

Coloranți benzotiazolici acizi pentru vopsirea suporturilor proteice

MARIA-MARCELA DĂRLEA^{1*}, CORNELIU CINCU², GEORGE MARTON², ^aTEFAN TOMAS², LUIGI SILVESTRO³

¹ Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile și Pielărie-Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, Str. Ion Minulescu, Nr. 93, 031215, București, România

² Universitatea Politehnică București, Str. Polizu, Nr.2, 011061, București, România

³ Pharma Service Internațional S.R.L., București, Str. Sabinelor, Nr. 56, 050854, București, România

A number of 52 new acid benzothiazole azo dyes classified in 4 groups, obtained from 2-amino-benzothiazoles 6-substituted with $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ groups which are the diazotizable constituent, coupled with 12 coupling constituents at temperatures of $0-5^\circ\text{C}$ and pH of $1,0-1,5$ are presented. The sulphonic groups in the dye molecules impart these proper solubility for dyeing the protein supports such as chrome tanned leather and furs. The acid benzothiazole azo dyes were characterized by melting point, water solubility, and VIS, MS and IR spectra.

Key words: acid benzothiazole azo dyes, 2-amino-benzothiazoles 6-substituted, sulphonic acids, diazotizable constituents, coupling constituents, VIS, MS and IR spectra

În prezent cea mai mare cantitate de coloranți existenți pe piață provin din intermediari de benzen, naftalină și antrachinonă și doar foarte puțini pe bază de heterociclii. [1,2]. Coloranții derivați de la benzotiazol care se obțin nu sunt solubili în apă ci în solvenții specifici pentru fibrele poliamidece la vopsirea cărora se folosesc [3].

Din cauza toxicității mari a majorității aminelor aromatice, se impune găsirea unor noi aminer, cu toxicitate redusă, pentru obținerea coloranților utilizați la vopsirea suporturilor proteice de piele și lână [4,5]. În acest sens, propunem ca 2-aminobenzotiazolii-6-substituiți cu $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ să fie reconsiderați ca materii prime pentru sinteza unor coloranți acizi utilizați la vopsirea pieilor și blănușilor, deoarece au o solubilitate optimă în apă și toxicitate redusă nefiind listate drept cancerigene.

Procedeele de sinteză pentru 2-aminobenzotiazolii-6-substituiți cu $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ și produșii obținuți prin sulfonarea acestora, care constituie componenta diazotabilă, au făcut de asemenea obiectul tezei de doctorat a două articole anterioare [6-8].

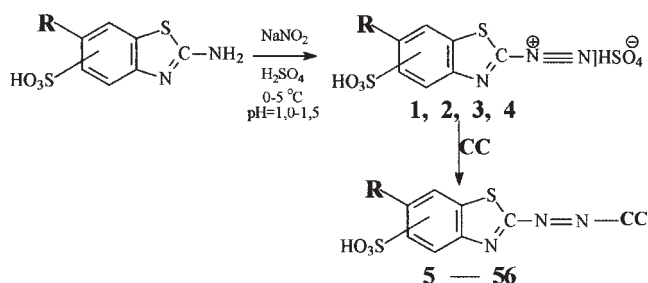
Partea experimentală

Procedeu general de sinteză a coloranților benzotiazolici acizi

Materiile prime utilizate 2-aminobenzotiazolii-6-substituiți și 2-aminobenzotiazolii-6-substituiți acizi sulfonici au fost sintetizați conform procedeele descrise în articolele anterioare [7,8].

Componentele de cuplare sunt cele obișnuite la sinteza coloranților acizi utilizați la vopsirea pieilor. Azotitul de sodiu și acidul sulfuric sunt materii prime uzuale produse în țară.

Se dizolvă sub agitare, 0,2 moli acid sulfonic derivat de 2-aminobenzotiazol-6-substituit în 100 g H_2SO_4 55%, timp de 60 min și se mai agită apoi 1h la $20-23^\circ\text{C}$. La temperatura de 0°C se adaugă 14 g NaNO_2 de apă dizolvat în 30g apă între $0-5^\circ\text{C}$. Pentru definitivarea reacției se mai agită 1 h, la $3-5^\circ\text{C}$. Sărurile de diazoniu astfel obținute numerotate **1,2,3,4**, au fost cuplate cu 0,2 moli din cele 12 componente de cuplare conform schemei 1, în condițiile de cuplare specifice fiecăruia și au rezultat 52 de coloranți numerotați **5 - 56** [6, 9-11].



Schema 1. Schema de sinteză a coloranților benzotiazolici acizi

în care **R** este : **R**₁ = $-\text{CH}_3$; **R**₂ = $-\text{OCH}_3$; **R**₃ = $-\text{Cl}$; **R**₄ = $-\text{NO}_2$; **CC** = componenta de cuplare.

Fiecare serie conține 4 tipuri de coloranți acizi benzotiazolici azoici, grupați după criteriul asemănării chimice a componentelor de cuplare ale căror formule generale sunt redată în schema 2.

Coloranții de **tipul I** s-au obținut prin cuplare cu acetoacetanilida: **5,18, 31,44**.

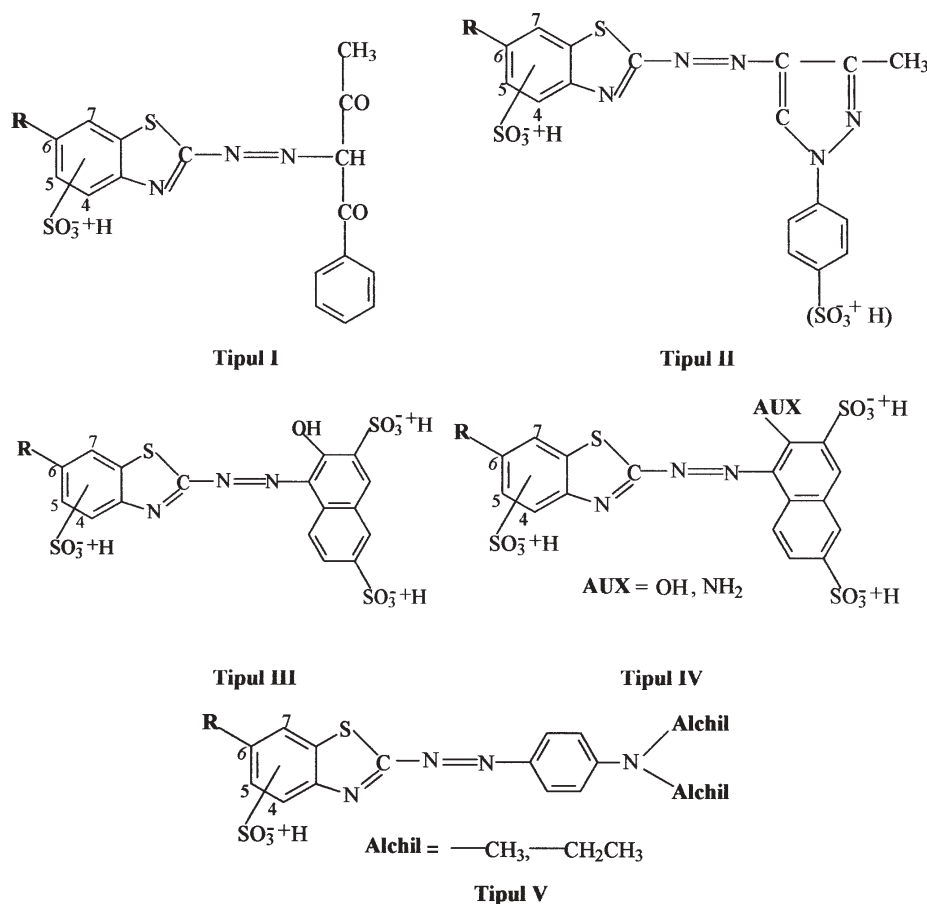
Coloranții de **tipul II** s-au obținut prin cuplare cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolona și acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-4' sulfonic: **6,19,32,45, 7,20, 33, 46**.

Coloranții de **tipul III** s-au obținut prin cuplare cu: acid 4-hidroxi-1-naftalinsulfonic (acid Neville Winter), acid 2-hidroxi-6-naftalinsulfonic (acid Schaffer), acid 2-hidroxi-3,6-naftalendisulfonic (sare R): **8,21,34,47, 9,22,35,48, 10,23,36,49**.

Coloranții de **tipul IV** acid 4-amino-1-naftalinsulfonic (acid naftionic), acid 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalindisulfonic (acid H), acid 6-amino-4-hidroxi-2-naftalinsulfonic (acid Gama), acid 7-amino-4-hidroxi-2-naftalinsulfonic (acid J): **11,24,37,50, 12,25,38,51, 13,26,39,52, 14,27,40,53, 15,28,41,54**.

Coloranții de **tipul V** s-au obținut prin cuplare cu: N,N-dimetilanilina și N,N-dietilanilină: **16,29,42,55, 17,30,43,56**.

Analizele fizico-chimice și spectrale ale coloranților benzotiazolici acizi redată în tabelul 1, sunt efectuate pe coloranții amestecuri de izomeri în cazul substituenților $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$ și pentru coloranții unitari în cazul substituentului $-\text{NO}_2$ purificați prin recristalizare din alcool



Schema 2. Formule chimice generale ale coloranților de tipurile I, II, III, IV, V

etic, metodă prin care s-au îndepărtat sărurile însoțitoare și urmele de materii prime. Extragerea coloranților unitari din spoturile cromatografice obținute prin cromatografia în strat subțire pe plăci MERK F₂₅₄ este o metodă foarte laborioasă, iar cantitățile de coloranți obținute nu au fost suficiente pentru efectuarea acestor analize, de aceea s-a renunțat la acest mod avansat de purificare pentru coloranții de la 2-amino/benzotiazolii-6-substituiți cu —CH_3 , —OCH_3 și —Cl .

Punctele de topire ale coloranților benzotiazolici, în °C au fost determinate cu aparatul Boetius.

Solubilitatea coloranților benzotiazolici acizi în apă este cuprinsă în intervalul 8 - 16 g/L obținută la temperatura de 50°C, temperatură la care se dizolvă în general toți coloranții pentru vopsirea în flotă a pieilor, valoarea solubilității fiind direct proporțională cu numărul de grupe sulfonice din molecula coloranților. Solubilitatea coloranților benzotiazolici acizi în alcool etilic p.a. este cuprinsă în intervalul 4 - 20 g/L la temperatura de 20°C.

Spectrele în VIZIBIL ale coloranților benzotiazolici acizi s-au efectuat cu Spectrofotometru JASCO 530, la o concentrație de colorant de ordinul $2 \cdot 10^{-4}$ g/L dizolvat în alcool etilic p.a.

Spectrele IR ale coloranților acizi benzotiazolici acizi purificați s-au executat prin tehnica reflexiei difuze în KBr la concentrație de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L cu Spectrometru EQUINOX 55.

Spectrele de masă ale coloranților acizi benzotiazolici azoici au fost înregistrate în soluție de apă/metanol (1/1, v/v), conținând 0,25 % trietilamina, la o concentrație de colorant de 50 μg/mL, folosind instrumentul de tip triplu quadrupol API 2000 LC/MS/MS Perkin-Elmer Sciex cu sursa de ionizare turbospray. Ca și în cazul intermediarilor, nu se obțin masele sărurilor de sodiu, ci ale acizilor sulfonici

respectivi, în forma de ion negativ deoarece pierd ionul H^+ sau Na^+ . Au fost determinate masele moleculare a 17 coloranți dispersați în patru serii, ale căror numere și mase moleculare sunt în conformitate cu formulele atribuite. În continuare se dau câteva exemple.

Seria de coloranți pe bază de 2-amino-6-metil-benzotiazol 4 sau 5 sulfonic- componentă diazotabilă

Pentru colorantul **5** obținut prin cuplarea cu acetoacetanilida, s-a observat masa scanată de **431,2**, iar masa așteptată este de **432,4**. Pentru colorantul **6**, scanarea pe primul quadrupol (Q1 scan) înregistrează ionul molecular cu m/z **428**, corespunzător masei **429** în condițiile ionizării negative. În spectrul MS/MS, obținut de asemenea prin ionizare cu ioni negativi, se observă ionul cu m/z **228**, fragment corespunzător nucleului 6-metil-benzotiazol sulfonic. Este prezent și ionul cu m/z **242**, caracteristic fragmentării la nivelul legăturii azoice și fragmentul cu m/z **80**, caracteristic grupării sulfonice. Aceste fragmente ionice sunt întâlnite în spectrele tuturor structurilor din serie.

În cazul colorantului **7**, masa demonstrată este **508** și în plus în spectrul obținut prin scanarea primului quadrupol se observă ionul cu dublă sarcină negativă cu m/z **253** $\{(M-1)/2\}$. În spectrul MS/MS se pot vedea fragmentele caracteristice (m/z **242**, m/z **228**, m/z **80**, care este mai intens decât în cazul compușilor monosulfonați), fapt care atestă prezența produsului dorit. Sunt prezenți și ionii cu m/z **148**, rezultați prin pierderea grupării sulfonice de către 2-amino-6-metilbenzotiazol sulfonic și m/z **142**, corespunzător 2-naftolului. În același spectru apare și fragmentul cu m/z **58** caracteristic grupării SCN. Fragmentul cu m/z **207** provine probabil din 2-naftolul sulfonic, care în

condițiile ionizării negative pierde mai întâi un atom de oxigen. Coloranții obținuți prin cuplare cu N,N-dimetilanilina **16** și N,N-dietilanilina **17** prezintă în spectrele MS/MS fragmentul cu m/z **331**, care corespunde structurii rezultate prin pierderea N,N-dimetil respectiv N,N-dietilaminei. În spectrul compusului **17** este prezent și ionul cu m/z **359**, ceea ce indică probabil eliminarea în procesul de ionizare mai întâi a unui radical etil și a unui radical metil.

Seria de coloranți pe bază de 2-amino-6-metoxibenzotiazol 5 sau 7 sulfonic-componentă diazotabilă

Primul colorant din serie obținut prin cuplare cu acetoacetanilida, **18** are masa confirmată prin prezența în spectrul MS scan a ionului **446,7**, iar cea așteptată este **448,47**. În spectrul MS/MS se observă fragmente care susțin structura. Picul de la m/z **242,9**, corespunzător ionului 6-metoxi-benzotiazol sulfonic, este cel mai intens, acesta fiind probabil cel mai stabil fragment. Apar ionii cu m/z **401** (rezultat prin pierderea grupării -CO-CH₃), m/z **284,7** (corespunzător pierderii în continuare și a C₆H₅-NH-CO), m/z **270** (probabil 2-amino-6-metoxibenzotiazol sulfonic) și **258** (corespunzător pierderii unui atom de azot de către ionul precedent). În continuare probabil se elimină gruparea sulfonică și radicalul metil al grupării metoxi, rezultând fragmentul cu m/z **149**. Se regăsește și ionul cu m/z **80** caracteristic grupării sulfonice. Fragmentele ionice descrise în paragraful anterior (mai puțin **401** și **284**, caracteristice agentului de cuplare) sunt prezente în toate spectrele de masă ale compușilor din această serie.

Pentru colorantul **19**, scanarea pe primul quadrupol (Q1 scan) înregistrează ionul molecular cu m/z **443,8**, corespunzător masei **445,48** în condițiile ionizării negative. În spectrul MS/MS, obținut de asemenea prin ionizare cu ioni negativi, se observă ionul cu m/z **242,8** fragment corespunzător nucleului 6-metoxi-benzotiazol 5 sau 7 sulfonic. Este prezent și fragmentul cu m/z **80, (79,5)** caracteristic grupării sulfonice.

În cazul colorantului **20**, în spectrul obținut prin scanarea primului quadrupol se observă ionul cu dublă sarcină negativă cu m/z **523,8**. În spectrul MS/MS se pot vedea fragmentele caracteristice (m/z **243,2** și m/z **80**, care sunt mai intense decât în cazul compușilor monosulfonici), fapt care atestă prezența produsului dorit. Sunt prezenți și ionii cu m/z **148,8** rezultați prin pierderea grupării sulfonice de către 2-amino-6-metilbenzotiazol 5 sau 7 sulfonic.

De exemplu, în cazul colorantului **22** obținut prin cuplare cu acidul Schaffer, se confirmă masa moleculară așteptată de **495,5** cu ionul **493,7** și se observă ionii m/z **206,9** și **141,2**, proveniți de la 2-naftolul sulfonic, așa cum am precizat în cazul colorantului analog din seria 2-amino-6-metilbenzotiazol 4 sau 5 sulfonic.

Coloranții obținuți prin cuplare cu N, N-dimetilanilina **29** și N,N-dietilanilina **30** prezintă în spectrele MS/MS fragmentele corespunzătoare ionilor negativi cu m/z **390,9** și **418,8** corespunzătoare structurilor rezultate. În spectrul compusului **30** este prezent și ionul cu m/z **374,7**, ceea ce indică probabil eliminarea în procesul de ionizare mai întâi a unui radical etil și apoi a unui radical metil.

Seria de coloranți pe bază de 2-amino-6-clorobenzotiazol 4 sau 5 sau 7 sulfonic- componentă diazotabilă

În seria coloranților proveniți de la 2-amino-6-clorobenzotiazol 4 sau 5 sau 7 sulfonic, ionizarea a fost mai dificil de realizat. S-au obținut totuși 2 spectre folosind o soluție 50 μg /mL colorant în apă/metanol (1/1, v/v) conținând 0,25% trietilamina pe care le comentăm.

Pentru colorantul **42** obținut în urma cuplării cu N,N-dimetilamina, (abreviat **N,N DMA**) masa moleculară este confirmată de spectrul de masă în scan, fiind uor de observat cele două picuri corespunzătoare celor 2 izotopi ai clorului (**394,7** și **396,8**). Același lucru se observă și în spectrul MS al colorantului **43**, obținut prin cuplare cu N,N-dietilamina (abreviat **N,N,DEA**) (în zona ionului molecular sunt prezente masele **423** și **424,9**).

În spectrele MS/MS ale ambilor coloranți se observa fragmentul m/z **247**, caracteristic ionului 6-clorobenzotiazol 4, sau 5 sau 7 sulfonic. Ionul cu m/z **378,8** a rezultat probabil prin eliminarea unui radical metil și a unui radical etil din structura de bază. În spectrele MS/MS ale ambilor compuși din această serie se observă ionul cu m/z **183**, care ar putea proveni din 6-clorobenzotiazol sulfonic după pierderea grupării sulfonice în procesul de ionizare și o eventuală recombinație în sursa de ioni cu un atom de oxigen. În spectrele coloranților din seriile anterioare întâlnim ionii cu m/z **178**, respectiv m/z **179**, care ar putea fi explicați în mod asemănător.

Seria de coloranți pe bază de 2-amino-6-nitrobenzotiazol-4 sulfonic, - componentă diazotabilă

Seria de coloranți care provin de la 2-amino-6-nitrobenzotiazol-4-sulfonic diazotat și cuplat cu diferiți agenți de cuplare a fost, ca și în cazul seriei cu clor, mai greu de ionizat (datorită electronegativității mari a acestor molecule este posibil să se obțină ioni polîncărcați în zona cu m/z mici în care background-ul este crescut și este foarte dificil să se deceleze ionii de interes). Totuși, putem prezenta spectrul colorantului **56**, pentru care în modul de operare scan se distinge ionul molecular cu masa așteptată, **434** (M-1). În spectrul MS/MS al colorantului, fragmentul de la m/z **258** confirmă nucleul 6-nitrobenzotiazol 4-sulfonic. Un alt fragment apare la m/z **194** și ar putea fi explicat prin pierderea grupării sulfonice și recombinația în sursa cu un atom de oxigen.

Spectrele de masă înregistrate în mod de operare scan (MS) cu ionizare negativă confirmă masele moleculare așteptate pentru structurile coloranților obținuți din acizi sulfonici amestec de izomeri derivați de 2-amino-benzotiazoli-6-substituiți cu -CH₃, -OCH₃, -Cl, -NO₂ diazotați și cuplați cu agenții de cuplare menționați, fapt ce atestă prezența produselor sintetizate. Spectrele MS/MS (product ion scan) prezintă fragmente relevante pentru a proba structurile moleculare propuse a fi obținute prin schema de sinteză.

Maximele de absorbție ale spectrelor în VIZIBIL și lungimea de undă a acestora sunt redată în tabelul 1, coloanele **5** și **6**.

Din examinarea spectrelor în VIZIBIL pentru coloranții din cele 4 serii de derivați 2-aminobenzotiazoli-6-substituiți, sub formă de săruri ale acizilor sulfonici se constată că aceștia prezintă un singur maxim și se pot împărți după domeniul de absorbție astfel:

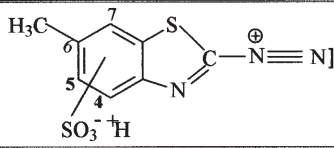
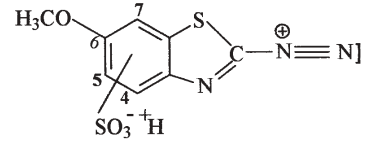
- în domeniul 400-463 nm, corespunzător culorilor galben-portocaliu, absorb coloranții obținuți din cuplantele acetoacetanilidă, acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolona și fenil-3-metil-5-pirazolona-4'-sulfonic;

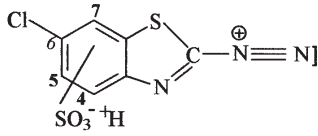
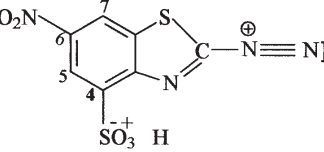
- în domeniul 545-577 nm, corespunzător culorilor albastru-violet și roșu-violet; absorb coloranții obținuți din cuplantele acid Neville-Winter, acid Schaefer, sare R, acid naftionic, acid H, acid Gama și acid J;

- în domeniul 509-542 nm, corespunzător culorilor roșu, roșu-carmin și roșu-purpuriu absorb coloranții obținuți de la cuplantele N,N-dimetilanilina și N,N-dietilanilina.

Întrucât din reacția de sulfonare rezultă amestecuri de izomeri, în cazul substituienților metil-, metoxi- și cloro-

Tabelul 1
PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE COLORANȚILOR BENZOTIAZOLICI ACIZI

Nr. colo- rant	Componenta de cuplare	Formula bruta	Masa moleculară calculată/ determinată	Punct de topire, °C	λ max (nm)	Absor- banța
0	1	2	3	4	5	6
						
5	Acetoacetanilda	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ S ₂ O ₅	432,47/431,47	190-195	411	1,34
6	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ S ₂ O ₄	429,47/428,0	200-205	459	0,48
7	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona-4'sulfonic	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ S ₃ O ₇	509,53/508,5	190-200	453	0,44
8	Acid Nevile Winther	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₃ O ₇	479,50	190- 95	576	1,53
9	Acid Shaffer	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₃ O ₇	479,50/478,2	225	524	0,26
10	Sare R	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₄ O ₁₀	559,56	280-290	493	0,35
11	Acid Naftionic	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O ₆	478,51	225	552	0,10
12	Acid H cuplat monoazoic	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₄ O ₁₀	574,57	180-185	439	0,32
13	Acid H cuplat disazoic	C ₂₆ H ₁₉ N ₇ S ₆ O ₁₃	829,83	175-180	570	1,40
14	Acid Gama	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O ₇	494,51	275-278	528	0,24
15	Acid J	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O	494,51	230-232	472	0,23
16	N,N DMA	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S ₂ O ₃	376,50/375,0	180	517	2,46
17	N,N DEA	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S ₂ O ₃	404,50	160	510	1,92
						
18	Acetoacetanilda	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ S ₂ O ₆	448,47/446,7	292-295	461	0,20
19	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ S ₂ O ₅	445,47/443,8	260	459	0,22
20	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona-4'sulfonic	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ S ₃ O ₈	525,53/523,8	255	421	0,62
21	Acid Nevile Winther	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₃ O ₈	494,51/493,8	275-280	574	0,70
22	Acid Shaffer	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₃ O ₈	494,51/493,7	295	513	1,05
23	Sare R	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ S ₄ O ₁₁	575,56/573,50	285-288	537	0,16
24	Acid Naftionic	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O ₇	494,51	275-280	516	1,26
25	Acid H cuplat monoazoic	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₄ O ₁₁	590,57/588,50	265	543	1,00
26	Acid H cuplat disazoic	C ₂₆ H ₁₉ N ₇ S ₆ O ₁₅	861,83	298	534	1,05
27	Acid Gama	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O ₈	510,51	320-325	510	1,61
28	Acid J	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₃ O ₈	510,51	340	529	1,34
29	N,N DMA	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S ₂ O ₄	392,45/390,8	240 - 245	541	1,25
30	N,N DEA	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S ₂ O ₄	420,50/418,8	295	516	0,94

						
31	Acetoacetanilda	C ₁₇ H ₁₃ N ₄ S ₂ O ₅ Cl	452,89	100-105	379	1,66
32	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona	C ₁₇ H ₁₂ N ₅ S ₂ O ₄ Cl	449,89	150-155	397	1,83
33	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona-4'sulfonic	C ₁₇ H ₁₂ N ₅ S ₃ O ₇ Cl	530,03	160-170	403	1,14
34	Acid Neville Winther	C ₁₇ H ₁₀ N ₃ S ₃ O ₇ Cl	500,00	240	573	2,15
35	Acid Shaffer	C ₁₇ H ₁₀ N ₃ S ₃ O ₇ Cl	500,00	170-175	498	0,35
36	Sare R	C ₁₇ H ₁₀ N ₃ S ₄ O ₁₀ Cl	580,06	205-207	472	0,35
37	Acid Naftionic	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ S ₃ O ₆ Cl	499,00	285-290	558	1,62
38	Acid H cuplat monoazoic	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ S ₄ O ₁₀ Cl	594,99	155-160	521	1,37
39	Acid H cuplat disazoic	C ₂₄ H ₁₉ N ₇ S ₆ O ₁₃ Cl ₂	876,72	145-150	525	1,79
40	Acid Gama	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ S ₃ O ₇ Cl	514,51	150-155	510	1,61
41	Acid J	C ₁₇ H ₁₁ N ₄ S ₃ O ₇ Cl	514,51	240-275	529	1,34
42	N,N DMA	C ₁₅ H ₁₃ N ₄ S ₂ O ₃ Cl	396,87/394,70 /396,80	135-140	517	1,22
43	N,N DEA	C ₁₇ H ₁₇ N ₄ S ₂ O ₃ Cl	424,50/422,90 /424,90	130-135	514	1,12
						
44	Acetoacetanilda	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ S ₂ O ₇	463,44	165-170	395	2,10
45	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona	C ₁₇ H ₁₂ N ₆ S ₂ O ₆	460,44	135-140	421	0,62
46	1-Fenil-3-metil-5-pirazolona-4'sulfonic	C ₁₇ H ₁₂ N ₆ S ₃ O ₉	540,50	185	465	0,32
47	Acid Neville Winther	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ S ₃ O ₉	510,50	145 -150	574	1,12
48	Acid Shaffer	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ S ₃ O ₉	510,47	215-220	490	1,12
49	Sare R	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ S ₄ O ₁₂	590,53	160-165	489	1,71
50	Acid Naftionic	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ S ₃ O ₈	509,48	150-155	554	1,03
51	Acid H cuplat monoazoic	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ S ₄ O ₁₂	605,54	180-195	521	1,37
52	Acid H cuplat disazoic	C ₂₄ H ₁₃ N ₉ S ₆ O ₁₇	891,78	190-195	525	1,79
53	Acid Gama	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ S ₃ O ₉	525,48	245-250	510	1,61
54	Acid J	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ S ₃ O ₉	525,48	185-190	529	1,34
55	N,N DMA	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ S ₂ O ₅	407,50	195-200	513	0,84
56	N,N DEA	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ S ₂ O ₅	435,50/434,0	195-205	552	0,55

spectrele IR sunt complicate și atribuțiile sunt riscante, iar coloranții sintetizați sunt de asemenea amestecuri de izomeri. Se recunoaște totuși apariția unor benzi caracteristice grupării sulfonice în domeniul 1040-1060 cm^{-1} , pentru vibrația de valență simetrică și 1170-1190 cm^{-1} , pentru cea antisimetrică. Forma amfonică, respectiv gruparea NH_3^+ este confirmată de prezența unei benzi intense la cca 3020-3040 cm^{-1} , precum și a uneia de intensitate medie în intervalul 1570-1595 cm^{-1} , atribuită deformației de unghi de valență [12].

Benzile corespunzătoare vibrațiilor sistemului amino-benzotiazolic suferă uoare deplasări în funcție de poziția în care s-a grefat gruparea sulfonică. Grupa cromoforă $-\text{N}=\text{N}-$ dă o vibrație de valență de intensitatea redusă în regiunea 1570-1580 cm^{-1} și este mascată de alte benzi mai intense corespunzătoare altor grupări funcționale sau de schelet. Ea se evidențiază bine în spectrele de ultraviolet și vizibil. Spectrele în IR certifică prezența vibrațiilor găsire în cazul acizilor sulfonici pentru sistemul benzotiazoli precum și cele provenite din componenta de cuplare.

Locul grupei sulfonice în molecula coloranților benzotiazolici în pozițiile 4 sau 5 în cazul substituentului $-\text{CH}_3$, 5 sau 7 în cazul substituentului $-\text{OCH}_3$, 4 sau 5 sau 7 în cazul substituentului $-\text{Cl}$ nu influențează culoarea colorantului și deci nici a suportului vopsit.

În cazul substituentului $-\text{NO}_2$, grupa sulfonică intră în poziția 4 și deci cei 13 coloranți sintetizați sunt produse unitare.

Concluzii

S-au sintetizat 52 de coloranți acizi benzotiazolici azoici, pornind de la cei 4 intermediari 2-aminobenzotiazoli-6-substituiți cu $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ care au constituit componentele diazotabile cuplate cu 12 componente de cuplare realizându-se un sortiment nou pentru vopsirea suporturilor proteice, piei și blănuri.

Derivații de 2-aminobenzotiazoli-6-substituiți cu $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, substituenți de ordinul I, se prezintă sub formă de amestecuri de izomeri, respectiv de acizi 4 sau 5 sulfonici în cazul substituentului $-\text{CH}_3$, amestec de acizi 5 sau 7 în cazul $-\text{OCH}_3$ și 3 izomeri, 4 sau 5 sau 7 în cazul $-\text{Cl}$, deci și coloranții respectivi sunt amestecuri ale acestora, separarea lor fiind practic imposibilă.

În cazul substituentului $-\text{NO}_2$ de ordinul II, sarea de diazoniu, este un produs unitar acid 2-amino-6-nitro-benzotiazol-4-sulfonic și deci și coloranții obținuți sunt unitari.

Coloranții acizi benzotiazolici azoici s-au caracterizat prin, puncte de topire, solubilitate în apă și alcool etilic, spectre MS, VIZ, IR și prin teste de vopsire a suporturilor proteice: piei cromate de bovine și ovine și ovine cu blană, în urma cărora s-a constatat că prezintă o afinitate mai mare pentru lână, căreia îi conferă culori galben, portocaliu, roșu, violet, albastru-violet.

La vopsirea pieilor și lăunii s-a constatat că acești coloranți benzotiazolici prezintă compatibilitate și cu alți coloranți acizi utilizați la vopsirea suporturilor proteice.

Bibliografie

1. *** KIRK – OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, IV-th Edition, **8**, Ed. JOHN WILEY & SONS, New York. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore, 1993, p.592, 842
2. NENIȚESCU C.D., Chimie Organică, Editura Didactică și Pedagogică, Ed. VII, 1973, **II**, p.447, 636
3. TIMOFEI S., FABIAN W.M.F.J., Chem. Inf. and Computer Sci., **38**, number 6, November - December 1998, JQSD3, p. 1218
4. TOMASELLI M., COZZOLINO A., CALEMME I., Rev. Cuoio Pelli Materiale Concianti, 68,,2, 1992, p.185
5. *** Determination of Certain Azo Colourants in Dye-stuff Mixtures - Draft 21, J.S.L.T.C., 86, nr.7, 2002, p.307
6. PÂRLEA M.-M., Teza de doctorat. "Coloranți benzotiazolici pentru substraturi de tip proteic", decembrie 2006, Universitatea POLITEHNICA București.
7. PÂRLEA M.M., TÂRABĂ A. ANU-MIHĂILĂ C., MARTON G., GRIGORIU N., NIȚĂ R., Rev. Chim. (București), **57**, nr.12.2006, p.1265
8. PÂRLEA M.-M. CINCU CORNELIU, MARTON GEORGE, DRĂGHICI C., TARKO L., Rev. Chim. (București), **58**, nr. 2, 2007, p. 218
9. PÂRLEA M.-M., Cerere de brevet de invenție OSIM nr. A / 00723.20.09. 2006
10. SANIELEVICI, H., URSEANU, F. Sinteze de Coloranți Azoici. Editura Tehnică, București, **I**, 1987, p.53, 223
11. SANIELEVICI, H., URSEANU, F. Sinteze de Coloranți Azoici. Editura Tehnică, București, **II**, 1987, p.13-75, 215, 349
12. SKOOG, D.A., HOLLER, F.S., NIEMEN, T.A. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998

Intrat în redacție: 16.03.2007

