	1,4-fenilendiamină	o-DCB	2,5	150	75
(57)	2,4-toluilendiamină	o-DCB	2,5	150	79
(58)	benzidină	o-DCB	3,0	175	90
(59)	o-tolidină	o-DCB	3,0	175	91
	o-tolidină	TCB	3,0	200	93
(60)	o-dianisidină	o-DCB	2,5	175	91
(61)	3,3'-diclorbenzidină	TCB	3,0	190	86
(62)	1,5-diaminoantrachinonă	o-DCB	3,0	175	77
(63)	4,4'-diaminodifenil-sulfonă	o-DCB	2,5	175	81
(64)	4,4'-diaminodifenileter	TCB	2,5	180	74
(65)	4,4'-diaminodifenilmetan	TCB	2,5	180	78
(66)	4,4'-diaminodifenil-sulfură	TCB	2,5	180	75

Legendă: o-DCB = o-diclorbenzen
 TCB = 1,2,4-triclorbenzen

cît și la condensarea cu α -clorura 5,7-diclorisatinei.

Reacția de condensare este dependentă în primul rînd de timpul de reacție, iar apoi de temperatură. Modul în care influențează acești parametri randamentul, ca și influența naturii diaminei asupra mersului reacției sînt redată în figurile 3,4,5 și 6.

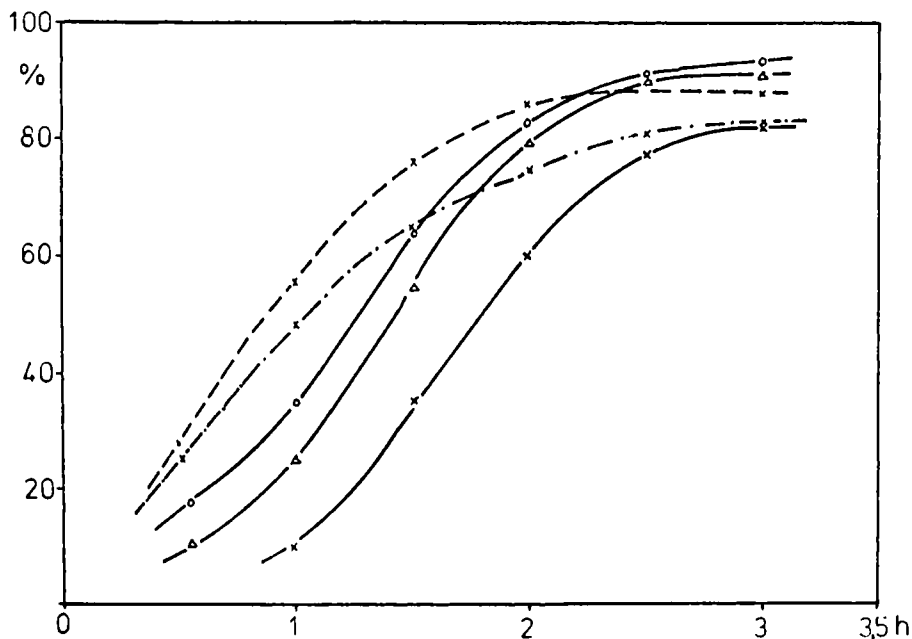


Fig.3. Variația randamentului în funcție de timp (la temperatura constantă 175°C) la condensarea isatin- α -clorurii cu diamine conform tabelului 3: (41)-x; (44)- Δ ; (45)-o; (49)---; (50)-·-.

Din curbele reprezentate în figura 3 se observă că randamentul maxim este atins după 3 ore, indiferent de natura diaminei. Randamentele cele mai mici se obțin în seria fenilendiaminică. Totodată, trebuie remarcată evoluția randamentului în timp la condensarea isatin- α -clorurii cu diaminele din diferite serii. În cazul diaminelor, a căror moleculă posedă o conjugare continuă sau chiar parțială de tip difenilic, curba

randamentului în funcție de timp prezintă un punct de inflexiune /compuşii (41),(44),(45)/, care se explică prin influența reciprocă a celor două grupe aminice de la capătul sistemului și indică o reactivitate diferită a lor. Prin analiza compuşilor s-a putut constata într-adevăr că, în cazul diaminelor din seria fenilendiaminică și benzidinică, la începutul reacției se formează produsul de condensare la o singură grupă aminică care intră apoi în reacție cu cea de a doua moleculă de isatin- α -clorură.

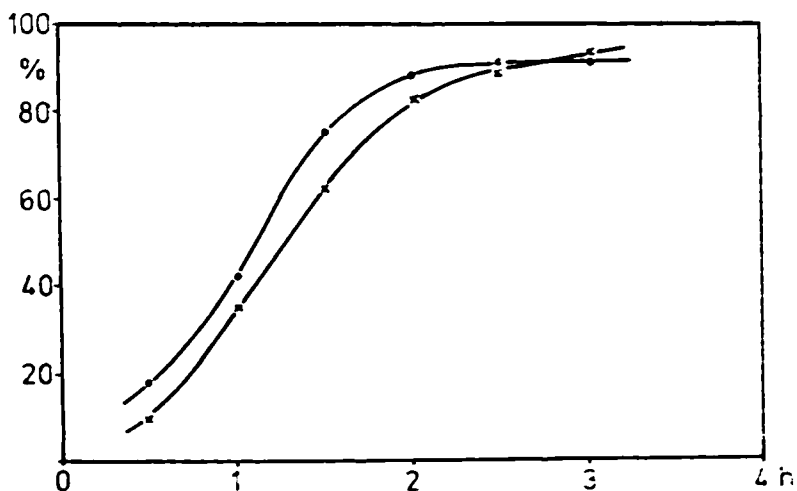


Fig.4. Variația randamentului, în funcție de timp (la temperatura constantă 175°C) la condensarea cu 3-tolidina a isatin- α -clorurii (x) și a 5,7-dicloroisatin- α -clorurii (o).

În cazul diaminelor, în molecula cărora conjugarea este complet întreruptă (de exemplu diaminoantracinona sau diaminodifenilsulfona /compuşii (49) și (50)/), cele două grupe aminice se comportă la fel, iar randamentul de condensare crește continuu pînă la atingerea pragului maxim.

Comparînd evoluția randamentului de condensare în

funcție de timp la condensarea cu aceeași diamină (o-tolidida) a derivatului clorurat al isatinei (45) și al 5,7-diclorisatinei (59), se observă atingerea randamentului maxim în timp mai scurt (2,5 ore) în cazul ultimului compus (Fig.4).

Influența temperaturii asupra randamentului de condensare în seria isatinică este arătată în figura 5. Randamentele

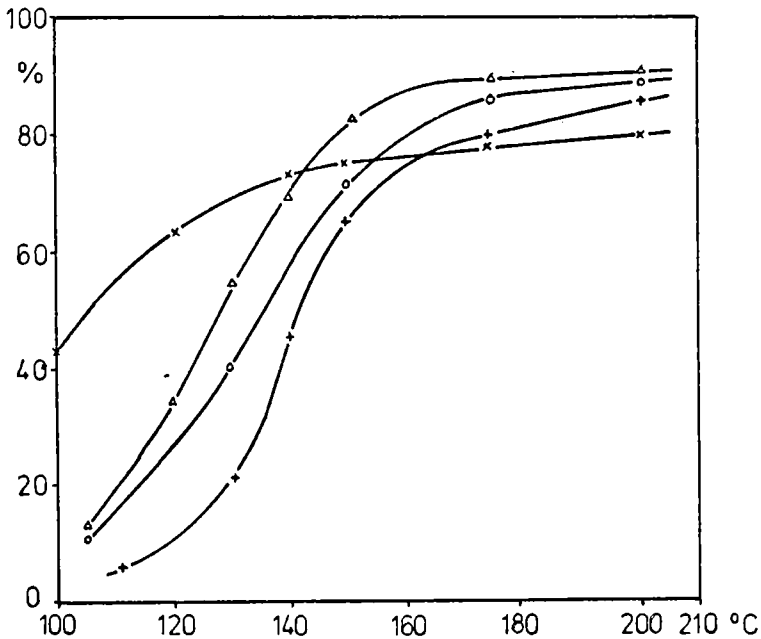


Fig.5. Variația randamentului în funcție de temperatură (la timp constant 2,5 ore) la condensarea isatin- α -clorurii conform tabelului 2 : (41)- x ; (44)- Δ ; (49)- o ; (50)- + .

maxime se ating la temperatura de 175°C. O creștere în continuare a temperaturii aduce o îmbunătățire a randamentului numai în cazul produsului (50) obținut prin condensarea cu 4,4-diaminodifenilsulfonă. La temperaturi mai joase se observă o scădere rapidă a randamentului. Numai în cazul compusului (41), rezultat din condensarea cu 1,4-fenilendiamină, randamentul este

încă apreciabil (circa 40%) la temperatura de 100°C, ceea ce se explică prin faptul că energia de activare necesară reacției este mai mică decât în cazul diaminelor din celelalte serii.

Randamentele mai mici înregistrate în seria fenilendiaminelor se datorează modului de exprimare a randamentului în produs insolubil în amestecul de reacție. Datorită unei solubilități mai ridicate a produselor de condensare cu fenilendiaminele, o parte din produsul final rămâne în soluție și nu este luat în considerație la calculul randamentului.

Substituția în poziția 3,3' a difenilaminelor nu influențează variația randamentului în funcție de temperatură, alura curbelor fiind în toate cazurile aceleași.

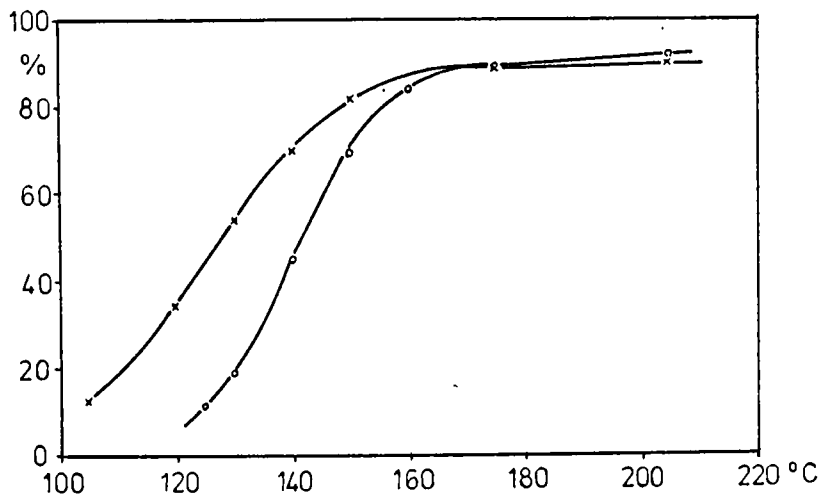


Fig.6. Variația randamentului în funcție de temperatură (la timp constant 2,5 ore) la condensarea benzidinei cu : isatin- α -clorură (x) și 5,7-diclorisatin- α -clorură (o).

Intr-o ultimă reprezentare (Fig.6) este redată comparativ dependența randamentului condensării aceleiași diamine (benzidina) cu cei doi derivați α -clorurați în funcție de temperatură.

Temperatura optimă de reacție este aceeași în ambele cazuri (175°C), în schimb cu scăderea temperaturii randamentele în seria 5,7-diclorisatinei au valori mai mici.

În concluzie, se poate afirma că randamentele cele mai bune se realizează în condensările cu diaminele din seria benzidinică, în schimb cu diamine ca 1,3-fenilendiamina, 1,4-diaminoantrachinona, 2,6-diaminopiridina și 3,6-diaminodifenilenoxid ele sînt nesatisfăcătoare.

Parametrii optimi de reacție sînt:

- temperatura 175°C,
- timpul 3ore (în seria isatinică) și 2,5 ore (în seria 5,7-diclorisatinică).

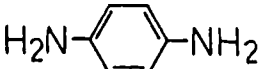
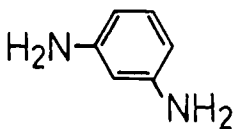
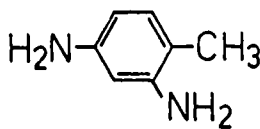
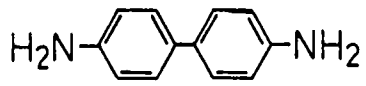
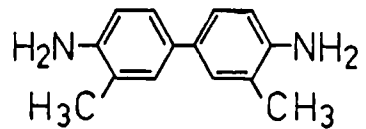
Ținînd cont și de randamentele fazei de clorurare a compusului heterociclic, randamentul global al sintezei este de 60-80% față de compusul isatinic utilizat.

După efectuarea condensării, produsul final se separă de amestecul de reacție prin filtrare la cald și se spală cu solvent fierbinte și acetonă pe filtru. Se obține, după uscarea în vid, un produs fin divizat, de culoare galben-brună, a cărui nuanță variază în funcție de diamina utilizată cît și de natura compusului isatinic introdus în sinteză, așa cum reiese din tabelul 5.

Comparînd nuanțele obținute, se poate remarca faptul că în cadrul aceleiași serii se realizează o deplasare batocromă a culorii, fie prin extinderea sistemului conjugat al diaminei, fie prin introducerea unor noi cromofori sau a unor substituenți auxocromi în scheletul diaminei.

T A B E L U L 5

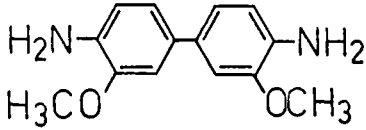
Nuanțele compuşilor de condensare în funcție de diamine.

Diamina utilizată	Nuanța compusului derivat de la isatin- α -clorură				
	5,7-diclorisatin- α -clorură		5,7-diclorisatin- α -clorură		
	compus nuanța	compus nuanța	compus nuanța	compus nuanța	compus nuanța
1	2	3	4	5	
1,4-fenilendiamină 	41	brun	56	galben-brun	
1,3-fenilendiamină 	42	brun	-	-	
2,4-toluilendiamină 	43	brun	57	cafeniu	
benzidină 	44	brun-roșcat	58	maro	
o-tolidină 	45	brun închis	59	brun-roșcat	

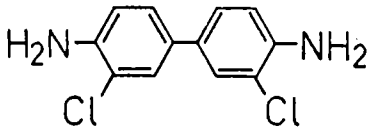
=====

===== 1 2 3 4 5 =====

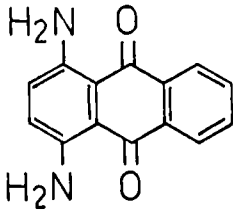
o-dianisidină 46 brun 60 brun-
închis roșcat



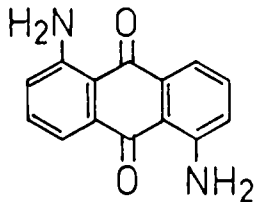
3,3'-diclorbenzidină 47 brun 61 galben-
deschis brun



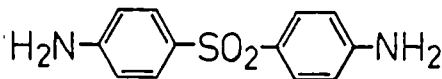
1,4-diaminoantrachinonă 48 negru-
brun - -



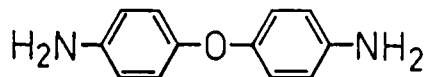
1,5-diaminoantrachinonă 49 negru-
brun 62 brun



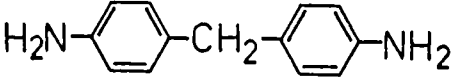
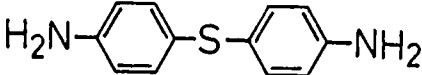
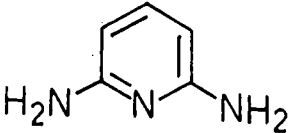
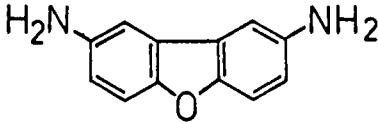
4,4'-diaminodifenilsulfonă 50 brun 63 brun
închis deschis



4,4'-diaminodifenileter 51 brun 64 maro



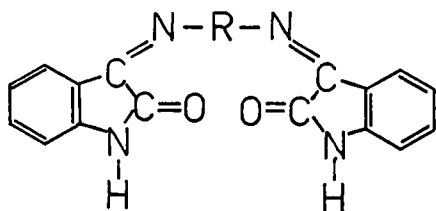
BIBLIOTECA CENTRALĂ

1	2	3	4	5
4,4'-diaminodifenilmetan	52	brun	65	galben-brun
				
4,4'-diaminodifenilsulfură	53	brun	66	galben-brun
				
2,6-diaminopiridină	54	negru	-	-
				
3,6-diaminodifenilenoxid	55	brun deschis	-	-
				

Totodată, se observă că compușii de condensare din seria 5,7-diclorisatinei prezintă nuanțe mai deschise decât compușii de condensare cu aceeași diamină din seria isatinică. Substituția parțială cu clor din componenta heterociclică duce deci la un efect hipsocrom constant pentru toți compușii sintetizați.

T A B E L U L 6

Date experimentale privind sinteza compuşilor β -condensaţi cu structura:



(38)

Simbol	Compuşul cu formula (38) în care R provine din di-amine de tipul $H_2N-R-NH_2$	Sol-vent	Timp de conden-sare, h	Temp. de lycru C,	Randa-ment %
(67)	1,4-fenilendiamină	TCB	3,0	200	90
(68)	1,3-fenilendiamină	o-DCB	3,0	175	73
(69)	2,4-toluilendiamină	o-DCB	3,0	175	84
(70)	benzidină	TCB	3,0	200	92
	benzidină	o-DCB	2,0	175	86,5
(71)	o-tolidină	o-DCB	3,0	175	95
	o-tolidină	TCB	3,0	200	97
	o-tolidină	NB	3,0	190	73,5
(72)	o-dianisidină	o-DCB	3,0	175	91
	o-dianisidină	TCB	3,0	200	92
	o-dianisidină	NB	3,0	190	76,3
(73)	3,3'-diclorbenzidină	o-DCB	3,0	175	88
(74)	1,4-diaminoantrachinonă	o-DCB	3,0	175	67
(75)	1,5-diaminoantrachinonă	TCB	2,5	200	86
(76)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	o-DCB	3,0	175	87
(77)	4,4'-diaminodifenileter	o-DCB	3,0	175	82
(78)	4,4'-diaminodifenilmetan	o-DCB	3,0	175	89
(79)	4,4'-diaminodifenilsulfură	o-DCB	3,0	175	80
(80)	2,6-diaminopiridină	o-DCB	3,0	175	24,3
				produs răşinos	
(81)	3,6-diaminodifenilenoxid	TCB	3,0	200	51

NB = nitrobenzen

200°C, timp de 2-3 ore, sub agitare /211,212/.

Cîteva condensări cu întreaga gamă de diamine selecționate sînt redate în tabelul 6. Din rezultatele consemnate în acest tabel se observă că 2,6-diaminopiridina dă și în acest caz ca produs principal o rășină, iar 3,6-diaminodifeniloxidul rămîne în mare parte nereacționat, ceea ce ne-a permis să stabilim că aceste două diamine nu sînt adecvate condensării cu derivați isatinici. Randamente mici se mai observă și în cazul 1,3-fenilendiaminei și 1,4-diaminoantrachinonei. Cele mai bune randamente se obțin, ca și în cazul α -condensării, cu diaminele din seria benzidinică. Remarcabile sînt totuși și randamentele condensării cu 1,4-fenilendiamină, cu 4,4'-diaminodifenilsulfonă și cu 4,4'-diaminodifenilmetan, ceea ce denotă obținerea unor produși de condensare mai insolubili în mediul de reacție. Trebuie de asemenea notat faptul că încercările de condensare în nitrobenzen nu au dat randamente comparabile cu cele efectuate în ceilalți solvenți, în schimb au dat modificări de nuanțe, pe care le-am atribuit unor fenomene secundare de oxidare a produselor de reacție.

Condensarea β,β -diclorisatinei cu diamine aromatice este influențată în special de timpul și temperatura de lucru. Evoluția randamentului de condensare în funcție de acești doi parametri este redată în figurile 7 și 8.

După cum se vede în figura 7, randamentele maxime la condensarea cu diferite diamine se ating după un timp de reacție aproximativ egal, de 2,5-3 ore. Numai în cazul utilizării fenilendiaminelor se mai obține o creștere a randamentului prin prelungirea reacției peste 3 ore. Condensarea cu fenilen-

diamine are o evoluție diferită în timp față de celelalte condensări. Curba prezintă un punct de inflexiune care indică o

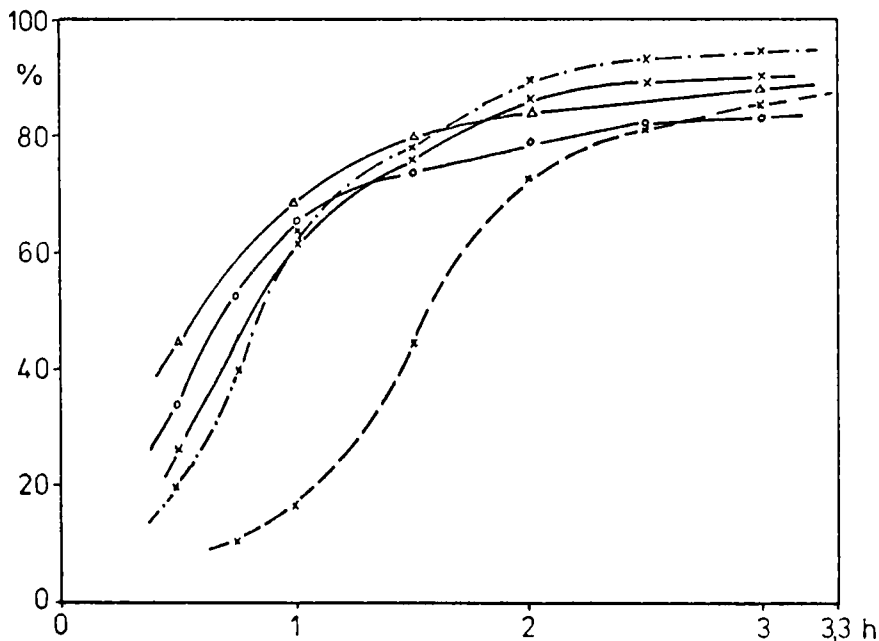


Fig.7. Variația randamentului în funcție de timp (la temperatură constantă 175°C) la condensarea β,β -diclorisatinei cu diamine conform tabelului 6 : (67)----; (70)- x ; (71)-.-.-; (75)- o ; (78)- Δ .

influențare reciprocă a reactivității celor două grupe aminice aflate la capetele unui sistem conjugat. Prin urmare, în timp, are loc întâi condensarea unei singure grupe aminice cu derivatul isatinic clorurat și numai ulterior condensarea celei de a doua grupe aminice din diamină.

În figura 8 este dată variația randamentului de condensare a β,β -diclorisatinei cu diamine din serii diferite în funcție de temperatură. Randamente bune se ating la 175°C. Creșterea în continuare a temperaturii duce la creșteri neînsemnate ale randamentului. În schimb, la temperaturi mai mici

de 175°C randamentul scade destul de brusc, excepție făcând randamentul condensării cu 1,4-fenilendiamina, care la 120°C este încă considerabil (circa 50%).

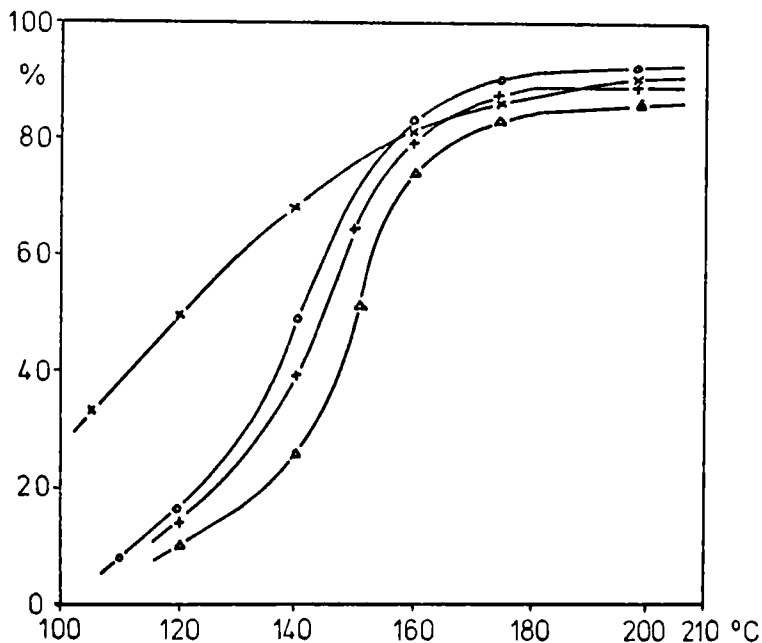


Fig.8. Variația randamentului în funcție de temperatură (la timp constant 3 ore) la condensarea β,β -dichloroacetonei cu diamine conform tabelului 6: (67)- x ; (70)- o ; (75)- Δ ; (78) - + .

În concluzie, parametrii optimi ai condensării sînt: temperatura - 170-180°C; timpul - 3-3,5 ore.

Randamentul global al procesului pornind de la isatină este de 70-90%, mai ridicat decît cel înregistrat în seria α -derivaților.

Separarea produșilor de condensare după terminarea reacției se realizează în condiții similare cu cea din cazul α -condensării. Produsul de reacție se filtrează la cald și se spală pe filtru cu solvent fierbinte și acetonă. După us-

care se obțin produse fin divizate, de culoare galben-brună, ale căror nuanțe depind de natura diaminei.

Structura și nuanța compușilor sînt identice cu cele ale compușilor obținuți prin condensare directă descriși în continuare, astfel încît considerațiile privind culoarea vor fi făcute în capitolul următor.

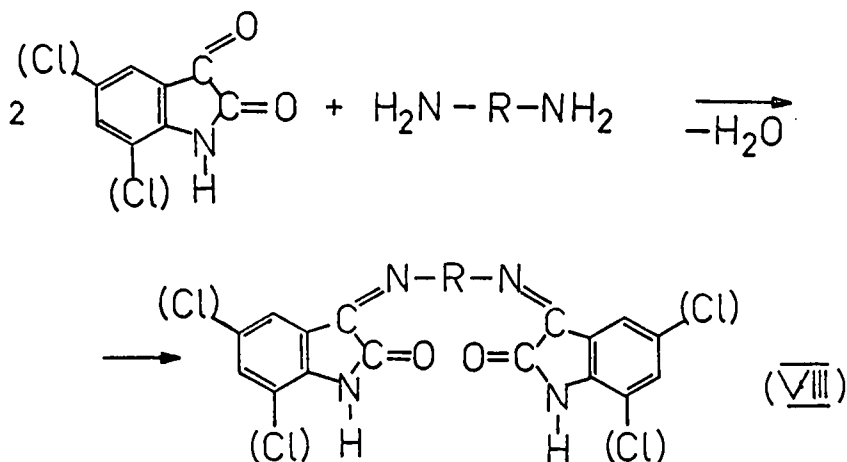
3.4. Condensarea directă cu diamine aromatice

Sinteza compușilor în condițiile descrise anterior este dificilă, datorită mai ales fazei de clorurare a isatinei în heterociclu, cînd se lucrează cu PCl_5 , obținîndu-se ca produs de reacție POCl_3 , compus foarte toxic. Avînd în vedere faptul că isatina este ea însăși un produs a cărui sinteză comportă o serie de operații dificile, preocupările noastre s-au îndreptat spre găsirea unei căi directe de condensare a isatinei cu diaminele.

Incercările de condensare directă a isatinei și a 5,7-diclorisatinei cu diaminele aromatice s-au făcut conform datelor de literatură redată în capitolul 2. S-au încercat diferiți agenți de condensare ca ZnCl_2 , POCl_3 , PCl_3 , fără a se obține rezultatul dorit. În prezența triclorurii de fosfor, lucrîndu-se în 1,2-diclorbenzen, reacția dintre isatină și o-tolidină a decurs cu formarea β -anilului respectiv, de culoare galben-oranj, a cărui structură s-a dovedit a fi identică, prin compararea spectrelor IR, cu cea a β -anilului obținut din aceleași produse în alcool la cald.

Folosirea acidului polifosforic ca agent de condensare și ca mediu de reacție a dus la produsul de reacție dorit,

conform următoarei reacții:

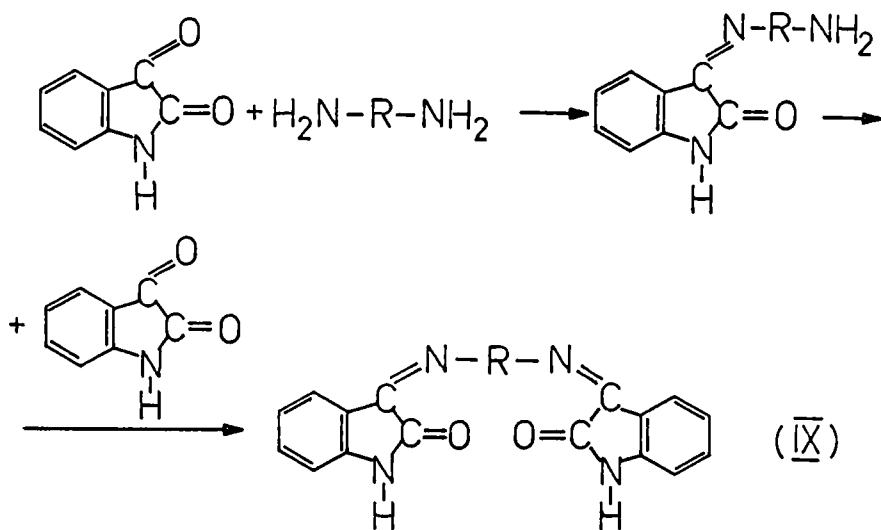


Compușii sintetizați prin condensare directă sînt identici cu cei obținuți prin condensarea derivatului β -clorurat al isatinei cu diamine, fapt confirmat de spectrele IR ale celor două serii. Această constatare este în concordanță cu datele de literatură care indică gruparea cetonică din poziția β a isatinei ca favorizată în condensările directe /143,167/.

Pe de altă parte, trebuie subliniat faptul că produsele sintetizate pe această cale sînt identice și cu compușii de condensare obținuți prin condensarea în două faze, și anume: în prima fază a fost sintetizat β -anilul isatinei, iar în a doua fază a fost realizată condensarea în acid polifosforic a β -anilului cu cea de a doua moleculă de isatină, conform reacției (IX). Această sinteză constituie de asemenea o confirmare a structurii compușilor.

Condensările au fost efectuate la temperaturi de 120-160°C, timpul de reacție fiind de 2-5 ore. S-a lucrat cu exces

de compus isatinic iar raportul între reactanți și acid polifosforic a fost de 1:8 pînă la 1:12 /211,213/.



Cîteva din rezultatele obținute la condensarea unor diamine cu isatina sînt redată în tabelul 7, iar cele privind condensarea lor cu 5,7-diclorisatină sînt cuprinse în tabelul 8. Din cele două tabele, rezultă că randamentele condensării în ambele serii sînt în general ridicate, variind între 80 și 95% în cazul utilizării benzidinei și a derivaților ei substituiți, a diaminodifenilsulfonei sau a diaminodifenilsulfurii. Randamente mai slabe se constată în seria antrachinondiaminică din cauza solubilității limitate a diaminei în acid polifosforic și în parte în seria fenilendiaminică din cauza solubilității parțiale a produsului de reacție în mediul de acid fosforic concentrat după diluarea amestecului. Se constată și în acest caz că 2,6-diaminopiridina și 3,6-diaminodifenilenoxidul nu sînt adecvate condensării cu isatină. În cazul primei di-

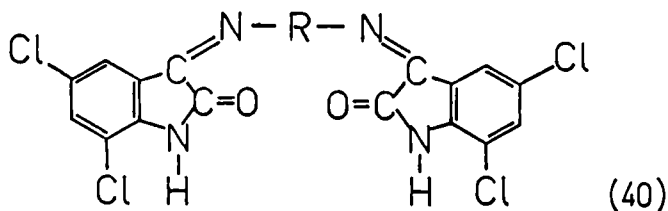
T A B E L U L 7

Date experimentale privind sinteza prin condensare
directă a compușilor β -condensați ai isatinei (38):

Sim- bol	Compusul cu formula (38) în care R provine din di- amine de tipul $H_2N-R-NH_2$	Raport di- reactanți la acid polifosf.	Raport molar diamină/ isatină	Temp. de conden- sare $^{\circ}C$	Timp de con- den- sare h	Ran- dol menț %
(67)	1,4-fenilendiamină	1:10	1:4	150	2,5	84,0
(68)	1,3-fenilendiamină	1:10	1:4	140	2,5	76,0
(69)	2,4-toluilendiamină	1:10	1:3	150	2,0	71,0
	2,4-toluilendiamină	1: 8	1:3	150	4,0	75,0
(70)	benzidină	1:10	1:4	150	3,0	95,7
	benzidină	1:10	1:4	160	2,0	91,2
	benzidină	1: 8	1:3	160	5,0	91,5
(71)	o-tolidină	1: 9	1:4	150	3,0	94,5
	o-tolidină	1:10	1:3	150	2,0	84,5
	o-tolidină	1:10	1:4	160	5,0	95,1
(72)	o-dianisidină	1: 8	1:3	150	2,0	83,0
	o-dianisidină	1:10	1:4	150	3,0	90,3
(73)	3,3'-diclorbenzidină	1:10	1:4	150	2,0	76,1
(74)	1,4-diaminoantrachinonă	1:10	1:4	140	2,0	50,6
(75)	1,5-diaminoantrachinonă	1:10	1:2,8	140	2,0	55,0
	1,5-diaminoantrachinonă	1:10	1:4	140	3,0	64,0
(76)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	1: 8	1:3	150	2,0	81,8
	4,4'-diaminodifenilsulfonă	1:10	1:4	150	4,0	90,4
(77)	4,4'-diaminodifenileter	1: 8	1:3	150	2,0	77,9
(78)	4,4'-diaminodifenilmetan	1: 8	1:3	150	2,0	80,6
	4,4'-diaminodifenilmetan	1:10	1:4	150	4,0	88,7
(79)	4,4'-diaminodifenilsulfură	1:10	1:4	150	4,0	85,6
(80)	2,6-diaminopiridină	1:10	1:4	130	2,0	30,5
				cu rezinificare		
(81)	3,6-diaminodifenilenoxid	1:11	1:4	135	4,0	41,3

T A B E L U L 8

Date experimentale privind sinteza prin condensare directă a compușilor β -condensați ai 5,7-diclorisatinei cu structura:



=====						
Sim-	Compusul cu formula (40) în care R provine din amine de tipul $H_2N-R-NH_2$	Raport di-reactanți	Raport molar	Temp. de condensare $^{\circ}C$	Timp h	Ranbol %
=====						
(82)	1,4-fenilendiamină	1:10	1:4	130	4,0	81,3
(83)	2,4-toluilendiamină	1:10	1:4	130	5,0	74,7
(84)	benzidină	1:10	1:4	140	5,0	90,2
	benzidină	1: 8	1:3	140	5,0	84,4
(85)	o-tolidină	1:10	1:4	140	3,0	87,5
	o-tolidină	1:10	1:4	140	5,0	90,2
	o-tolidină	1: 8	1:3	140	5,0	84,8
(86)	o-dianisidină	1:10	1:4	130	4,0	87,4
(87)	3,3'-diclorbenzidină	1:10	1:4	140	5,0	83,5
(88)	1,5-diaminoantrachinonă	1:10	1:3	140	4,0	73,2
(89)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	1:10	1:4	130	4,0	84,3
(90)	4,4'-diaminodifenileter	1:10	1:4	130	5,0	77,5
(91)	4,4'-diaminodifenilmetan	1:10	1:4	130	4,0	85,1
	4,4'-diaminodifenilmetan	1: 8	1:3	140	4,0	79,2
(92)	4,4'-diaminodifenilsulfură	1:10	1:4	130	5,0	82,7
=====						

amine are loc un proces de rezinificare rapid, iar cea de a doua diamină rămâne în mare parte nereacționată.

Comparând parametrii reacției de condensare cu isatină și respectiv 5,7-diclorisatină din tabelele 7 și 8, putem constata că timpul necesar condensării este mai redus în cazul isatinei. Temperatura de condensare este mai scăzută în cazul 5,7-diclorisatinei (130-140°C față de 150-160°C) din cauză că mărirea ei duce la procese secundare necontrolabile. Pe lângă timpul și temperatura de condensare, în cazul procesului care are loc în acid polifosforic, parametri foarte importanți sînt și raportul dintre reactanți și acidul polifosforic pe de o parte și raportul dintre diamină și isatină pe de altă parte. Din exemplele date în tabelele 7 și 8 se poate vedea că raportul optim reactanți/acid polifosforic este de 1:10, iar raportul molar optim diamină/compus isatinic este în majoritatea cazurilor 1:4.

Pentru studiul influenței parametrilor de reacție asupra mersului condensării, s-a recurs la reprezentarea grafică a variației randamentului în funcție de parametrii respectivi, redată în figurile 9-16.

După cum se observă în figura 9, condensările isatinei cu diaminele ating randamente maxime la timpul de reacție de 4 ore, excepție făcînd reacția cu antrachinondiaminele, care decurge cu viteză mai mică din cauza solubilității reduse a diaminei în amestecul de reacție. Trebuie remarcat că reacțiile de condensare cu fenilendiaminele decurg cu viteză mai mică la începutul reacției decît cu celelalte diamine, ceea ce presupune o viteză de reacție diferită a celor două grupe aminice

din diaminele cu conjugare continuă în moleculă.

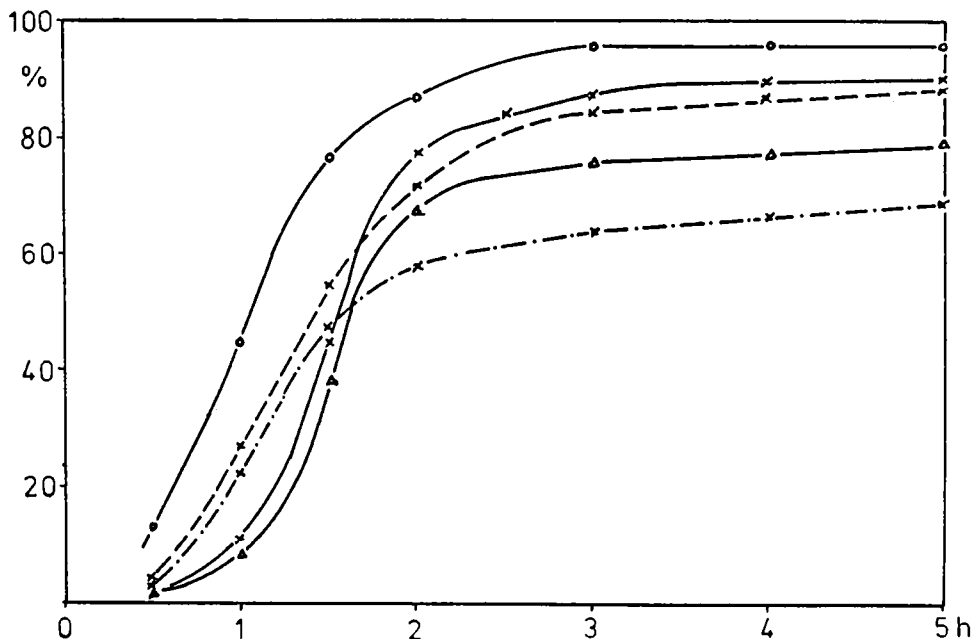


Fig.9. Randamentul în funcție de timp la condensarea directă a isatinei cu diamine (temperatură constantă 150°C, raport reactanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diamină/isatină 1:4), conform tabelului 7: (67)- x ; (69)- Δ ; (70)- o ; (75)- --- ; (78)- ----.

Diferențele de randament maxim între condensările cu 1,4-fenilendiamină și 2,4-toluilendiamină se explică prin solubilitatea diferită a produsului de condensare în amestecul de reacție. Comparînd mersul reacțiilor de condensare a fenilendiaminelor cu isatină și respectiv 5,7-diclorisatină (Fig.10), iese în evidență viteza mai mare de condensare a isatinei, ca și randamentele superioare obținute la condensarea isatinei. Timpul de reacție optim este de 3-4 ore în seria isatinică, față de 5 ore în seria 5,7-diclorisatinică. Constatarea făcută în legătură cu viteza mai mare de condensare a isatinei față de cea a 5,7-diclorisatinei este valabilă și în cazul condensării cu

diaminele din seria difenilică (benzidina și derivații ei), după cum reiese din figura 11. Viteza mai mică de condensare a 5,7-diclorisatinei cu diaminele se datorește atât unei diferențe sensibile între reactivitatea 5,7-diclorisatinei și isatinei în aceste condensări, cât și mai ales unei diferențe de solubilitate a compusului isatinic în acid polifosforic, deci a concentrației mai mici în amestecul de reacție a 5,7-diclorisatinei.

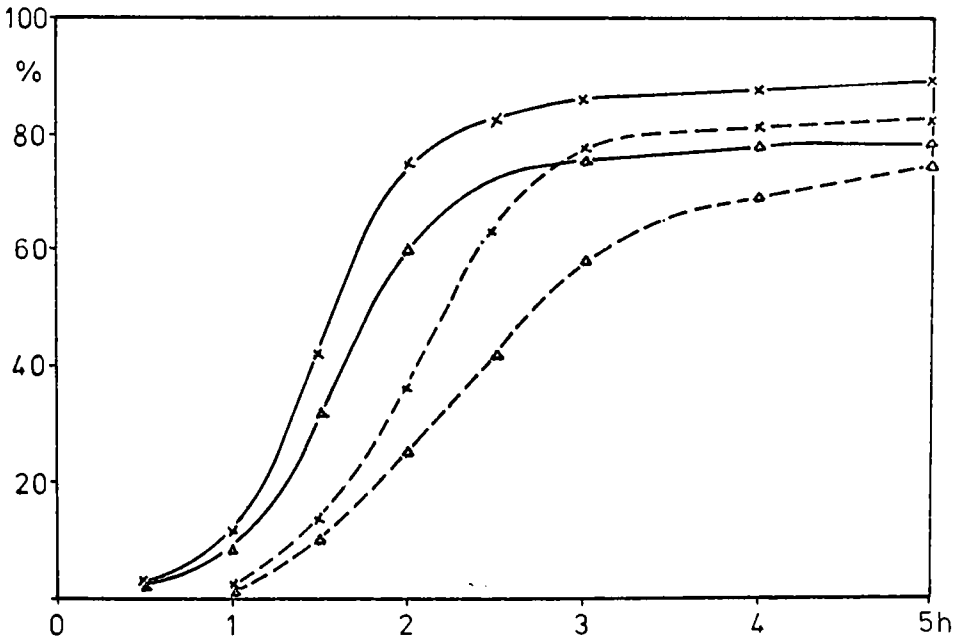


Fig.10. Randamentul în funcție de timp la condensarea directă a isatinei și 5,7-diclorisatinei cu fenilendiamine (temperatura constantă 140°C, raport reacțanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diamină/isatină 1:4) conform tabelelor 7 și 8:
(67)——x; (69)——Δ; (82)-----x; (83)-----Δ.

Temperatura influențează în măsură hotărâtoare procesul de condensare. În cazul condensării isatinei cu diami-

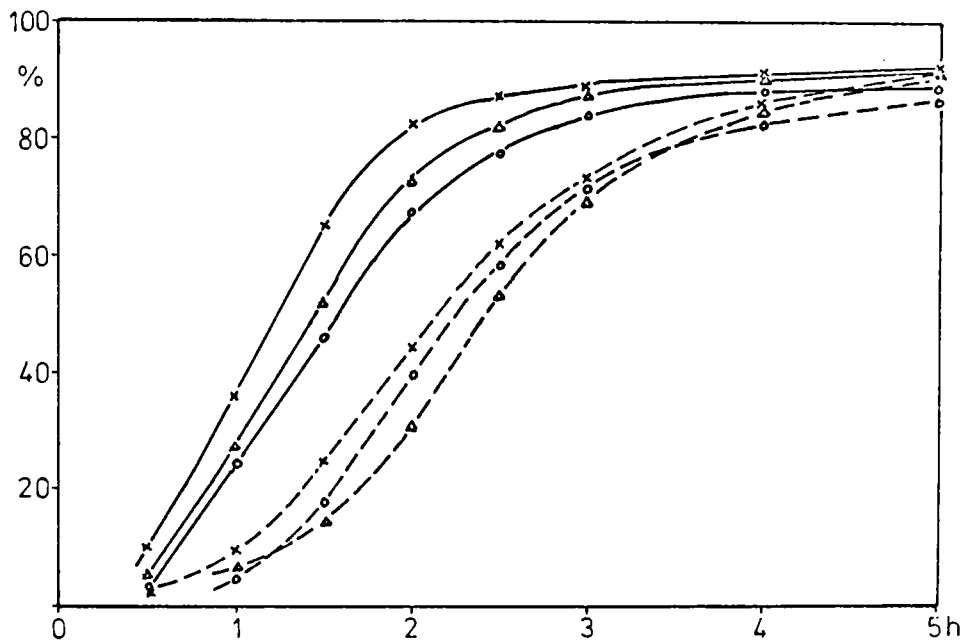


Fig. 11. Randamentul în funcție de timp la condensarea directă a difenyldiaminelor cu isatină și 5,7-dicloroisatină (temperatură constantă 140°C, raport reactanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diamină/isatină 1:4), conform tabelelor 7 și 8: (70) — x; (71) — Δ; (72) — o; (84) — x; (85) — Δ; (86) — o.

ne temperatura optimă este de 150°C, după cum este arătat și în figura 12. Coborîrea temperaturii de condensare sub 140°C reduce simțitor randamentul reacției indiferent de natura diaminei utilizate în condensare. Ridicarea temperaturii peste 150°C nu duce la creșteri importante ale randamentului, în schimb poate mări foarte mult viteza unor reacții secundare de policondensare și rezinificare care diminuează sensibil randamentul în produs util.

Această creștere a vitezei reacțiilor secundare cu



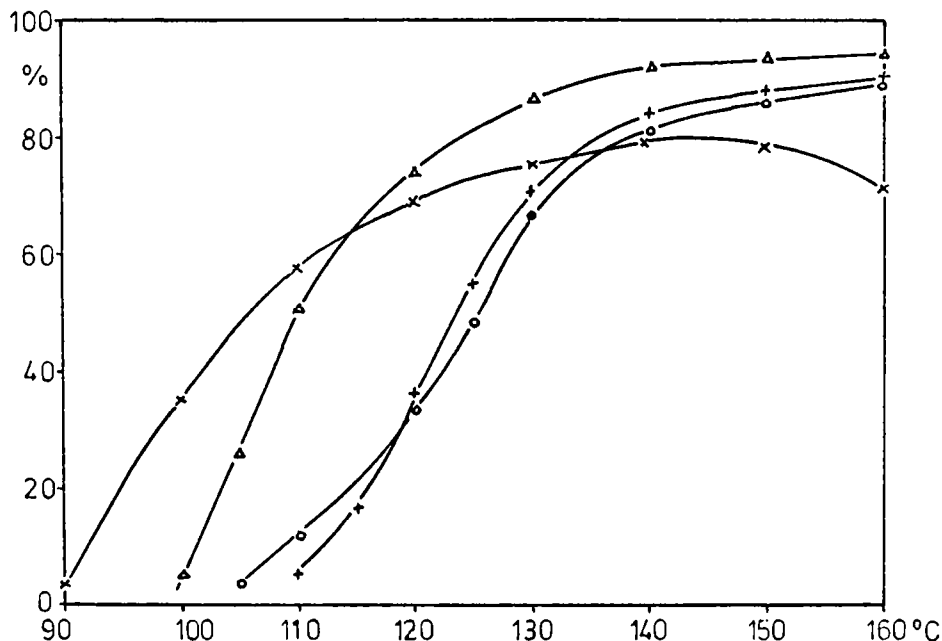


Fig.12. Variația randamentului funcție de temperatură la condensarea directă a isatinei cu diamine (timp constant 3 ore, raport reactanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diamină/isatină 1:4), conform tabelului 7: (69)- x ; (70)- Δ ; (76)- o ; (78)- + .

creșterea temperaturii este și mai pregnantă în condensarea 5,7-diclorisatinei cu diaminele, așa cum rezultă din figura 13.

Reactivitatea diferită a isatinei și a 5,7-diclorisatinei în reacția de condensare cu diaminele, ca, și reacțiile secundare care influențează negativ randamentul condensării peste o anumită temperatură se observă din comparația figurilor 12 și 13.

Pentru o imagine mai clară a influenței celor doi parametri - timp și temperatură - asupra mersului reacției, a fost reprezentat randamentul în funcție de timp la diferite

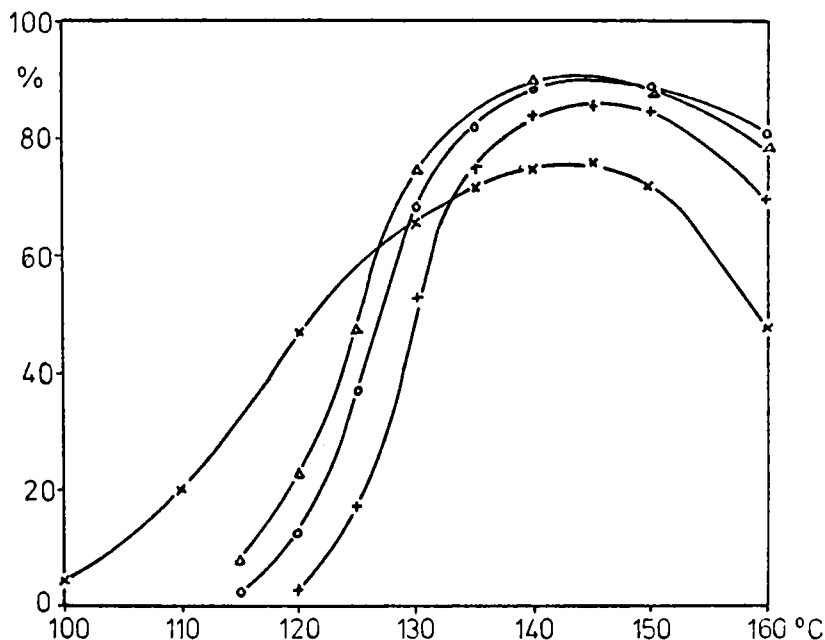


Fig.13. Randamentul în funcție de temperatura de reacție la condensarea directă a 5,7-diclorisatinei cu diamine (la timp constant 5 ore, raport reac-tanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diami-nă/5,7-diclorisatină 1:4), conform tabelului 8: (83)- x ; (84)- Δ ; (85)- o ; (91)- + .

temperaturi de lucru, între 110 și 190°C, în cazul condensării isatinei cu o-tolidină (fig.14). Cu creșterea temperaturii de reacție, curba randamentului în funcție de timp își schimbă alura devenind tot mai aplatizată și atingând la temperatura optimă de 150°C un palier la valoarea maximă a randamentului. La temperaturi peste 150°C alura curbei se schimbă, randamen-tul prezentînd un maxim la timpul optim, după care scade din cauza reacțiilor secundare. Tot din cauza reacțiilor secundare valoarea maximă a randamentului la temperaturi mari descrește.

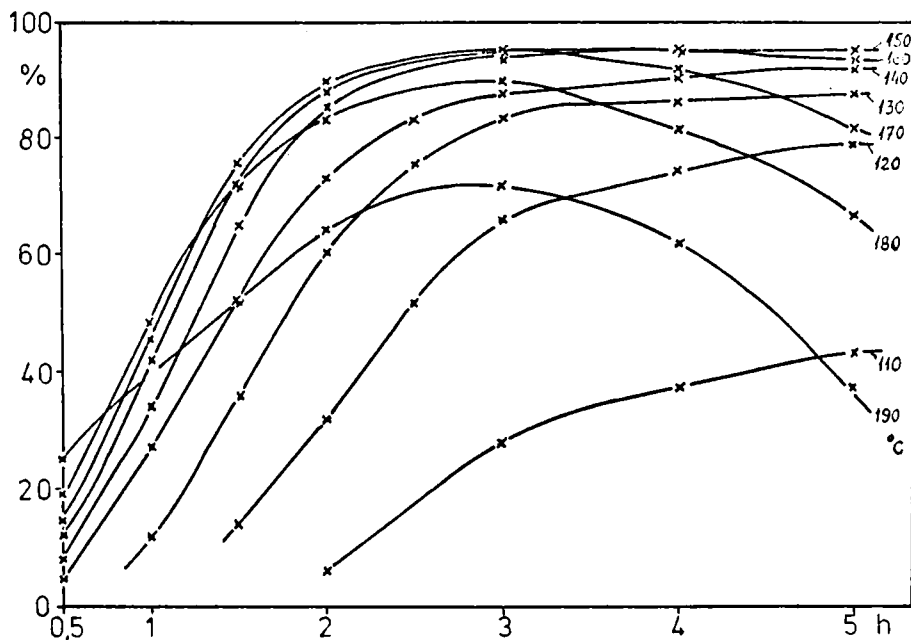


Fig.14. Variația randamentului în funcție de timp la diferite temperaturi la condensarea isatinei cu o-tolidină ((71) conform tabelului 7)(raport reactanți/acid polifosforic 1:10, raport molar diamină/isatină 1:4).

Influența raportului în greutate (reactanți/acid polifosforic) asupra randamentului este arătat în figura 15. Se observă că scăderea acestui raport atrage după sine scăderea randamentului, scădere mult mai pronunțată în seria 5,7-diclorisatinei, datorită în special solubilității limitate a acesteia în acidul polifosforic. Totodată, se poate remarca influența mai puternică a raportului reactanți/acid polifosforic asupra desfășurării condensării cu diaminele din seria benzidinică, decât asupra condensării cu cele din seria fenilendiaminică. La scăderea raportului, scăderea randamentului de condensare cu fenilendiamine este parțial compensată de micșora-

rea cantității de produs final dizolvat în amestecul de reacție.

Creșterea cantității de acid polifosforic nu influențează randamentul de condensare cu diaminele din seria benzenică, în schimb duce la micșorarea randamentului la reacția cu fenilendiaminele prin mărirea cantității de produs final dizolvate în amestecul de reacție.

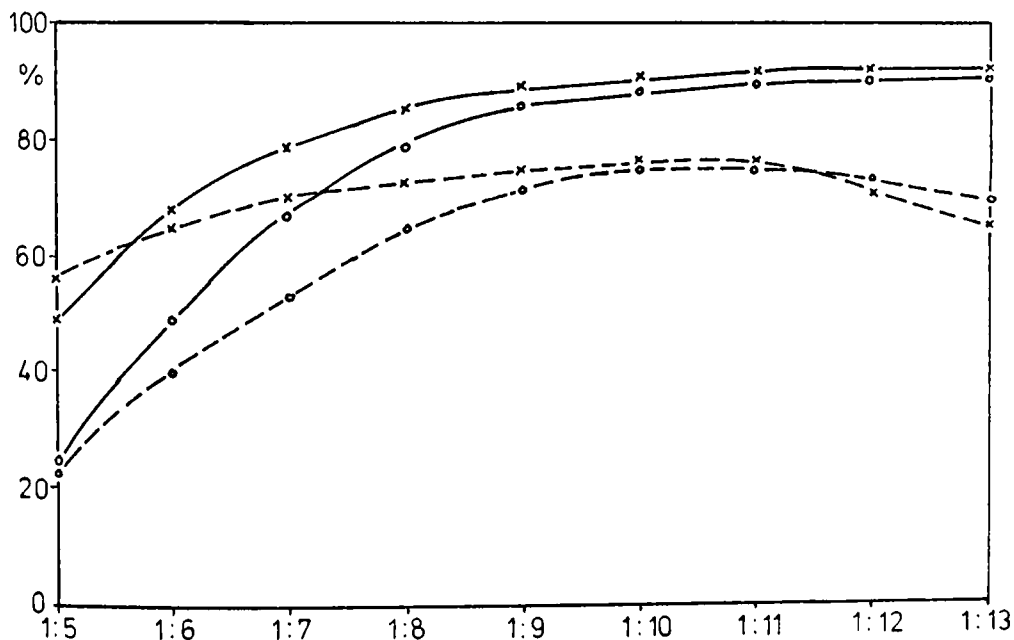


Fig.15. Randamentul în funcție de raportul în greutate reacțanți/acid polifosforic (temperatură constantă 140°C, timp constant 5 ore, raport molar diamină/compus isatinic 1:4) la condensarea isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine, conform tabelelor 7 și 8: (69)---x; (71)---x; (83)----o; (85)---o.

În sfârșit, influența raportului molar diamină/compus isatinic asupra randamentului se manifestă prin scăderea acestuia cu micșorarea excesului de compus isatinic, așa cum re-

zultă din figura 16.

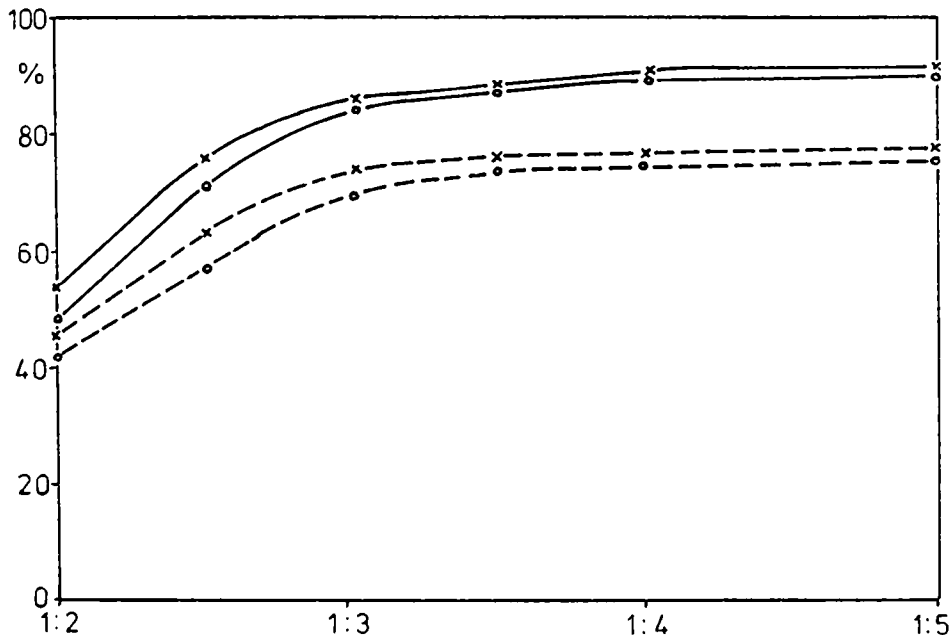


Fig.16. Randamentul în funcție de raportul molar diamină/compus isatinic (timp constant 5 ore, temperatură constantă 140°C, raport reactanți/acid polifosforic 1:10) la condensarea isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine, conform tabelelor 7 și 8: (69)- - - - x; (71)- - - - o; (83)- - - - x; (85)- - - - o.

Din studiul asupra influenței parametrilor asupra mersului condensării isatinelor cu diaminele în acid polifosforic se desprind valorile optime censemuate în tabelul 9.

Comparativ cu metoda condensării cu faza intermediară β, β -diclorisatină, metoda condensării directe prezintă următoarele avantaje: desfășurarea procesului într-o singură etapă, lipsa compușilor toxici ca PCl_5 și POCl_3 , randamente mai bune (între 80-95%), produse de înaltă puritate.

T A B E L U L 9

Parametrii optimi ai reacției de condensare directă.

Parametrul	Valoarea optimă pentru condensarea	
	isatinei	5,7-diclorisatinei
Temperatura, °C	150-160	130-140
Timpul de reacție, h	3-3,5	5-6
Raport în greutate reactanți/ acid polifosforic	1:8-1:10	1:10
Raport molar diamină/compus isatinic	1:4	1:4

După terminarea condensării, amestecul de reacție se prelucrează prin diluare cu apă și gheață. În acest timp, amestecul se încălzește puternic datorită procesului exoterm de diluare a acidului polifosforic. Din această cauză, vasul de reacție trebuie răcit puternic, în așa fel ca în timpul diluării temperatura să nu depășească 80°C. Se diluiază pînă cînd amestecul de reacție prezintă o concentrație de 60-70% acid fosforic. Produsul de reacție precipită în aceste condiții și se prezintă sub forma unei suspensii foarte fine. Amestecul se filtrează la 40-50°C, iar precipitatul se spală cu apă caldă. Pentru o mai bună purificare, precipitatul este reluat cu apă sub agitare și încălzit la 80-90°C. Suspensia obținută se filtrează fierbinte și se spală cu apă caldă pînă la reacția neutră a filtratului. După uscare, se obține un produs fin divizat de culoare galbenă pînă la brună, culoare care depinde atât de natura compusului isatinic cît și de cea a diaminei.

În tabelul 10 sînt redată nuanțele compuşilor β -condensați obținuți prin condensare directă, în funcție de diami-

nele și compușii isatinici utilizați în reacția de condensare.

T A B E L U L 10

Nuanțele compușilor β -condensați în funcție de natura compusului isatinic și al diaminei.

Diamina utilizată	Nuanța compusului derivând de la: Isatină	5,7-Diclorisatină	Compușul Nuanța	Compușul Nuanța
1,4-fenilendiamină	(67) brun	(82) galben-roșcat		
1,3-fenilendiamină	(68) cafeniu	-	-	
2,4-toluilendiamină	(69) brun	(83) galben-roșcat		
benzidină	(70) brun-roșcat	(84) portocaliu		
o-tolidină	(71) brun	(85) roșu-brun		
o-dianisidină	(72) brun	(86) roșu-brun		
3,3'-diclorbenzidină	(73) brun-roșcat deschis	(87) portocaliu		
1,4-diaminoantrachinonă	(74) brun-negru	-	-	
1,5-diaminoantrachinonă	(75) brun-roșcat	(88) roșu-brun		
4,4'-diaminodifenilsulfonă	(76) cafeniu	(89) roșu-brun		
4,4'-diaminodifenileter	(77) galben-brun	(90) galben-roșcat		
4,4'-diaminodifenilmetan	(78) brun deschis	(91) galben-brun		
4,4'-diaminodifenilsulfură	(79) galben-brun	(92) galben-roșcat		
2,6-diaminopiridină	(80) negru-brun	-	-	
3,6-diaminodifenilenoxid	(81) brun-roșcat	-	-	

Nuanțele compușilor obținuți, redată în tabelul 10, permit următoarele considerații: ca și în seria obținută prin α -condensare, în cadrul aceleiași serii, prin extinderea sistemului conjugat din diamină, respectiv prin creșterea numărului de cromofori sau auxocromi pe scheletul diaminei, se realizează o deplasare batocromă a culorii. Nuanța compușilor din

seria 5,7-diclorisatinei este și aici mai deschisă decât cea a compușilor derivând de la isatină.

Comparând nuanțele compușilor β -condensați cu cele ale compușilor α -condensați descriși anterior, se constată că acestea sînt mai deschise la compușii β -condensați. Nuanțele galbene și portocalii ale produselor obținute prin β -condensarea 5,7-diclorisatinei au contribuit la lărgirea paletei de culori a compușilor sintetizați.

3.5. Purificarea compușilor de condensare

Puritatea avansată a compușilor care se utilizează ca pigmenți pentru mase plastice are o importanță deosebită. Impuritățile, chiar în cantități mici, pot influența defavorabil proprietățile pigmentare, în special rezistența la lumină și migrare. Pentru realizarea purificării compușilor de condensare isatinici, trebuie ținut cont de modul de sinteză, de solubilitatea în diferiți solvenți a intermediarilor și de stabilitatea acestora, ca și de solubilitatea compușilor finali în solvenții utilizați.

În cazul compușilor de condensare obținuți din isatine clorurate la heterociclu, amestecul de reacție conține clorderivați ai isatinei și diamină nereacționată, isatină provenită din descompunerea clorderivatului care prezintă o oarecare instabilitate, acid clorhidric și compusul de condensare. Solubilitatea intermediarilor la cald în solventul de condensare este foarte bună, astfel încît prin filtrare la cald și spălare pe filtru cu solvent fierbinte, se ajunge de obicei la o puritate a produsului de 93-97%. Pentru înlătura-

rea isatinei se poate recurge la o spălare pe filtru cu acetonă sau, mai bine, la o extracție cu acetonă sau alcool etilic a produsului final, obținându-se în final o puritate de 97-98%. Printr-o spălare cu o soluție diluată de Na_2CO_3 (1-2%) înainte de extracția cu acetonă sau cu alcool etilic, se reușește îndepărtarea urmelor de acid clorhidric. Prin aceste operații succesive se realizează o purificare a compușilor în medie pînă la 98%.

Pentru o purificare mai avansată în scopul analizei produselor, dată fiind insolubilitatea lor în majoritatea solvenților și deci imposibilitatea de a se recurge la o recristalizare, s-a aplicat un procedeu de reprecipitare din soluții de acid sulfuric concentrat. Dizolvînd produsele în acid sulfuric concentrat (solubilitatea în medie 5%) și diluînd aceste soluții la o concentrație de 60-70% cu apă, compușii reprecipită sub formă fin dispersă. Spălarea pînă la neutru a precipitatelor conduce la produse pure (99,5-99,8%).

Compușii obținuți prin condensare directă, în mediu de acid polifosforic, precipită după diluarea amestecului de reacție pînă la o concentrație de 70% acid fosforic. Amestecul de reacție conține, pe lîngă acidul fosforic și produsul de reacție, isatină și urme de diamină nereacționată. Prin filtrarea la cald a amestecului se elimină în parte isatina nereacționată, puțin solubilă în acidul fosforic. Produsul, după spălare cu apă, conține încă isatină și acid fosforic. Printr-o reluare cu o soluție diluată de Na_2CO_3 (1-2%) se elimină impuritățile, ajungîndu-se la o puritate de 97%. Pentru purificare înaintată se poate aplica procedeu de reprecipitare din soluții de acid

sulfuric concentrat.

Toți compușii sintetizați au fost supuși metodelor de purificare arătate mai sus. Puritya de 97-98% s-a dovedit suficientă pentru aplicarea compușilor ca pigmenți pentru mase plastice. Pentru analize s-au utilizat în toate cazurile compuși purificați prin reprecipitare din soluții de acid sulfuric concentrat.

Controlul purității compușilor de condensare a isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine a fost făcut prin cromatografie în strat subțire.

În literatură există multe indicații privind cromatografia în strat subțire a unor compuși heterociclici de tipul chinolinei, indolului, benzotiazolului și imidazolului /214-217/, care se pot aplica și pentru isatină, respectiv 5,7-diclorisatină. Pentru aceasta se pot utiliza eluenți ca: benzen + metanol 95:5; benzen; cloroform; acetat de etil; acetona; butanol + 20% NaCl; butanol + acid acetic + apă 4:1:5; cloroform + metanol + acid acetic 75:20:2. Se lucrează de obicei pe suport de Silicagel G.

Pentru compușii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu amine și diamine acești eluenți nu sînt însă eficace. Literatura prevede pentru derivații isatinici eluentul benzen + acetat de etil + dietilamină 75:20:5, care a dat rezultate satisfăcătoare și pentru compușii studiați /218/.

Încercările de separare corectă a isatinei și a compusului ei monocondensat cu diamine de compușii finali au condus la modificarea eluentului de mai sus în felul următor:

benzen + acetat de etil + piridină 75:20:5. Noul eluent aplicat a dat rezultate foarte bune. Valorile R_f pentru isatină, compusul monocondensat și pigment sînt foarte diferite și permit o identificare ușoară.

Cromatogramele executate au arătat că metodele de purificare aplicate compușilor sintetizați sînt adecvate, realizîndu-se o purificare înaltă.

Compușii obținuți prin sinteză directă și purificați după cum s-a descris mai sus nu conțin impurități decît ca urme. Compușii obținuți din clorisatine mai conțin după prima purificare cantități destul de mari de isatină, clorisatină și produs monocondensat, impurități care însă pot fi eliminate aproape complet prin procedeul de pastificare acidă. O evaluare cantitativă a cromatogramelor în strat subțire a compușilor după purificare prin pastificare acidă, dă un procent maxim de impurități de 1-2%.

3.6. Analiza compușilor de condensare

Pentru analiza și caracterizarea structurală a compușilor sintetizați descriși în lucrare, s-a considerat că cele mai adecvate metode sînt analiza chimică elementară și metodele spectrale de analiză UV-Vizibil și IR, care furnizează date pentru elucidarea completă a structurii combinațiilor, a unor posibilități de izomerie și tautomerie, cît și pentru stabilirea unor relații între structură și unele proprietăți fundamentale ca culoare, absorbția luminii și solubilitate. Se vor descrie în primul rînd rezultatele analizei elementare a com-

T A B E L U L 11

Rezultatele analizei elementare a compușilor de condensare a isatinei.

Diamina utilizată	% Calculat			% ăăsit la produs			β -direct						
	C	H	N	α -condensat	C	H	N	C	H	N			
1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1,4-fenilendierină	$C_{22}H_{14}N_4O_2$	72,1	3,82	15,3	71,8	3,84	14,9	71,8	3,86	15,1	71,9	3,71	14,9
1,3-fenilendierină	$C_{22}H_{14}N_4O_2$	72,1	3,82	15,3	71,6	3,80	15,0	71,9	3,85	14,8	71,8	3,75	14,9
2,4-toluilendiamină	$C_{23}H_{16}N_4O_2$	72,6	4,21	14,7	72,1	4,30	14,4	72,5	4,32	14,5	72,1	4,11	14,6
Benzidină	$C_{28}H_{18}N_4O_2$	75,9	4,07	12,6	75,5	4,10	12,4	75,7	4,00	12,6	75,7	3,95	12,4
o-tolidină	$C_{30}H_{22}N_4O_2$	76,6	4,68	11,9	76,4	4,60	11,8	76,3	4,66	11,6	76,2	4,55	11,3
o-dianisidină	$C_{30}H_{22}N_4O_4$	71,7	4,38	11,1	71,5	4,42	11,0	71,4	4,27	10,9	71,6	4,15	11,0
3,3'-diclorbenzidină	$C_{28}H_{16}N_4O_2Cl_2$	65,3	3,13	10,9	65,1	2,98	10,8	65,4	3,11	10,7	65,0	3,10	10,8
		Cl = 13,9			Cl = 13,7			Cl = 13,6			Cl = 13,85		
1,4-diaminoantrecinonă	$C_{30}H_{16}N_4O_4$	72,5	3,23	11,3	72,4	3,20	11,0	72,2	3,10	11,1	72,2	3,05	11,0
1,5-diaminoantrecinonă	$C_{30}H_{16}N_4O_4$	72,5	3,23	11,3	72,2	3,15	11,1	72,3	3,20	11,2	72,1	3,13	10,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4,4'-diamino- difenilsulfonid	$C_{28}H_{18}N_4O_4S$	66,5	3,56	11,1	66,4	3,51	11,0	66,3	3,60	10,8	66,3	3,42	10,8
		S = 6,33			S = 6,21			S = 6,19			S = 6,28		
4,4'-diamino- difenileter	$C_{28}H_{18}N_4O_3$	72,9	3,93	12,2	72,6	3,83	11,9	72,8	3,95	12,1	72,8	3,80	12,1
4,4'-diamino- difenilmetan	$C_{29}H_{20}N_4O_2$	76,3	4,39	12,3	76,0	4,15	12,2	76,2	4,35	12,0	75,9	4,21	12,0
4,4'-diamino- difenilsulfurid	$C_{28}H_{18}N_4O_2S$	70,9	3,80	11,8	70,6	3,81	11,7	70,8	3,85	11,6	70,8	3,77	11,7
		S = 6,74			S = 6,48			S = 6,54			S = 6,71		
2,6-diamino- piridinid	$C_{21}H_{13}N_5O_2$	68,8	3,54	19,1	66,9	3,52	18,8	67,7	3,48	18,5	67,1	3,41	19,0
3,6-diamino- difenilenoxid	$C_{28}H_{16}N_4O_3$	73,2	3,51	12,3	72,9	3,44	12,0	73,1	3,55	12,1	73,0	3,38	12,1

pușilor de sinteză, metodele spectrale de analiză folosite, fiind tratate ulterior în lucrare.

Avînd în vedere că compușii α - și β -condensați izomeri, au aceeași formulă brută, în tabelul 11 sînt redate rezultatele obținute pentru ambele serii de compuși derivați de la isatină.

După cum se vede din tabelul 11, rezultatele obținute concordă în toate cazurile, în limitele erorilor analizei, cu compoziția presupusă a compușilor sintetizați. Singura excepție o constituie produsele de condensare cu 2,6-diaminopiridină, care se purifică foarte greu de rășinile formate alături de compusul de sinteză.

Rezultatele analizei elementare a celor două serii de compuși α - și β -condensați derivați de la 5,7-diclorisatină sînt redate în tabelul 12.

Ca și în seria isatinică, rezultatele analizei elementare concordă cu compoziția presupusă a compușilor sintetizați. Sînt de remarcat rezultatele mai bune înregistrate în seria derivaților β -condensați obținuți prin condensare directă, a căror purificare este mai ușor de realizat.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4,4'-diaminodifenil-sulfură	$C_{28}H_{14}Cl_4N_4O_4S$	52,1	2,17	8,7	22,0	51,8	2,28	8,4	21,9	52,1	2,10	8,6	21,9
		S = 4,96				S = 4,84				S = 4,90			
4,4'-diaminodifenil-eter	$C_{28}H_{14}Cl_4N_4O_3$	56,3	2,35	9,4	23,8	56,0	2,38	9,3	23,6	56,2	2,21	9,2	23,8
4,4'-diaminodifenil-metan	$C_{29}H_{16}Cl_4N_4O_2$	57,5	2,64	9,3	23,5	57,3	2,71	9,1	23,2	57,3	2,64	9,2	23,4
4,4'-diaminodifenil-sulfură	$C_{28}F_{14}Cl_4N_4O_2S$	54,8	2,29	9,1	23,2	54,3	2,37	9,0	23,0	54,7	2,26	9,0	23,2
		S = 5,22				S = 4,99				S = 5,16			

3.7. Proprietăți pigmentare specifice

Pentru caracterizarea fizică a compușilor sintetizați, ca și pentru descrierea proprietăților pigmentare specifice ale acestora s-au utilizat o serie de metode ca: determinarea solubilității în diferiți solvenți organici, determinarea rezistenței la agenți chimici, determinarea rezistenței la căldură prin cercetarea stabilității termice a compușilor cu ajutorul analizei termice, determinarea formei și mărimii particulelor prin difracție de raze X și fotomicroscopie, determinarea dispersabilității prin pastificare acidă și colorare, determinarea puterii de colorare prin pigmentarea unor mase plastice.

3.7.1. Solubilitatea în solvenți organici

Determinările de solubilitate în solvenți organici a compușilor sintetizați au avut ca scop selecționarea reprezentanților celor mai insolubili care să corespundă cerințelor unui pigment organic de înaltă calitate. Incercările au fost efectuate atât la temperatura camerei cât și la temperaturi apropiate de punctul de fierbere al solvenților utilizați. Solvenții organici folosiți au fost selecționați conform normelor de testare a solubilității compușilor organici /219, 220/. S-au ales câte 1-3 reprezentanți din clasele chimice cele mai importante de solvenți și anume: alcooli, esteri, cetonă alifatică, solvenți clorurați, hidrocarburi aromatice și altele. Alegerea solvenților se face și în funcție de probabilitatea de a ajunge în contact cu pigmentul sau cu masa plastică colorată.

T A B E L U L 13

Solubilitatea compușilor sintetizați în solvenți organici.

Simbol conform tabelle- lor 3-8	Compușul	Modul de condensare	Solvenți u t i l i z a t i												
			Dioxan	Ciclohexan nona	Nitroben- zen	Dibutil- ftalat	Dioctil- sebacat	Anilina	piridina	Dimetil- formamidă	Hexametil- fosfortriază	Dimetil- sulfoxid			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
(41)	1,4-fenilendiamină	Is- α	I	S	PS	S	S	PS	PS	PS	S	S			
(56)	"	5,7-DiClis- α	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S			
(67)	"	Is- β	I	S	PS	PS	PS	PS	PS	PS	S	S			
(82)	"	5,7-DiClis- β	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S			
(42)	1,3-fenilendiamină	Is- α	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	S	S			
(68)	"	Is- β	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S			
(43)	2,4-toluilendiamină	Is- α	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	S	S			
(57)	"	5,7-DiClis- α	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S			
(69)	"	Is- β	I	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	S	S			
(83)	"	5,7-DiClis- β	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S			
(44)	Benzidină	Is- α	I	PS	I	I	I	PS	I	PS	S	S			
(58)	"	5,7-DiClis- α	I	I	I	I	I	PS	I	PS	S	S			
(70)	"	Is- β	I	PS	I	I	I	PS	I	PS	S	S			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(84)	Benzidină	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	I	I	PS	PS	PS
(45)	o-tolidină	Is-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(59)	"	5,7-DiClIs-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(71)	"	Is-β	I	I	I	I	I	I	I	PS	S	S
(85)	"	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(46)	o-dianisidină	Is-α	I	PS	I	I	I	PS	PS	PS	S	S
(60)	"	5,7-DiClIs-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	S	S
(72)	"	Is-β	I	I	I	I	I	I	I	PS	S	S
(86)	"	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	I	I	PS	S	S
(47)	3,3'-diclorbenzidină	Is-α	I	I	I	I	I	I	PS	I	PS	PS
(61)	"	5,7-DiClIs-α	I	I	I	I	I	I	I	I	PS	PS
(73)	"	Is-β	I	I	I	I	I	I	PS	I	PS	PS
(87)	"	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	I	I	I	PS	PS
(48)	1,4-diaminoentrenchi- nonă	Is-α	PS	S	I	I	I	PS	S	PS	S	S
(74)	"	Is-β	PS	PS	I	I	I	PS	S	S	S	S
(49)	1,5-diaminoentrenchi- nonă	Is-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(62)	"	5,7-DiClIs-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(75)	"	Is-β	I	I	I	I	I	I	PS	PS	S	S
(88)	"	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS
(50)	4,4'-diaminodifenil- sulfură	Is-α	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS	PS
(63)	"	5,7-DiClIs-α	I	I	I	I	I	I	PS	PS	S	S
(76)	"	Is-β	I	I	I	I	I	I	PS	PS	S	S
(89)	"	5,7-DiClIs-β	I	I	I	I	I	I	I	PS	S	S

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(51)	4,4'-diaminodifenil eter	Is- α	PS	PS	I	I	I	PS	PS	PS	PS	S
(64)	"	5,7-DiClIs- α	PS	PS	I	I	I	PS	PS	PS	PS	S
(77)	"	Is- β	PS	PS	I	I	I	I	PS	PS	PS	S
(90)	"	5,7-DiClIs- β	I	I	I	I	I	I	I	PS	PS	S
(52)	4,4'-diaminodifenil- metan	Is- α	I	PS	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS
(65)	"	5,7-DiClIs- α	I	PS	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS
(78)	"	Is- β	I	S	I	I	I	PS	PS	PS	PS	S
(91)	"	5,7-DiClIs- β	I	I	I	I	I	I	I	PS	PS	PS
(53)	4,4'-diaminodifenil- sulfură	Is- α	I	I	I	I	I	I	PS	I	PS	PS
(66)	"	5,7-DiClIs- α	I	I	I	I	I	I	PS	I	PS	PS
(79)	"	Is- β	I	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS
(92)	"	5,7-DiClIs- β	I	I	I	I	I	I	PS	PS	PS	PS
(55)	3,6-diaminodifenilen- oxid	Is- α	PS	S	PS	I	I	PS	PS	PS	PS	S
(81)	"	Is- β	PS	PS	PS	PS	I	PS	PS	PS	PS	S

Legendă:

- Is- α = Compus isetinic α -condensat
- Is- β = Compus isetinic β -condensat
- 5,7-DiClIs- α = Compus 5,7-dicloriseticinic α -condensat
- 5,7-DiClIs- β = Compus 5,7-dicloriseticinic β -condensat
- I = insolubil
- PS = puțin solubil (până la 1%)
- S = solubil (1-5%)
- PS = foarte solubil (> 5%)

Din încercările efectuate s-a constatat insolubilitatea totală a tuturor compușilor testați în următorii solvenți: alcoolii (metilic, etilic, izopropilic) la 25 și 60°C; esteri (ester acetil-acetic, acetat de n-butyl) la 25 și 60°C; cetonă (acetonă, metiletilcetonă) la 25 și 50°C; eter etilic la 25°C; hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xilen) la 25 și 70°C; hidrocarburi alifatică (hexan, heptan, eter de petrol) la 25 și 60°C; solvenți clorurați (clorură de metilen, clorbenzen, o-diclorbenzen, triclorbenzen, cloroform, α -clornaf-talină) la 25, 60 și 90°C; acetonitril la 25 și 60°C. În afara solvenților enumerați, au fost încercați și amine, amide, nitroderivați aromatici, plastifianți, în care compușii cercetați au prezentat în general o solubilitate redusă, cu unele mici excepții, după cum rezultă din tabelul 13.

Rezultatele testelor de solubilitate permit următoarele concluzii:

- toți compușii sintetizați sînt solubili în hexametilfosfortriamidă și dimetilsulfoxid;
- majoritatea compușilor sînt puțin solubili în anilină, piridină și dimetilformamidă;
- insolubilitatea totală în solvenții uzuali și solubilitatea redusă în plastifianți și solvenți speciali confirmă posibilitatea utilizării compușilor ca pigmenți.

Pe baza rezultatelor expuse se pot stabili și unele relații între structura compușilor cercetați și solubilitatea lor. În primul rînd trebuie subliniat că, deși prin mărirea moleculei se observă o oarecare scădere a solubilității lor în solvenții utilizați, insolubilitatea în majoritatea solven-

tilor uzuali nu poate fi explicată doar prin mărimea moleculei. Trebuie să existe, - fapt confirmat și de spectrele IR -, asociații intermoleculare care conduc la insolubilitatea remarcabilă a compușilor. Este de remarcant că produsele β -condensate sînt mai puțin solubile decît cele α -condensate, ceea ce se explică prin tendința mai accentuată a compușilor β -condensați de a forma asociații intermoleculare.

Existența unor substituenți de tip metoxi sau a unor legături eterice în molecula diaminei conduce la mărirea solubilității compușilor. Substituția cu clor în diamină, dar mai ales în restul isatinic, atrage după sine o scădere accentuată a solubilității în majoritatea solvenților. Acest fapt este în concordanță cu observațiile efectuate în alte serii de compuși ca cele ale tioindigoului și izoindolinonei, unde efectul substituției cu clor este același.

3.7.2. Rezistența la agenți chimici și la căldură

Pigmenții sintetizați au fost testați în privința rezistenței la agenți chimici atît ca atare cît și după încorporare într-o masă plastică. S-a studiat acțiunea acizilor, bazelor, uleiurilor, a agenților oxidanți și reducători asupra compușilor sintetizați.

Comportarea la acizi și baze a fost testată prin tratare la rece cu HCl 1,2 n, NaOH 2,5 n, NaHCO₃ 1,5 n și H₂SO₄ concentrat. Stabilitatea chimică a fost excelentă în primele trei cazuri, în schimb în acid sulfuric concentrat compușii sînt solubili fără excepție. Prin turnarea în apă a soluțiilor de acid sulfuric concentrat, se obțin suspensii foarte

fine, stabile, indicând o dispersare excelentă. Procesul este cunoscut sub denumirea de pastificare acidă și aplicat adesea pentru obținerea unor forme pigmentare adecvate.

Uleiurile nu au nici un fel de acțiune asupra pigmentilor, ceea ce permite ampastarea și frecarea lor cu uleiuri în vederea obținerii unor vopsele.

Pigmenții sintetizați sînt stabili la agenții reducători obișnuiți ca NaHSO_3 sau glucoză, neobservîndu-se după tratament nici o schimbare de comportare sau nuanță.

Agenții oxidanți puternici, în schimb, puși în contact cu pigmenții testați produc degradarea acestora. S-au încercat în acest sens hipocloritul de sodiu (soluție 15%), apa oxigenată (5%) și acidul percloric (soluție 5%). În toate cazurile s-a observat o decolorare.

Pentru stabilirea rezistenței la căldură a pigmentilor sintetizați s-a încercat determinarea punctului de topire. Deoarece, în toate cazurile, compușii nu s-au topit pînă la 400°C , această determinare a fost abandonată în favoarea metodelor de analiză termică diferențială și termogravimetrică. Rezultatele obținute, concludente pentru caracterizarea comportării termice a compușilor, vor fi prezentate în cadrul unei discuții mai ample într-unul din capitolele următoare.

3.7.3. Forma și mărimea particulelor și dispersabilitatea pigmentilor

Studiul formei și mărimii particulelor de pigment poate fi abordat pe două căi: difracție de raze X și fotomicroscopie.

Inițial s-a încercat acest studiu prin difracție de raze X. Datorită structurii microcristaline a pigmentilor și mărimii medii a particulelor sub 10^{-3} mm, nu s-au obținut însă rezultate concludente și nu s-a putut face un studiu complet. Incercarea de determinare a formei cristaline cu ajutorul difracției de raze X a dat de asemenea rezultate contradictorii. Pigmenții studiați au apărut ca substanțe slab cristaline, puternic amorfizate. Pentru elucidarea structurii cristaline a pigmentilor s-a putut determina că partea cristalină detectabilă este constituită în mare parte de sisteme monoclinice.

În ceea ce privește partea aparent amorfă a pigmentului există două explicații: una este mărimea neavantajoasă a particulelor pentru un studiu al sistemului cristalin, iar cea de a doua este posibilitatea existenței unor agregate de structură complet neregulată datorită puternicei asocieri intermoleculare din compoziții studiați.

Rezultatele neconcludente obținute la studiul formei și mărimii particulelor prin difracție de raze X ne-au îndemnat să abordăm și a doua cale, studiul prin fotomicroscopie.

Pentru studiul microscopic al formei și mărimii particulelor de pigment s-a apelat la un microscop cu mare putere de mărire (4000 ori), înzestrat cu un dispozitiv microvideomat (cameră și ecran de televiziune) și prevăzut cu minicalculator pentru citirea și interpretarea imaginii televizate. Prin acest procedeu s-a putut urmări nu numai forma particulelor, ci a fost posibilă și determinarea distribuției mărimii particulelor de pigment.

Pentru studiul microscopic, dintre pigmenții sintetizați au fost selecționați următorii:

- (45) - isatină- α -condensată cu o-tolidină,
- (59) - 5,7-diclorisatină- α -condensată cu o-tolidină,
- (71)_a - isatină- β -condensată cu o-tolidină obținută din β, β -diclorisatină,
- (71)_b - isatină- β -condensată cu o-tolidină obținută prin condensare directă,
- (85) - 5,7-diclorisatină- β -condensată cu o-tolidină obținută pe cale directă,
- (83) - 5,7-diclorisatină- β -condensată cu 2,4-toluilendiaină obținută pe cale directă,
- (88) - 5,7-diclorisatină- β -condensată cu 1,5-diaminoantrachinonă obținută pe cale directă.

Pentru comparație s-a ales un pigment chinacridonic. Primele încercări au fost efectuate pe pulberi de pigment. Pigmentul distribuit într-un strat uniform între două lamele microscopice nu a putut fi testat, deoarece în toate cazurile s-au semnalat suprapuneri de particule care duceau inevitabil la erori.

S-a recurs, din această cauză, la filme de polietilenă colorată cu pigmentul de testat, filme de grosime foarte redusă, între 0,01-0,02 mm și s-a constatat o distribuție uniformă a pigmentului în film, cu rare suprapuneri de particule în adâncimea filmului, permițându-se astfel măsurări optime ale mărimii particulelor. În vederea aceluiași considerente, s-a limitat concentrația pigmentului în polietilenă la 0,05-0,1%, ceea ce a condus la colorații slabe, însă optime pentru stabilirea formei particulelor. Pentru toate determinările s-a utilizat polietilenă colorată în prealabil pe un extruder de granulare cu două șnecuri, trăgându-se apoi filme pe un ex-

truder de laborator pentru suflare de folii.

Forma particulelor de pigment observată la o mărire de 4000 ori pe un ecran de televiziune a fost în toate cazurile nodulară. Această formă nodulară a particulelor era evident previzibilă datorită formării agregatelor prin asociere intermoleculară.

Măsurătorile mărimii particulelor și ale distribuției mărimii particulelor au fost efectuate în aceleași condiții:

- mărimea câmpului măsurat $50 \times 30 \mu$,
- numărul câmpurilor măsurate $4 \times 4 = 16$,
- numărul de clase de mărimi într-un domeniu 5-10.

Măsurătorile efective au fost precedate de determinări pentru stabilirea domeniului optim de mărime. În acest sens, a fost ales pigmentul (85) sub formă fin dispersată într-un film de polietilenă și domeniile de mărime a particulelor testate au fost $0-10 \mu$, $0-3 \mu$ și $0-1 \mu$. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 14. Din datele prezentate se observă că, în cazul domeniilor $0-10 \mu$ și $0-3 \mu$, peste 50% din particule sînt cuprinse în prima clasă de mărime, ceea ce înseamnă că aceste determinări nu sînt concludente în privința distribuției mărimii particulelor. Domeniul de $0-1 \mu$, aflat la limita sensibilității aparatului, corespunde scopului, dîndu-ne o imagine clară a distribuției, determinarea încadrîndu-se și în limita exactității metodei care prevede ca cel puțin 90% din totalul particulelor să aibă mărimea cuprinsă în domeniul de măsurare. În ceea ce privește valoarea mărimii medii a particulelor, se observă că numai în cazul domeniului $0-10 \mu$ se obține o valoare eronată.

În urma acestor încercări am ales pentru determinări domeniul $0-1 \mu$ cu divizare în 10 clase de mărimi și completat cu domeniul $1-5 \mu$ împărțit în încă 4 clase de mărimi. În acest fel, au fost testați toți pigmentii luați în lucru și enumerați anterior.

Rezultatele determinărilor sînt redată grupat pe compuși derivați ai isatinei, în tabelul 15 și compuși derivați ai 5,7-diclorisatinei, în tabelul 16.

Datele privind pigmentii obținuți din isatină indică o mărime medie a particulelor, care se încadrează la limita maximă a domeniului optim de $0,1-0,5 \mu$. Pigmentii obținuți prin condensare directă prezintă o mărime medie a particulelor sensibil mai mică decît pigmentii obținuți din derivații clorurați la heterociclul isatinei, ceea ce se explică prin procedeul de separare utilizat în primul caz, care reprezintă un proces de pastificare acidă. Această pastificare acidă contribuie deci substanțial la reducerea mărimii medii a particulelor și conduce la produse fin divizate, care dau o dispersie foarte bună în masa plastică. Totodată, prin pastificare acidă se îngustează distribuția mărimii particulelor, după cum reiese din figura 17.

Considerațiile de mai sus privind mărimea medie a particulelor sînt valabile și în cazul pigmentilor obținuți din 5,7-diclorisatină. Cei obținuți prin condensare directă prezintă o mărime medie considerabil mai mică și o distribuție a mărimii particulelor mai îngustă, după cum se vede din figura 18. Pastificarea acidă care urmează după condensarea directă contribuie deci și în acest caz la dispersarea avansată a compușilor.

T A B E L U L 15

Rezultate privind distribuția mărimii particulelor la pigmenții derivați
de la isatină conform tabelelor 3, 6 și 7.

Parametrul determinat	Pigmentul (45) (tabelul 3)		Pigmentul (71)a (tabelul 6)		Pigmentul (71)b (tabelul 7)	
	Nr. particule	%	Nr. particule	%	Nr. particule	%
Domeniul de mărime:						
0-1 μ						
Clasa	0,05	61	8,1	38	6,7	224
1	0,15	96	12,8	59	10,1	258
2	0,25	120	16,1	79	13,8	239
3	0,35	129	17,3	87	15,1	175
4	0,45	117	15,7	85	14,7	103
5	0,55	84	11,2	74	12,9	54
6	0,65	53	7,1	57	9,9	27
7	0,75	31	4,1	37	6,4	19
8	0,85	16	2,2	19	3,4	8
9	0,95	7	1,0	5	0,8	2
10		714	95,6	540	93,8	1109
Suma 1 - 10						
Domeniul de mărime:						
1-5 μ						
Clasa	1,5	8	1,1	12	2,0	10
11	2,5	5	0,7	6	1,1	5
12	3,5	3	0,4	4	0,8	1
13	4,5	1	0,1	2	0,3	-
14		731	97,9	564	98,0	1125
15						
Suma						
Nr. de particule peste						
domeniul de mărime	5	16	2,1	11	2,0	35
Nr. total particule		747		571		1160
Mărimea medie			0,5 μ		0,6 μ	
						0,3 μ

T A B E L U L 16

Rezultate privind distribuția mărimii particulelor la pigmenții derivați ai
5,7-diclorisatinei conform tabelelor 4 și 8

Parametrul determinat	Mărimia medie, μ		Pigment (85)		Pigment (59)		Pigment (83)		Pigment (88)	
	Nr. parti- cule, Z	%	Nr. parti- cule, Z	%	Nr. parti- cule, Z	%	Nr. parti- cule, Z	%	Nr. parti- cule, Z	%
Domeniul de mărime:										
0-1 μ										
Clasa	0,05	24,4	92	10,3	289	24,0	338	22,2	338	22,2
1	0,15	27,8	140	15,6	281	23,3	396	26,9	396	26,9
2	0,25	22,8	165	18,4	205	17,1	356	23,4	356	23,4
3	0,35	9,5	150	16,7	153	12,9	165	10,8	165	10,8
4	0,45	5,0	108	12,1	94	7,8	101	6,6	101	6,6
5	0,55	2,5	77	8,6	62	5,1	57	3,8	57	3,8
6	0,65	1,3	53	5,9	41	3,4	21	1,4	21	1,4
7	0,75	0,7	28	3,1	24	2,0	14	0,9	14	0,9
8	0,85	0,3	16	1,8	5	0,4	5	0,3	5	0,3
9	0,95	0,1	8	0,9	4	0,3	3	0,2	3	0,2
10		94,4	837	93,4	1159	96,3	1476	96,5	1476	96,5
Suma 1-10										
Domeniul de mărime:										
1-5 μ										
Clasa	1,5	1,0	14	1,6	15	1,2	10	0,7	10	0,7
11	2,5	0,2	12	1,3	1	0,1	6	0,4	6	0,4
12	3,5	-	2	0,2	-	-	1	0,1	1	0,1
13	4,5	-	1	0,1	-	-	-	-	-	-
14		95,6	866	96,6	1175	97,6	1493	97,7	1493	97,7
Suma 1-14										
Nr. de particule peste	5	4,4	29	3,4	30	2,4	35	2,3	35	2,3
domeniul + erori										
Nr. total particule			1374		1205		1528		1528	
Mărimia medie		0,2 μ		0,4 μ		0,2 μ		0,2 μ		0,2 μ

Comparativ cu pigmentii din seria isatinică, pigmentii obținuți din 5,7-diclorisatină sînt mai fini și uniform dispersați, prezentînd valori mai mici ale mărimii medii a particulelor și distribuții mai înguste ale acestora.

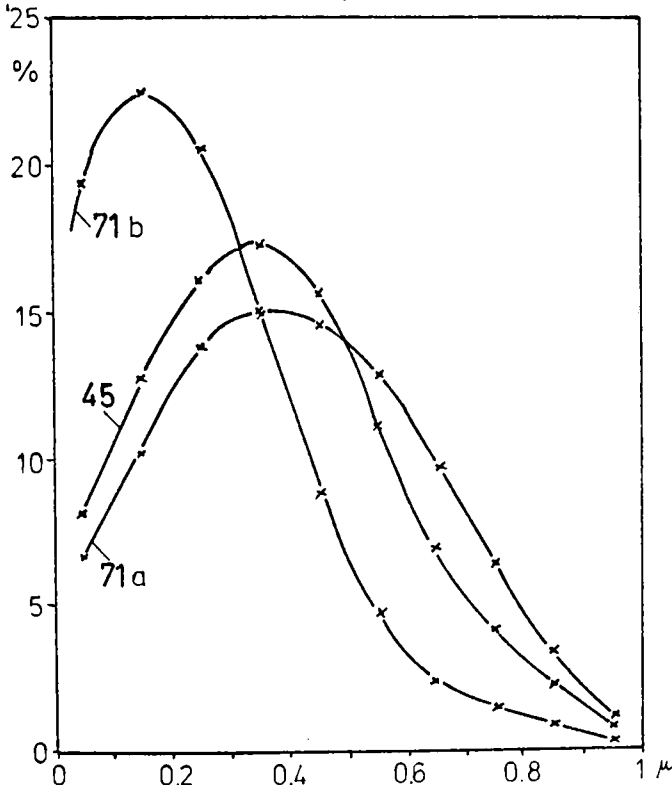


Fig.17. Distribuția mărimii particulelor la pigmentii obținuți prin condensarea isatinei cu o-tolidina conform tabelelor 3,6 și 7.

Deoarece pigmentii din seria isatinică, testați și prezentați în tabelul 15, sînt compuși de condensare α și β ai isatinei cu aceeași diamină - o-tolidina -, am considerat că ar fi interesant de urmărit și efectul diaminei asupra distribuției compușilor. Am urmărit acest efect în seria 5,7-diclorisatinică, testînd trei compuși de condensare directă cu diamine diferite. Se observă că mărimea medie a particulelor...

este influențată de natura diaminei, rămânând aproximativ constantă. În schimb, distribuția mărimii particulelor în cazul compușilor derivați de la fenilendiamine este mai largă, deși maximum curbei de distribuție se află la o valoare mai joasă, decât la compușii derivați de la seria bezidinică.

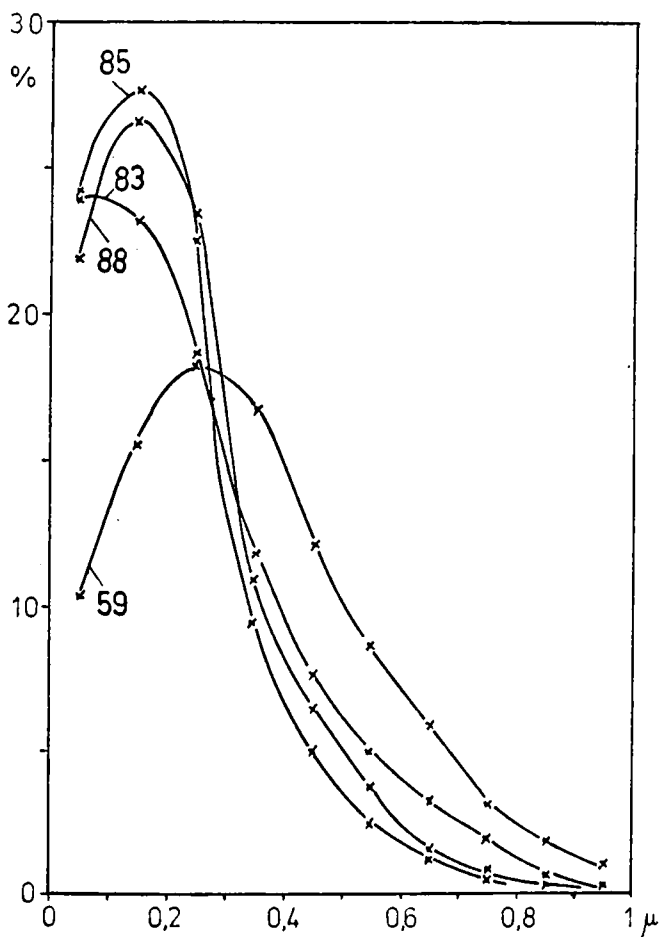


Fig.18. Distribuția mărimii particulelor la pigmenții obținuți prin condensarea 5,7-diclorisatinei cu diamine, conform tabelelor 4 și 8.

Influența restului diaminic asupra mărimii particulelor și a distribuției este însă mai mică decât influența structurii compușilor (a poziției de condensare) și a modului de finisare.

Din studiul întreprins, putem afirma că, din punct de vedere al mărimii și distribuției mărimii particulelor, compușii cei mai adecvați pentru pigmentare sînt derivații 5,7-diclorisatinei obținuți prin condensare directă.

Deoarece dispersabilitatea unui pigment depinde foarte mult de textura agregatelor care formează particulele, am încercat printr-o determinare comparativă cu un pigment chinacridonic, recunoscut pentru calitățile sale, să obținem informații și în această privință. Pentru aceasta s-au confecționat filme de aceeași calitate, din polietilenă colorată prin amestecare directă uscată a granulelor cu pigmentul. Forța de acționare și amestecare a șnecului din extruderul de film fiind incomparabil mai mică decât cea a extruderului de granulare, pigmentul în film a avut o dispersie apropiată de cea pe care o are sub formă de pulbere. Rezultatele măsurătorilor efectuate asupra acestor filme sînt date în tabelul 17.

Comparînd datele obținute cu pigmentul (85) derivat al 5,7-diclorisatinei cu cele obținute cu pigmentul chinacridonic, putem constata cu satisfacție că rezultatele în ceea ce privește mărimea medie a particulelor și a distribuției mărimii particulelor sînt comparabile, atestînd calitățile pigmentare ale compușilor sintetizați.

Diferența mare între mărimea medie a particulelor și cea între distribuția mărimii particulelor pigmentului

T A B E L U L 17

Rezultate privind distribuția mărimii particulelor la pigmentul (85) din tabelul 8
in comparație cu cea a unui pigment chinacridonic.

Pigmentul determinat Mărimea medie, granulat colorat Pigment (85) a din lorare directă uscată Pigment chinacridonic prin colorare directă

		μ		%		Nr. Particule		%		Nr. Particule		%	
Domeniul de mărime:													
0-5 μ													
Clasa		0,15	604	73,2	124	28,1	209	37,0					
	1	0,45	161	19,5	89	20,3	87	15,3					
	3	0,75	24	2,9	60	13,7	69	12,3					
	4	1,05	6	0,7	25	5,7	25	4,5					
	5	1,35	5	0,6	18	4,1	19	3,3					
	6	1,65	2	0,2	11	2,5	16	2,9					
	7	1,95	2	0,2	10	2,3	10	1,8					
	8	2,25	1	0,1	7	1,6	11	1,9					
	9	2,55	-	-	8	1,8	21	3,8					
	10	2,85	-	-	12	2,7	14	2,4					
Suma	1-10		805	97,4	364	82,8	481	85,3					
Domeniul de mărime:													
3-10 μ													
Clasa		3,5	3	0,4	14	3,2	20	3,5					
	11	4,5	1	0,1	16	3,6	18	3,2					
	13	5,5	-	-	10	2,3	10	1,8					
	14	6,5	1	0,1	8	1,8	5	0,9					
	15	7,5	-	-	6	1,3	5	0,9					
	16	8,5	1	0,1	3	0,7	2	0,4					
	17	9,5	-	-	1	0,2	2	0,4					
Suma	1-17		811	98,2	422	95,9	543	96,4					
Nr. particole peste													
domeniul de mărime:													
10													
			15	1,8	19	4,1	22	3,6					
Nr. total particole													
mărimea medie													
			826	0,2 μ	441	0,7 μ	565	0,6 μ					

(85) utilizat pentru colorarea filmului, pe de o parte ca pulbere și pe de altă parte după o colorare preliminară pe un granulator, indică textura moale a pigmentului și ușurința de dispersare în polimer sub acțiunea unei forțe de amestecare.

Pentru ca mărimea particulelor compușilor sintetizați să se situeze în domeniul optim de $0,1-0,5 \mu$, sînt deci suficiente cele două operații de dispersare - operația de finisare constînd în pastificarea acidă și precolorarea pe un granulator -, nefiînd necesare operații de măcinare cu sau fără adaosuri, care îngreunează aplicarea și îngustează aplicabilitatea altor clase de pigmenți.

4. STUDIUL STRUCTURII COMPUSILOR SINTETIZATI

Structura compușilor de condensare ai isatinei și respectiv ai 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice a fost investigată prin mai multe metode, cele mai bune rezultate fiind obținute cu cele spectroscopice.

După ce compoziția presupusă a compușilor a fost confirmată de rezultatele analizei elementare pentru stabilirea eficacității condensării, s-au mai făcut încercări de determinare a masei moleculare a compușilor prin metoda crioscopică și determinări calitative și cantitative ale grupelor NH_2 libere. Determinarea greutății moleculare a compușilor nu a fost posibilă din cauza insolubilității lor în camfor, în care s-au preconizat încercările, astfel încât ele s-au rezumat la compusul de condensare al isatinei cu anilina și o-tolidina, obținându-se în acest caz rezultate satisfăcătoare (de exemplu, isatin- β -onil: masa moleculară 222, găsit 219). Pentru stabilirea existenței grupei NH_2 libere s-au utilizat două reacții de identificare a aminelor primare aromatice /221/: reacția izonitrilică, prin tratare cu cloroform și hidroxid de potasiu la cald și reacția de culoare cu furfurool. Ambele reacții au dat rezultate negative.

Neavând indicații concludente asupra structurii după aceste determinări, s-a apelat la metodele spectroscopice de analiză (în infraroșu și ultraviolet-vizibil), care au condus la elucidarea structurii compușilor cercetați.

T A B E L U L 18

Benzile din spectrul IR. al isatinei.

=====		=====		=====	
Benzile conform /222/		Benzile conform /227/		Atribuirea	
cm ⁻¹ , spectrul execu-	tat în:	cm ⁻¹ , spectrul executat	în pastilă KBr,	benzilor	
=====		=====		=====	
3430	CHCl ₃	3445	(3450 în CHCl ₃)	$\nu_{(N-H)}$	
3270	CHCl ₃			asociere bi-	
3180	KBr	3215	(3230 în CHCl ₃)	moleculară	
		2922		ν_{CH}	alungire
1759	CHCl ₃				
1745	KBr	(1755 în CHCl ₃)		$\nu_{(C=O)}$	
1742	CHCl ₃ , C ₂ H ₅ OH	(1740 în CHCl ₃)			
1727	KBr	1730			
1624	KBr, CHCl ₃			$\nu_{(C=C)}$	
1622	sau C ₂ H ₅ OH	1621	(sau CHCl ₃)	inel benzenic	
1617		1620			
		1547		$\nu_{(CH_2, CH_3)}$	
		1469		alungire	
1403	KBr	1405		$\delta_{(N-H)}$	
		1338	(1326 în CHCl ₃)	$\nu_{(C-N)}^+$	
1288	KBr	1295		$\delta_{(N-H)}$	
1201	KBr	1208		$\nu_{(N-C_{arom})}^+$	
				$\delta_{(N-H)}$	
		1150		$\nu_{(inel ben-$	
		1101		zenic 1:2 sub-	
		951		stituit)	
		890			
		774			
724	KBr	740		$\pi_{(N-H)}$	
		663			
=====		=====		=====	

4.1. Studiul spectrelor în infraroșu

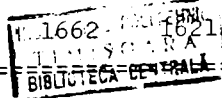
Studiul structurii pigmentilor organici, ca și identificarea lor, s-a efectuat cu rezultate bune prin spectroscopie în infraroșu, majoritatea pigmentilor organici heterociclici și policiclici fiind caracterizați astfel /20/.

Posibilitatea caracterizării structurale a isatinei prin spectrul în infraroșu a fost studiată de o serie de autori /222-227/, reușindu-se identificarea precisă a isatinei și a derivaților ei substituiți. Benzile care apar în spectrul în infraroșu al isatinei, numerele de undă la care sînt situate și atribuirile lor sînt date în tabelul 18. Benzile caracteristice pentru structura isatinei sînt cele atribuite grupărilor N-H în domeniul 3200-3500 cm^{-1} , C=O în domeniul 1720-1760 cm^{-1} și C=C în domeniul 1600-1625 cm^{-1} . Aceste benzi pot fi regăsite și în spectrele unor derivați ai isatinei, înregistrîndu-se unele mici deplasări, după cum se observă din tabelul 19 /224,228,229/.

T A B E L U L 19

Benzile caracteristice ale derivaților isatinei.

Compusul	$\nu_{(N-H)}$	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(C=N)}$	$\nu_{(C=C)}$
β, β -diclorisatină	3448 cm^{-1} 3250	1758	-	1624
4-clorisatină	-	1765	-	-
isatin- α -oximă	3400-3000	1716	1644	1614
isatin- β -oximă	3200-2600	1712		



Deoarece în literatură nu este amintit spectrul în infraroșu al 5,7-diclorisatinei, acesta a fost efectuat pe o probă sub formă de pastilă cu KBr, obținându-se următoarele numere de undă pentru benzile caracteristice (în cm^{-1}):

$\nu_{\text{N-H}}$	$\left. \begin{array}{l} 3450 \\ 3200 \end{array} \right\}$	foarte late
$\nu_{\text{C=O}}$	1765	
$\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$	1619	

Spectrele în infraroșu ale isatinei, 5,7-diclorisatinei și β, β -diclorisatinei au fost reproduse spre comparație în figura 24. Având aceste date spectrale ale compușilor inițiali, s-a putut trece la încercări de interpretare și determinare a structurii compușilor de condensare ai isatinei și ai 5,7-diclorisatinei cu diaminele.

Nomenclatura celor două serii izomere de compuși, α - și respectiv β -condensați -, a fost adoptată după modelul derivaților monocondensați. Astfel, compușii α -condensați reprezintă derivați ai 2-arilaminoindoxilului, iar compușii β -condensați derivați ai 3-ariliminoindoxilului.

4.1.1. Derivații 2-arilaminoindoxilici.

Tautomeria lor.

Având în vedere că în sinteza compușilor α -condensați ai isatinei cu diamine aromatice (2-arilaminoindoxili substituți se pleacă de la isatin- α -clorura (2-clor-indole-3-ona), a cărei structură nu a fost cercetată prin spectroscopie în infraroșu, studiul de față a cuprins și acest produs /230/.

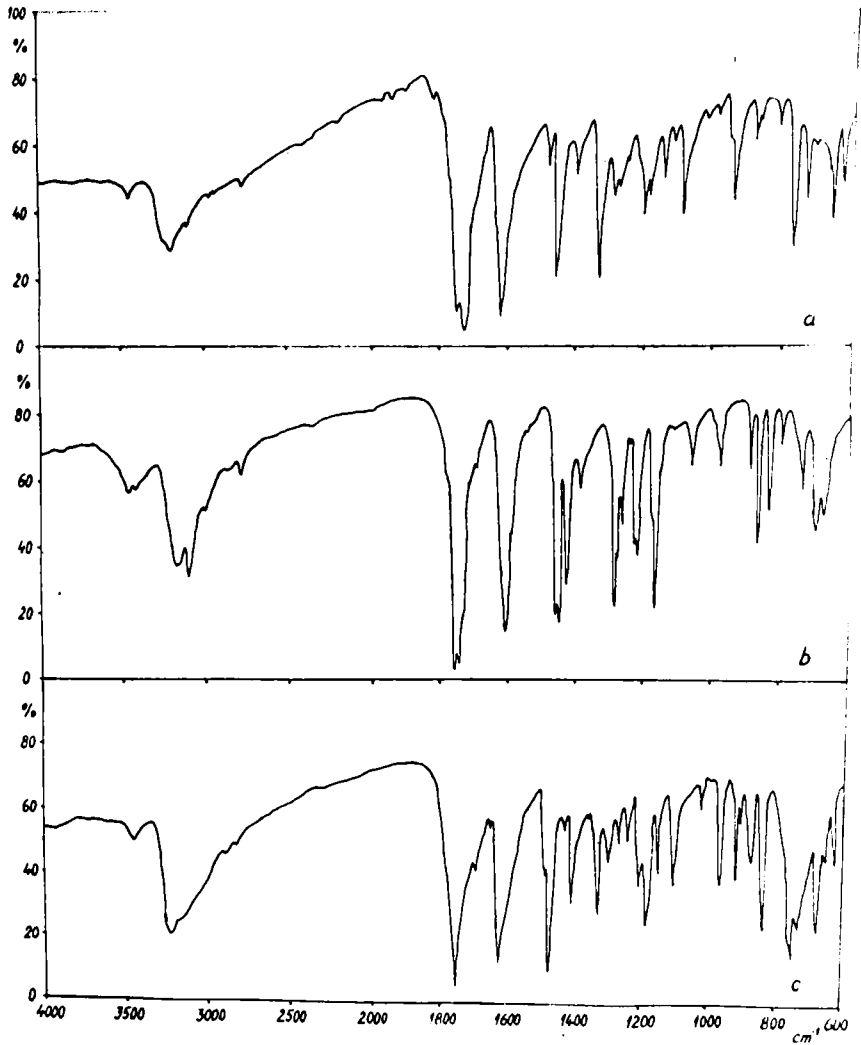


Fig.24. Spectrul în infraroșu ($600-4000\text{ cm}^{-1}$) al: a- isatinei; b- 5,7-diclorisatinei; c- β,β -diclorisatinei, excu-
cutat în KBr.

În tabelul 20 sînt redat e cele mai importante benzi corespunzătoare vibrațiilor sistemului 2-aminoindoxilic, iar în figurile 25 și 26 spectrele unor 2-arilaminoindoxili, cu titlu de exemplificare.

T A B E L U L 20

Principalele benzi din spectrul în infraroșu ale sistemului 2-erileminoindoxicilic în compuşii de structura (37) și (39).

Simbol	2	3	4	5	6	7	Formula			10
							Diamina corespunzătoare lui R din formulă.	generală	C=O	
(41)	1,4-fenilendiamină	(37)	1715	1620	1605	3400 2850	1310	1210	-	
(42)	1,3-fenilendiamină	"	1710	1615	1600	3400 f.largă	1320	1200	-	
(43)	2,4-toluilendiamină	"	1715	1615	1610	3400 f.largă	1320	1200	-	
(44)	Benzidină	"	1710	1615	1610 1595	3400 2850	1250	1190	-	
(45)	o-tolidină	"	1710	1615	1600	3350 2850	1270	1190	-	
(46)	o-dianisidină	"	1715	1620	1605	3370 2850	1250	1200	-	
(47)	3,3'-diclorbenzidină	"	1715	1615	1600	3400 2850	1250	1200	-	
(48)	1,4-diaminoantrecinonă	"	1730 1715	1630	1610	3400 f.largă	1260	1200	-	
(49)	1,5-diaminocentrecinonă	"	1730 1720	1615	1600	3400 f.largă	1270	1200	-	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(50)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	(37)	1730	1620	1605	3400 2800	1260	1190	SO ₂	1315 1150
(51)	4,4'-diaminodifenileter	"	1730	1620	1600	3400 2800	1260	1190	C-O	1285 1140
(52)	4,4'-diaminodifenilmetan	"	1720	1625	1605	3400 2800	1250	1200		-
(56)	1,4-fenilendiamină	(39)	1730	1630	1605	3400 2800	1260	1180		-
(57)	2,4-toluilendiamină	"	1735	1625	1600	3400 f.largă 2800	1250	1190		-
(58)	Benzidină	"	1730	1625	1600	3400 2800	1260	1180		-
(59)	o-tolidină	"	1730	1625	1600	3400 2800	1260	1190		-
(62)	1,5-diaminoantrechinonă	"	1740	1630	1595	3450 f.largă	1270	1200		-
(63)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	"	1740	1630	1600	3400 2750	1260	1190	SO ₂	1320 1150

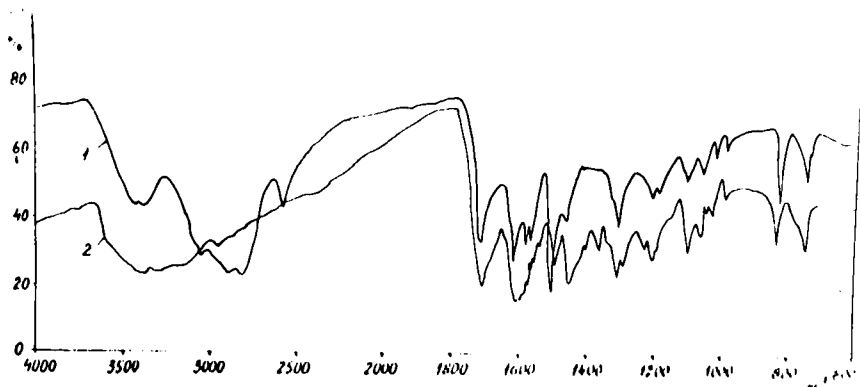
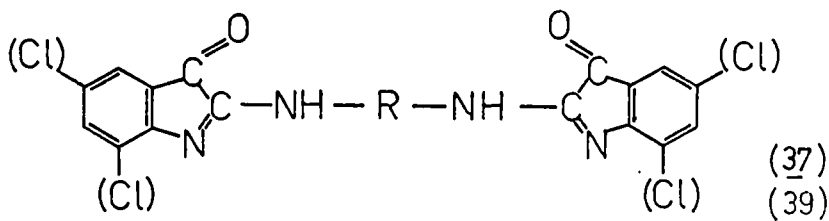


Fig.25. Spectrul în infraroșu ($600-4000\text{ cm}^{-1}$) al pigmentilor (41) și (42), conform tabelului 3, obținuți din isatin- α -clorură și 1,4-fenilendiamină și, respectiv 1,3-fenilendiamină, executat în pastilă de KBr.

Banda din domeniul $1710-1720\text{ cm}^{-1}$, în general relativ largă, este atribuită vibrației de valență a grupării carbonilice din poziția α a compușilor cu formula (37,39).



Ea apare în derivații 2,2-diaril-, respectiv 2,2-dialchil-substituiți ai indoxilului în jur de 1720 cm^{-1} /231/. Se pare că, după cum reiese și din datele de literatură analizate, în cazul derivaților 3-aryl-iminooxindolici nu există o diferență marcantă între poziția benzilor datorate vibrațiilor de valență ale grupărilor carbonilice din pozițiile 2 și 3 și de aceea, pentru precizarea acestui detaliu structural, vibrațiile în cauză nu pot fi folositoare.

Intrucât combinațiile discutate sînt fără îndoială a-

sociate prin legături de proton care afectează în mod obișnuit această bandă, deplasând-o cu circa 10-20 cm^{-1} spre numere de undă mai mici și avînd în vedere că cetonele cu gruparea în cicluri de 5 atomi prezintă această bandă în jur de 1745 cm^{-1} , rezultă că ea nu este afectată în mod esențial de conjugarea cu atomii neaturate (măchur acornale și dublete $\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}=\text{N}$) din moleculă.

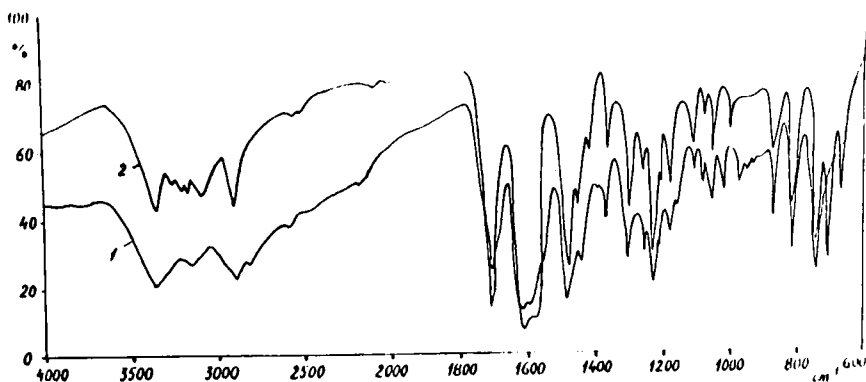
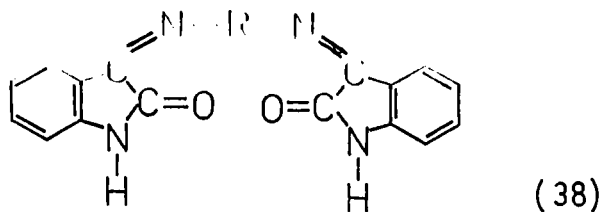


Fig.26. Spectrul în infraroșu (600-4000 cm^{-1}) al pigmentilor (45) și (59), conform tubelelor 3 și 4, obținuți din o tolidină și: a- isatin- α -clorură; b- 5,7-dicloroisatin- α -clorură (executat în pastilă de KBr).

Banda responsabilă pentru vibrația de valență a grupării $\text{C}=\text{N}$ apare deosebit de intensă și largă în domeniul 1600-1610 cm^{-1} . Fără îndoială că ea se suprapune și cu unele vibrații de schelet ale nucleului aromatic care în mod obișnuit apar în acest domeniu, dar nu poate fi în nici un caz confundată cu acestea, avînd în vedere forma și intensitatea sa. Pe lângă imine și sisteme heterociclice conținînd legături $\text{C}=\text{N}$, în care această bandă se găsește în jur de 1690-1640 cm^{-1} , în cazul nostru ea apare la numere de undă mai mici, ceea ce denotă o conjugare remarcabilă cu gruparea aminică exociclică și cu sistemul aromatic.

Trebuie subliniat faptul că, după cum vom arăta în continuare, gruparea C=N exociclică în poziția 3 este responsabilă în toate cazurile de o bandă situată la lungimi de undă comparabil mai ridicate, între 1650-1710 cm^{-1} , ceea ce exclude în mod sigur o structură de tipul (38) pentru compușii sintetizați prin reacția isatin- α -clorurii cu o diamină.



De altfel și isatin- α -clorura (29) are un spectru similar cu cel al compușilor examinați mai sus (figura 27).

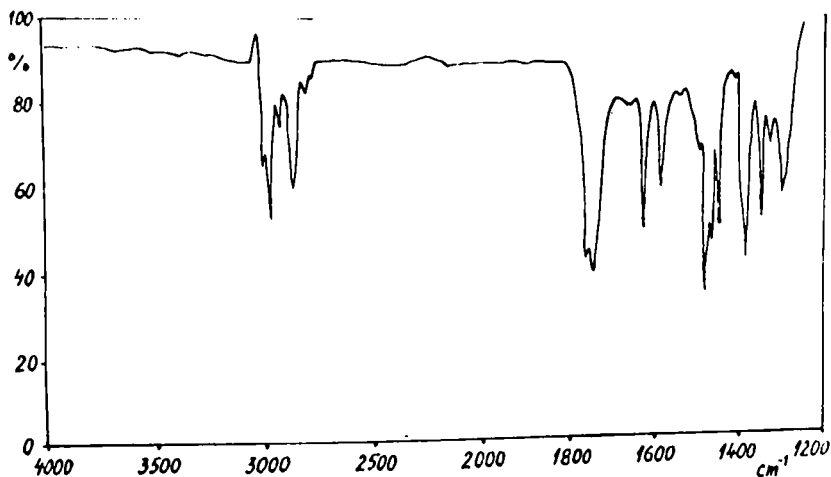


Fig.27. Spectrul în infraroșu (1200-4000 cm^{-1}) al isatin- α -clorurii, executat în cloroform.

Astfel, banda vibrației de valență a carbonilului apare la 1700-1710 cm^{-1} , iar banda vibrației de valență a grupării C=N

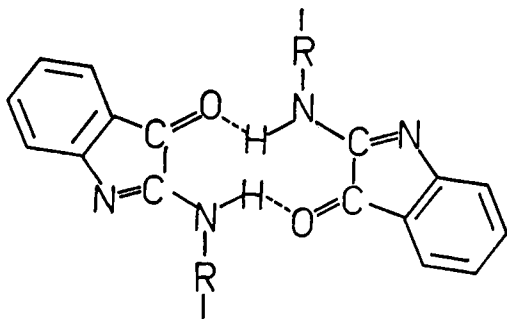
la 1610 cm^{-1} . Dacă la aceasta se mai adaugă și lipsa completă a unor benzi largi, caracteristice grupărilor N-H asociate în domeniul peste 3000 cm^{-1} , structura de mai sus, propusă în baza comportării chimice /143/, este pe deplin confirmată. În mod implicit se confirmă și pe această cale structura compuşilor de condensare cu aminele.

2-Arilaminoindoxilii prezintă două benzi intense în domeniul $1200\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$, care pot fi atribuite unor vibrații de valență C-N. Astfel de vibrații sînt în general responsabile pentru banda între 1250 și 1360 cm^{-1} la aminele aromatice, bandă care se deplasează spre lungimi de undă cu atît mai mari cu cît legătura respectivă are un caracter mai pronunțat de dublă legătură. În cazul nostru este foarte posibil ca banda dintre 1230 și 1320 cm^{-1} să se datorească legăturii azot - indoxil, dată fiind conjugarea foarte importantă a sistemului indoxilic cu perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot. Banda între 1190 și 1200 cm^{-1} se datorește probabil legăturii azot - sistem aromatic.

În domeniul $3270\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ toate spectrele examinate prezintă una sau două benzi foarte largi, denotînd grupări N-H asociate prin legături de proton. După cum reiese din tabelul 20 și din compararea figurilor 25 și 26, din acest punct de vedere combinațiile cercetate pot fi împărțite în două categorii. Toți compuşii prezintă o bandă cu un maxim în jur de 3400 cm^{-1} , dar foarte largă, începînd de la aproximativ 2500 cm^{-1} . Ea ar urma să se datorească unor grupări N-H cu un grad de asociere variabil, pornind de la grupări libere de acest gen, care apar în mod obișnuit în jur de $3450\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$, pînă

la unele cu o asociere relativ puternică.

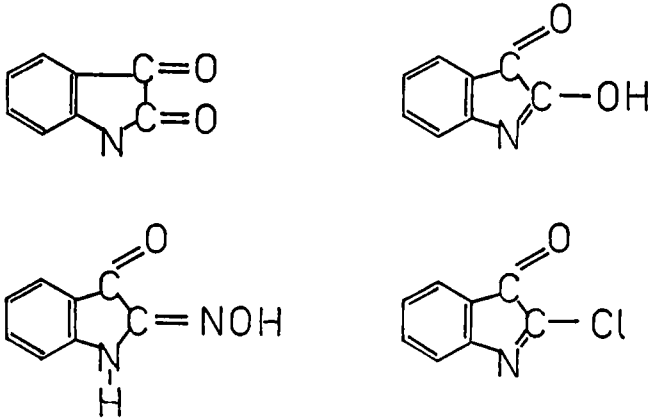
O parte din compușii discutați și anume (41), (44)-(47) (56), (58), (59) din tabelele 3 și 4 și în mai mică măsură (50)-(52) și (63) din aceleași tabele, adică cei derivând de la amine paradisubstituite, prezintă, alături de banda de mai sus, o altă bandă, de asemenea largă, la circa 2850 cm^{-1} . Este vorba de un N-H deosebit de puternic asociat care nu apare în mod obișnuit la aminele sau amidinele simple. El este însă adesea întâlnit în cazul unor sisteme capabile de a forma legături duble de proton. Presupunem că aceste legături pot fi formulate în cazul de față în felul următor:



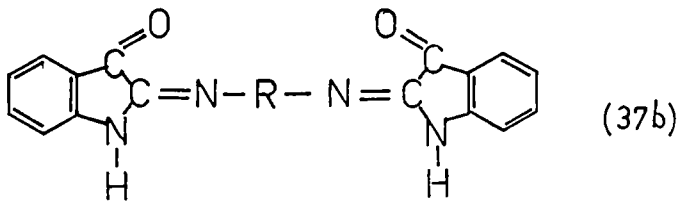
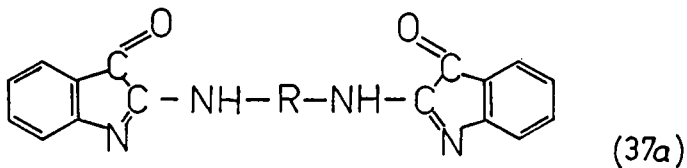
Compușii derivând de la amine metasubstituite sau de la diaminoantrachinone nu pot contracta astfel de legături de proton, fără îndoială datorită unor factori sterici.

Structura compușilor 2-amilaminoindoxilici, obținuți prin α -condensarea isatinei și a 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice, lasă să se întrevadă existența a două forme tautomere; (37a) și (37b). De altfel existența a două forme tautomere se discută chiar la isatină, unde datorită unor derivați ca O-alchil-eterii sau α -clorura pe de o parte și α -oxima sau α -fenilhidrazona pe de altă parte, se presupun

două structuri limită și anume una de lactamă și alta de lactimă /143,232,233/:

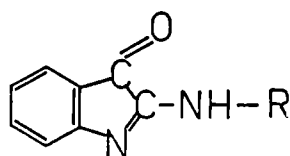
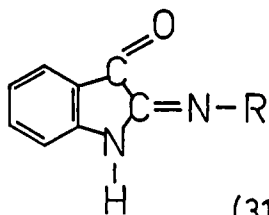


S-a putut stabili cu metode moderne de investigație că isatina ca atare există numai sub forma de lactamă și că tautomeria se manifestă numai la formarea derivaților α -substituiți.



Această tautomerie se extinde și asupra isatin-2-anilului. Existența a două forme tautomere, (31a) și (31b), la isatin-2-anil a fost descoperită de către Pummerer /234/. Confirmarea acestei tautomerii și chiar separarea derivaților tautomeri a fost adusă prin sinteza derivaților metilați și acilați. Callow și Hope /235/ au reușit, prin benzoilarea derivaților

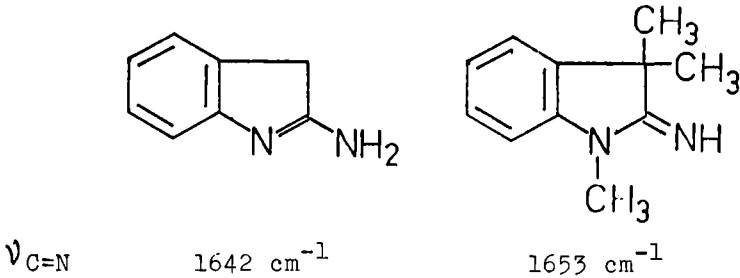
metilați ai isatin-2-anilului, să obțină doi compuși cu structură diferită, care reprezintă o dovadă în plus pentru existența formelor tautomere. În legătură cu prepararea și punerea



în evidență a formelor tautomere există în literatură o serie de controverse, care însă vin toate în sprijinul existenței tautomeriei /235-239/. Callow și Hope, de exemplu, susțin că isatin-2-anilul se poate obține numai pe cale indirectă, spre deosebire de Rupe și Apotheker, care au preparat isatin-2-anilul (forma lactimică) din isatin-2-clorură și anilină. Din determinările efectuate am observat că isatin-2-anilii se pot obține din isatin-2-clorură prin încălzire cu amine într-un solvent clorurat, rezultatele spectroscopice confirmând formarea isatin-2-anililor.

Compușii sintetizați în lucrarea de față sînt derivați substituți ai isatin-2-anilului. Este deci întemeiată presupunerea existenței a două forme tautomere cu structura (37a) și (37b). În baza vibrației de valență C=N credem că putem alege între cei doi tautomeri posibili pe cel cu grupare C=N endociclică (37a) ca fiind mai stabil, din aceleași considerente expuse mai sus, adică poziția benzii la numere de undă foarte mici. Totodată, analogia cu spectrul isatin-2-clorurii, în special în privința poziției benzii C=N, pledează de asemenea pentru alegerea formei tautomere (37a) ca fiind cea mai stabilă.

De fapt s-a demonstrat și în alte cazuri similare o frecvență mai ridicată pentru benzile C=N exociclice față de cele endociclice, de exemplu în cel al compușilor următori /240/:



4.1.2. Derivații 3-ariliminooxindolici

Compușii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice, care sînt derivați ai 3-ariliminooxindolului, se obțin fie plecînd de la 3,3-dicloroxindol, fie prin condensare directă. Producții celor două reacții sînt identici, după cum rezultă din compararea spectrelor în infraroșu ale celor doi derivați ai p-fenilendiaminei, redată în figura 28 /230/.

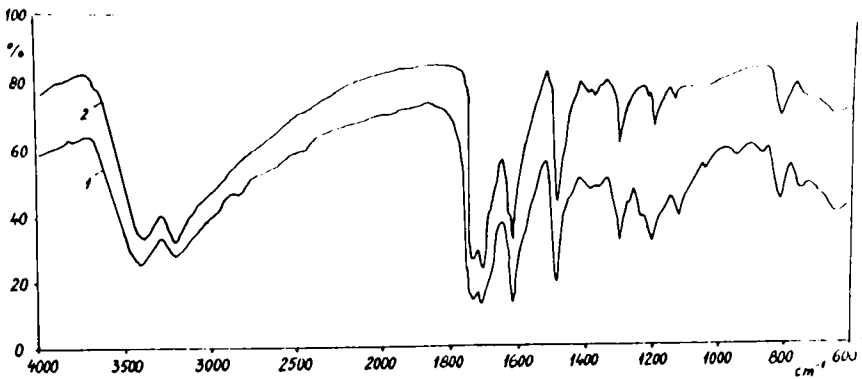


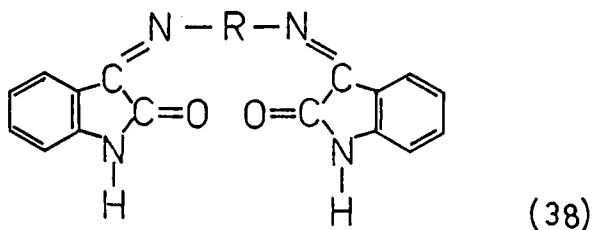
Fig.28. Spectrul în infraroșu ($600-4000 \text{ cm}^{-1}$) al pigmentului (67), conform tabelelor 6 și 7, obținut din 1,4-fenilendiamină și: a- β,β -diclorisatină; b- isatină, în pastilă de KBr.

Principalele benzi din spectrul în infraroșu ale sistemului 3-ariliminooxidolic în compușii cu structura (38) și (40).

Simbol	Compusul cercetat	Formula generală	Vibrețiile de valență corespunzătoare grupărilor										
			C=O	C=N	C=C (arom)	N-H	C-N		N-oxidol		N-aril	Alte grupe	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
(67)	1,4-fenilendiaină	(38)	1730	1710	1615	3400 3200	1300 1240	1200	-				
(69)	2,4-toluilendiaină	"	1725	1705	1620	3400 3200	1300 1250	1190	-				
(70)	Benzidină	"	1720	1700	1620	3400 3200	1300 1240	1200	-				
(71)	o-tolidină	"	1730	1710	1620	3370 3200	1300 1250	1190	-				
(72)	o-dianisidină	"	1730	1710	1620	3400 3200	1300 1250	1200	-				
(73)	3,3'-diclorbenzidină	"	1725	1710	1620	3350 3200	1310 1260	1200	-				
(75)	1,5-diaminoentrecchinonă	"	1745 1730	1705	1625	3400 f.largă	1300 1270	1200	-				
(76)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	"	1755 1730	1705	1620	3200 f.largă	1330 1295	1205	SO ₂	1310	1155		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(77)	4,4'-diaminodifenil eter	(38)	1755 1730	1700	1620	3200 f.largă	1330 1295	1205	C-0	1270 1140
(78)	4,4'-diaminodifenil metan	"	1750 1730	1700	1620	3200 f.largă	1325 1290	1200	-	-
(79)	4,4'-diaminodifenil sulfură	"	1750 1730	1700	1615	3200 f.largă	1320 1290	1200	-	-
(82)	1,4-fenilendiamină	(40)	1740	1700	1610	3400 3200	1320 1260	1200	-	-
(84)	Benzidină	"	1735	1695	1610	3400 3200	1310 1250	1190	-	-
(85)	o-tolidină	"	1740	1700	1615	3400 3200	1310 1250	1200	-	-
(88)	1,5-diaminoantrecinonă	"	1745	1695	1615	3400 3200	1310 1250	1200	-	-
(89)	4,4'-diaminodifenil sulfonă	"	1740	1700	1615	3400 3200	1320 1260	1200	SO ₂	1310 1160

În tabelul 21 se redau cele mai importante benzi caracteristice sistemului oxindolic, capabile să dea indicii asupra structurii compușilor cercetați. Prin atribuirea și interpretarea benzilor găsite s-a încercat verificarea structurii propuse pentru compușii menționați mai sus (38).



Oxindolul și derivații săi substituiți prezintă o bandă în domeniul 1710-1740 cm^{-1} atribuită unei grupări carbonilice /228, 241-243/, stabilindu-se astfel structura sa cetonică. În cazul de față apare o bandă în același domeniu, uneori foarte largă, lăsând să se întrevadă în mod clar existența unui dublet. În majoritatea cazurilor aceasta este dublată de o altă bandă la numere de undă ceva mai mici (Fig.28). Am atribuit banda de la 1720-1755 cm^{-1} vibrației carbonilului, iar cea de la 1695-1710 cm^{-1} vibrației de valență C=N.

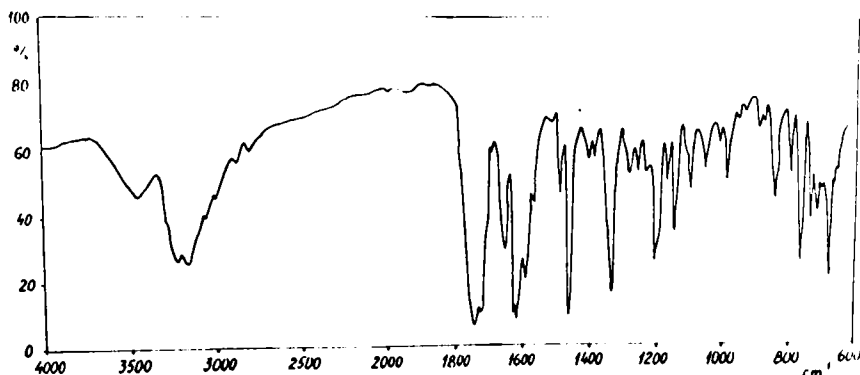
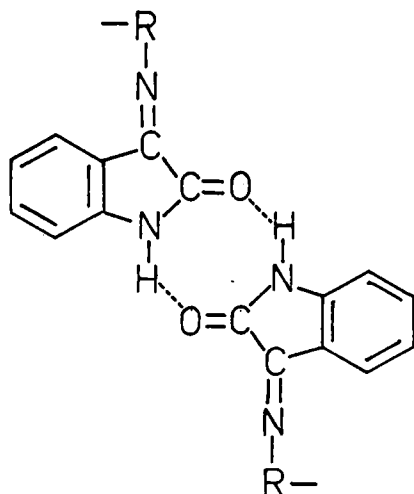


Fig.29. Spectrul în infraroșu (600-4000 cm^{-1}) al isatin- β -oxindolului, în pastilă de KBr.

În spectrul isatin- β -anilului (Fig.29), carbonilul apare la circa 1750 cm^{-1} , iar C=N la circa 1650 cm^{-1} . Diferența în ceea ce privește gruparea carbonilică poate fi pusă pe seama asocierii sale mult mai intense în derivații iminooxidolici față de isatin- β -anil. Deși diferența dintre banda C=N din isatin- β -anil și compuşii cercetați este apreciabilă, trebuie să remarcăm că în ambele tipuri de compuşii ea apare în mod evident într-un domeniu mult mai ridicat decât cel corespunzător grupării C=N endociclice din aminoindoxili.

Banda care apare în jur de 1610 cm^{-1} (Fig.30) a fost atribuită, datorită formei sale, exclusiv vibrațiilor de schelet ale nucleului aromatic.

Benzile largi de la 3400 și 3200 cm^{-1} reprezintă o grupare NH cu asociații prin legături de proton de diverse tării. Considerăm, și în acest caz, vibrațiile din jur de 3200 cm^{-1} ca fiind corespunzătoare unor asociații prin legături duble de proton de felul următor:



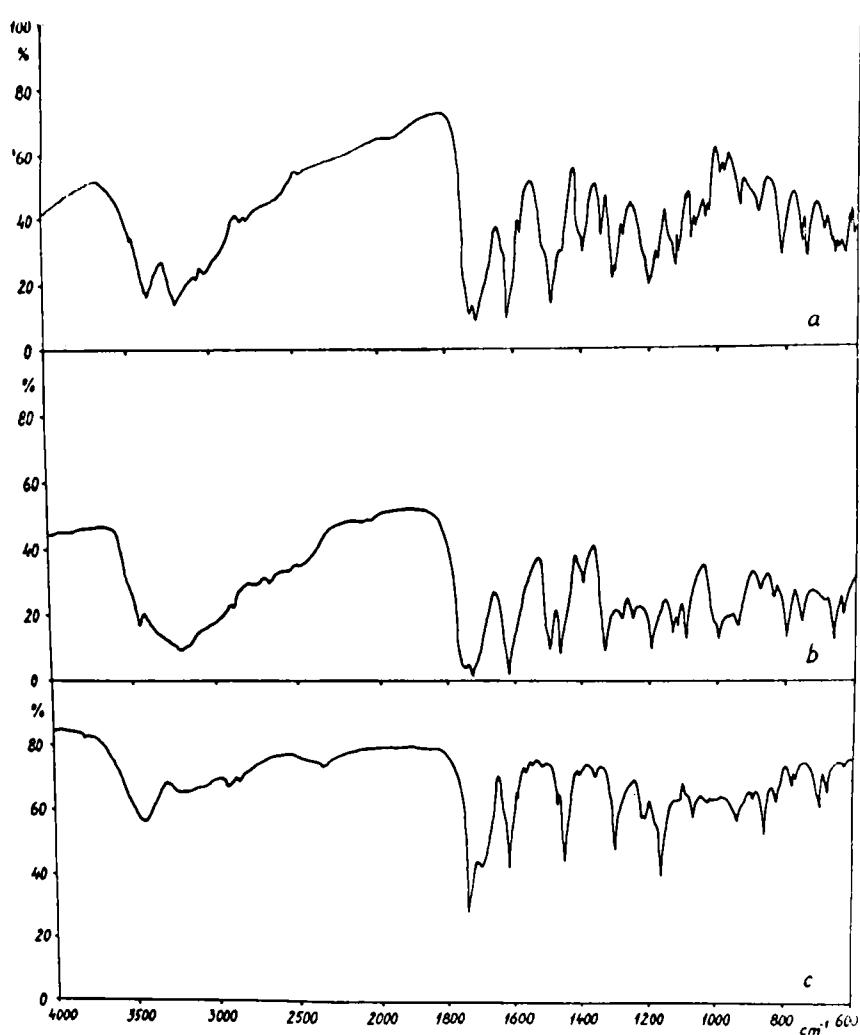


Fig.30. Spectrul în infraroșu ($600-4000\text{ cm}^{-1}$) al pigmentilor (71), (77) și (85), conform tabelelor 7 și 8, obținuți din: a- isatină și o-tolidină; b- isatină și 4,4'-di-aminodifenileter; c- 5,7-diclorisatină și o-tolidină, executat în pastilă de KBr.

Vibrațiilor C=N de valență li se atribuie un grup de benzi între 1300 și 1200 cm^{-1} .

Benzile caracteristice din spectrul în infraroșu al compușilor sintetizați corespund structurii presupuse pentru pigmentii obținuți. S-au efectuat de asemenea studii privind relația dintre structură și culoarea compușilor.

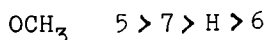
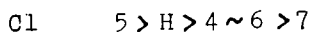
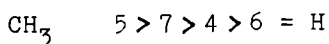
4.2. Spectrele în ultraviolet și vizibil.

Relații între structură și absorbția luminii.

Spectrele în ultraviolet și vizibil au oferit posibilitatea unui studiu în vederea stabilirii unor relații între structura compușilor și culoarea lor și au relevat probleme interesante privind legătura între structură și absorbția luminii.

S-a studiat în prealabil comportarea spectrală a isatinei și a derivaților ei clorsubstituiți, principalele produse de plecare. În acest sens, lucrările de literatură /161,226, 244/ oferă date suficiente. Principalele benzi de absorbție în ultraviolet și vizibil ale isatinei și derivaților ei clorsubstituiți sînt redată în tabelul 22.

Mangini și Passerini /226/ atribuie benzile de la 243 și 296-298 $m\mu$ din spectrul isatinei unui sistem cromofor benzoilic, iar banda de la 416 $m\mu$ unui sistem cromofor plicromidic. Efectul substituenților din nucleul benzenic asupra benzii de la 416 $m\mu$ al isatinei a fost studiat detaliat și poate fi redat schematic în felul următor:



Se observă că efectul cel mai puternic batocrom îl provoacă

substituția în poziția 5 a isatinei.

T A B E L U L 22

Principalele benzi de absorbție din spectrul în ultra-violet și vizibil ale isatinelor în etanol și dioxan.

Compusul isatinic	Solvent	λ_{\max}	$\log \epsilon_1$	λ_{\max}	$\log \epsilon_2$	λ_{\max}	$\log \epsilon_3$	λ_{\max}	$\log \epsilon_4$
isatină	etanol	210	4,13	242	4,37	296-298	3,53	416	2,87
	dioxan	-	-	-	-	292	3,47	406-410	2,99
4-Cl-isatină	etanol	216	4,23	243	4,29	309	3,45	410	2,93
	dioxan	-	-	-	-	300-304	3,42	400-404	3,07
5-Cl-isatină	etanol	214	4,16	248	4,26	296	3,25	426	2,73
	dioxan	-	-	-	-	290	3,32	414	2,96
6-Cl-isatină	etanol	216	4,18	252	4,35	302	3,70	408-410	2,90
	dioxan	-	-	-	-	296	3,69	398	3,03
7-Cl-isatină	etanol	216	4,23	245	4,21	302	3,38	404	2,84
	dioxan	-	-	-	-	298-302	3,38	402	3,05
5,7-diclor-isatină	etanol	216	4,25	247	4,25	302	3,35	408-410	3,15
	dioxan	-	-	-	-	300-302	3,38	402-406	3,26

În cazul substituției cu clor se observă un efect batocrom numai în cazul 5-clorisatinei, pe când în toate celelalte cazuri se înregistrează un efect hipsocrom. Efectul batocrom pentru substituția isatinei în poziția 5 se poate rezuma prin diferența de lungime de undă:

$$+ \Delta m\mu : \text{CH}_3 = 11 \approx \text{Cl} = 10 < \text{OCH}_3 = 56$$

Efectul batocrom maxim prin substituția în poziția 5 este întâlnit și la derivații indigoului și tioindigoului. El se explică prin faptul că substituentul din poziția 5 slăbește

conjugarea între restul fenilic și grupa iminică, ceea ce duce la o accentuare a conjugării în sistemul $-NH-CO-CO-$ /226/. În principiu, substituția în poziția 7 ar trebui să ducă la un efect similar cu cea din poziția 5. Fiind însă vorba de o poziție "peri", se pare că prin substituția cu clor acționează numai un efect inductiv care se traduce printr-o scădere a λ_{max} cu 12 m μ . În cazul substituției cu clor în pozițiile 5,7 ale isatinei avem de a face cu un efect combinat care în final duce la o ușoară scădere a lui λ_{max} , dar în schimb la o creștere a intensității absorbției.

Datele despre isatină și derivații ei substituiți reprezintă punctul de plecare pentru studiul spectroscopic al compușilor ei de condensare. Trebuie remarcat că astfel de studii au fost efectuate în serii de compuși cu structură asemănătoare. Elvidge și Linstead /85,86/ au studiat derivații ftalimidei, caracterizând din punct de vedere spectral 3-iminoizindolin-1-ona și derivații ei de condensare cu diamine aromatice. Pugin /75,76/ a studiat derivații tetraclorftalimidei obținute tot prin condensare cu diamine.

În cazul compușilor amintiți mai sus, absorbția luminii prezentată de iminoizindolinona, respectiv de tetraclorftalimida sau tetracloriminoizindolinona este mai puțin importantă pentru studiul culorii, acestea absorbind numai în ultraviolet. Altfel se prezintă situația în cazul compușilor de condensare ai isatinei, când atât isatina, cât și 5,7-diclorisatina absorb ca atare destul de intens în domeniul vizibil, ceea ce a impus investigarea spectrelor lor în ultraviolet și vizibil.

4.2.1. Absorbția în ultraviolet și vizibil
a compușilor de condensare

Benzile de absorbție în ultraviolet și vizibil pentru compușii de condensare ai isatinei cu diaminele, sintetizați în cadrul lucrării de față, ca și culoarea compușilor, sînt date în tabelul 23. Se observă că toți compușii derivați de la

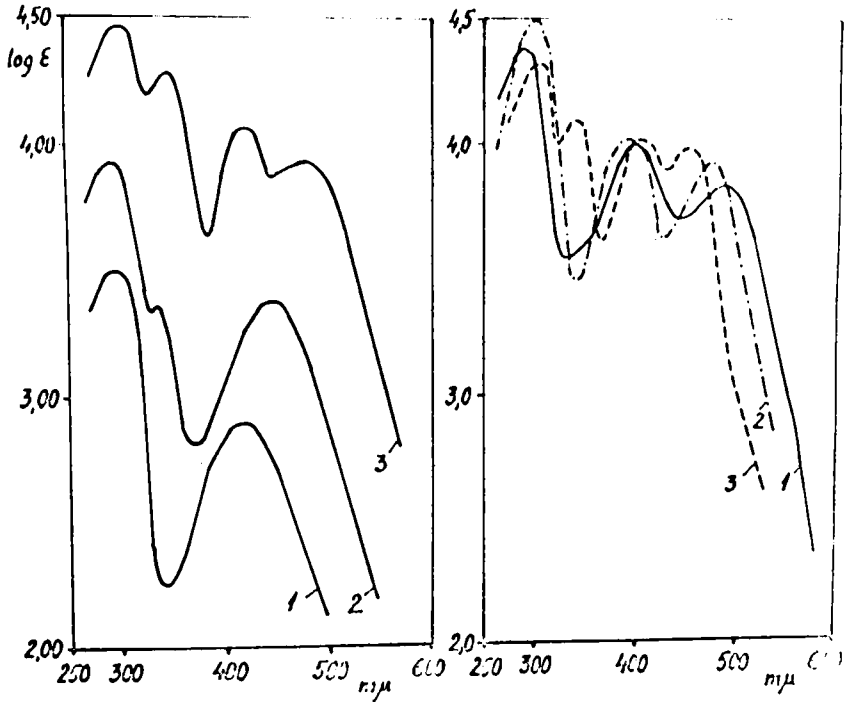


Fig.31. Spectrele de absorbție în ultraviolet-vizibil ale: 1- isatinei; 2- isatin- β -tolididei; 3- compusul (71) isatin- β -condensat cu o-tolidină.

Fig.32. Spectrele de absorbție în ultraviolet-vizibil ale compușilor de condensare cu o-tolidină: 1- (45) isatin- α -condensat; 2- (59) 5,7-diclorisatin- α -condensat; 3- (60) 5,7-diclorisatin- β -condensat.

T A B E L U L 23

Maximele de absorbție din spectrele în ultraviolet și vizibil ale compuşilor de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei.

Diamele corespun-zătoare lui R din formulele structurale.		Compuşi isatin- α -condensați	Compuşi isatin- β -condensați	Compuşii isatin- α -condensați	Compuşii isatin- β -condensați	5,7-diclor-Compuşii isatin- α -condensați		5,7-diclor-Compuşii isatin- β -condensați				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Sim- λ bol	Sim- λ bol	log \mathcal{E}_{\max}	Sim- λ bol	log \mathcal{E}_{\max}	log \mathcal{E}_{\max}	Sim- λ bol	log \mathcal{E}_{\max}	log \mathcal{E}_{\max}	Sim- λ bol	log \mathcal{E}_{\max}	log \mathcal{E}_{\max}
1,4-fenilen-diamină	(41)	295 400 467	4,467 4,050 3,914	(67)	304 345 415 465	4,411 4,264 4,002 3,883	(56)	302 391 445	4,371 4,085 3,998	(82)	308 340 400 425	4,333 4,271 4,088 4,007
		Culoare= brun				brun		galben-brun			galben-rcșcat	
1,3-fenilen-diamină	(42)	297 393 460	4,416 4,015 3,868	(68)	307 347 410 450	4,477 4,201 4,029 3,920		-	-	-	-	-
		Culoare=brun				cafeniu						
2,4-toluilen-diamină.	(43)	295 398 460	4,464 3,989 3,741	(69)	300 346 410 450	4,404 4,253 4,039 3,975	(57)	301 389 455	4,402 4,058 3,897	(83)	306 341 402 425	4,367 4,227 4,075 3,913
		Culoare=brun				brun		cafeniu			galben-rcșcat	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		297	4,483		306	4,309		302	4,421		308	4,326
	(44)	400	4,007	(70)	345	4,288	(58)	393	4,124	(84)	340	4,279
Benzidină		480	3,880		415	4,075		470	3,996		405	4,054
					470	3,991					440	3,976
		Culoare=brun- roscat			brun-roscat			maro			portocaliu	
		295	4,389		300	4,469		300	4,510		306	4,318
	(45)	400	4,008	(71)	346	4,274	(59)	392	4,027	(85)	340	4,203
o-tolidină		490	3,871		420	4,064		478	3,928		405	4,022
					480	3,935					453	3,981
		Culoare=brun- închis			brun			brun-roscat			roșu-brun	
		282	4,452		299	4,444		295	4,475		303	4,381
	(46)	393	4,016	(72)	345	4,299	(60)	388	4,112	(86)	341	4,302
o-dienisidină		490	3,842		424	4,044		480	3,876		410	4,078
					480	3,877					455	3,889
		Culoare=brun- închis			brun			brun-roscat			roșu-brun	
		285	4,501		298	4,336		300	4,528		308	4,368
	(47)	400	4,003	(73)	345	4,154	(61)	395	4,083	(87)	340	4,300
3,3'-diclor- benzidină		465	3,879		415	4,005		450	3,924		410	4,002
					460	3,900					440	3,917
		Culoare=brun- gălbui			brun-roscat gălbui			galben-brun			portocaliu	

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1,4-diamino- entracinonă	(48)	300 470 550	4,396 3,961 3,916	(74)	300 340 470 520	4,295 4,270 3,964 3,814	-	-	-	-	-	-
Culoare=negru-brun brun-negru												
1,5-diamino- entracinonă	(49)	320 482 560	4,335 3,950 3,910	(75)	310 345 465 510	4,324 4,266 4,001 3,976	(62)	320 463 490	4,296 3,977 3,923	(88)	320 345 440 485	4,331 4,262 4,027 3,964
Culoare=negru-brun brun-roșcat brun-roșcat												
4,4'-diamino- difenilsulfonă	(50)	302 405 480	4,405 4,017 3,948	(76)	302 340 418 474	4,316 4,288 4,047 3,860	(63)	306 410 465	4,336 4,085 3,895	(89)	308 340 411 460	4,375 4,286 4,045 3,873
Culoare=brun-închis cefeniu brun-deschis roșu-brun												
4,4'-diamino- bifenileter	(51)	298 400 474	4,377 4,042 3,957	(77)	296 345 424 444	4,302 4,271 4,011 3,862	(64)	305 394 467	4,368 4,031 3,947	(90)	305 342 410 430	4,402 4,313 4,037 3,923
Culoare=brun galben-brun maro galben-roșcat												

INSTITUTUL NAȚIONAL
 TIMIȘOARA
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

isatină absorb în ultraviolet, între 282 și 307 $m\mu$, iar cei derivați de la 5,7-diclorisatină între 295 și 308 $m\mu$, adică o bandă foarte apropiată de banda de 296 $m\mu$, respectiv 302 $m\mu$ prezentă în spectrul de absorbție al isatinei și 5,7-diclorisatinei, care sînt arătate și în figurile 31 și 32.

În ceea ce privește benzile de absorbție la lungimi de undă mai mari, în special cele din domeniul vizibil, se pot întrevădea anumite relații între structura compușilor de condensare și culoarea compușilor, respectiv absorbția luminii, care vor fi discutate în continuare.

4.2.2. Relații între structura compușilor și culoarea lor

Culoarea compușilor de condensare ai isatinei și ai 5,7-diclorisatinei cu diaminele depinde în mare măsură de structura lor. Studiind maximele de absorbție a luminii în soluție în funcție de structură, putem constata următoarele trei dependențe:

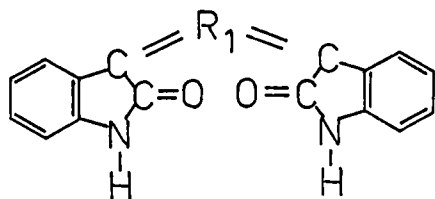
- influența naturii diaminei asupra culorii, așa cum s-a relevat și în capitolul 3 cu ocazia descrierii sintezei;
- influența substituției cu clor în restul isatinei asupra culorii compușilor;
- influența poziției de condensare a isatinei și 5,7-diclorisatinei asupra culorii și absorbției luminii.

Influența naturii diaminei asupra culorii compușilor se poate observa din datele redată în tabelul 23. În cele patru serii de compuși influența naturii diaminei este identică și se poate rezuma la următoarele:

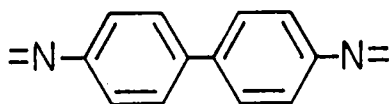
- mărirea numărului de duble legături sau mărirea siste-

mului conjugat duce la un efect batocrom; astfel, compusul β -condensat al isatinei cu 1,3-fenilendiamină este de culoare cafenie ($\lambda_{\max} = 410$ și $450 \text{ m}\mu$), cel cu 1,4-fenilendiamină de culoare brună ($\lambda_{\max} = 415$ și $465 \text{ m}\mu$), iar cel cu benzidină de culoare brun-roșcată ($\lambda_{\max} = 415$ și $470 \text{ m}\mu$);

- întreruperea conjugării se manifestă printr-un efect hipsocrom destul de pronunțat ca și prin micșorarea intensității culorii; astfel, la compușii de condensare de forma:



când R_1 este:

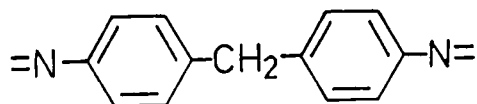


culoarea este brun-roșcată, iar:

$$\lambda_{\max} = 415 \text{ și } 470 \text{ m}\mu,$$

$$\log \epsilon_{\max} = 4,075 \text{ și } 3,991,$$

iar când R_1 este:



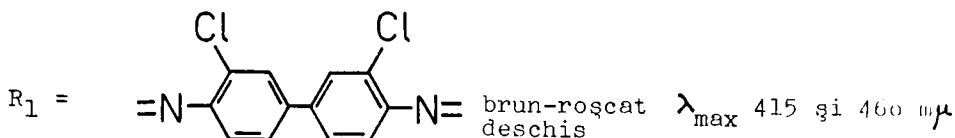
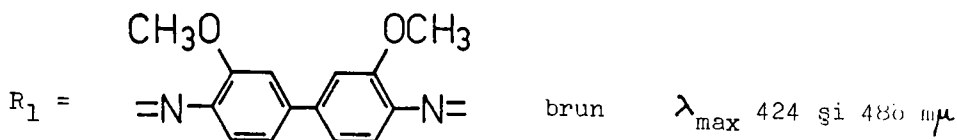
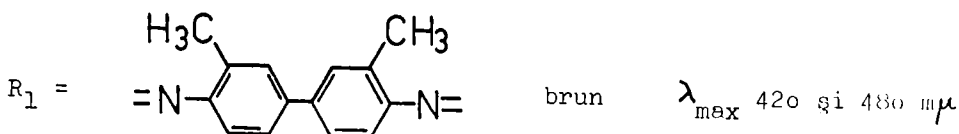
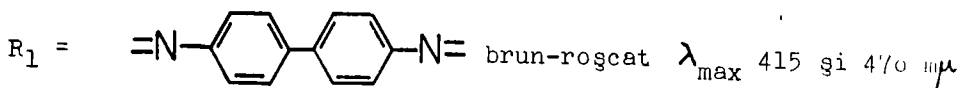
culoarea este brun deschis, iar:

$$\lambda_{\max} = 414 \text{ și } 454 \text{ m}\mu,$$

$$\log \epsilon_{\max} = 3,984 \text{ și } 3,892;$$

- auxocromii din molecula diaminei pot avea efect batocrom sau hipsocrom; astfel, în cazul compușilor arătați mai

sus, pentru diferiți R_1 situația este următoarea:



Ca și la pigmenții tetraclorizoindolinonici /75,76/ și azometinici /95-100/, influența naturii diaminei asupra culorii pigmenților este ușor sesizabilă, însă totuși nu se manifestă în măsura în care ne-am fi așteptat, având în vedere deosebirile în ceea ce privește maximele de absorbție ale diaminelor nesubstituite.

Influența substituției cu clor în restul isatinic asupra culorii compușilor de condensare reiese și ea din datele prezentate în tabelul 23. În ambele serii de compuși, adică α - și β -condensați, se poate observa un efect hipsocrom destul de important produs de substituția cu clor în poziția 5,7. Astfel, compușii β -condensați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei au următoarele caracteristici:

- cei condensați cu p-fenilendiamină au culoarea brună și galben-roșcată, λ_{\max} 415 și 465 $m\mu$ față de 400 și 425 $m\mu$;

- cei condensați cu benzidină au culoarea brun-roșcată și portocalie, λ_{\max} 415 și 470 $m\mu$ față de 405 și 440 $m\mu$;

- cei condensați cu o-dianisidină au culoarea brună și roșu-brună, λ_{\max} 424 și 480 $m\mu$ față de 410 și 455 $m\mu$.

Acest efect hipsocrom înregistrat la compușii de condensare este în concordanță cu datele privind benzile de absorbție ale isatinei, unde prin clorsubstituție în pozițiile 5 și 7 se înregistrează un $\Delta\lambda_{\max} = -8 m\mu$.

Spre deosebire de cazul pigmentilor tetraclorizoindolinonici /76/, unde prin substituția cu clor în 4,5,6,7 a restului izoindolinonic se înregistrează un efect batocrom față de compușii nesubstituiți, în cazul de față, fiind vorba de o substituție parțială a restului isatinic, efectul hipsocrom produs nu este surprinzător. Substituția totală în componenta heterociclică se pare că mărește mobilitatea electronică și prin aceasta accentuează tendința de asociere intramoleculară a compușilor. Substituția parțială nu produce acest efect.

Având de a face cu cite două serii de compuși izomeri obținuți prin α - și β -condensarea isatinei, respectiv a 5,7-diclorisatinei, trebuie ținut cont și de influența poziției de condensare a componentei isatinice asupra culorii compușilor. Din compararea datelor din tabelul 23, se observă clar că în toate cazurile compușii obținuți prin α -condensare prezintă nuanțe mai închise și λ_{\max} la lungimi de undă mai mari decât cei obținuți prin β -condensarea componentei isatinice cu aceeași diamină. Explicația pentru această diferență de culoare

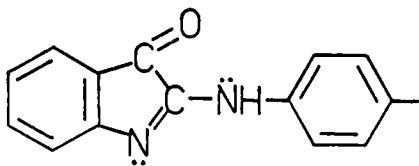
se poate da prin elucidarea structurii sistemului cromofor care stă la baza pigmentilor discutați.

4.2.3. Structura sistemului cromofor

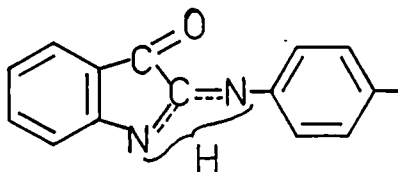
Pentru stabilirea structurii sistemului cromofor al compușilor sintetizați trebuie avut în vedere în primul rând faptul că substanța de plecare - isatina sau 5,7-diclorisatina - este colorată ca atare, avînd λ_{\max} la 416 și respectiv la 408-410 $m\mu$. Este o deosebire esențială față de alți compuși similari sintetizați din ftalimidă, care este incoloră.

Cromoforul isatinic suferă modificări prin condensarea cu diaminele aromatice, obținîndu-se un sistem cromofor extins. Avînd în vedere cele două moduri de condensare a isatinei cu diaminele - în pozițiile α și β -, vor lua naștere probabil două sisteme cromofore diferite. Acestea sînt redată simplificat în formulele următoare:

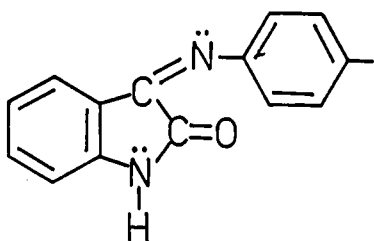
pentru α -condensare



respectiv, ținînd cont de posibilitatea tautomeriei



iar pentru β -condensare

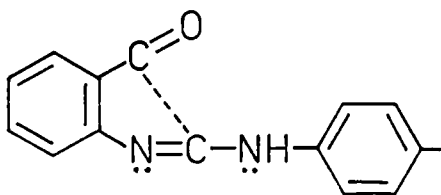


Compușii α -condensați prezintă în toate cazurile nuanțe mai închise, cu λ_{\max} deplasat spre lungimi de undă mai mari, decât compușii β -condensați. Trebuie arătat că și anilii isatinei prezintă aceeași diferență:

isatin- α -anilul - roșu-portocaliu, $\lambda_{\max} = 420 \text{ m}\mu$,

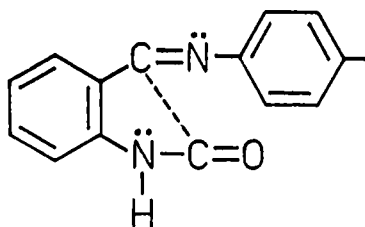
isatin- β -anilul - galben, $\lambda_{\max} = 395 \text{ m}\mu$.

Una din explicațiile plauzibile pentru acest fenomen poate fi dată prin stabilirea efectelor cromoforilor în structurile de mai sus. Astfel, în cazul compușilor α -condensați, dacă considerăm structura N,N'-difenilamidinică:



ca sistem cromofor de bază, avem de a face cu un sistem extins și intens colorat. Cromoforul $-C=O$ acționează doar în mică măsură asupra sistemului cromofor de bază, el acționând cu efectul $-E$ în special asupra nucleului aromatic.

Spre deosebire de compușii α -condensați, în cazul compușilor β -condensați sistemul cromofor de bază poate fi considerat ca o bază Schiff substituită:

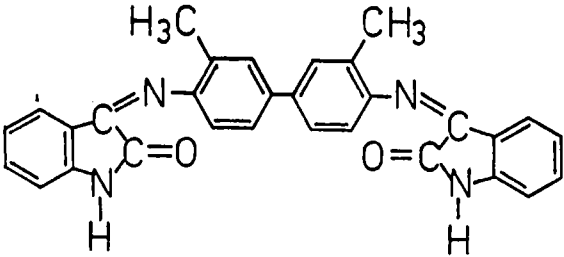
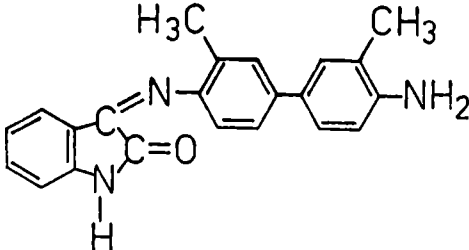


Asupra acestuia, ca și asupra nucleului aromatic alăturat, acționează doi cromofori cu efect contrar, $-C=O$ ($-E$) și $-NHC_6H_5$ ($+E$), legați între ei. Pe de o parte, sistemul fiind mai puțin extins, iar pe de altă parte influența cuplată a cromoforilor arătați nefiind mai importantă decât cea a grupării CO în cazul compuşilor α -condensați, este de așteptat ca compuşii β -condensați să prezinte benzi de absorbție la lungimi de undă mai mici decât cei α -condensați.

După cum ^{s-a} arătat în tabelul 23, toți compuşii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice prezintă în soluție două benzi de absorbție foarte largi situate în domeniul vizibil al spectrului. Una din benzi este aproximativ în domeniul de absorbție al isatinei, iar cealaltă este deplasată spre lungimi de undă mai mari.

Isatin- β -tolidida (compusul monocondensat al isatinei cu o-tolidină), în schimb, nu prezintă decât o singură bandă de absorbție în domeniul vizibil, după cum se vede mai jos. Banda de absorbție la lungimea de undă cea mai mare a compuşilor dicondenșați, mai mare decât cea a compuşilor monocondensați, indică existența unei conjugări continue între cele două componente (isatinică și diaminică). Rămîne însă neclar modul

în care se face această conjugare.

	$\lambda_{\max}, m\mu$	$\log \epsilon_{\max}$
	420	4,064
	480	3,935
	444	3,880

În vederea elucidării acestui fapt, am construit modelele moleculare din calote atomice, după Stuart și Briegleb, reprezentate în figurile 33-40. Pe baza acestor modele se pot face constatările formulate mai jos.

La compuşii studiaţi fiecare moleculă poate exista, teoretic, atât sub forma cis, cât şi sub forma trans. Care din cele două forme este cea predominantă, rămîne un fapt ne-elucidat.

Diamina nu poate fi adusă în acelaşi plan cu resturile isatinice, ceea ce se vede cel mai bine în figura 39, în cazul m-fenilendiaminei. Dar şi la p-diamine, în special la cele substituie în orto faţă de gruparea aminică, ca de exemplu la o-tolidină sau o-dianisidină, modelele prezintă cea mai mică tensiune atunci cînd planul părţii din mijloc (diamina) se află perpendicular pe planurile părţilor marginale (restu-



Fig.33. Forma cis a compusului α -condensat al isatinei cu 1,4-fenilendiamină.



Fig.34. Forma trans a compusului α -condensat al isatinei cu 1,4-fenilendiamină.



Fig.35. Forma cis a compusului α -condensat al 5,7-dicloroisatinei cu 1,4-fenilendiamină.

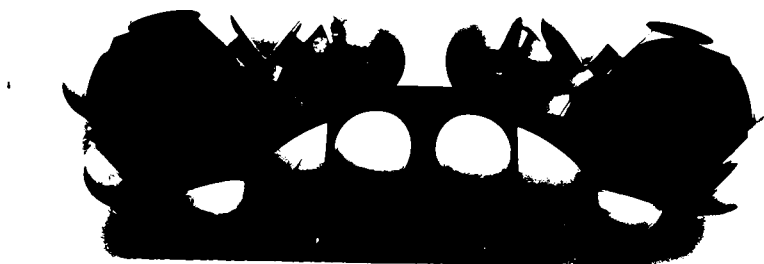


Fig.36. Forma cis a compusului β -condensat al indolei cu 1,4-fenilendiaminii.



Fig.37. Forma trans a compusului β -condensat al indolei cu 1,4-fenilendiaminii.

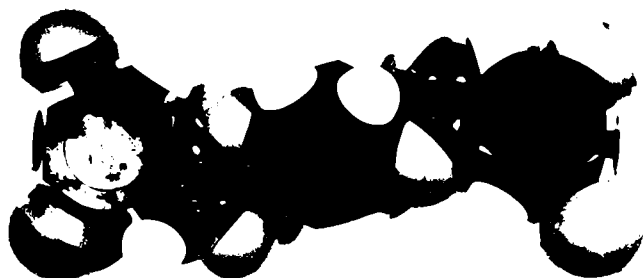


Fig.38. Forma trans a compusului β -condensat al 5,7-dictoriantinei cu 1,4-fenilendiaminii.



Fig. 39. Forma de dezvoltare intermediară a larvei de *Hydrobia ulmi* (L.) în stadiul de 3 zile.



Fig. 40. Forma de dezvoltare intermediară a larvei de *Hydrobia ulmi* (L.) în stadiul de 5 zile.

BIBLIOTECA CENTRALĂ

rile isatinice (figura 4o).

Un alt motiv pentru care diamina nu poate fi coplanară cu resturile isatinice, este vecinătatea grupării C=O din restul isatinic cu legătura azometinică între isatină și diamină. După cum se vede și din modelele atomice, gruparea carbonil produce principala împiedicare sterică din moleculă.

Chiar dacă modelele atomice nu pot constitui o imagine total exactă, există suficiente motive care să confirme imposibilitatea coplanarității celor trei părți componente ale moleculei. Apare deci o contradicție între lipsa aranjării coplanare a celor trei părți componente ale moleculei pe de o parte și deplasarea lui λ_{\max} spre lungimi de undă mai mari, atât față de isatină cât și față de isatinanili, care lasă să se întrevadă, pe de altă parte, o conjugare a electronilor π .

Aceeși contradicție există și în cazul pigmentilor tetraclorizoindolinonici, unde cele trei componente, două izoindolinonice și una diaminică, nu pot fi coplanare din motive sterice și totuși compusul este colorat față de componenții inițiali incolori. Pugin /76/ a încercat să explice contradicția între lipsa coplanarității și existența conjugării în moleculă prin analogia cu complexii intermoleculari colorați ai anhidridei ftalice cu o serie de molecule donoare de electroni (hidrocarburi aromatice, amine, fenoli). Acești complexi intermoleculari (produse de adiție) se comportă ca cromofori adevărați, asupra cărora acționează orice auxocrom atât fie în acceptorul, fie în donatorul de electroni. Pugin a lansat ipoteza că compușii tetraclorizoindolinonici s-ar comporta identic,

adică ar fi complecși intramoleculari de adiție în care mobilitatea electronilor puși în comun este mare.

De asemenea, azotul din funcțiunea azometinică poate juca un rol important în legătura dintre acceptorul de electroni (componenta izoindolinonică) și donatorul de electroni (diamina).

Chiar dacă teoria despre complexul intermolecular pare verosimilă, ea nu poate explica relațiile și dispunerea spațială care să permită conjugarea electronilor între diferitele părți ale moleculei și nu dă nici un fel de indicații cum și unde se produce hibridizarea orbitalilor electronilor π .

În cazul compușilor de condensare ai isatinei cu diaminele ar fi posibilă aceeași explicație. Se cunosc o serie de compuși moleculari ai isatinei cu hidrocarburi polinucleare și amine heterociclice mult mai intens colorați decât isatina /245,246/. Cum și în cazul isatinanililor aranjarea coplanară este exclusă, explicația închiderii culorii la compușii de condensare ai isatinei față de isatină ar putea fi formarea unor complecși intramoleculari între componentele isatinice și cea diaminică.

Din păcate nu s-au putut stabili condițiile spațiale care ar permite conjugarea între electronii diferitelor părți ale moleculei, după cum nu s-au stabilit nici posibilitățile de hibridizare a orbitalilor electronilor π ai sistemului.

5. STUDIUL COMPORTARII COMPUSILOR SINTETIZATI CA PIGMENTI ORGANICI

Inercarea unor compuși de sinteză ca pigmenți pentru mase plastice impune o serie de teste de colorare, de determinări de compatibilitate cu masele plastice ca și testele de rezistență a colorațiilor conform normelor. Pe lângă supunerea la aceste teste, compusul trebuie să prezinte proprietățile specifice pentru a putea fi utilizat ca pigment pentru mase plastice. Aceste proprietăți, ca insolubilitatea pronunțată în medii organice, rezistența excelentă la agenți chimici ca și forma și mărimea particulelor adecvată, au fost descrise anterior pentru compușii de condensare ai isatinei și corespund cerințelor ce se impun. Pe lângă aceste proprietăți, de o importanță deosebită la colorarea unor mase plastice ca poliiolefine sau PVC este și stabilitatea termică a compușilor de testat. Datorită faptului că stabilitatea termică determină alegerea unui pigment pentru colorarea unei anumite mase plastice, am considerat această proprietate legată direct de aplicabilitatea unui compus ca pigment.

5.1. Stabilitatea termică

Stabilitatea termică a pigmenților este una din cerințele fundamentale în aplicarea lor pentru colorarea maselor plastice. Comportarea termică în timpul procesului de colorare decide posibilitatea aplicării pigmenților. Condițiile deosebite din punct de vedere termic, la care este expus pigmentul

împreună cu masa plastică în timpul colorării pe mașini de prelucrare, reclamă în majoritatea cazurilor⁰ stabilitate termică pînă la temperaturi de 250-300°C /17,18,109/.

În toate cazurile întîlnite, testele de stabilitate termică a pigmentilor organici se fac prin determinarea punctului de topire și a temperaturii de descompunere, ca și prin teste de colorare la diferite temperaturi și compararea nuanțelor cu un etalon. Aceste determinări efectuate pentru compușii de condensare ai isatinei și ai 5,7-diclorisatinei cu diaminele au arătat puncte de topire peste 300°C, lipsa descompunerii termice pînă la temperaturi de 300°C și posibilitatea colorării maselor plastice (în speță polietilenă de înaltă presiune), fără modificări de nuanțe, pînă la temperaturi de 230°C.

Am considerat aceste indicații, însă, insuficiente pentru definirea comportării termice a unui pigment, mai ales că rezultatele determinărilor de mai sus nu sînt întotdeauna clare și corelabile.

Deoarece pentru studiul proprietăților termice a unor compuși organici ca morfolina, nitrozoanilinele și aminobenzimidazolii s-a aplicat cu succes analiza termică diferențială (DTA), termogravimetrică (TGA) și termogravimetrică diferențială (DTG) /247,248/, am încercat adaptarea acestor metode și la studiul comportării termice a pigmentilor organici heterociclici și, bineînțeles, al compușilor de condensare studiați în lucrarea de față.

5.1.1. Analiza termică aplicată la studiul pigmenților organici

Descrierea comportării termice a pigmenților organici prin analiză termică implică determinări atât de analiză termogravimetrică (TGA) cât și de analiză termică diferențială (DTA), care apoi trebuie verificate prin colorări pe mașini de prelucrare /249/. S-au luat în lucru, în acest sens, reprezentanți din clasele cele mai cunoscute de pigmenți, ca: disazoici, di-oxazinici, chinacridonici, perilenici, tetraclorizoindolinonici și ftalocianinici, dintre care reprezentantul ftalocianinic a fost ales ca standard privind stabilitatea termică.

Rezultatele analizei termogravimetrice efectuată pe o balanță termogravimetrică, la o viteză de încălzire de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ în aer static, sînt redată în tabelul 24. Din aceste rezultate se observă că la majoritatea pigmenților intervalul de descompunere începe la temperaturi peste 300°C , ceea ce permite utilizarea fără precauții la colorarea maselor plastice a compușilor respectivi. Numai în cazul pigmenților B și C din tabelul 24 descompunerea începe la 138 , respectiv 240°C . Acești pigmenți pot fi utilizați totuși pentru colorarea anumitor mase plastice.

S-a putut stabili că datorită situației apropiate a temperaturilor corespunzătoare maximului vitezei de descompunere și maximului DTA, acesta din urmă nu reprezintă o caracteristică a comportării termice a pigmenților în scopul colorării maselor plastice.

T A B E L U L 24

Rezultatele analizei termogravimetrice a unor
pigmenți organici.

Pigmentul cercetat	Interval de descompune- re, °C,	Pierdere de greu- tate,%	Reziduu la 550° %	Temp.max de vit. de desc. °C	Temp.max DTA °C	Temp.cri- tice °C
A Albastru solid PV-A2R (pigm. ftalocianinic)	361-470	83,9	16,1	413	448 exo- term	375
B Galben solid PV-GG (pigm. disazoic)	138-548	98,7	1,3	322	325 exo- term	220
C Violet solid PV-BL (pigm. dioxazinic)	240-492	96,1	3,9	438 462	446 exo- term	325
D Roșu solid PV-E5B (pigm. chinacridonic)	390-540	99,3	0,7	502	510 exo- term	477
E Roșu solid PV- B(pigm.perilen- tetracarboxilic)	394-532	98,7	1,3	516	520 exo- term	435
F Orange Irgazin RLT (pigm. tetraclorizo- indolinonic)	328-426 426-545	11,3 81,3	7,4	414 516	424 exo- term	400

Din alura curbei de descompunere din figura 41 se vede că din valoarea mică a vitezei de descompunere la începutul intervalului pentru pigmenții B și C din tabelul 24, am întrevăzut posibilitatea utilizării acestora la temperaturi ceva mai ridicate decât cea de 138, respectiv 240°C.

În acest sens s-au efectuat încercări de descompunere la temperaturi constante, situate peste cea a începutului de descompunere precum și încercări în curent de azot, spre deosebire de cele arătate în tabelul 24 care au fost efectuate în aer static. Încercările în curent de azot nu au adus schimbări

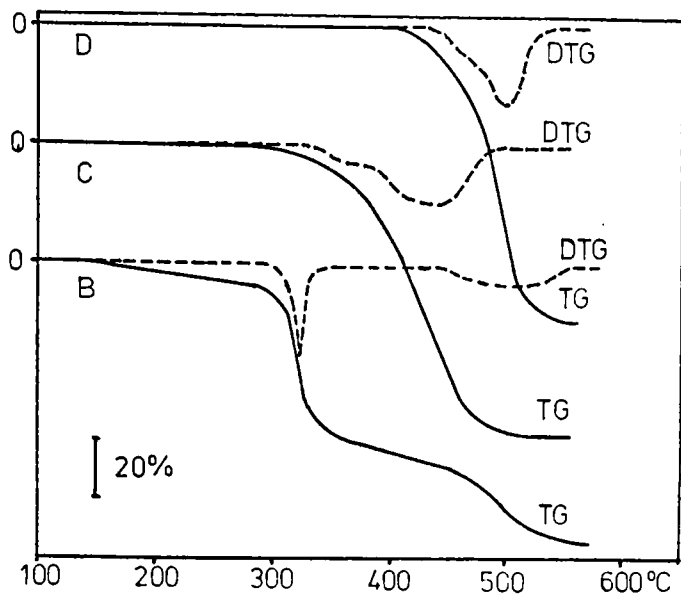


Fig.41. Curbele TG (—) și DTG (---) pentru pigmenții B,C și D din tabelul 24.

de rezultate, în schimb descompunerile efectuate la temperaturi constante asupra pigmentului C sînt:

	la 325°C	la 350°C
după 0 minute	4 %	8 %
" 10 "	5	11
" 20 "	7	17
" 30 "	10	25

Verificarea acestor rezultate prin colorări pe un extruder de granulare la 325°C, fără a se observa o degradare a pigmentului în timpul scurt de trecere prin extruder de 3-4 minute, a permis stabilirea unei caracteristici adiționale de descriere a comportării termice a pigmenților și anume temperatura critică de aplicare. Aceasta reprezintă temperatura la care se atinge o descompunere de 4% a produsului. Valorile temperaturii

critice indică o creștere simțitoare a pragului de temperatură maximă de aplicare.

Incercările de a reproduce parametrii de colorare pe mașini de prelucrare, prin mărirea vitezei de încălzire la 19, respectiv 25°C/minut nu au arătat modificări în comportarea termică a pigmentilor.

Putem conchide, deci, că pentru caracterizarea comportării termice a pigmentilor organici prin analiză termică sînt importante următoarele valori: temperatura începutului de descompunere, intervalul de descompunere și alura curbei de descompunere, temperatura critică, temperatura corespunzătoare maximului de viteză de descompunere ca și valoarea maximă a vitezei.

5.1.2. Comportarea termică a compuşilor sintetizați

În vederea testării aplicabilității compuşilor de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice ca pigmenți, s-a urmărit comportarea lor termică în timp și într-un domeniu larg de temperaturi prin analiză termogravimetrică și termică diferențială /250/.

Au fost supuși analizei termogravimetrice atât compuşii α -condensați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice (avînd formula generală 37 și 39), cît și compuşii β -condensați similari (avînd formula generală 38 și 40).

În tabelele 25 și 26 sînt redată rezultatele analizei termice prin parametrii semnificativi stabiliți anterior, pentru compuşii de α -condensare cei mai reprezentativi.

T A B E L U L 25

Analiza termogravimetrică a derivaților isatinei
cu formula generală (37).

Compus conform tabel 3	Diamina corespun- zătoare lui R din formula (37)	Interval de des- compunere °C	Pierdere de greu- tate, %	Temp.max. de desc. DTG, °C	Temp. criti- că, °C
(41)	1,4-fenilendiamină	263-605	96,8	460	295
(44)	benzidină	300-592	94,1	450	315
(45)	o-tolidină	281-578	91,6	452	310
(46)	o-dianisidină	261-633	94,4	462	307
(49)	1,5-diamino- antrachinonă	302-620	94,3	465	319
(50)	4,4'-diamino- difenilsulfonă	271-554	91,9	450	308
(52)	4,4'-diamino- difenilmetan	297-518	95,7	455	312

T A B E L U L 26

Analiza termogravimetrică a derivaților 5,7-diclor-
isatinei cu formula generală (39).

Compus conform tabel 4	Diamina corespun- zătoare lui R din formula (39)	Interval de des- compunere °C	Pierdere de greu- tate, %	Temp.max. vitezei de desc. DTG, °C	Tempe- ratură criti- că, °C
(56)	1,4-fenilendiamină	279-592	95,7	470	300
(58)	benzidină	307-613	94,2	465	322
(59)	o-tolidină	297-548	92,8	472	313
(62)	1,5-diamino- antrachinonă	310-593	93,1	477	325
(63)	4,4'-diamino- difenilsulfonă	287-564	95,4	460	312
(65)	4,4'-diamino- difenilmetan	306-524	94,9	470	320

Din tabelele de mai sus se observă că compușii de α -condensare a isatinei au în general o comportare termică satisfăcătoare pentru utilizarea lor ca pigmenți, deși unii reprezentanți (41,46,50) cu începutul intervalului de descompunere la temperaturi de 260-270°C și temperatura critică în jur de 300°C se situează la limita inferioară a posibilității de aplicare pentru colorarea poliolefinelor.

În schimb, la compușii α -condensați ai 5,7-diclorisatinei se observă o îmbunătățire a stabilității termice față de seria isatinică, ei fiind mai adecvați utilizării ca pigmenți.

Aceste prime constatări au constituit un îndemn pentru un studiu al efectului substituției cu halogeni la nucleele benzenice marginale și al efectului varierii diaminei utilizate în condensare asupra termostabilității compușilor. Acest studiu s-a efectuat asupra compușilor β -condensați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice (cu formula generală 38 și 40), datorită stabilității lor termice mai înalte decât a α -derivaților, după cum se va arăta în continuare.

Concomitent cu determinările efectuate asupra reprezentanților din seria isatinică, s-au supus descompunerii termice și cîțiva reprezentanți din seria pigmentilor izoindolinonici cu formula generală (17).

Pentru comparație au fost utilizate și rezultatele privind comportarea termică a altor reprezentanți ai claselor de pigmenți organici cu rezistență înaltă, și anume a unor pigmenți chinacridonici, dioxazinici, perilenici și ftalocianinici, redată mai sus.

Rezultatele analizei termogravimetrice pentru seria de compuși β -condensați ai isatinei cu diamine aromatice sînt date în tabelul 27. S-au determinat: intervalul de temperatură în care are loc descompunerea termică, pierderea în greutate la descompunere, respectiv reziduul rămas peste un prag de temperatură situat la 500-600°C și maximul vitezei de descompunere (curba DTG). Totodată a fost stabilită și temperatura critică de aplicare ca pigmenți a compuşilor.

T A B E L U L 27

Analiza termică a derivaților isatinei cu formula generală (38).

Compus conform tabel 7 R din (38)	Diamina cores-punzătoare lui R din formula (38)	Interval de descompunere, °C	Pierdere în greutate, %	Reziduu la 500-600°C, %	Temp. max. vit. desc. DTG, °C	Temp. critică, °C
(67)	1,4-fenilendiamină	286-621	98,2	1,8	470	320
(69)	2,4-toluilendiamină	290-590	96,3	3,7	488	312
(70)	benzidină	313-592	95,6	4,4	460	335
(71)	o-tolidină	295-537	95,3	4,7	470	332
(72)	o-dienisidină	305-586	95,3	4,7	475	327
(73)	3,3'-diclorbenzidină	316-525	96,1	3,9	468	340
(75)	1,5-diamino-antrachinonă	304-578	93,8	6,2	482	325
(76)	4,4'-diaminodifenilsulfonă	292-590	96,3	3,7	484 556	327
(77)	4,4'-diaminodifenileter	290-542	97,8	2,2	468	320
(78)	4,4'-diaminodifenilmetan	312-570	96,8	3,2	480	337
(79)	4,4'-diaminodifenilsulfură	291-564	97,1	2,9	470	320

Din rezultatele date în tabelul 27 se poate observa că natura diaminei nu influențează în măsură importantă nici temperatura începutului de descompunere, nici poziția maximului DTG și nici temperatura critică. Numai în cazul compușilor proveniți din diamine ce conțin legături eterice sau tioeterice (77,79) se remarcă o ușoară scădere a stabilității termice. Valorile se situează pentru toți compușii cercetați la 290-310°C pentru temperatura începutului de descompunere, 460-490°C pentru maximul DTG și 320-340°C pentru temperatura critică.

Față de valorile înregistrate pentru comportarea termică a compușilor α -condensați, în cazul compușilor β -condensați cu diaminele similare observăm o creștere cu aproximativ 20°C a tuturor temperaturilor caracteristice, ceea ce înseamnă o creștere sesizabilă a stabilității termice. Pentru exemplificare, în figura 42 se dă alura curbei de descompunere a compușilor de α - și β -condensare a isatinei cu benzidină.

Comportarea termică a derivaților β -condensați ai 5,7-diclorisatinei cu diamine reiese din rezultatele analizei termice date în tabelul 28.

Alura curbei de descompunere a compușilor β -condensați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu benzidină și o-tolidină este redată, pentru comparație, în figura 43.

Ca și la seria compușilor isatin- β -condensați, se poate observa că natura diaminei ca și substituția acestora în nucleu nu determină variații importante în comportarea termică. Comparând însă rezultatele analizei termice a compușilor din seria isatinică și a celor din seria 5,7-diclorisatinică, cu aceleași diamine, observăm o creștere generală a valorilor

caracteristice prin substituția cu clor în heterociclu.

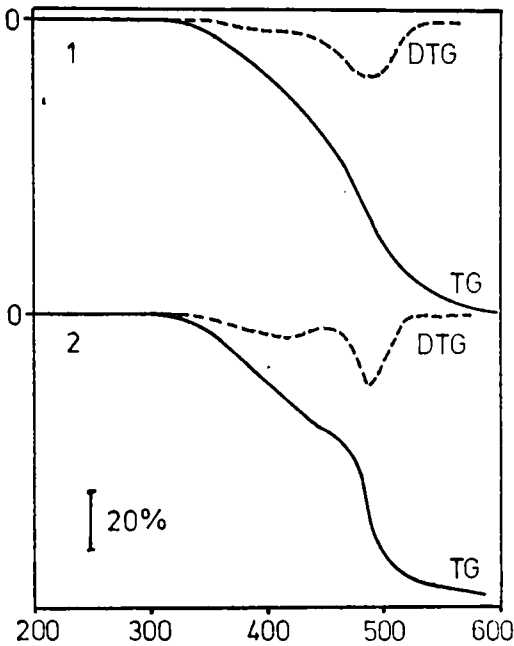


Fig.42. Curbele TG și DTG pentru derivații isatinei obținuți prin condensare cu benzidină în: 1-poziția α (44); 2-poziția β (70).

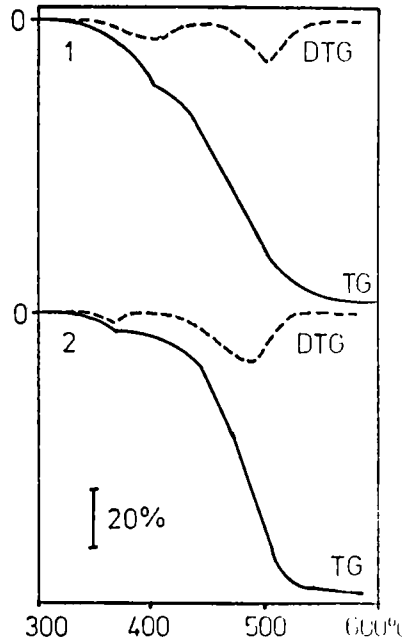


Fig.43. Curbele TG și DTG pentru compuşii de β -condensare ai 5,7-diclorisatinei cu: 1-benzidină (84); 2-otolidină (85).

Pentru derivații β -condensați avem, de exemplu, temperatura începutului de descompunere 310-330°C față de 286-316°C, temperatura pentru maximul DTG 487-503°C față de 460-484°C, iar temperatura critică de stabilitate termică 350-367°C față de 312-340°C.

Rezultate asemănătoare se obțin și în seria izoindolinonică (17). Compușii nesubstituiți cu clor în nucleul ftalimidic prezintă valori sensibil mai mici decât cei din seria izoindolinonică (β). Prin substituția totală cu clor a nucleului ftalimidic

midic, prin care s-a obținut o serie foarte importantă de pigmenți (tetraclorizoindolinonici), valorile ce caracterizează comportarea termică se ameliorează apreciazabil.

T A B E L U L 28

Analiza termică a compușilor derivați de la
5,7-diclorisatină cu formula generală (40).

Compus Diamina cores-		Interval	Pierdere	Reziduu	Temp.max.	Temp.
conform punzătoare		de des-	de greu-	la 600°	vit. desc.	cri-
tabel 8 R din formula		compu-	tate,%	%	DTG, C	tiei
(40)		C				C
(82)	1,4-fenilen-diamină	308-576	93,3	6,7	491	350
(83)	2,4-toluilen-diamină	310-558	92,6	7,4	494	362
(84)	benzidină	322-630	91,3	8,1	495	350
(85)	o-tolidină	320-531	93,8	6,2	492	355
(86)	o-dianisidină	320-584	93,4	6,6	490	355
(87)	3,3'-diclor-benzidină	331-551	92,6	7,4	503	367
(88)	1,5-diamino-antrachinonă	318-615	91,8	8,0	495	360
(89)	4,4'-diamino-difenilsulfonă	315-544	94,1	5,9	489	351
(90)	4,4'-diamino-difenileter	312-574	95,3	4,7	492	353
(91)	4,4'-diamino-difenilmetan	329-531	93,8	6,2	501	361
(92)	4,4'-diamino-difenilsulfură	313-579	94,2	5,8	487	351

Rezultatele date în tabelul 29 indică pentru începutul de descompunere temperaturi de 298-328°C, pentru temperatura maximului DTG două valori care oscilează între 393-414°C și 478-516°C, iar pentru temperatura critică valori între 345-400°C. Existența a două maxime ale vitezei de descompunere se

observă și din alura curbelor de descompunere TG date în figura 44.

T A B E L U L 29

Analiza termică a derivaților tetraclor-
izoindolinonici cu formula (17).

Diamina corespun- zătoare lui R din formula (17)	Interval de des- compunere, °C	Pierdere în greutate, %	Reziduu la 600 °C, %	Temp. max. mului DTG, °C	Temp. critică, °C
A 2,4-toluilendiamină	298-410 410-555	17,8 80,9	1,3	405 500	390
B benzidină	328-426 426-545	11,3 81,3	7,4	414 516	400
C o-tolidină	308-401 401-492	23,8 71,7	4,5	393 478	345

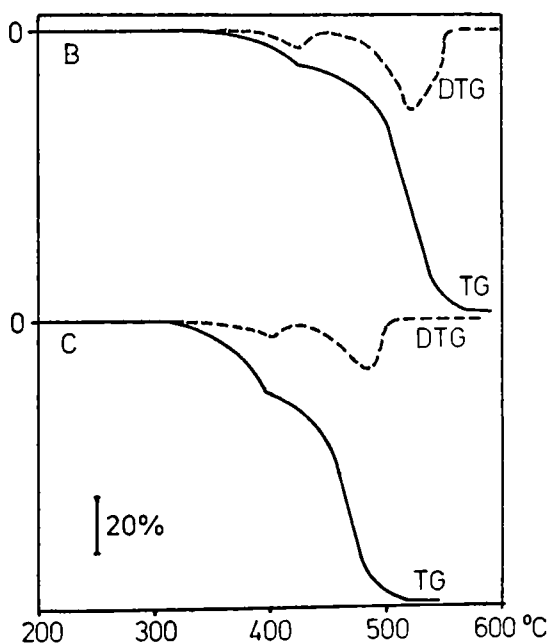


Fig.44. Curbele TG și DTG pentru pigmenții tetracloroizoindolinonici obținuți cu: benzidină (B); o-tolidină (C), conform tabelului 29.

Ca și în seriile derivaților isatinici, nu se observă nici aici o influență deosebită a naturii diaminei asupra comportării termice a compușilor.

Se poate conchide, din comparația rezultatelor analizei termice a celor trei serii de compuși și anume isatin- β -condensați (38), 5,7-diclorisatin- β -condensați (40) și 4,5,6,7-tetraclorizoindolinonici (17) cu diamine aromatice, că comportarea termică este influențată în măsură importantă numai de substituția cu halogen în nucleul heterociclic și este practic independentă de natura diaminei din care s-au format.

Trebuie arătat că pe lângă temperaturile date în tabelele 25-29 și determinate prin analiză TG și DTG, s-au stabilit și temperaturile maximului DTA care, fiind însă în toate cazurile foarte apropiate de temperatura maximului vitezei de descompunere DTG, pot fi considerate valori ce nu aduc date noi în caracterizarea comportării termice a compușilor, motiv pentru care nu au fost incluse în tabele.

Comparând comportarea termică a compușilor din seria isatinică și 5,7-diclorisatinică cu cea a compușilor din seria tetraclorizoindolinonică (tabelul 29), sau cu cea a unui pigment dioxazinic (C), chinacridonic (D) sau ftalocianinic (A), (tabelul 24), putem afirma că ea este apropiată de cea a celor mai termorezistenți pigmenți organici și satisface, deci, în cea mai mare măsură cerințele colorării maselor plastice pe margini de prelucrare.

5.2. Colorarea maselor plastice cu compuşii sintetizaţi.

Teste pe maşini de prelucrare.

Compuşii de condensare ai isatinei şi ai 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice, după ce au fost examinaţi în privinţa nuanţei, a solubilităţii în solvenţi organici, a stabilităţii la agenţi chimici, cât şi a texturii şi mărimii particulelor şi a stabilităţii termice, pot fi consideraţi corespunzători ca pigmenţi pentru mase plastice. A fost necesară, în continuare, verificarea posibilităţilor de colorare, care în cazul de faţă a fost efectuată numai pe termoplaste, şi determinarea pe epruvetele pigmentate a rezistenţelor la lumină şi migrare, teste deosebit de importante în acest domeniu.

Colorarea termoplastelor cu compuşii sintetizaţi a fost efectuată după procedeele general aplicate /109,251-253/. Au fost încercate: procedeul colorării uscate, procedeul colorării prin extrudare şi procedeul preamestecurilor. Pentru găsirea procedeeului optim de colorare, încercările au fost efectuate pe polietilenă de înaltă presiune.

Procedeul colorării uscate, respectiv de colorare prin amestecare uscată, a fost realizat în două variante: în prima fază, comună ambelor variante, s-a realizat amestecarea pulberii de pigment cu granulele de polimer într-un amestecător tambur, iar în faza a doua amestecul a fost utilizat pentru alimentarea fie a unei maşini de injecţie cu şnecc piston, fie a unui extruder de suflat folie cu şnecc obişnuit cu profil pentru poliiolefine. S-au executat încercări de colorare cu o serie de compuşii de testat şi pentru comparaţie s-a utilizat un pigment

chinacridonic. În toate cazurile s-a lucrat la o concentrație de pigment de 0,2%. Pe materialele pigmentate s-au efectuat măsurători de determinare a mărimii medii a particulelor, descrise în capitolul 3.7, pentru a avea o imagine a dispersiei pigmentului în polimer. Rezultatele sînt redată în tabelul 30.

T A B E L U L 30

Dispersia pigmentilor în polimer realizată
prin procedeul colorării uscate.

Compus conform tabelelor 3,4,7,8	Condensare componenta isatinică	între : diamina	Mărimea medie a par- ticulelor, prin injecție	extrudare
(44)	α -isatinic	benzidină	1,5	1,2
(45)	α -isatinic	o-tolidină	1,5	1,2
(59)	α -5,7-diclor- isatinic	o-tolidină	1,3	1,0
(70)	β -isatinic	benzidină	1,4	1,1
(70)*	β -isatinic	benzidină	1,1	0,8
(71)	β -isatinic	o-tolidină	1,4	1,0
(71)*	β -isatinic	o-tolidină	1,1	0,8
(73)*	β -isatinic	3,3'-diclorben- zidină	0,9	0,8
(75)*	β -isatinic	1,5-diaminoan- trachinonă	1,1	0,8
(84)*	β -5,7-diclor- isatinic	benzidină	1,0	0,7
(85)*	β -5,7-diclor- isatinic	o-tolidină	0,9	0,7
(87)*	β -5,7-diclor- isatinic	3,3'-diclorben- zidină	0,8	0,6
(88)*	β -5,7-diclor- isatinic	1,5-diaminoan- trachinonă	0,9	0,6
(91)*	β -5,7-diclor- isatinic	4,4'-diaminodi- fenilmetan	1,0	0,7
	Pigment chinacridonic		0,7	0,6

x- obținuți prin condensare directă.

Din rezultatele de mai sus se observă, în primul rînd, că toți

compuşii obţinuţi prin condensare directă (supuşii procesului de pastificare acidă, deci unei dispersări) prezintă valori comparabile ale mărimii medii a particulelor cu cea a pigmentului chinacridonic. Restul compuşilor sînt mult mai slab dispersaţi. Totodată, se observă o diferenţă aproximativ constantă între dispersia compuşilor realizată prin injecţie, respectiv extrudere. Aceasta se explică prin puterea de omogenizare şi amestecare sensibil mai mare a şnecului extruderului. Domeniul optim al mărimii medii a particulelor pentru pigmentări fiind $0,1-0,5 \mu$, constatăm că limita maximă este în toate cazurile depăşită. Colorările cu dispersia cea mai apropiată de limita de $0,5 \mu$ se realizează prin extrudere cu pigmentul chinacridonic şi compuşii de condensare (87) şi (88). În concluzie, în cazul compuşilor studiaţi, procedeul colorării uscate nu dă rezultate satisfăcătoare pe maşini de injecţie, iar pe extrudere numai pentru o parte din compuşii.

Avînd în vedere rezultatele în general nesatisfăcătoare obţinute prin procedeul colorării uscate, au fost încercate alte două procedee de colorare: colorarea prin extrudare şi granularea şi colorarea cu preamestecuri colorate, preparate în prealabil.

Colorarea prin extrudare şi granularea s-a realizat prin amestecarea într-un tambur amestecător a polimerului (încercările preliminare au fost efectuate pe polietilenă de înaltă presiune şi PVC granulat sau pulbere) cu pulberea de colorant, urmată de trecerea printr-un extruder cu două şnecuri cu putere mare de malaxare şi dispersare, în final avînd loc granularea. Granulele colorate, astfel obţinute, pot fi utilizate pentru

orice prelucrare ulterioară, realizându-se dispersii excelente ale pigmentului în masa plastică respectivă. Concentrația pigmentului în granulatul colorat a fost aceea stabilită pentru nuanța finală dorită. Ea a variat între 0,1 și 0,5 % față de polimerul de colorat.

Colorarea cu preamestecuri colorate are loc în mod asemănător. Preamestecurile colorate se realizează de preferință cu polimerul care va fi colorat în final. Astfel, s-au preparat preamestecuri din compușii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu polietilenă de înaltă presiune și polietilenă de joasă presiune, utilizabile în continuare pentru colorarea poliolefinelor. Prepararea preamestecurilor colorate are loc de asemenea prin amestecarea uscată a polimerului granulat cu pulberea de pigment și apoi trecerea printr-un extruder cu două șnecuri urmată de granulare, cu precizarea că în acest caz concentrația pigmentului față de polimer este mai ridicată. S-au obținut preamestecuri cu 2,5 și respectiv 10% pigment. Pentru colorarea finală, în funcție de nuanța dorită, la preamestecul colorat granulat se adaugă polimerul de colorat într-o astfel de cantitate încât concentrația finală a pigmentului să varieze între 0,1 și 0,5 %. Se amestecă uniform preamestecul cu polimerul și se prelucrează prin procedeul preconizat.

Atât prin colorarea prin extrudere și granulare, cât și prin colorarea cu preamestecuri colorate, dispersia compuşilor testați în masa plastică colorată a fost mult superioară celei realizate prin procedeul colorării uscate. Acest lucru a putut fi observat prin determinarea mărimii medii a particulelor,

obținându-se rezultatele redată în tabelul 31.

T A B E L U L 31

Dispersia pigmentilor realizată prin extrudare.

Compus conform tabelelor 3,4,6,7,8	Condensare între ; componenta isatinică	diamina	Mărimea medie a parti- culelor, la extrudarea de film din granulat preamestec colorat prin și polimer extrudare natur	
(45)*	α -isatinic	o-tolidină	0,5	0,7
(59)*	α -5,7-diclor- isatinic	o-tolidină	0,4	0,7
(70)	β -isatinic	benzidină	0,3	0,4
(71)*	β -isatinic	o-tolidină	0,5	0,8
(71)	β -isatinic	o-tolidină	0,3	0,3
(72)	β -isatinic	o-dianisidină	0,2	0,3
(73)	β -isatinic	3,3'-diclor- benzidină	0,2	-
(75)	β -isatinic	1,5-diamino- antrachinonă	0,3	-
(84)	β -5,7-diclor- isatinic	benzidină	0,3	0,4
(85)	β -5,7-diclor- isatinic	o-tolidină	0,2	0,3
(86)	β -5,7-diclor- isatinic	o-dianisidină	0,2	0,3
(87)	β -5,7-diclor- isatinic	3,3'-diclor- benzidină	0,2	0,2
(88)	β -5,7-diclor- isatinic	1,5-diamino- antrachinonă	0,2	0,3
(91)	β -5,7-diclor- isatinic	4,4'-diaminodi- fenilmetan	0,3	0,3
	Pigment chinacridonic		0,1-0,2	0,2

x- pigmenti obținuți din α -clor-, respectiv β, β -di-
clorisatine și diamine.

Din rezultatele de mai sus se observă că, și în acest caz, com-
pușii obținuți prin sinteză directă sînt mai adecvați utilizării

rii ca pigmenți decât cei obținuți din isatinele clorurate în prealabil la heterociclu. Dispersia realizată cu compușii sintetizați este excelentă în toate cazurile și se apropie în general de cea a pigmentului chinacridonic. Dispersia cea mai bună o prezintă produșii de condensare ai 5,7-diclorisatinei cu diamine, obținuți prin sinteză directă, produși care prin natura procedurii de preparare au suferit deja o dispersare.

Concomitent cu descrierea procedurilor de colorare aplicate și testate, am enumerat și o parte din procedurile de prelucrare susceptibile pentru colorări. Acestea sînt în primul rînd extrudarea urmată de granulare, apoi extrudare și suflarea de film și folie, extrudarea în plăci, profile și țevi ca și extrudarea pentru suflarea de corpuri goale. Pentru colorare se pretează și diferitele procedee de injecție. De asemenea ea se poate executa și pe valțuri sau în malaxoare. În toate cazurile parametrii de lucru au o deosebită importanță. Temperatura de prelucrare în cazul injecției este mai ridicată decât la celelalte procedee și deci impune o termostabilitate mărită a pigmentilor utilizați pentru colorare. În plus, efortul de malaxare sau consumul de energie specifică este parametrul care influențează dispersia pigmentilor în masa plastică. Din acest punct de vedere extrudările de granulare cu două șnecuri realizează cele mai bune dispersii. Consumul de energie specifică optim, în cazul colorării poliolefinelor, se situează între 0,2-0,3 kW/kg. O importanță deosebită pentru realizarea unei dispersii bune a pigmentului, în cazul utilizării extruderelor cu un singur șnec, o are raportul L/D (lungimea șnecului pe

diametru), care trebuie să fie peste 20.

În ceea ce privește temperatura de prelucrare în timpul colorării, există în primul rând o dependență a ei de natura masei plastice care se colorează. Temperaturile optime de prelucrare pentru polimerii pe care s-au efectuat încercări de colorare cu compuşii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei sînt date în tabelul 32.

T A B E L U L 32

Dependența temperaturii de prelucrare de natura polimerului de colorat.

Polimerul de colorat	Temperatura de prelucrare în timpul colorării prin:	
	extrudare, °C	injecție, °C
Polietilenă de înaltă presiune	180-220	220-240
Polietilenă de joasă presiune	200-240	240-260
Polipropilenă	200-250	260-300
PVC plastifiat	160-190	200-220

În toate cazurile, termostabilitatea compuşilor de condensare testați ca pigmenți a fost superioară temperaturilor de prelucrare impuse. Nu s-au observat modificări de nuanțe în timpul colorării.

O importanță deosebită pentru colorarea maselor plastice o are concentrația pigmentului. Pentru realizarea unei anumite intensități a colorației, concentrația pigmentului care trebuie utilizată depinde de puterea de colorare a pigmentului. Aceasta la rîndul ei depinde de intensitatea absorbției lumii

și de dispersia pigmentului.

Intrucât dispersarea în polimeri a compușilor de sinteză testați este aproximativ identică cu cea realizată cu un pigment chinacridonic luat ca etalon, rezultă că diferențierile posibile în ceea ce privește puterea de colorare depind de intensitatea de absorbție a luminii. Compușii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice prezintă la λ_{\max} în domeniul vizibil pentru $\log \mathcal{E}_{\max}$ valori între 3,8 și 4,1 față de $\log \mathcal{E}_{\max}$ de 4,251 pentru compusul chinacridonic. Deci compușii testați au o putere de colorare puțin mai redusă decât etalonul ales.

Aceste considerații au putut fi verificate și practic prin determinarea concentrației necesare realizării unei anumite intensități de colorare. S-a obținut, astfel, pentru colorări transparente, concentrația necesară de pigment chinacridonic de 0,05-0,1%, iar pentru o intensitate similară concentrația compusului 5,7-diclorisatinic (8^b) de 0,2-0,3%. Puterea de colorare a compușilor testați este deci inferioară pigmentului chinacridonic, însă suficient de mare pentru a-i putea utiliza cu bune rezultate ca pigmenți pentru mase plastice.

În încercările de colorare cu derivații isatinici s-au realizat atât colorări transparente cât și colorări opace.

Pentru colorările transparente (respectiv semitransparente la poliiolefine și PVC) concentrația necesară a pigmentului a fost între 0,1-0,5% (în funcție de nuanță). Pentru colorări opace s-au utilizat adausuri de bioxid de titan. Concentrația necesară de pigment a fost în acest caz mai mare și anu-

me de 0,2-0,8%, iar concentrația de TiO_2 utilizată a fost de 2-4 ori mai mare decât concentrația pigmentului.

5.3. Comportarea pigmentilor introduși în mase plastice.

Rezistența la lumină și migrare

Incercările de colorare cu compuşii de condensare ai isatinei și 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice, efectuate pe mase plastice, au dat indicații utile asupra acelor care corespund din punct de vedere al insolubilității și dispersibilității lor în mediul de colorat și în același timp în privința stabilității lor termice. Pe lângă aceste proprietăți, pigmentii utilizați pentru colorarea maselor plastice trebuie să prezinte în materialul colorat rezistențe foarte bune la lumină și migrare, ca și compatibilitate cu ingredientii obișnuiți pentru polimeri, ca antioxidanți, agenți de alunecare, antistatizanți.

Pigmentii din seria isatinică și 5,7-diclorisatinică, selecționați în urma încercărilor de colorare, au fost testați sub forma unor plăci pigmentate de polietilenă de înaltă presiune, respectiv de PVC plastifiat, prin determinarea rezistenței lor la lumină și migrare, conform normelor existente în acest scop /109,212/. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 32, 33 și 34.

Din datele redade în tabelele 32, 33 și 34 se pot formula următoarele observații privitoare la rezistența la lumină a compuşilor testați:

T A B E L U L 32 bis

Rezistența la lumină și migrare a compușilor
 α -condensați ai isatinei și 5,7-diclorisatinei.

=====
 Compus Diamina corespun- Concentrația Concen- Rezisten- Rezi-
 conform zătoare lui R din pigmentului trația ța la lu- tenț
 tabele- formulele (37) și % TiO₂,% mină în la mi-
 lor 3 respectiv (39) lenă erare
 și 4 în PVC
 =====

Seria α -isatinică (37)

(41)	1,4-fenilendiamină	0,1	-	6	3
		0,2	-	6	
		0,2	0,8	5	
(44)	benzidină	0,1	-	7	4
		0,2	-	6-7	
		0,2	0,8	6	
(45)	o-tolidină	0,1	-	7	4
		0,2	-	7	
		0,2	0,8	6	
(49)	1,5-diamino- antrachinonă	0,1	-	7	4
		0,2	-	6-7	
		0,2	0,8	7	
(50)	4,4'-diamino- difenilsulfonă	0,1	-	6-7	3
		0,2	-	5	
		0,2	0,8	4	
(52)	4,4'-diamino- difenilmetan	0,1	-	6-7	4
		0,2	-	6-7	
		0,2	0,8	6	

Seria α -5,7-diclorisatinică (39)

(56)	1,4-fenilendiamină	0,1	-	6-7	4
		0,2	-	6	
		0,2	0,8	6	
(58)	benzidină	0,1	-	7	4-5
		0,2	-	7	
		0,2	0,8	6-7	
(59)	o-tolidină	0,1	-	7	5
		0,2	-	7	
		0,2	0,8	6-7	
(62)	1,5-diamino- antrachinonă	0,1	-	7	5
		0,2	-	7-8	
		0,2	0,8	7	

=====

T A B E L U L 33

Rezistența la lumină și migrare a compușilor

β -condensați ai isatinei (formula 38).

1	2	3	4	5	6
(67)	1,4-fenilendiamină	0,05 0,1 0,2 0,5 0,2	- - - - 0,8	7 6 5-6 5 5	3-4
(69)	2,4-toluilendiamină	0,1 0,2 0,2	- - 0,8	6 5 5	3-4
(70)	benzidină	0,05 0,1 0,3 0,5 0,3	- - - - 0,8	7 7 6-7 6 6	4
(71)	o-tolidină	0,1 0,2 0,5 0,2 0,5	- - - 0,8 0,5	7-8 7 7 6-7 7	4-5
(72)	o-dianisidină	0,05 0,1 0,3 0,3	- - - 0,8	7 7 6-7 6	3-4
(73)	3,3'-diclor-benzidină	0,1 0,3 0,5 0,3 0,5	- - - 0,8 0,5	7-8 7 7 6-7 7	4-5
(75)	1,5-diamino-antrachinonă	0,1 0,3 0,5 0,3	- - - 0,8	7 7 6 6	4-5
(76)	4,4'-diamino-difenilsulfonă	0,1 0,3 0,3	- - 0,8	6-7 6 6	4

1	2	3	4	5	6
(77)	4,4'-diamino- difenileter	0,1 0,3 0,3	- - 0,8	6-7 5-6 5	3-4
(78)	4,4'-diamino- difenilmetan	0,1 0,3 0,5 0,3	- - - 0,8	7 7 6-7 6	4
(79)	4,4'-diamino- difenilsulfură	0,1 0,3 0,3	- - 0,8	6 6 5	3-4

T A B E L U L 34

Rezistența la lumină și migrare a compușilor
 β -condensați ai 5,7-diclorisatinei (formula 4o).

Compus conform tabel 8 R	Diamina cores- punzătoare din formula (4o)	Concen- trația pigmen- tului,%	Concen- trația TiO ₂ ,%	Rezistența la lumină în poli- etilenă	Rezistența la migrare în PVC plas- tifiat
1	2	3	4	5	6
(82)	1,4-fenilen- diamină	0,1 0,3 0,5 0,3	- - - 1,0	7 6-7 6 6	4-5
(83)	2,4-toluilen- diamină	0,1 0,3 0,3	- - 1,0	7 6-7 6	4
(84)	benzidină	0,05 0,1 0,3 0,5 0,3	- - - - 0,8	7-8 7 7 6-7 7	5
(85)	o-tolidină	0,05 0,1 0,2 0,5 0,2	- - - - 0,8	8 8 7-8 7 7-8	5
(86)	o-dianisidină	0,1 0,3 0,5	- - -	8 7 7	4-5

1	2	3	4	5	6
(86)	o-dianisidină	0,3	1,0	6-7	
(87)	3,3'-diclor- benzidină	0,1 0,3 0,5 0,3 0,3	- - - 1,0 0,5	8 8 7-8 7-8 8	5
(88)	1,5-diamino- antrachinonă	0,1 0,3 0,3	- - 1,0	7-8 7 7	5
(89)	4,4'-diamino- difenilsulfonă	0,05 0,1 0,3 0,3	- - - 0,8	7 7 6-7 6-7	4-5
(90)	4,4'-diamino- difenileter	0,1 0,3 0,3	- - 1,0	7 6 6	4
(91)	4,4'-diamino- difenilmetan	0,05 0,1 0,2 0,3 0,5 0,2	- - - - - 0,8	8 8 7-8 7-8 7 7	5
(92)	4,4'-diamino- difenilsulfură	0,1 0,3 0,3	- - 1,0	6-7 6 5-6	4

- rezistența la lumină a tuturor compușilor este cuprinsă între 6 și 8, ceea ce înseamnă că se comportă bine, respectiv foarte bine din acest punct de vedere;

- rezistența la lumină a tuturor compușilor scade atât la mărirea concentrației pigmentului, cât și în cazul pigmentării opace cu adaus de bioxid de titan;

- compușii β -condensați prezintă în general rezistență la lumină mai ridicată decât compușii α -condensați similari;

- compușii derivând de la 5,7-diclorisatină sînt mai rezistenți la lumină decât cei similari derivînd de la isatină;

- în cadrul aceleiași serii de compuși, cei derivând de la diaminele din seria difenilică sau antrachinonică prezintă cele mai înalte valori pentru rezistența la lumină, excepție făcând compuşii derivați de la o-dianisidină, a căror rezistență la lumină este mai scăzută.

Se poate trage, deci, concluzia că compuşii cei mai valoroși în ceea ce privește rezistența la lumină sînt cei obținuți prin β -condensarea 5,7-diclorisatinei cu diaminele din seria difenilică și antrachinonică.

Intrucît relațiile dintre structura compuşilor și rezistența lor la lumină sînt și mai dificil de stabilit decît relațiile dintre structură și culoare, ne rezumăm la observația că prin substituția cu clor în componenta isatinică se mărește rezistența la lumină a compuşilor și că natura diaminei nu are decît o influență minoră asupra rezistenței la lumină.

Din aceleași date, cuprinse în tabelele 32-34, privitoare la rezistența la migrare în PVC plastifiat a compuşilor de condensare testați, se pot face următoarele observații:

- rezistența la migrare a compuşilor α -, respectiv β -condensați similari este aproape identică;

- compuşii derivați de la 5,7-diclorisatină prezintă rezistențe la migrare sensibil mai ridicate decît cei similari derivați de la isatină. Practic, acești compuşii nu migrează;

- diaminele care contribuie la mărirea solubilității compuşilor de condensare (fenilen-diamine, diaminodifeniletetrazol, diaminodifenil sulfură) micșorează în aceeași măsură și rezistența la migrare a compuşilor respectivi.

Pigmenții cei mai rezistenți la migrare sînt cei obținuți prin β -condensarea 5,7-diclorisatinei cu diaminele din seria difenilică și antrachinonică.

Compatibilitatea pigmentilor cu auxiliarii obișnuite pentru polimeri a fost testată prin colorări comparative de polietilenă de înaltă presiune în absența și respectiv în prezența unor aditivi (antioxidanți, antistatizanți, agenți de alunecare).

În general, compușii de condensare ai isatinei și ai 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice nu au prezentat indicii de incompatibilitate cu aditivii încercați, nuanțele probelor pigmentate cu și fără aditivii respectivi fiind identice.

Prin colorări comparative de policlorură de vinil plastifiată și neplastifiată s-a putut observa compatibilitatea pigmentilor cu plastifianții. Plastifianții încercați în acest scop au fost dibutilftalatul și dioctilsebacatul. Nuanța pigmentilor a rămas în toate cazurile nemodificată.

6. DATE PRIVIND MATERIILE PRIME SI METODELE EXPERIMENTALE UTILIZATE

6.1. Materii prime

Compușii sintetizați, al căror studiu constituie obiectul lucrării de față, formează trei serii de combinații obținute pe diferite căi. Sintezele efectuate pornesc fie de la isatină, fie de la 5,7-diclorisatină. Acești compuși de plecare se clorurează la heterociclu, în benzen sau clorbenzen cu PCl_5 și apoi se condensează în o-diclorbenzen sau 1,2,4-triclorbenzen cu o diamină aromatică sau se condensează direct cu diamina în acid polifosforic. Din această scurtă enumerare a operațiilor de sinteză reies materiile prime și auxiliare utilizate. Având în vedere că isatina și 5,7-diclorisatina reprezintă materiile prime de bază, sînt descrise în continuare unele proprietăți ale acestora.

Isatina, cu punct de topire $200-201^\circ\text{C}$, de culoare roșu-cărămizie, cristalizează în prisme din apă, alcool etilic sau acid acetic. Ea prezintă o solubilitate mare în apă caldă, în alcool etilic cald și în baze și este greu solubilă în eter etilic. La încălzirea soluțiilor alcaline există pericolul deschiderii heterociclului. Purificarea isatinei se realizează prin recristalizare. Puritya isatinei poate fi controlată fie prin punctul de topire, fie prin spectroscopie în infraroșu, ultima metodă permițînd identificarea precisă a isatinei și a impurităților din ea.

Isatina utilizată în sinteze a fost de proveniență Kahlbaum, Austranal și Riedel-de-Haën, de puritate 99,5-99,8% și cu punct de topire 200,5-201°C. Totodată s-a utilizat isatină de proveniență Chemapol, a cărei puritate mai scăzută (98,5-99%) a impus purificarea prin recristalizare din alcool etilic, când s-a ajuns la puritatea dorită de 99,6-99,8%.

5,7-Diclorisatina, cu punct de topire 223-224°C, de culoare galben-portocalie, cristalizează în prisme din alcool etilic sau acid acetic. Ea prezintă solubilitate bună în alcool etilic cald, în acetonă și este puțin solubilă în apă (chiar la cald) și acid acetic. Se purifică cel mai bine prin recristalizare din alcool etilic.

5,7-Diclorisatina utilizată în sinteze a fost de proveniență Hoechst, cu puritate de 99,2% și s-a folosit ca atare. Prin recristalizare s-a mărit puritatea la 99,7%. Controlul purității s-a efectuat prin determinarea punctului de topire și determinarea clorului prin analiză elementară.

Atât pentru isatină, cât și pentru 5,7-diclorisatină, s-a aplicat pentru controlul purității și metoda cromatografiei în strat subțire pe substrat de silicagel G activat, utilizând ca dizolvant alcool etilic și ca eluent un amestec de butanol + acid acetic + apă în raportul 4:1:5 /218/.

Toate diaminele primare aromatice utilizate în sinteze au fost reactivi puri sau p.a. provenind de la firmele U.C.B. Belge, Merck, Fluka, Schuchardt sau B.D.H. Puritatea substanțelor a fost verificată prin determinarea punctelor de topire, care au coincis în toate cazurile cu datele de literatură. El

sînt solubile în alcool etilic.

Pentaclorura de fosfor utilizată la α -condensare a fost de proveniență Merck și a avut o puritate de 99%.

Acidul polifosforic utilizat la β -condensare a fost un produs tehnic, de puritate aproximativ 83%, cu următoarea compoziție aproximativă: 60% $H_5P_3O_{10}$ + 15% $H_4P_2O_7$ + 10% $(HPO_3)_6$ + 15% $(HPO_3)_x$, de proveniență Fluka.

Solvenții utilizați au fost următorii:

- clorbenzen, de puritate 97-99%, de proveniență Merck sau Borzești, cu punct de fierbere 131-132°C și $d_4^{20} = 1,107$;
- o-diclorbenzen, de puritate 95-99%, de proveniență U.C.B. Belge sau Borzești, cu p.f. = 177-179°C și $d_4^{17} = 1,300$;
- 1,2,4-triclorbenzen, de puritate 99%, de proveniență Fluka, cu p.t. = 17°C și p.f. = 213°C.

6.2. Modul de lucru

Sinteza compușilor de condensare ai isatinei, respectiv ai 5,7-diclorisatinei, cu diamine aromatice a fost realizată conform modului de lucru descris în continuare pentru fiecare fază :

Clorurarea isatinei (sau 5,7-diclorisatinei) în poziția α într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitare, refrigerent ascendent și termometru, se încălzesc la reflux (127-132°C) 1 mol isatină (sau 5,7-diclorisatină) cu 1,00-1,41 moli PCl_5 în 300 ml clorbenzen, timp de 1 oră. În timpul încălzirii inițiale are loc o declanșare violentă a reacției puternic exoterme și este necesară o răcire intermediară pînă cînd reacția poate fi stăpînită. După terminarea reacției, pentru definitivarea clorurării se mai adaugă:

0,2 moli SO_2Cl_2 și se mai încălzește la 60°C timp de 30 minute . Se răcește apoi brusc amestecul la -10°C într-un criostat și se filtrează pe un filtru Büchner. Precipitatul rămas pe filtru se spală cu 200 ml eter etilic răcit la 0°C și se trage bine la vid. Toate operațiile se efectuează în nișă, deoarece în timpul reacției se degajă vapori de POCl_3 toxici. Datorită faptului că isatin- α -clorura este instabilă, ea se utilizează imediat în continuare la condensare, fără o purificare mai avansată.

Clorurarea isatinei (5,7-diclorisatinei) în poziția β :
Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu agitare, refrigerent descendent și termometru, se agită la temperatura camerei 1 mol isatină cu 1,17-1,41 moli PCl_5 în 250 ml benzen, timp de 5-10 ore. În tot timpul agitării este nevoie de un control sever al temperaturii și menținerea ei, prin răcire, sub 30°C . Datorită efectului exoterm al reacției de clorurare, temperatura are tendința să crească. La sfârșitul reacției se obține o suspensie brună care se filtrează, iar precipitatul se spală cu 100 ml benzen răcit la 0°C , apoi cu etanol și apă rece. Derivatul isatinic β, β -diclorurat se recrystalizează ușor din benzen sau eter etilic și este mult mai stabil decât derivatul isatinic α -clorurat.

Condensarea α -clorisatinelor și β, β -diclorisatinelor cu diamine aromatice se execută ambele în același mod:

Intr-un balon de sulfonare prevăzut cu agitare puternică, refrigerent ascendent și termometru, se încălzesc 2,1 moli compus clorisatinic cu 1 mol diamină, în 1400 ml o-diclorobenzen sau 1,2,4-triclorobenzen, la temperatura de $160-200^\circ\text{C}$, timp de 3-5 ore. Sfârșitul reacției este sesizat prin încetarea degajării de acid clorhidric. Amestecul de reacție se filtrează fierbinte pe un filtru Büchner, iar precipitatul se spală cu solvent fierbinte și apoi cu acetona. Pentru îndepărtarea urmelor de acid clorhidric, precipitatul se spală pe filtru cu apă fierbinte. După uscare

la 60°C, produsul se prezintă sub forma unei pulberi fine microcristaline.

Condensarea directă a isatinei (sau 5,7-diclorisatinei) cu diamine:

Intr-un vas de sulfonare prevăzut cu agitare puternică, termometru și aerisire, se introduc 750 g acid polifosforic de 83%. Se încălzește la 60°C, când acidul devine suficient de fluid pentru a permite o agitare bună. La această temperatură se introduc 0,5 moli isatină sau 5,7-diclorisatină, formându-se sub agitare o soluție de culoare vișiniu închisă, respectiv roșu-brună. Se continuă încălzirea până la 100-110°C, când se adaugă, sub agitare puternică, 0,13-0,16 moli diamină. Se observă o închidere sensibilă a culorii și un efect exoterm al reacției, temperatura ridicându-se cu 10-15°C. Se ridică temperatura la 130-150°C și se menține amestecul la această temperatură 2-4 ore sub agitare continuă. După terminarea reacției, amestecul se răcește la 60-70°C și se diluiază încet cu apă și gheață, sub agitare și răcire, până când se ajunge la o concentrație de aproximativ 70-75% acid fosforic. Se filtrează amestecul și precipitatul este reluat cu apă, încălzit la fierbere sub agitare și filtrat fierbinte. Se spală precipitatul cu apă fierbinte până la reacție neutră. Precipitatul spălat se usucă la 60-80°C. El se prezintă sub formă de pulbere fină.

6.3. Analiza și caracterizarea produsilor

Analiza elementară a compușilor a fost efectuată în parte pe un analizor automat CHN Carlo Erba și în parte după metode clasice. Determinarea halogenului s-a executat după metoda lui Schöniger /219/.

Încercările de solubilitate și comportare la acizi și

baze s-au efectuat conform modului de lucru indicat în literatură /219-221/.

Pentru determinarea mărimii particulelor și a distribuției mărimii particulelor s-a utilizat un microscop de cercetare Opton cu obiectiv cu mărire de 4000 ori, avînd ca anexă o cameră de televiziune și un minicomputer Wang 720 pentru prelucrarea și redarea datelor. Determinările s-au executat pe folii de polietilenă de înaltă presiune de 0,02 mm grosime, obținute prin suflare pe un extruder de laborator Iddon, prevăzut cu șnecc obişnuit cu profil pentru poliolefine, cu raportul L/D = 15:1 și raportul de compresie 3:1, la un raport de suflare 1:1 și temperatura de prelucrare de 140-185°C.

Spectrele în infraroșu au fost executate pe pastile de bromură de potasiu și au fost înregistrate pe un spectrofotometru Perkin Elmer 621, în domeniul de 400-4000 cm⁻¹.

Analiza spectrală în domeniul ultraviolet și vizibil decurs pe un spectrofotometru Pye-Unicam SP 800, în soluție de dimetilformamidă, concentrația pigmentilor fiind de 9.10⁻³ până la 3.10⁻⁵ mol/l; domeniul de înregistrare a fost 275-700 mμ.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată pe o balanță termogravimetrică Mettler în următoarele condiții: greutatea probei 15-30 mg, atmosferă de aer static sau curent de aer, cu viteză de încălzire 4-25°C/minut, la o sensibilitate de 20 mg/minut.

Analiza termică diferențială s-a executat pe un aparat Stanton 625 în condițiile următoare: greutatea probei pînă la 100 mg, în aer static, cu viteza de încălzire de 5°C/minut, la

losindu-se ca referință alumina.

Pentru colorarea poliolefinelor și a PVC-lui cu produsele sintetizate, în afara extruderului Iddon amintit mai sus, s-au mai utilizat: un extruder cu două șnecuri Werner Pfleiderer ZSK 53 L/v, lucrându-se la temperaturi de 180-250°C, cu un consum specific de energie de 0,3 kWh/kg, cu șnecurile compuse din elemente cu acțiune specifică de malaxare, compoundare și omogenizare, extruderul fiind prevăzut cu dispozitiv de granulare; o mașină de injecție PECO 200 cu șnec piston care a lucrat la următorii parametrii: temperatura de injecție 230-260°C și temperatura matriței 40°C.

Pentru testul de rezistență la lumină s-a apelat la un aparat Xenotest cu accelerare de 10 ori a efectului de degradare. Testul de rezistență la migrare a fost efectuat după normele DIN prin presarea unei plăci de PVC colorată pe o placă de PVC pigmentată alb cu TiO₂, timp de 72 ore la 60°C, respectiv 3 luni la temperatura camerei.

Pigmenții organici utilizați la determinarea stabilității termice, la colorări pe mașini de prelucrare a maselor plastice și la determinarea rezistențelor la lumină și migrare, în vederea comparării cu cei sintetizați au fost următorii: Albastru solid PV-A2R, Galben solid PV-GG, Violet solid PV-BF, Roșu solid PV-E5B și Roșu solid PV-B (produse ale firmei Farbwerke Hoechst A.G.) și Orange Irgazin RLT, Galben Irgazin 2GLT și Roșu Irgazin 2BLT (produse ale firmei CIBA-Geigy A.G.).

7. CONCLUZII

Lucrarea de față a avut ca scop studiul unei noi clase de derivați ai isatinei susceptibili de a fi utilizați ca pigmenți pentru mase plastice.

Pornind de la un studiu bibliografic amănunțit privitor la pigmenții organici, s-au urmărit două obiective principale:

- stabilirea căilor de sinteză pentru acești compuși derivați ai isatinei și determinarea structurii lor;
- studiul proprietăților lor în vederea valorificării în domeniul colorării maselor plastice.

Rezultatele obținute în cadrul lucrării de față pot fi rezumate în felul următor :

1. S-au investigat reacțiile de clorurare în heterociclu a isatinei în pozițiile α și β , stabilindu-se parametrii optimi pentru desfășurarea lor. Randamentele obținute au fost de 80-90%.

2. Pornind de la derivatul clorurat în poziția α (i-tin- α -clorura), s-a obținut o serie de 15 compuși prin condensarea acestuia cu diferite diamine aromatice. S-a efectuat un studiu al parametrilor reacției de condensare, obținându-se la majoritatea compușilor randamente de 80-93%. Nuanțele compușilor variază între brun-roșcat și negru-brun.

3. Prin condensarea derivatului β -clorurat al isatinei (β, β -diclorisatina) cu aceleași diamine, s-a obținut un nou set de 15 compuși, randamentele cele mai bune fiind de 80-90%.

4. Aceeași serie a compușilor β -isatinici a fost obținută pe o a doua cale: s-a realizat sinteza directă într-o singură fază a acestor compuși prin condensarea isatinei cu diamine aromatice în mediu de acid polifosforic. S-a urmărit influența tuturor parametrilor asupra mersului reacției, randamentele situându-se pentru majoritatea compușilor între 82 și 95%. Nuanțele compușilor β -condensați variază între galben-brun și brun-negru.

5. Cu intenția îmbunătățirii proprietăților pigmentare prin substituție cu clor în nucleul benzenic al isatinei, s-a sintetizat o serie de compuși α -condensați ai 5,7-diclorisatinei, având 12 reprezentanți obținuți prin condensarea 5,7-diclorisatin- α -clorurii cu diamine, cu randamente variind între 75 și 93%. Nuanțele obținute sînt între galben-brun și brun.

6. O serie similară de 12 compuși β -condensați ai 5,7-diclorisatinei a fost obținută prin reacția de condensare directă în acid polifosforic a 5,7-diclorisatinei cu diamine aromatice, cu randamente între 73 și 90%. S-a realizat și o diversificare a nuanțelor, obținîndu-se nuanțe mai deschise, de la galben-roșcat, trecînd prin portocaliu, la roșu-brun.

7. Determinarea purității substanțelor sintetizate a fost efectuată prin cromatografie în strat subțire, iar cu ajutorul analizei elementare a fost determinată compoziția lor.

8. Pentru stabilirea aplicabilității compușilor sintetizați ca pigmenți s-au determinat proprietățile lor pigmentare specifice: solubilitatea în solvenți organici, comportarea la agenți chimici, forma și mărimea particulelor. A fost adaptat

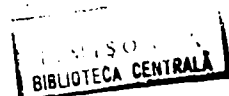
tată și utilizată o metodă microscopică de determinare a mărimii și a distribuției mărimii particulelor.

9. Un studiu spectroscopic în infraroșu a permis elucidarea structurii compușilor. În același timp, spectrele în infraroșu ale derivaților studiați au furnizat date privind stabilitatea relativă a tautomerilor în seria α -condensată.

10. Prin efectuarea unui studiu spectroscopic în ultraviolet-vizibil au fost scoase în evidență o serie de relații între structură și culoarea compușilor și între structură și puterea de absorbție a luminii.

11. Deoarece stabilitatea termică este o caracteristică de bază a pigmentilor organici, s-a întreprins un studiu al stabilității termice cu ajutorul analizei termice diferențiate și termogravimetrice, aducându-se contribuții originale la studierea pigmentilor prin această metodă. A fost stabilită și definită temperatura critică de aplicare pentru pigmentii organici. Aceste determinări au arătat că din punct de vedere al termostabilității, compușii sintetizați se aliniază în rândul celor mai valoroși pigmenti organici.

12. S-a urmărit comportarea compușilor sintetizați ca pigmenti pentru diverse mase plastice, prin efectuarea unor teste de colorare pe mașini de prelucrare, utilizând diferite procedee și prin determinarea unor indici privind proprietățile de rezistență la lumină și migrare, respectiv compatibilitate cu aditivi ai maselor plastice. S-a stabilit că și în această privință compușii sintetizați se apropie de clasa de pigmenti organici cu rezistențe înalte.



B I B L I O G R A F I E

1. J.Lenoir, Peintures, Pigments, Vernis 35, 303 (1959).
2. H.Gärtner, J.Oil Colour Chemists' Assoc., 46, 13, (1963).
3. G.M.Reiner, Pitture e Vernici, 42, 51 (1966).
4. K.Heinle, Farbe Lack, 73, 735 (1967).
5. R.J.Cole, Rep.Progr.Appl.Chem., 51, 613 (1966).
6. Anon., Paint Manufacture, 36, 77 (1966).
7. J.Zimnicki, Chemik (Gliwice), 19, 318 (1966).
8. H.R.Schweitzer, "Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte", Springer Verl. Berlin - Heidelberg, 1964, p.325-336, 437.
9. H.Kittel, "Pigmente", Wissenschaftl.Verlagsges.GmbH, Stuttgart, 1960, p.324.
10. Z.B.Stefanska, Chemik (Gliwice), 21, 45 (1968).
11. Y.Bansho, Kagaku No Ryoiki, 22, 462 (1968); Chem. Abstr. 69, 52957 (1968).
12. G.Kaufmann, Plastverarbeiter 20, 457 (1969).
13. S.Daehne, Z.Chem. 1970, 133.
14. Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 11. Ed., vol.15, J.Wiley and Sons, Inc., Interscience Publ., New York - London, 1968, p.589.
15. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 10, Interscience Publ., New York, 1969, p.157.
16. J.Bazen, Nuova Chim., 47, 47 (1971).
17. N.V.Shah, J.Soc.Dyers and Colourists, 83, 220, (1967).

18. B.D.Bader, Studii și Cercetări Chim.Acad.R.S.R., 20, 553 (1972).
19. F.Valero, Double Liaison, 1969, 221.
20. A.Mc Clure, J.Thomson și J.Tannahill, J.Oil Colour Chemists'Assoc., 51, 580 (1968).
21. J.Lenoir, Peintures,Pigments,Vernis, 38, 384 (1962).
22. J.Lenoir, Peintures,Pigments,Vernis, 39, 536 (1963).
23. J.Lenoir, Peintures,Pigments,Vernis, 39, 615 (1963).
24. K.Ronco, Ger.Offen.1958928, 1970; Chem.Abstr., 74, 4661 (1971).
25. E.Schnabel și E.Stocker, Swiss Pat.476076, 477522, 1969; Chem.Abstr., 72, 56677, 56687 (1970).
26. V.C.Vesce, Offic.Dig.Federation Soc.Paint Varnish Prod. Clubs, 28, 1 (1959).
27. CIBA Ltd., Brit.Pat.1005409, 1963; J.Soc.Dyers and Colourists, 82, 33 (1966).
28. W.E.Wallace, Ger.Offen.2041846, 1971; Chem.Abstr., 77, 7423 (1971); D.Kalz, R.Neef și G.Wolfrum, Ger.Offen. 1958097, 1971; Chem.Abstr., 75, 65297 (1971).
29. B.K.Manukian și A.Mangini, Chimia, 24, 328 (1970).
30. R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1936, 1719.
31. J.M.Robertson, J.Chem.Soc., 1936, 1195.
32. F.H.Moser și A.L.Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publ.Corp., New York, 1963.
33. A.J.Cofrancesco, Paint and Varnish Prod., 59, 59 (1969).
34. Y.L.Meltzer, "Phthalocyanine Technology", Chemical Processing Review No.42, Noyes Data Corp., New York, 1970.

35. W.Kruckenbergl, Ger.Offen.1910586, 1970; Chem.Abstr., 74, 4698 (1971).
36. CIBA Ltd., Fr.Pat.1547054. 1968; Chem.Abstr., 72, 122924 (1970).
37. C.K.Dien, U.S.Pat.3299065, 1963; Chem.Abstr., 66, 86611 (1967).
38. BASF A.G., Brit.Pat.1173412, 1969; Chem.Abstr., 73, 46681 (1970).
39. M.Sumitami, Japan Pat.70'10788; Chem.Abstr., 73, 110903 (1970).
40. Farbwerke Hoechst A.G., Brit.Pat.835459, 1960; Chem. Abstr., 55, 2136 (1961).
41. M.Takahisa si N.Kotaro, Japan Pat.69'10902; Chem.Abstr., 71, 71922 (1969).
42. A.Pugin, Ger.Offen.2058577, 1971; Chem.Abstr., 75, 89327 (1971).
43. J.H.Ploeg si W.E.Vander, Ger.Offen.1963723, 1970; Chem. Abstr., 73, 121546 (1970).
44. P.R.Ruby si J.J.Kelly, Ger.Offen.2009073, 1970; Chem. Abstr., 73, 121547 (1970).
45. P.P.Karpukhin, M.I.Rudkevich si E.A.Rzhetskii, U.S.Pat. Pat.204467, 1967; Chem.Abstr., 69, 3709 (1968).
46. Bayer A.G., Fr.Pat.1580624, 1969; Chem.Abstr., 74, 4677 (1971).
47. N.Kotaro si M.Kiyoshi, Japan Pat.69'21858; Chem.Abstr., 72, 4335 (1970).
48. Bayer A.G., Fr.Pat.1580622, 1969; Chem.Abstr., 73, 3680 (1970).

49. L.Heckl, E.Liedek și W.C.Hartmann, Ger.Pat.1569842, 1970; Chem.Abstr., 74, 4671 (1971).
50. F.Irving și D.G.Wilkinson, U.S.Pat.3546222, 1970; Chem. Abstr., 75, 7414 (1971).
51. Sandoz Ltd., Brit.Pat.859288, 1957.
52. J.Reichel și A.Balint, Rev.Chim.Acad.RPR, VI,349 (1961).
53. A.Pugin, Offic.Dig.Federation Soc.Paint Technol., 37, 782 (1965).
54. Geigy A.G., Brit.Pat.1017869, 1963; J.Soc.Dyers and Colourists, 82, 153 (1966).
55. N.I.Woroshzow, "Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen", Akad.Verl.,Berlin,1966, p.756,930.
56. A.Pugin și J.von der Crone, Chimia (Aarau), 19, 242 (1965).
57. CIBA Ltd., Brit.Pat.1111766, 1968; Chem.Abstr., 69, 44570 (1968).
58. Geigy A.G., Brit.Pat.1039926, 1962; Chem.Abstr., 66, 3825 (1967).
59. CIBA Ltd., Brit.Pat.1114012, 1968; Chem.Abstr., 70, 58918 (1969).
60. S.Hari și K.Ronco, Ger.Offen. 2047332, 1971; Chem. Abstr., 75, 7422 (1971).
61. K.Ronco și H.Tschudin, Ger.Offen.2061702, 1971; Chem. Abstr., 75, 110991 (1971).
62. S.S.Labana și L.L.Labana, Chem.Rev., 67, 1 (1967).
63. Y.Nagai și H.Nishi, Senryo to Yukuhin, 13, 81 (1968); Chem.Abstr., 69, 44548 (1968).
64. E.Daubach, Farbe Lack, 70, 687 (1965).
65. W.F.Spengeman, Paint Varnish Prod., 60, 37 (1970).

66. E.I.Du Pont de Nemours Co., Brit.Pat.828o53, 1959; Chem.Abstr., 54, 9963 (196o).
67. BASF A.G., Brit.Pat.1o5145o, 1966; Chem.Abstr., 66, 96219 (1967).
68. C.Hsia Kei și G.J.Masters, U.S.Pat.353o136, 197o; Chem. Abstr., 74, 4681 (1971).
69. N.Kurosu și I.Fujii, Japan.Pat.71'1oo73; Chem.Abstr., 75, 7414 (1971).
- 7o. O.Fuchs, Ger.Offen.196o897, 1971; Chem.Abstr., 75, 78146 (1971).
71. L.Weinberger, Ger.Offen.1942699, 197o; Chem.Abstr., 73, 46698 (197o).
72. ICI Ltd., Fr.Pat.12357o9, 1958; Fr.Pat.12889oo1, 196o.
73. BASF A.G., Fr.Pat.1269435, 1959.
74. Chung Cheng Chen, Ger.Offen. 18o2378, 1969; Chem.Abstr., 73, 4951 (197o).
75. A.Pugin și J.von der Crone, Offic.Dig.Federation Soc. Paint Technol., 37, 1o71 (1965).
76. A.Pugin și J.von der Crone, Farbe Lack, 72, 2o6 (19oo).
77. D.P.Bash, Paint Varnish Prod., 6o, 6o (197o).
78. D.P.Bash și E.Hill, Amer.Ink Maker, 64, 28, 61 (196o).
79. Geigy A.G., Brit.Pat.833548, 196o; Chem.Abstr., 54, 2o223 (196o).
- 8o. Geigy A.G., Ger.Pat.1113276, 1961; Chem.Abstr., 56, 14437 (1962).
81. A.Pugin, U.S.Pat.2973358, 1961; Chem.Abstr., 55, 19259 (1961).
82. A.Pugin, U.S.Pat.3o76815, 1963; Chem.Abstr., 59,

- 8706 (1963).
83. Geigy A.G., Brit.Pat.1093669, 1967; Chem.Abstr., 68,
70178 (1968).
84. ICI Ltd., U.S.Pat.2537352, 1946; /75/.
85. J.A.Elvidge și R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1952, 5000.
86. P.F.Clark, J.A.Elvidge și R.P.Linstead, J.Chem.Soc.,
1953, 3593.
87. E.I.Du Pont de Nemours Co., U.S.Pat.2692267, 1952; /75/.
88. Geigy A.G., Neth.Appl.6505512, 1965; Chem.Abstr., 64,
14322 (1966).
89. G.Lamm, Ger.Offen.2025429, 1971; Chem.Abstr., 76,
101202 (1972).
90. Etabl.Kuhlmann, Fr.Pat.1469573, 1967; Chem.Abstr., 67,
74464 (1967).
91. Etabl.Kuhlmann, Neth.Appl.6605538, 1965; Chem.Abstr.,
66, 76924 (1967).
92. J.Lenoir și J.Ligot, Fr.Addn.89692, 1967; Chem.Abstr.,
69, 3707 (1968).
93. M.A.J.Lenoir, R.M.Lanzarone și M.G.Maigrot, Ger.Pat.
1569712 (1971); Chem.Abstr., 75, 7442 (1971).
94. P.Dimroth, Brit.Pat.1117017, 1968; Chem.Abstr., 69,
52926 (1968).
95. M.Gaeng și P.Dimroth, Ger.Offen.2007844, 1971; Chem.Abstr.
76, 15754 (1972).
96. T.Sekiguchi, Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 1853 (1970).
97. T.Sekiguchi, Senryo To Yakuhin, 1971, 16, 217.
98. T.Sekiguchi, T.Motoo, I.Sadao și I.Keisuke, Kogyo Kagaku
Zasshi, 1971, 74, 428.

99. S.Tatsuo și I.Sadao, Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, 74, 2510.
100. I.Sadao, S.Tatsuo, Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, 74, 2515.
101. A.Ascoli, Poliplasti Plast.Rinf., 17, 10 (1969).
102. D.G.C.Thornley, J.Soc.Dyers and Colourists, 86, 13(1970).
103. G.Kaufmann, Angew.Makromol.Chem., 10, 83 (1970).
104. A.Mangiacotti, Pitture e Vernici, 44, 172 (1968).
105. F.M.Smith, J.Soc.Dyers and Colourists, 78, 222 (1962).
106. E.Daubach, J.Soc.Dyers and Colourists, 82, 25 (1966).
107. G.W.Ingle, Treatise Coatings, 2 (Part 1), 567 (1969);
Chem.Abstr., 72, 68262 (1970).
108. L.Gall, FATIPEC Congress, 9, 34 (1968).
109. J.Steier, "Das Einfärben von Kunststoffen mit organischen Färbemitteln", editat de Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt a.M., 1966.
110. W.F.Sprengeman și G.Wornald, Pitture e Vernici, 37, 365 (1961).
111. Ullmann's "Enzyklopädie der technischen Chemie", 111. Aufl., 13.Bd., Urban und Schwarzenberg Verlag, München - Berlin, 1963, p.737.
112. P.Birrel, J.Oil Colour Chemists' Assoc., 51, 640 (1968).
113. B.Honigmann, Ber.Bunsengesellschaft Phys.Chem., 71, 239 (1967).
114. C.Tarrantino, J.Stubbs, R.Cooke și H.Melsheimer, Amer. Ink Maker, 1951, 2.
115. D.P.Mc Donald, Chem.Process (London), 15, 22 (1969).
116. G.Siegle GmbH., Ger.Pat.1225598, 1961; Chem.Abstr., 61, 38934 (1967).
117. A.Pugin și E.Stocker, U.S.Pat.3009913, 1960; Chem.Abstr.

- 57, 13935 (1962).
118. W.A.West, Brit.Pat.1085680, 1967; Chem.Abstr., 69,
3712 (1968).
119. Geigy A.G., Neth.Appl.6504889, 1965; Chem.Abstr., 64,
12857 (1966).
120. E.Reich, G.Zwahlen și K.E.Schoohf, Ger.Offen.1904432,
1969; Chem.Abstr., 72, 13914 (1970).
121. H.Gerson, W.E.Bachmann și P.B.Woodlock, Ger.Offen.
1810817, 1969; Chem.Abstr., 71, 114154 (1969).
122. V.G.Lovelock și L.E.Perrins, South African Pat.67'05418,
1969; Chem.Abstr., 73, 36157 (1970).
123. CIBA Ltd., Fr.Pat.1525547, 1969; Chem.Abstr., 72,
44566 (1970).
124. Anon., Peintures, Pigments, Vernis, 39, 217 (1963).
125. R.Dooper, Verfkroniek, 1962, 324; Peintures, Pigments,
Vernis, 39, 113(1963).
126. B.K.Manukian, H.Lichti, Chimia, 24, 1 (1970).
127. F.Valero, Double Liaison, 1969, 369, 457.
128. J.v.Haaren, VII FATIPEC Congress (1964), 101; J.Soc.
Dyers and Colourists, 82, 46 (1966).
129. W.Jettmar, VII FATIPEC Congress (1964), 343; J.Soc.
Dyers and Colourists, 82, 46 (1966).
130. H.Schwepe, J.Paint.Technol., 27, 12 (1963).
131. J.Beresford și R.E.Brack, J.Oil Colour Chemists'Assoc.,
49, 150 (1966).
132. L.Rabardy și F.Krack, Deutsche Farben-Zeitschrift, 19,
496 (1965).
133. T.B.Reeve, Tech.Papers Reg.Tech.Conf.Soc.Plastics Engng.

- Philadelphia Sect., 1966, 14.
134. T.B.Reeve, Paintindia, 15, 28 (1965).
135. Geigy A.G., Fr.Pat.1280449, 1961; Peintures, Pigments, Vernis, 38, 595 (1962).
136. F.Baumann, B.Bienert, G.Rösch, H.Vollmann și W.Wolf, Angew.Chemie, 68, 137 (1956).
137. BASF A.G., Fr.Demande 2008756 (1970); Chem.Abstr., 74, 4692 (1971).
138. I.G.Farbenindustrie, DRP 627903, 1933; Chem.Zentr., 1936, II, 544.
139. CIBA Ltd., Brit.Pat.882732, 1952; Chem.Abstr., 54, 8099 (1960).
140. G.Rösch, Ger.Pat.911063, 1951; Chem.Zentr., 1955, 223.
141. S.K.Guha și A.K.Mitra, J.Indian Chem.Soc., 43, 568 (1966).
142. S.K.Guha și A.K.Mitra, J.Indian Chem.Soc., 44, 694 (1967).
143. W.C.Sumpster, Chem.Rev., 34, 393 (1944).
144. T.Sandmeyer, Z.Farben Textilchem., 2, 129 (1903).
145. E.Ferber și G.Schmolke, J.prakt.Chem./2/, 155, 234 (1940).
146. T.Sandmeyer, Helv.Chim.Acta, 2, 234 (1919).
147. F.Piozzi, Atti Accad.nazl.Lincei, Rend.Classe sci.Fis., mat. e nat., 22, 629 (1957).
148. R.Bauer, Ber.dtsch.chem.Ges., 41, 450 (1908); 42, 2111 (1909).
149. R.Stollé, J.prakt.Chem./2/, 105, 137 (1922).
150. W.Langenebeck, F.Hellrung și R.Juttemann, Liebigs Ann. Chem., 499, 201 (1932); 512, 276 (1934).
151. E.Kambli, Helv.Chim.Acta, 24, 93 (1941).
152. C.Liebermann și R.Krauss, Ber.dtsch.chem.Ges., 40, 2492 (1907).

153. E.Grandmougin, Compt.rend., 174, 620 (1922).
154. L.Kalb, Ber.dtsch.chem.Ges., 42, 3663 (1909).
155. G.Heller, Ber.dtsch.chem.Ges., 55B, 2681 (1922).
156. FIAT - Final Reports, 1313, II, 298.
157. BIOS - Final Reports, 986, I, 158.
158. "Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie", III.Aufl.,
8.Bd., Urban und Schwarzenberg Verlag, München - Berlin,
1958, p.754.
159. H.G.Lindwall și J.Bandes, J.Amer.Chem.Soc., 53, 317(1931).
160. L.Kalb și E.Berrer, Ber.dtsch.chem.Ges.,57B,2105 (1924).
161. P.W.Sadler și R.L.Warren, J.Amer.Chem.Soc.,78,1251(1956).
162. W.R.Orndorff și E.H.Nichols, J.Amer.Chem.Soc., 48, 475
(1912).
163. C.Van de Bunt, Rec.Trav.chim., 48, 121 (1929).
164. G.R.Genta, U.S.Pat.2995552, 1957; Chem.Abstr., 57,
10000 (1962).
165. Houben Weyl, "Methoden der organischen Chemie", III.Aufl.,
Bd.5/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959, p.917.
166. A.Hantzsch, Ber.dtsch.chem.Ges.,54B, 1221,1257 (1921).
167. B.H.Nicolet și J.J.Pelc, Ber.dtsch.chem.Ges., 51,
2336 (1918).
168. W.C.Sumpter și F.M.Miller, "The Chemistry of hetero-
cyclic Compounds" - A series of Monographs, VIII (A.
Weissberger Ed.), Interscience Publ.Inc., New York -
London, 1954.
169. W.C.Sumpter, Chem.Rev., 37, 443 (1945).
170. "Chemistry of Carbon Compounds", vol.IV,part A,B, Else-
vier Publ.Comp., Amsterdam - London - Princeton, 1957,

- 1959, p.104, 223, 1085.
171. R.J.Sundberg, "The Chemistry of Indoles" - Organic Chemistry, a series of monographs, Academic Press, New York-London, 1970.
172. H.Albert și R.Hurtzig, Ber.dtsch.chem.Ges., 52, 530 (1919).
173. E.Giovannini, P.Portmann, A.Jöhl, K.Schneider, B.Knecht și H.P.Zen-Ruffinen, Helv.Chim.Acta, 40, 249 (1957).
174. A.Binz și R.Heuter, Ber.dtsch.chem.Ges., 48, 1038 (1915).
175. C.B.Crippe și S.Pietra, Gazz.chim.Ital., 81, 195 (1951).
176. J.Ostromisslenski, Ber.dtsch.chem.Ges., 40, 4972 (1907).
177. E.Knoevenagel, J.Prakt.Chem./2/, 89, 46 (1914).
178. R:Stollé, R.Bergdoll, M.Luther, A.Auerhahn și W.Waker, J.prakt.Chem., 128, 1 (1930).
179. A.W.Johnson și D.J.Mc Caldin, J.Chem.Soc., 1957, 3470.
180. F.Parisi, J.Amer.Chem.Soc., 75, 3848 (1953).
181. R.Pummerer și M.Göttler, Ber.dtsch.chem.Ges., 42, 4269 (1909).
182. G.Heller, Ber.dtsch.chem.Ges., 40, 1291 (1907).
183. BASF A.G., DRP 287373, 288055, 1914; Chem.Zentr., 1914, II, 933, 1225.
184. L.Marchlewski, J.prakt.Chem./2/, 60, 407 (1899).
185. J.Buraczewski și L.Marchlewski, Ber.dtsch.chem.Ges., 34, 4010 (1901).
186. A.Korczynski și L.Marchlewski, Ber.dtsch.chem.Ges., 35, 4337 (1902).
187. V.Q.Yen, N.P.Buu-Hoï și N.D.Xuong, J.Org.Chem., 23, 1858 (1958).

188. N.P.Buu-Hoi și G.Saint-Ruf, Bull.Soc.chim.France, 1960, 1920.
189. E.M.Gal, Experimentia (Basel), 7, 261 (1951).
190. S.K.Guha și H.P.Basu-Mallic, J.Indian Chem.Soc., 13, 571 (1936).
191. BASF A.G., DRP 252772, 1911; Chem.Zentr., 1912, II, 1794.
192. P.C.Dutta și S.C.De, Ber.dtsch.chem.Ges., 64B, 2602 (1931).
193. R.E.Lutz, J.Org.Chem., 12, 760 (1947).
194. W.M.Foley, J.Amer.Chem.Soc., 74, 5489 (1952).
195. G.Reddelien, Ber.dtsch.chem.Ges., 42, 4759 (1909).
196. A.W.Weston și R.L.Michels, J.Amer.Chem.Soc., 73, 1381, (1951).
197. F.Uhlig și H.R.Snyder, "Advances in Organic Chemistry. Methods and Results", vol.I, Interscience Publ., Inc., New York - London, 1960.
198. D.W.Hein, R.J.Alheim și J.J.Leavitt, J.Amer.Chem.Soc., 79, 427 (1957).
199. C.R.Hauser și C.J.Eby, J.Amer.Chem.Soc., 79, 725, 728 (1957).
200. F.Piozzi și G.Favini, Atti Accad.nazl.Lincei, Rend. Classe sci.fis.,mat.e nat., 18, 647 (1955).
201. R.C.Gilmore Jr. și W.J.Horton, J.Amer.Chem.Soc., 73, 1411 (1951).
202. J.Koo, J.Amer.Chem.Soc., 75, 1889 (1953).
203. F.Uhlig, Angew.Chem., 66, 435 (1954).
204. V.M.Borisov și Y.V.Azhikina, Khim.Prom., 47, 104 (1971).
205. E.Thilo și R.Sauer, J.prakt.Chem., 4, 324 (1957).

206. A.D.Mikhailin, A.I.Klenitskii, E.P.Smirnova și V.C.Ogneva, Khim.Tekhnol.Kondens.Fosfatov, Tr.Vses.Soveshch., 1968, (2), 108.
207. V.V.Pechkovskii, A.S.Shulman, M.I.Kuzmenkov, G.K.Cherches și S.V.Plishevskii, Izv.Vyshh.Ucheb.Zaved., Khim. i Khim. Tekhnol., 14, 538 (1971).
208. A.L.Huhti și P.A.Gartaganis, Canad.J.Chem., 34, 785(1956).
209. M.L.Leriverend, Bull.Soc.chim.France, 1970, 2992.
210. B.D.Bader, Dosar invenție R.S.R. Nr.67849, 1971.
211. B.D.Bader, Dosar invenție R.S.R. Nr.72284, 1972.
212. J.Reichel, B.D.Bader și R.Vîlceanu, Rev.Roumaine Chim., 17, (11), 1899 (1972).
213. B.D.Bader și R.Vîlceanu, Rev.Roumaine Chim., 17, (12), 1991 (1972).
214. G.Pastuska și S.Wagner, Chem.-Ztg., 88, 311 (1964).
215. C.A.Benasse, F.M.Veronese și E.Gini, J.Chromatog., 14, 517 (1964).
216. G.Vernin și J.Metzer, Bull.Soc.chim.France, 3, 846(1967).
217. M.R.Grimmet și E.L.Richards, J.Chromatog., 18, 605(1967).
218. R.S.Varma și N.L.Nobles, J.Chromatog., 28, 478 (1967).
219. N.D.Cheronis și J.B.Entrikin, "Semimicro Qualitative Organic Analysis", II.Ed., New York - London, 1958.
220. I.A.Vogel, "Practical Chemistry", London - New York, 1956.
221. F.Albert și C.Greff, "Analiza chimică organică", ed.II., Ed.Tehnică, București, 1972.
222. K.Kurosaki, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1555 (1961); Chem. Abstr., 58, 12088 (1963).
223. P.W.Sadler, H.Mix și H.W.Krause, J.Chem.Soc. 1959, 667.

224. D.G.O'Sullivan și P.W.Sadler, J.Chem.Soc., 1959, 876.
225. D.N.Shigorin, Zhur.Fiz.Khim., 29, 1033 (1955).
226. A.Mangini și R.Passerini, Gazz.chim.Ital., 85, 840 (1955).
227. D.G.O'Sullivan și P.W.Sadler, J.Chem.Soc., 1956, 2202.
228. A.E.Kellie, D.G.O'Sullivan și P.W.Sadler, J.Amer.Chem. Soc., 1956, 3809.
229. A.Colthup, J.Opt.Soc.Amer., 1950, 40, 397.
230. R.Bacaloglu și B.D.Bader, Rev.Roumaine Chim., 18, (2), 277 (1973).
231. B.Wittkop și A.Ep, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5664 (1951).
232. A.Hantzsch, J.prakt.Chem., /2/, 114, 57 (1926).
233. G.Heller, "Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophe- nin", Ahrens Sammlung, vol.5, Göttingen, 1931.
234. R.Pummerer, Ber.dtsch.chem.Ges., 44, 338, 810 (1911).
235. R.K.Callow și E.Hope, J.Chem.Soc., 1929, 1191.
236. L.E.Ettinger și P.Friedländer, Ber.dtsch.chem.Ges., 45, 2074 (1912).
237. H.Rupe și G.A.Gugenbühl, Helv.chim.Acta, 8, 358 (1925); 10, 926 (1927).
238. H.Rupe și K.Apotheker, Helv.chim.Acta, 9, 1053 (1926).
239. H.Rupe și E.Stöcklin, Helv.chim.Acta, 7, 557 (1924).
240. J.Kebrlé și K.Hoffmann, Helv.chim.Acta, 39, 116 (1956).
241. E.Wenkert, A.K.Bose și T.L.Reid, J.Amer.Chem.Soc., 75, 5514 (1953).
242. H.E.Baumgarten și P.L.Creger, J.Amer.Chem.Soc., 82, 4634 (1960).
243. H.E.Baumgarten, P.L.Creger și R.L.Zey, J.Amer.Chem.Soc., 82, 3977 (1960).

244. H.H.Jaffé și M.Orchin, "Theory and Applications of Ultra-violet Spectroscopy", John Wiley and Sons, Inc., New York - London, 1964.
245. H.Fürst, Chem.Techn., 10, 653 (1958).
246. D.J.Mc Caldin, Canad.J.Chem., 38, 1229 (1960).
247. H.L.Pedersen, International Symposium on Thermal Analysis, Paper C-2, London, April, 1965.
248. P.Králik, R.Kada și A.Jurášek, III. ICTA Conference, Davos (Switzerland), August, 1971.
249. B.D.Bader, Maria Rădulescu și R.Vîlceanu, J.Thermal Analysis, sub tipar.
250. B.D.Bader, Maria Rădulescu, Maria Marinescu și R.Vîlceanu, Rev.Roumaine Chim., 18,(7), 1973, sub tipar.
251. K.Appel, "Einfärben von Kunststoffen", VDI-Bücherei, Düsseldorf, 1969.
252. L.Gall, Kunststoff-Rundschau, 17, 282 (1970).
253. L.Gall, Deutsche Farben-Zeitschrift, 24, 318 (1970).