

Sinteza, caracterizarea și studiul de culoare în spațiul color CIELAB ale unor coloranți disazoici simetrici derivați ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic

MARIA ELENA GRAD^{1*}, GEORGETA MARIA SIMU¹, SIMONA GABRIELA MUNTEAN¹, ALFA XENIA LUPEA²

¹ Institutul de Chimie al Academiei Române, B-dul Mihai Viteazul, Nr. 24, 300223 Timișoara, România

² Universitatea Politehnică, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, P-ța Victoriei, Nr. 2, 300204 Timișoara, România

The synthesis of two disazo dyes with symmetrical structure derived from 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid is presented. Salicylic acid and salicylanilide were used as coupling components. The dyes were analyzed by thin layer chromatography (TLC) and electronic spectra (VIS). Using a D65 illuminant and a (10°) standard observer the dyes were characterized by means of L^ , a^* , b^* in the uniform color space (CIELAB). The chroma (C^*), the hue angle (h°) and the color difference (ΔE_{ab}^*) were calculated.*

Keywords: direct dyes, 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid, colour space (CIELAB)

Coloranții azoici se constituie în una dintre cele mai vaste și importante clase de coloranți de sinteză, producția acestora reprezentând de-a lungul timpului mai mult de 50% din întreaga producție mondială de coloranți în ansamblu [1]. O categorie esențială de produse azoice o reprezintă coloranții direcți, ale căror proprietăți structurale: sistem de nuclee aromatice coplanare, sistem extins de duble legături conjugate, prezența în moleculă a minim două grupe azo și a unor grupe care le conferă solubilitate în apă sub forma sărurilor de sodiu, le asigură afinitate pentru fibrele de origine celulozică [2].

Practic, majoritatea coloranților azoici se obțin în urma reacției de cuplare a diazoderivaților aromatici cu diverse componente de cuplare (fenoli, amine aromatice, combinații cetonice enolizabile etc.). Acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic este un precursor accesibil, cu rol de componentă de diazotare și este utilizat în sinteza coloranților direcți cu structură azo-stilbenică [3-6].

Culoarea, prin caracteristicile ei: tonalitate, luminozitate și saturație este definitorie pentru utilizarea coloranților în cele mai diverse scopuri. Spațiul color uniform CIELAB, recomandat de CIE este utilizat în întreaga lume în diverse domenii [7,8]. Orice culoare poate fi specificată în interiorul acestui spațiu prin utilizarea coordonatelor rectangulare L^* , a^* , b^* .

În lucrare se prezintă sinteza, caracterizarea și studiul de culoare în spațiul CIELAB, a doi coloranți cu structură disazoică simetrică, derivați ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic.

Partea experimentală

Reactivii utilizați au fost de proveniență Reactivul București, Alfa Aesar, Acrōs Organics, Monicolor, S.C. Azur S.A. și au fost de puritate analitică.

Pentru cromatografia în strat subțire (CSS) s-au utilizat plăci de Silicagel 60F-254 de proveniență Merck și următoarele sisteme de eluție: isopropanol:metil-etil cetonă: NH_3 (25%)=5:3:4 (v:v:v) (colorantul **Ia**) și 4:3:4 (v:v:v) (colorantul **Ib**).

Analiza spectrofotometrică s-a efectuat pe un spectrofotometru UV-VIS Perkin Elmer λ 12 din soluții ale coloranților în NaOH de concentrație 0,1M.

Sinteza coloranților cu structurile Ia și Ib

1. Bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic

S-au suspendat 2.1 g acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (0.005 moli) în 10 mL apă distilată cu adaos de soluție NaOH 30%. Amestecul de reacție s-a răcit la 5°C și s-a tratat cu 3 mL soluție HCl 34% pentru reprecipitarea fină a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Peste suspensia fină rezultată s-a adăugat repede 0.75 g NaNO_2 solid (0.01 moli). Pe parcursul adăugării azotitului de sodiu, temperatura masei de reacție nu a depășit 5°C, iar pH-ul a fost menținut în intervalul 0.5-1. După 60 min, bis-diazotarea a fost practic încheiată. Excesul de acid azotos a fost distrus cu uree. În final, sarea de bis-diazoniu obținută s-a filtrat la vid și s-a spălat pe filtru cu apă distilată, până la dispariția din filtrat a anionului clorură.

2. Reacția de cuplare a sării de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu acidul salicilic și salicilanilida (mod de lucru general)

S-au preparat soluții alcaline ale componentelor de cuplare prin dizolvarea a 0.011 moli (acid salicilic în cazul colorantului **Ia**, respectiv salicilanilidă colorantul **Ib**) în soluție apoasă de NaOH 10%. Sarea de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic obținută anterior s-a suspendat în 20 mL apă distilată și s-a tratat cu soluțiile alcaline de componente de cuplare. Pentru definitivarea reacției amestecul s-a menținut sub agitare în medie timp de 4 h, la pH = 7,5-8,5 în jurul temperaturii de 8°C. S-a urmărit dispariția componentelor de cuplare din masa de reacție prin reacția în picături (cu o soluție alcalină de acid H și o soluție de sare de diazoniu a p-nitroanilinei). Colorantul **Ia** a fost precipitat prin salefieră la un pH de 7,5 iar colorantul **Ib**, prin acidulare la pH de 6,5. Produsele au fost separate prin filtrare, spălate pe filtru și uscate în etuvă la 70°C timp de 8-10 h. Compușii au fost caracterizați prin cromatografie în strat subțire (CSS) și spectrometrie în vizibil.

Analiza de culoare ale coloranților cu structurile Ia și Ib

În scopul solubilizării coloranților azo-stilbenici sintetizați a fost utilizată baza lazur. Aceasta reprezintă un

* email: marilena_grad@yahoo.com

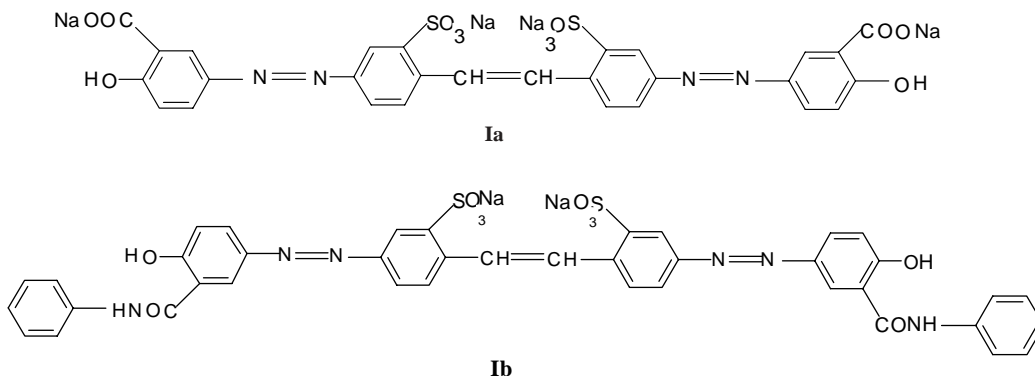


Fig.1. Structurile coloranților azo-stilbenici

Tabelul 1
 RANDAMENŢELE DE REACŢIE ^a I CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE
 ALE COLORANŢILOR DISAZOICI Ia ^a I Ib.

| Colorant | η [%] | λ_{\max}^* [nm] | $\frac{1g/L}{\epsilon 1cm}$ | R_f^{**} |
|-----------|---------------|----------------------------|-----------------------------|------------|
| Ia | 78 | 502.50 | 12.89 | 0.70 |
| Ib | 71 | 476.75 | 48.03 | 0.75 |

* În soluție de NaOH de concentrație 0.1 M

** Silicagel, eluent *i*-propanol:metil-etil-cetonă:NH₃ 25%=5:3:4 (v:v:v)(colorant **Ia**);
 4:3:4 (v:v:v) (colorant **Ib**).

lac apos pe bază de emulsie acrilică, aditivi reologici, antispușanți, aditivi de întindere, aditivi de dispersie, apă și coalescenți pentru formarea filmului.

Pentru obținerea probelor s-au folosit: pastă albă (XT), cu conținut de pigment alb (PW.6) de 65% și pastă neagră (TT), cu conținut de pigment negru (PBk.7) de 9%.

S-au efectuat mai multe seturi de probe care diferă între ele prin concentrația de colorant și concentrația de pigment alb respectiv negru. Probele au fost aplicate pe un suport de natură celulozică (lemn) iar după uscarea s-au efectuat determinări spectrofotometrice cu ajutorul unui spectrofotometru Minolta 3220d.

Astfel, selectându-se iluminantul D65 (lumina zilei) și observatorul standard de 10° s-au determinat pentru fiecare probă în parte coordonatele L^* , a^* și b^* . S-au calculat saturația (C^*) și tonalitatea (h^0). Diferența de culoare (ΔE_{ab}^*) s-a calculat față de două probe etalon. S-au reprezentat grafic valorile coordonatelor L^* , a^* , b^* în funcție de cele ale concentrației coloranților **Ia** și **Ib** raportate la cea a pigmentului alb și respectiv negru.

Rezultate și discuții

Au fost stabilite condițiile de obținere a doi coloranți disazoici cu structură simetrică, derivați ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, structurile lor fiind prezentate în figura 1.

Obținerea coloranților s-a realizat prin bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, izolarea sării de bis-diazoniu și cuplarea sării de bis-diazoniu rezultate cu componentele de cuplare: acidul salicilic (colorantul **Ia**) și salicilanilida (colorantul **Ib**).

Randamentele de reacție, precum și caracteristicile fizico-chimice ale coloranților sintetizați sunt prezentate în tabelul 1.

Bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic s-a realizat clasic, prin varianta de diazotare directă, cu deosebirea că, sarea de bis-diazoniu obținută a fost separată prin filtrare.

Reacțiile de cuplare ale sării de bis-diazoniu ale acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic obținută în prima etapă cu acidul salicilic (colorantul **Ia**) și respectiv cu salicilanilida (colorantul **Ib**), au avut loc în mediu apos alcalin în

prezență de Na₂CO₃ la o temperatură situată în jurul valorii de 8°C. S-au efectuat mai multe încercări în ceea ce privește stabilirea condițiilor optime de cuplare, și anume prin adăugarea componentei de cuplare peste cea de diazotare sau invers. Aplicarea primei variante a permis obținerea unor produse unitari.

Sistemul CIELAB constă din două axe a^* și b^* care sunt perpendiculare și reprezintă tonalitatea culorilor (fig.2.). A treia axă este luminozitatea L^* , care este perpendiculară pe planul a^*b^* . L^* ia valori de la 0 pentru negrul perfect și 100 pentru albul perfect. a^* reprezintă scala de roșu-verde iar b^* scala de galben-verde a culorii în spațiul color CIELAB.

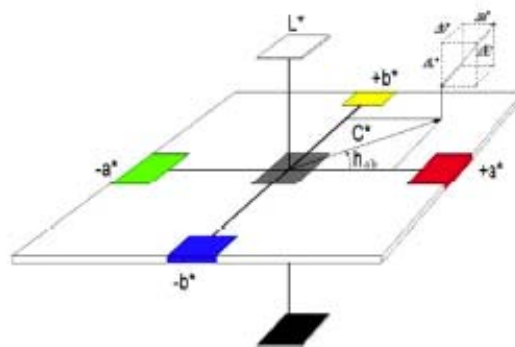


Fig.2. Spațiul color CIELAB

Un alt mod de a descrie spațiul culorii utilizează în locul coordonatelor rectangulare L^* , a^* , b^* , coordonatele cilindrice: L^* , C^* și h^0 . C^* reprezintă saturația culorii iar unghiul h^0 reprezintă tonalitatea. Valorile C^* se pot calcula cu ajutorul ecuației (1):

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

iar valorile h^0 cu ajutorul ecuației (2):

$$h^0 = \tan^{-1} (b^* / a^*) \quad (2)$$

În spațiul uniform color CIELAB diferența de culoare (ΔE_{ab}^*) între două culori arbitrare este definită de o distanță euclidiană utilizând coordonatele rectangulare L^* , a^* , respectiv b^* [9,10].

Tabelul 2
 REZULTATELE DETERMINĂRIILOR SPECTROFOTOMETRICE EFECTUATE ÎN CAZUL COLORANTULUI Ia

| | A(st.) | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | N(st.) | N ₁ | N ₂ | N ₃ | N ₄ |
|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| L* | 95.20 | 91.35 | 87.01 | 84.39 | 80.98 | 26.83 | 29.03 | 25.76 | 30.08 | 36.71 |
| a* | 0.12 | 2.69 | 7.23 | 11.48 | 17.70 | 0.62 | -1.88 | 0.40 | -2.05 | -1.75 |
| b* | 4.02 | 19.45 | 29.35 | 37.82 | 43.03 | 0.87 | 0.05 | 1.69 | 5.88 | 12.81 |
| C* | 4.02 | 19.63 | 30.23 | 39.53 | 46.53 | 1.06 | 1.88 | 1.74 | 6.22 | 12.93 |
| h ^o | 1.54 | 1.43 | 1.33 | 1.28 | 1.18 | 0.95 | 3.11 | 1.34 | 1.91 | 1.71 |
| ΔEab* | | 16.11 | 27.56 | 37.27 | 45.09 | | 3.43 | 1.37 | 6.55 | 15.68 |

Tabelul 3
 REZULTATELE DETERMINĂRIILOR SPECTROFOTOMETRICE EFECTUATE ÎN CAZUL COLORANTULUI Ib

| | A(st.) | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | N(st.) | N ₁ | N ₂ | N ₃ | N ₄ |
|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| L* | 95.20 | 86.01 | 79.14 | 74.20 | 69.56 | 26.83 | 25.31 | 25.18 | 24.94 | 25.84 |
| a* | 0.12 | 5.58 | 11.06 | 13.21 | 15.86 | 0.62 | 3.41 | 2.57 | 2.58 | 2.62 |
| b* | 4.02 | 22.28 | 33.04 | 35.91 | 36.15 | 0.87 | 2.63 | 2.21 | 2.18 | 2.24 |
| C* | 4.02 | 22.96 | 34.85 | 38.27 | 39.47 | 1.06 | 4.30 | 3.39 | 3.37 | 3.45 |
| h ^o | 1.54 | 1.33 | 1.25 | 1.22 | 1.16 | 0.95 | 0.66 | 0.71 | 0.70 | 0.71 |
| ΔEab* | | 21.16 | 34.93 | 40.37 | 44.02 | | 3.63 | 2.89 | 3.02 | 2.62 |

În ceea ce privește studiul de culoare al coloranților cu structurile **Ia** și **Ib** rezultatele determinărilor spectrofotometrice sunt prezentate în tabelul 2 și respectiv 3.

Dependențele grafice ale valorilor coordonatelor L*, a*, b* în funcție de cele ale concentrației colorantului raportate la pigmentul alb, respectiv negru sunt prezentate în figurile 3 și 4 pentru colorantul **Ia** și în figurile 5 și 6 pentru colorantul **Ib**.

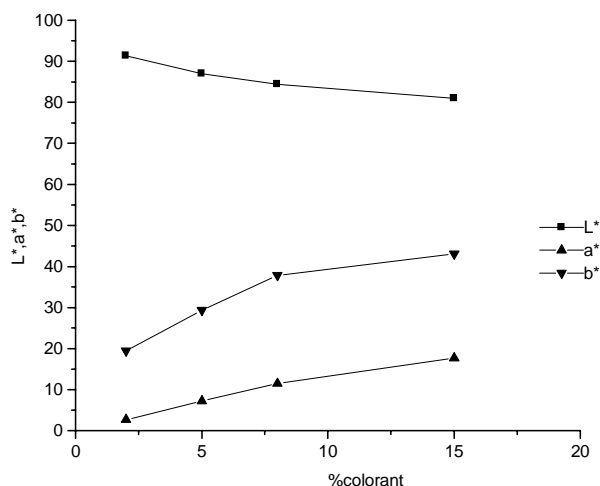


Fig. 3. Influența concentrației colorantului **Ia** raportată la concentrația pigmentului alb asupra coordonatelor L*, a*, b*

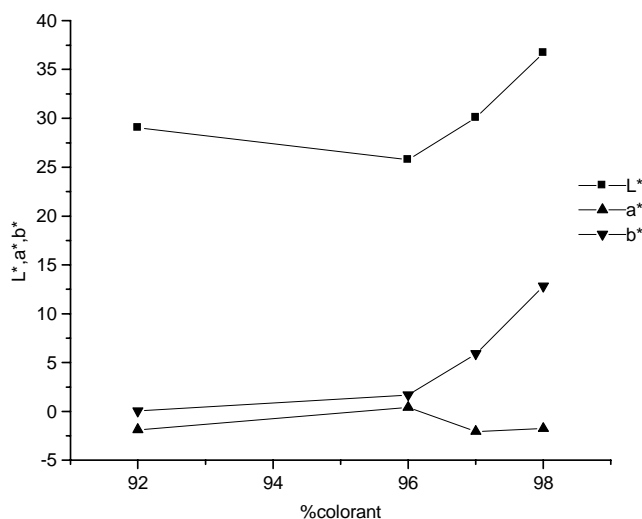


Fig. 4. Influența concentrației colorantului **Ia** raportată la concentrația pigmentul negru asupra coordonatelor L*, a*, b*

Luminozitatea se referă la cantitatea de lumină reflectată de culoare sau la cât de mult negru este în culoare.

Astfel, se constată că luminozitatea scade o dată cu creșterea concentrației atât a colorantului **Ia**, cât și a colorantului **Ib** raportată la cea a pigmentului alb (fig. 3, 5). Din aceleași figuri se observă că valorile a* și b* cresc pe măsura creșterii concentrației colorantului **Ia** și respectiv **Ib** raportată la cea a pigmentului alb. Aceasta arată o deplasare a culorii ambilor compuși studiați atât spre roșu, cât și spre galben.

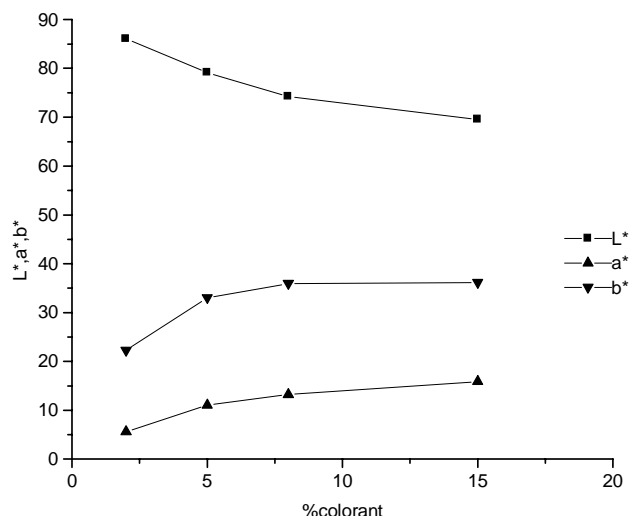


Fig. 5. Influența concentrației colorantului **Ib** raportată la concentrația pigmentul alb asupra coordonatelor L*, a*, b*

În cazul amestecului cu pigment negru o dată cu creșterea concentrației atât a colorantului **Ia** cât și a colorantului **Ib** luminozitatea mai întâi scade iar apoi crește (fig. 4, 6). Valori scăzute ale lui a* sunt înregistrate pentru ambii coloranți aflați în amestec cu pigmentul negru (fig. 4, 6). Deplasarea spre verde a culorii colorantului **Ia** care are drept componentă de cuplare acidul salicilic este indicată de valorile negative ale lui a*. În același timp valori mai mari a lui b* la concentrații crescute ale aceluiași colorant în raport cu pigmentul negru pot reflecta o culoare cu o luminozitate mai mare (fig. 4).

Modificarea tonalității poate fi mai ușor observată din valorile unghiului tonal (h^o), calculate conform ecuației (2) și prezentate în tabelul 2 pentru colorantul **Ia** și în tabelul 3 pentru colorantul **Ib**.

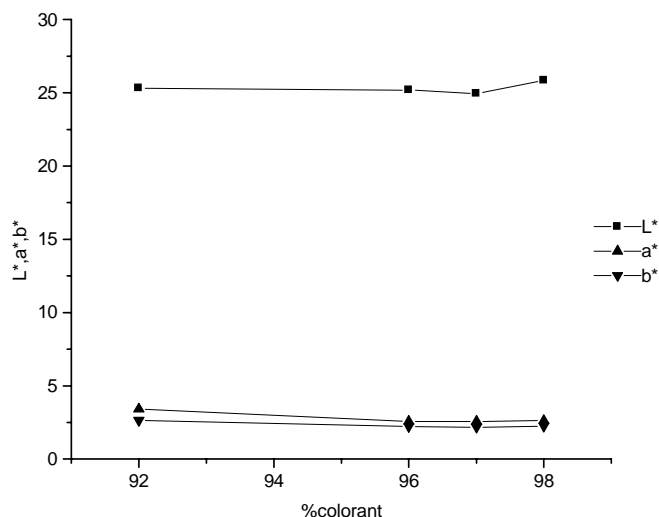


Fig. 6. Influența concentrației colorantului **1b** raportată la concentrația pigmentul negru asupra coordonatelor L*, a*, b*

O culoare pură are o saturație sau o cromaticitate ridicată, fiind lipsită de nuanțe murdare care bat în gri. Valorile cromaticității (C^*) prezentate în tabelul 2 pentru colorantul **1a** și în tabelul 3 pentru colorantul **1b** au fost calculate conform ecuației (1).

În aceleași tabele se pot regăsi valorile diferenței de culoare (ΔE_{ab}^*) calculate față de probele etalon; se observă faptul că aceste valori sunt pentru coloranții studiați mult mai scăzute în cazul amestecului cu pigmentul negru decât în cel cu pigmentul alb.

Concluzii

S-au obținut și caracterizat doi coloranți disazoici simetrici derivați ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-

disulfonic, colorantul cu structura **1b** nefiind menționat în literatură.

S-a realizat studiul de culoare în spațiul uniform CIELAB al coloranților azo-stilbenici sintetizați. S-au determinat valorile L^* , a^* , b^* , în sistemul menționat și s-a calculat saturația (C^*), tonalitatea (h°), precum și diferența de culoare (ΔE_{ab}^*).

Bibliografie.

1. FLORU, L., LANGFELD, H. W., TĂRĂBĂĂANU-MIHĂILĂ, C., Coloranți azoici, Editura Tehnică, București, 1981, p.341
2. ZOLLINGER, H., Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH, Weinheim; New York, 1987, p.131
3. FLORU, L., URSEANU, F., TĂRĂBĂĂANU, C., PALEA, R., Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980, p.348
4. CHAO, Y. C., YANG, S. S., Dyes and Pigments, **29**, nr. 2, 1995, p.131
5. GRAD, M., SIMU, G., HORA, S., Annals of West University of Timișoara, Series of Chemistry, **13**, nr. 2, 2004, p.27
6. DU PONT, BP 1452986, 26 Oct. 1976 J.Soc Dyers Col
7. HUNT, R.W.G., Measuring Colour, 2nd edition, Wiley, West Sussex, 1987; POPA, S., JURCĂU, D., JURCĂU, C., PLEAȘU, N., Pigmenți Organici, **1**, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2005, p.90
8. HEINE, H., VOLZ, H. G., Inorganic Pigments, 6th edition, Ulmann, 1998, POPA, S., JURCĂU, D., JURCĂU, C., PLEAȘU, N., Pigmenți Organici, **1**, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2005, p.90
9. COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ÉCLAIRAGE, Colorimetry, 2nd edition, CIE Publication, Vienna, 1986, POPA, S., JURCĂU, D., JURCĂU, C., PLEAȘU, N., Pigmenți Organici, **1**, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2005, p.94
10. DIN 6174 Colorimetric Evaluation of Colour Difference of Surface Colours According to the CIELAB Formula; POPA, S., JURCĂU, D., JURCĂU, C., PLEAȘU, N., Pigmenți Organici, **1**, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2005, p.97

Intrat în redacție: 3.08.2006