

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Petra Meštrović

**Sinteza novih heterocikličkih azo naftolsulfonskih bojila i
njihova primjena na tekstilnim supstratima**

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za primijenjenu kemiju pod vodstvom dr.sc. Livia Racané, izv.prof. i Zavodu za tekstilno – kemijsku tehnologiju i ekologiju uz pomoć dr.sc. Ane Sutlović, doc. te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012. / 2013.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Opći i specifični ciljevi rada	1
2. BOJILA U TEKSTILSTVU	2
2.1. Azo bojila i pigmenti	3
2.1.1. Izomerija azo bojila i pigmenta	5
2.1.2. Toksičnost azo bojila	8
2.1.3. Benzotiazolna azo bojila	9
2.2. Bojenje tekstilnih vlakana	13
2.2.1. Vunena i poliamidna vlakna	13
2.2.2. Anionska i kisela azo bojila	14
2.2.3. Bojenje vunenog i poliamidnog vlakna	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Opće napomene	19
3.2. Sintaza bojila i intermedijara	20
3.2.1. Priprava 2-metil-6-nitrobenzotiazola (2)	20
3.2.2. Priprava 6-amino-2-metilbenzotiazola (3)	20
3.2.3. Priprava natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)	19
3.2.4. Priprava dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7- disulfonata tetrahidrata (8)	20
3.2.5. Priprava dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7- disulfonata tetrahidrata (9)	20
3.3. Primjena azo bojila 7, 8 i 9 na tekstilnim supstratima	20
3.3.1. Bojenje poliamidnog i vunenog vlakna	20
3.3.2. Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Sintaza i karakterizacija bojila	27
4.2. Ispitivanje bojadisarskih svojstava	32
5. ZAKLJUČAK	38
6. LITERATURE	40
7. PRILOZI	42
SAŽETAK	50

1. UVOD

Aromatski i heteroaromatski azo spojevi predstavljaju najbrojniju i najrazličitiju skupinu sintetskih bojila s primjenom ne samo kao bojila za tekstil, već i u mnogim drugim područjima industrije: za bojenje različitih supstrata, biološko-medicinska istraživanja, u području nelinearne optike te skladištenja optičkih podataka [1]. Heterociklički spojevi su organski spojevi koji u svojoj cikličkoj strukturi imaju najmanje jedan atom koji nije ugljikov, a to su najčešće atomi dušika ili kisika, ali isto tako mogu sadržavati i atom sumpora ili fosfora. Heterociklički spojevi i njihovi derivati pokazuju raznovrsna djelovanja te stoga imaju potencijalnu primjenu u tekstilnoj industriji, farmaciji i medicini. Kao bojila, najširu upotrebu imaju azo spojevi. Otprilike 70% svih bojila koja se koriste u tekstilnoj industriji po svom su sastavu azo bojila [2]. Neka od njih podložna su prirodnoj anaerobnoj degradaciji do potencijalno kancerogenih amina naročito spojevi sintetizirani iz anilina, toluidina i benzidina [3]. Ranijih godina toksikološki problemi bili su česta pojava kod radnika u tekstilnoj industriji. 70-tih godina većina njemačkih proizvođača bojila dobrovoljno je napustila proizvodnju nekih azo bojila za koja je ustanovljeno da su opasna.

Od svih dosad sintetiziranih azo bojila, njih 25% je zabranjeno zbog dokazanog toksikološkog djelovanja [2].

1.1. Opći i specifični ciljevi rada

Aromatske diazo komponente, u sintezi azo bojila, sve češće se zamjenjuju heteroaromatskim diazo komponentama jer se tako mogu zadovoljiti toksikološki zahtjevi, a nova bojila čak bolja bojadisarska svojstva. Azo bojila priređena iz heterocikličkih diazo komponenata pokazuju dobre kolorimetrijske parametre kao što su ton boje i svjetlina.

U okviru projekta „Istraživanje novih višenamjenskih bojila i optičkih bjelila“ na Tekstilno-tehnološkom fakultetu već ranije su priređeni i detaljno strukturno analizirani neki azo derivati benzotiazolnih molekula [4, 5].

Cilj ovoga rada je sinteza i strukturna karakterizacija novih benzotiazolnih azo bojila kao heteroaromatskih anionskih azo bojila te ispitivanje bojadisarskih karakteristika dobivenih triju novih azo bojila.

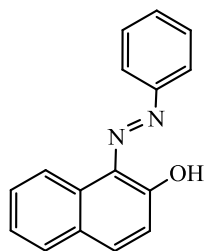
Bojadisarska svojstva novih bojila topljivih u vodi ispitana su na vunenom i poliamidnom vlaknu te je također provedeno ispitivanje postojanosti obojenja na pranje.

2. BOJILA U TEKSTILSTVU

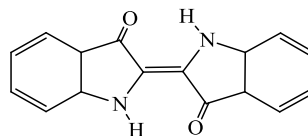
Bojila se mogu klasificirati na različite načine: prema tonu (plava, crvena...), prema podrijetlu (prirodna iz biljaka ili životinja i sintetička), prema afinitetu (za celulozu, kožu, hranu, biološke uzorke...), no uglavnom se razlikuju prema kemijskoj konstituciji i načinu primjene. Klasifikacija bojila prema načinu primjene koristi se zapravo radi lakše primjene. Prema toj podjeli bojila mogu biti kisela, bazna, direktna ili supstantivna, reaktivna, moćilna, metalkompleksna, disperzna, leukoesteri, reduktivna, sumporna, disperzna, naftolna i pigmentna. Prema topljivosti, bojila se dijele na ona topljiva u vodi i na netopljiva u vodi. Bojila topljiva u vodi su obojene organske soli koje u vodi disociraju na obojeni anion, odnosno kation. U skupinu anionskih bojila spadaju kisela, metalkompleksna, reaktivna i direktna, te je za ta bojila karakteristično da sadrže jednu ili više anionskih skupina, najčešće sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$). Kationska bojila se još nazivaju i bazna bojila, a za njih je karakteristično da imaju pozitivan naboj smješten na kvaternom amonijevom ionu ili unutar molekule bojila. Topljivost tih bojila definira njihovo otapanje u vodi jer se u vodi ponašaju kao soli. Topljivost bojila uglavnom raste porastom skupina odgovornih za topljivost. Bojila netopljiva u vodi dijele se na bojila koja se prije bojadisanja kemijski promjene i na specijalna bojila. U bojila koja se prije bojadisanja kemijski promjene spadaju reduktivna, sumporna i naftolna bojila, a specijalna bojila su disperzna i pigmentna bojila. Bojila netopljiva u vodi sadrže skupine koje imaju kisik sa slobodnim elektronskim parom ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$) koji stvara vodikovu vezu sa vodom i na taj način bojilo stvara finu disperziju u kupelji.

Podjela bojila prema afinitetu supstrata sačinjena je s obzirom na tri glavne vrste vlakana; celulozna, proteinska i sintetička. Kisela bojila koriste se uglavnom za proteinska i poliamidna vlakna (PA).

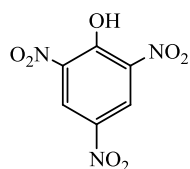
Podjela bojila prema kemijskoj konstituciji provodi se isključivo prema vrsti osnovnog kromofora u molekuli, i to mogu biti: azo **I** (monoazo, diazo, triazo, poliazo), difenilmetanska, trifenilmetanska, ksantenska, akridinska, azinska, oksazinska, indigoidna (**II**), nitro (**III**), nitrozo, antrakinonska (**IV**), i druga bojila (Slika 1.) [6].



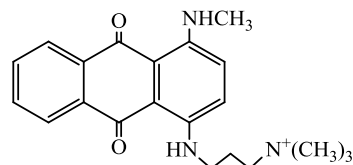
I (azo)



II (indigo)



III (nito)

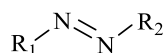


IV (antrakinonska)

Slika 1. Primjer bojila različitog kemijskog sastava

2.1. Azo bojila i pigmenti

Azo skupina je uglavnom vezana na benzenski ili naftalenski prsten, ali u nekim slučajevima može biti vezana i na aromatski heterociklički prsten (pirazol, benzotiazol). Ovi spojevi se ne pojavljuju u prirodi iako je poznato nekoliko azoksi formi i u prirodnim spojevima (-N=N(O)-) [6].



Slika 2. Osnovna struktura azo spojeva

Azo-bojila i pigmenti sačinjavaju najvažniji dio komercijalnih organskih bojila. Gotovo 60-70 % bojila i pigmenta korištenih u tradicionalnoj tekstilnoj primjeni čine upravo azo-bojila. Kao što im već i samo ime govori, glavna karakteristika strukture azo-bojila je azo (-N=N-) veza koja je vezana na dva sp² hibridizirana C atoma. U većini slučajeva, azo-skupinom se povezuju dva aromatska prstena. Većina komercijalno važnih bojila sadrže jednu azo-skupinu, pa ih se stoga naziva monoazo bojilima odnosno pigmentima, ali također mogu sadržavati dvije (diaz) ili pak tri (triaz) skupine. U ranijoj literaturi koristili su se nazivi disazo i trisazo itd., međutim prema IUPAC- ovoj nomenklaturi preporuča se korištenje naziva diazo, triazo itd. [1]. Primjenom azo-bojila u praksi, dobivena obojenja imaju vrlo širok raspon tonova. Pri tome, najznačajniju komercijalnu uporabu imaju ona bojila koja daju žuto, narančasto i crveno obojenje (apsorbicija pri kraćim valnim duljinama) nego bojila plavih i zelenih tonova. Usprkos tome, najnovijim istraživanjima omogućena je uporaba azo-bojila koja apsorbiraju pri većim valnim duljinama. To je dovelo do značajnog porasta u broju komercijalno važnih plavih azo-bojila, pa čak i do nastajanja posebnih azo-smjesa čije je područje apsorbcije vrlo blizu infracrvenog dijela spektra. Azo-bojila u usporedbi s drugim bojilima, primjerice antrakinonima, daju intenzivna i briljantna obojenja. Također, karakteriziraju ih dobra tehnička svojstva kao što su postojanost na svjetlo, toplinu, vodu i

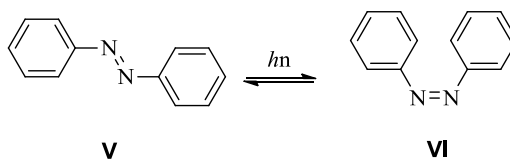
otapala, ali ih se ipak ne može usporediti sa njima superiornijim karbonilnim ili ftalocijaninskim bojilima, osobito u pogledu postojanosti na svjetlo.

Najvažniji razlog za komercijalnu uporabu azo-bojila je njihova ekonomska opravdanost koja leži u samom postupku njihovog dobivanja. Sinteza azo-bojila odvija se u dva stupnja reakcijama diazotacije i diazokopulacije pri čemu dolazi do spajanja dviju organskih komponenata: diazo komponente i kopulacijske komponente. Specifičnosti reaktanata korištenih u ovim reakcijama omogućuju dobivanje najrazličitijih azo-bojila, što objašnjava njihovu strukturalnu modifikaciju kako bi se dobila zadovoljavajuća obojenja prilikom njihove primjene. Gledano sa industrijskog aspekta, ovaj proces omogućuje direktno dobivanje željenog spoja uz korištenje višenamjenskih kemijskih postrojenja, što za posljedicu ima visoku produktivnost sa minimalnim energetske zahtjevima (reakcije na sobnim temperaturama). Sirovine za sintezu su lako dostupni organski spojevi kao što su aromatski amini i fenoli, dok se kao otapalo koristi voda što je daleko prihvatljivije s ekonomskog aspekta i aspekta zaštite okoliša. Predviđa se da će u budućnosti azo-bojila dobivati sve više na značaju dok će druga bojila poput antrakinonskih bojila biti sve manje ekonomski isplativa [7].

2.1.1. Izomerija azo bojila i pigmentata

Karakteristična izomerija kod azo-spojeva je *cis-trans* (*E/Z*) izomerija i azo-hidrazo tautomerija [1].

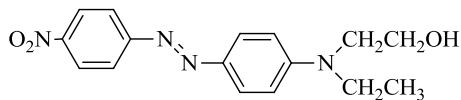
Neki azo-spojevi, zbog ograničene rotacije oko (-N=N-) dvostruke veze, pokazuju *cis-trans* (*E/Z*) izomeriju. Za tumačenje te izomerije najjednostavniji primjer je izomerija azobenzena što je prikazano na Slici 3.



Slika 3. Fotoinducirana *cis-trans* izomerija azobenzena

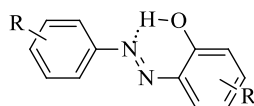
Prikazani spoj je slabo obojen, maksimum apsorpcije mu je na 320 nm i pretežito je *-trans* ili (*E*) izomer **V**. Molekula je planarna u krutom stanju i u otopini. Osvjetljavanjem UV svjetlom, dolazi do prijelaza (*E*)-izomera u *-cis* ili (*Z*)-izomer **VI** koji se može izdvojiti kao čisti spoj. Stajanjem u mraku dolazi do spontanog prijelaza (*Z*)-izomera u (*E*)-izomer koji je termodinamički mnogo stabilniji zbog smanjenih steričkih smetnji. Disperzna bojila koja su

se prvobitno primjenjivala na celulozne acetate bili su jednostavni derivati azobenzena skloni fotokromizmu, odnosno reverzibilnoj promjeni obojenja usljed djelovanja svjetla. Ova pojava je objašnjena na primjeru C.I. Disperse Red 1 bojila **VII** gdje dolazi do promjene obojenja usljed *cis-trans* izomerije.

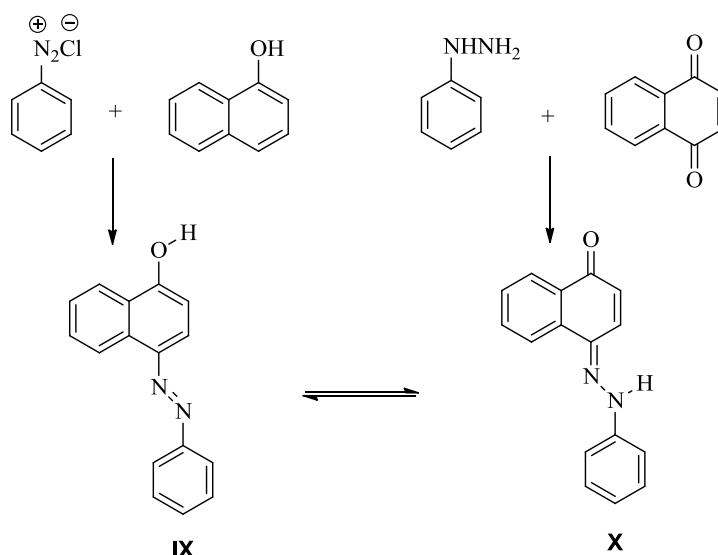
**VII****Slika 4.** C.I. Disperse Red 1

Inicijator prijelaza jednog izomera u drugi je svjetlo, pri čemu dva geometrijska izomera azo-bojila imaju vidljivo različita obojenja. Ovakva bojila zamijenjena su kasnije stabilnijim oblicima u cilju sprječavanja prijelaza. Novija istraživanja ponovno su potakla interes za bojila kod kojih se reverzibilan fotokromizam može kontrolirano primijeniti i to primjerice u optici, automobilskoj i računalnoj industriji.

Mnoga komercijalna azo-bojila sadrže hidroksilnu skupinu koja je smještena u *ortho*-položaju u odnosu na azo-skupinu. Iz navedenog primjera (Slika 5), vidljivo je kako dolazi do stvaranja intramolekulske vodikove veze -OH skupine sa -N=N- skupinom, što daljnje stabilizira (*E*)-izomer i ujedno sprječava njegovu konverziju u (*Z*)-oblik.

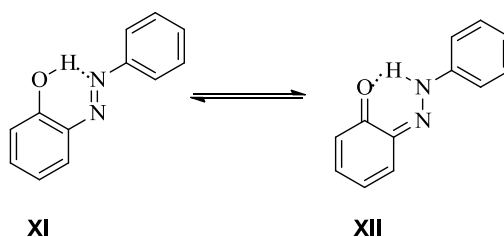
**VIII****Slika 5.** Intramolekulska vodikova veza u *o*-hidroksiazo spojevima

Nadalje, ako je hidroksi skupina u konjugaciji s azo-skupinom dolazi do pojave azo-hidrazo tautomerije. Postojanje tautomerije dokazao je prvi put 1884.g. Zincke (Shema 1).



Shema 1. Prvi dokaz postojanja tautometrije u hidroksiazoo bojilima

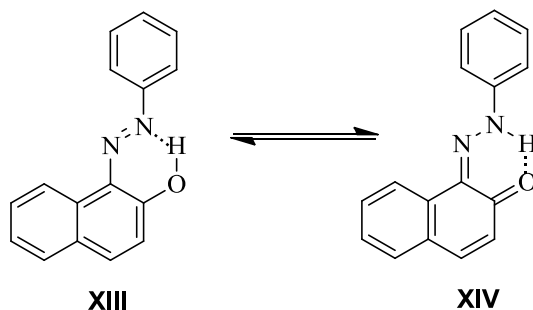
Reakcije su provedene sa benzendiazonijevim kloridom i 1-naftolom, te fenilhidrazinom i nafto-1,4-kinonom kao reaktantima. Iako se očekivalo nastajanje različitih produkata reakcije ovisno o upotrijebljenim reaktantima, krajnji produkt obje reakcije bio je isti: tautomerna smjesa spojeva **IX** i **X**. U današnje vrijeme, ovi tautomerni oblici mogu se identificirati UV/Vis, IR i ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR spektroskopskim tehnikama. Jedna od tehnika njihove identifikacije je i kristalografija X-zraka u krutom stanju. Kada govorimo o boji, hidrazo izomeri pokazuju batokromni pomak u odnosu na odgovarajuću azo formu, te imaju veće molarne ekstincijske koeficijente. U otopini, tautomeri se javljaju u brznoj ravnotežnoj izmjeni pojedinih oblika, iako najčešće jedan od tautomera prevladava što ovisi o njihovoj relativnoj termodinamičkoj stabilnosti. U slučaju 2-fenilazofenola, azo izomer **XI** je dominantan u odnosu na hidrazo izomer **XII** (Slika 6).



Slika 6. Azo-hidrazo tautomerija kod 1-fenilazo-2-fenola

Temeljem razmatranja teorija energijskih veza unutar molekula, očekivalo se da je hidrazo izomer mnogo stabilniji. Međutim, takvo mišljenje opovrgnuto je znatno smanjenom energijom rezonancijske stabilnosti hidrazo-oblika. Razlog tome je gubitak svojstva

aromatičnosti jednog od benzenskih prstena. U slučaju hidroksiazonaftalena (Slika 7), smanjenje energije rezonancijske stabilnosti u hidrazo-obliku (**XIV**), javlja se uslijed gubitka aromatičnosti jednog naftalenskog prstena.



Slika 7. Azo-hidrazo tautomerija kod 1-fenilazo-2-naftola

Smanjenje energije je manje nego kod benzenskih prstena, pa su zato dva tautomera slične stabilnosti. Azo-bojila dobivena kopulacijom iz heterocikličkih spojeva kao što su azopirazoloni i azopiridoni, te kopulacijskih komponenti derivata β -keto-kiselina kao što su azoacetoacetanilidi, javljaju se isključivo u hidrazo-obliku. Ovakvi azo pigmenti podvrgnuti kristalografskoj strukturnoj analizi uz pomoć X-zraka, pokazali su, bez iznimaka, prisutstvo isključivo hidrazo-oblika u čvrstom stanju.

U *o*-hidroksiazio spojevima postoji jaka intramolekulska vodikova veza u hidroksi-azo i keto-hidrazo obliku kao što je to i prikazano na Slikama 5, 6 i 7. Objašnjenje za prevladavajuće prisutstvo hidrazo izomera, u većini slučajeva, je postojanje mnogo jače intramolekulske vodikove veze nego što je to slučaj kod azo-oblika. Na taj način može se objasniti dominantna struktura kod 1-fenilazo-2-naftola, gdje je hidrazo oblik **XIV** dominantan, dok kod 4-fenilazo-1-naftola (Shema 7) kod kojeg nema mogućnosti stvaranja intramolekulskih vodikovih veza nema dominantnog oblika i tautomeri **IX** i **X**, su podjednako stabilni.

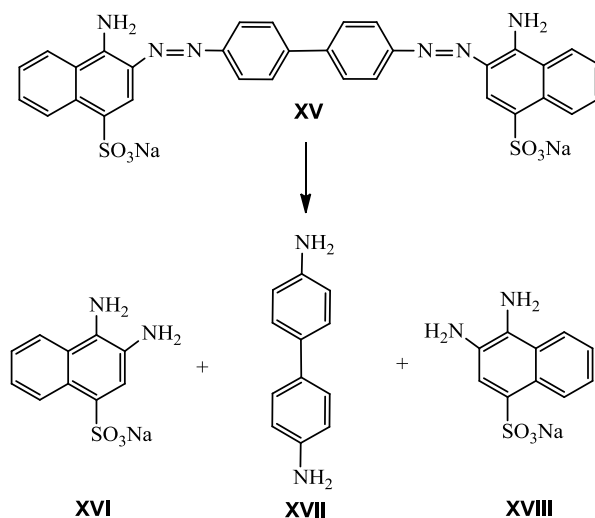
Intramolekulska vodikova veza, koju često susrećemo u velikom broju bojila i pigmenta različitih kemijskih svojstava, stabilizira i poboljšava mnoga tehnička svojstva. Jedno od takvih svojstava je i postojanost na svjetlo. Smanjenom gustoćom elektrona na azo-skupini, zbog stvaranja vodikove veze, smanjuje se osjetljivost prema fotokemijskoj oksidaciji. Također, vodikova veza smanjuje kiselost hidroksilne skupine, što povećava postojanost bojila na alkalnu obradu.

2.1.2. Toksičnost azo bojila

Azo bojila u čistom obliku rijetko su toksična, osim nekih koja sadrže slobodne amino skupine, međutim redukcijom ovih bojila dolazi do cijepanja veza što dovodi do stvaranja aromatskih amina koji su se pokazali ekološki neprihvatljivim. Primjena te vrste bojila je zabranjena.

Azo veza često je najslabiji dio molekule azo bojila i vrlo lako može doći do enzimskog raspada u organizmima sisavaca. U organizmu dolazi do redukcije azo bojila zbog bakterija koje se nalaze u probavnom traktu, ali i drugi organi kao što su jetra, bubrezi, pluća, srce i mozak mogu reducirati azo bojila i stvarati kancerogene aromatske amine (Shema 2). Produkti redukcije apsorbiraju se u crijevima i vežu za DNA što uzrokuje mutacije i stvaranje tumora. Izloženost aromatskim aminima može uzrokovati oksidaciju željeza hemoglobina Fe^{2+} u Fe^{3+} što blokira vezanje kisika i rezultira slabošću i vrtoglavicom. 1980. godine međunarodna istraživačka agencija za tumore International Agency for Research on Cancer (IARC) napravila je popis sumnjivih azo bojila, uglavnom amino supstituiranih bojila, bojila netopljivih u vodi, ali i nekoliko sumpornih azo bojila čija je primjena zabranjena ili ograničena [8]. Kancerogenost aromatskih amina znatno varira ovisno o njihovoj strukturi. Aromatski amini koji se sastoje od dva ili više aromatska prstena imaju veliki potencijal kancerogenosti. Ne konjugirani prsteni mogu također biti kancerogeni, ali vjerojatnost je manja [9].

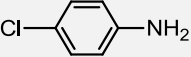
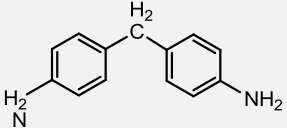
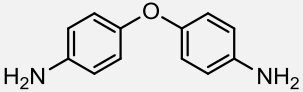
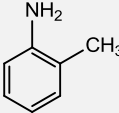
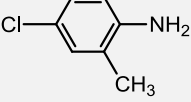
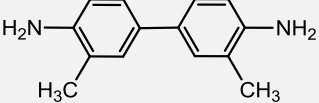
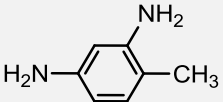
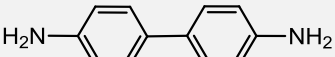
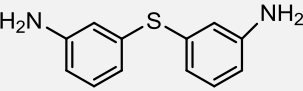
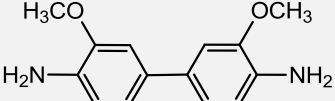
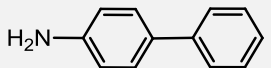
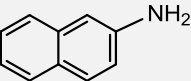
Supstituenti različito djeluju na toksičnost. Nitro, metilne, metoksi skupine ili halogeni elementi povećavaju toksičnost bojila, dok karboksilne i sulfo skupine uglavnom smanjuju štetnost.



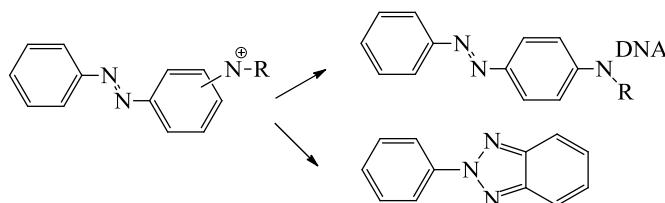
Shema 2. Redukcijsko cijepanje azo bojila na primjeru C.I.Direct Red 28 (Kongo crveno)

Kancerogeni aromatski amini koji se nalaze u nekim industrijskim azo bojilima su: supstituirani anilini, supstituirani tolueni, supstituirani benzidini i 2-naftilamin.

Tablica 1. Neki aromatski amini zabranjeni prema, 1998. [9]

Aromatski derivat	Sinonim	Strukturna formula
<i>Anilin</i>		
4-kloroanilin	4-kloro-benzenamin	
4,4'-metilenedianilin	4,4'-diaminodifenilmetan	
4,4'-oksidianilin	di(4-aminofenil)-eter	
<i>Toluen</i>		
<i>o</i> -toluidin	2-metilbenzenamin	
4-kloro- <i>o</i> -toluidin	4-kloro-2-metil-benzenamin	
4,4'-bitoluidin	3,3'-dimetilbenzidin	
4-metil-1,3-benzendiamin	4-metil-1,3-benzendiamin	
<i>Benzidin</i>		
benzidine	4,4'-diaminodifenil	
4,4'-tiodianilin	di(4-aminofenil)sulfid	
3,3'-dimetoksibenzidin	<i>o</i> -dianisidin	
bifenil-4-yl-amin	4-aminobifenil	
<i>Naftalen</i>		
2-naftilamin	-	

Aromatski amini, osim djelovanjem bakterija, mogu nastati i kao posljedica raspada bojila pod utjecajem topline ili sunčeve svjetlosti. Razni supstituirani aminobenzeni, aminonaftaleni i aminobenzidini nisu biološki razgrađivi, naročito sulfonirani aromatski amini zbog hidrofilnog karaktera sulfo skupine [8]. Dakle, dokazano je da kancerogenost ovisi o metaboličkim promjenama pri kojima se ove strukture cijepaju na elektrofilne čestice koje reagiraju s područjima DNA bogatima elektronima, te tako utječu na sintezu proteina. Ustanovljena je i povezanost same strukture bojila s kancerogenim djelovanjem. Uspoređujući hidrofobna azo bojila koja sadrže amino skupinu u *ortho*- i *para*- položaju, došlo se do zaključka da su *para*-izomeri kancerogeni, dok *ortho*-izomeri nisu (Shema 3). Ova se pojava objašnjava time što *p*-izomeri reagiraju s DNA, a *o*-izomeri stvaraju zatvorene cikličke spojeve.



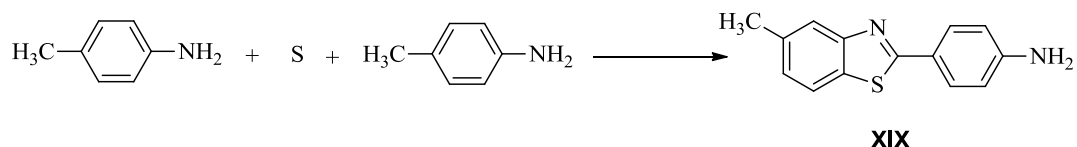
Shema 3. Prikaz razlike reakcija *para*- i *ortho*- izomera

2.1.3. Benzotiazolna azo bojila

Benzotiazol kao heteroaromatski sustav unutar veće molekule stalni je predmet interesa u raznim područjima, kako istraživanja tako i industrijske primjene. Spojevi ove vrste pokazuju izrazita antirumorska i antimikrobna svojstva [10, 11, 12, 13]. Nadalje, koriste se kao komponente boja i optičkih bijelila [14], kao stabilizatori u tehnologiji fotografije u boji i u tekućim kristalima [15].

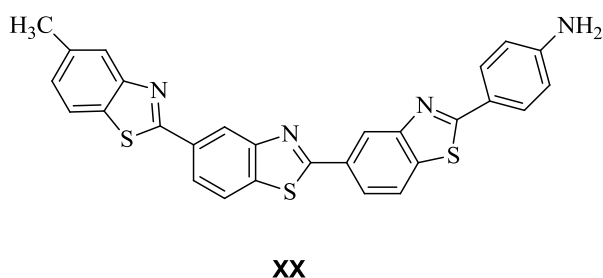
Derivati 2-aminotiazola i 2-aminobenzotiazola imaju dugu povijest uporabe kao heterocikličke diazo komponente za dobivanje disperznih bojila [16]. Obzirom da je priroda benzotiazolnih kromofora već dobro utemeljena, nije neočekivano da su upravo ti spojevi proteklih godina bili okosnica mnogih inovacija u sintezi i primjeni [17, 18].

Tiazolna bojila kao kromofor sadrže tiazolni prsten koji je u položaju 2- vezan na aromatski prsten, a u položajima 4- ili 5- je kondenziran s aromatskim prstenom. Auksokrom kod ovih bojila je amino-skupina. Sirovine za sintezu tiazolnih bojila dobivaju se zagrijavanjem *p*-toluidina sa sumporom (Shema 4) [14].



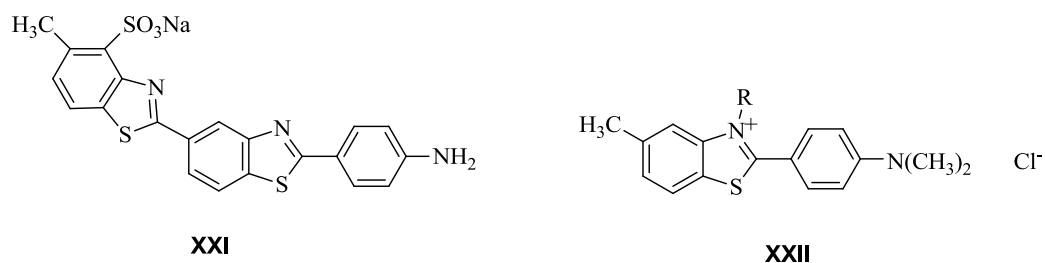
Shema 4. Dobivanje 5-metil-2-(4-aminofenil)benzotiazola (**XIX**)

Daljnijm djelovanjem sumpora na višim temperaturama nastaju kondenzacijski produkti koji sadrže više tiazolnih prstena, a nazivaju se "Primulinske baze" (Slika 8) spoj **XX**.



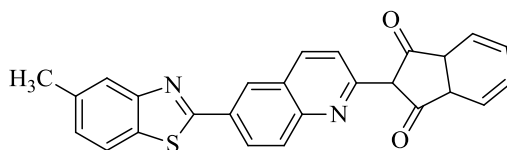
Slika 8. "Primulinska baza" (**XX**)

Djelovanjem sredstva za sulfoniranje na "Primulinske baze" dobivaju se direktna bojila za pamuk koja se mogu diazotirati i kopulirati na vlaknu s aminima i fenolima u azo-bojila. Njihovom upotrebom dobivaju se žuta, narančasta, crvena i smeđa obojenja. Prisutnost tiazolnog prstena povećava supstantivnost bojila pa se on ugrađuje u molekule azo, metinskih, antrakinonskih i sumpornih bojila. Tiazolna bojila otporna su na blaga redukcijska sredstva, pa se stoga koriste u tekstilnom tisku. Najvažnije bojilo ove skupine je Primulin C.I. 49000 (**XXI**), a sličnu strukturu ima i Acranol Yellow T (**XXII**) koje se koristi za bojenje pamuka i svile.



Slika 9. Primulin C.I. 49000 (**XXI**) i Acranol Yellow T (**XXII**)

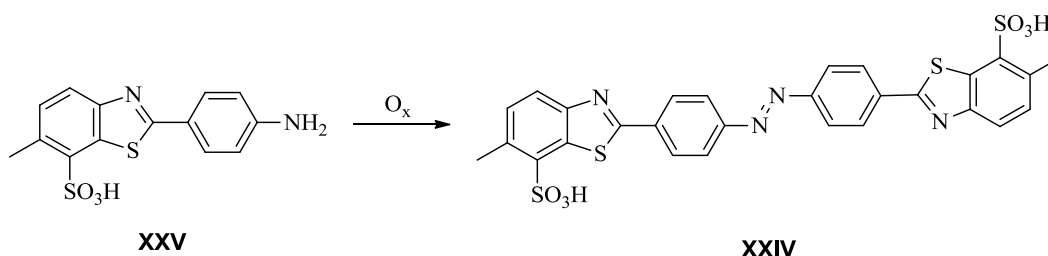
U novije vrijeme tvrtka DuPont proizvela je direktno bojilo Portamine Brilliant Yellow 5G (**XXIII**) žuto zelenog tona. Struktura tog bojila nije točno poznata, no međutim pretpostavlja se da ima strukturu poput one prikazane na Slici 10 [19].



XXIII

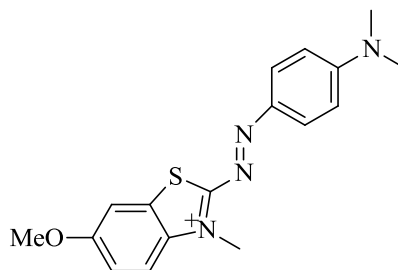
Slika. 10. Pretpostavljena struktura bojila Portamine Brilliant Yellow 5G (**XXIII**)

Jedno od najstarijih azo-bojila s benzotiazolnom jezgrom u molekuli je Chloramin Yellow FF (*C.I. Direct Yellow 28*) (**XXIV**). Priređuje se reakcijom oksidativnog kopuliranja iz derivata benzotiazola dehidrotoluidin sulfonske kiseline (**XXV**) u prisutnosti natrijevog hipoklorita (NaOCl) (Shema 5) [1].



Shema 5. Priprava Chloramin Yellow FF (*C.I. Direct Yellow 28*) (**XXIV**)

Druga važna skupina azo-bojila s benzotiazolnom jezgrom su kationska bojila kod kojih je dušik benzotiazolskog prstena kvaterniziran, kao što je to slučaj kod spoja **XXVI** (Basic Blue 53) (Slika 11).



XXVI

Slika 11. Basic Blue 53 (**XXVI**)

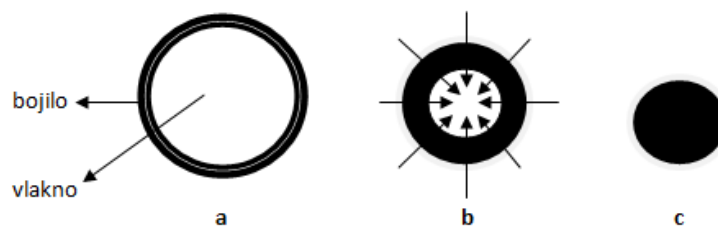
2.2. Bojenje tekstilnih vlakana

Kod bojenja tekstilija cilj je ravnomjerna raspodjela bojila na površini i u unutrašnjosti vlakna. Kako bi se molekule bojila trajno vezale za vlakno potrebno je ujediniti kemijska i fizikalna načela. Dakle, uvijek mora postojati afinitet, kemijski ili fizikalni, između vlakna i sredstva za bojenje. Različita vlakna reagiraju drugačije prema raznim bojadisarskim sredstvima i metodama koje se koriste u procesu bojadisanja.

Brzina apsorpcije bojila kontrolira se temperaturom i prikladnim dodacima u kupelj za bojenje. Takva ovisnost o temperaturi razlog je oslobađanje energije prilikom procesa bojenja. U početku, povišena temperatura je potrebna kako bi se molekule pokrenule, odnosno kako bi se dovela određena količina energije kao energijom aktivacije. Isto tako tekstilni materijal je potrebno održavati u stalnom pokretu kako bi uvijek bio u kontaktu sa bojilom te se na taj način izbjeglo neegalno obojenje. Povećavanje temperature prilikom bojenja dovodi do bubrenja vlakna i boljeg iscrpljenja bojila na vlakno. Povišena temperatura, zajedno s miješanjem, omogućava različite dubine obojenja, dok dodaci kontroliraju brzinu prodiranja molekule bojila. Bojilo se može vezati za vlakno adsorpcijom, mehaničkim ili kemijskim putem, a kojim će se načinom vezati ovisi o kemijskoj konstituciji vlakna i o vrsti bojila.

Proces bojenja odvija se u tri faze (Slika 12) [6]:

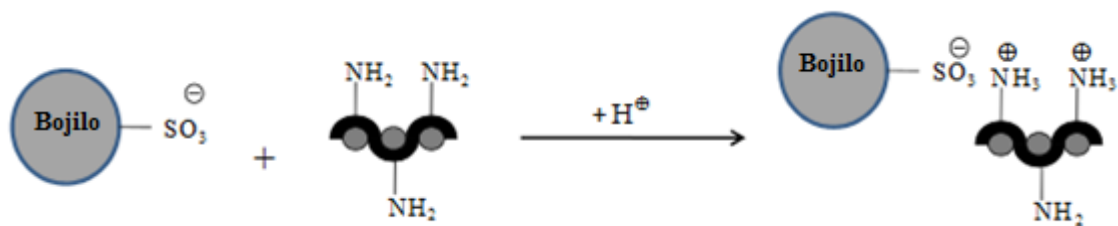
- migracija bojila iz kupelji i adsorpcija na površinu vlakna (**a**)
- difuzija bojila u središte vlakna (**b**) i
- vezivanje molekule bojila za polimerni lanac vlakna (**c**).



Slika 12. Prikaz faza u procesu bojadisanja

Migriranje bojila iz otopine na granicu faza i adsorpcija bojila na površinu vlakna ovisi o elektrokinetičkom ili *zeta* potencijalu vlakna. *Zeta* potencijal je površinski električki naboj kojeg dobivaju sva tekstilna vlakna nakon što ih se uroni u vodu ili vodenu otopinu. Migracija bojila do vlakna može se ubrzati povišenjem temperature, miješanjem i dodatkom

elektrolita. Dodatkom elektrolita u kupelj za bojenje smanjuje se utjecaj negativnog naboja te se anioni bojila mogu lakše približiti površini vlakna prije nego li se pojave sile elektrostatskog odbijanja. Kod proteinskih vlakana i primjene kiselih bojila situacija je drugačija. U kiseloj kupelji proteinsko vlakno ima kationski karakter, odnosno pozitivan zeta potencijal te iz tog razloga postoji međusobno privlačenje vlakna i aniona bojila (Shema 6). Veća razlika u kemijskim potencijalima predstavlja veću sposobnost bojila da prijeđe iz kupelji na vlakno [6].

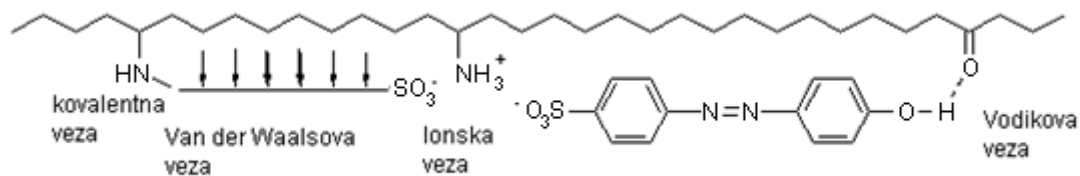


Shema 6. Fiksiranje kiselog bojila za proteinsko vlakno ionskim vezama [20]

Difuzija bojila u vlakno je druga faza procesa za koji je potrebno dovođenje energije kako bi porasla propusnost vlakna. Difuzija bojila u vlakno ovisi o fizičkoj i morfološkoj strukturi vlakna. To je proces u kojemu se tvar transportira s jednog kraja sustava na drugi zbog molekuskog kretanja, što dovodi do izjednačavanja kemijskog potencijala i koncentracije u sustavu. Tekstilna vlakna su heterogene krute supstance, u kojima difuzija bojila u polimernu molekulu mora izbjeći kristalna područja i zadržati se u amorfnim. Prirodna vlakna imaju velik udio amorfnih područja te je proces bojadisanja takvih vlakana uspješniji. U slučaju sintetskih vlakana, proces je mnogo složeniji. Vlakna se zagrijavaju na temperaturu staklišta, na kojoj dolazi do fizičkih i mehaničkih promjena u vlaknu. Što je veći amorfni udio vlakna, veća je difuzija bojila [6].

Nakon što bojilo uspješno difundira u vlakno, počinje vezivanje molekula bojila za polimerni lanac, odnosno fiksiranje. Postoje četiri vrste veza kojima se molekula bojila može fiksirati za vlakno: ionske, kovalentne, vodikove veze i Van der Waalsove sile. Van der Waalsove sile dolaze do izražaja kod bojila s dugim alkilnim lancima ili izrazito planarnom strukturom, a jakost veze isključivo je vezana uz veličinu molekule. Ionske veze nastaju uslijed privlačnih sila između pozitivno i negativno nabijenih skupina bojila i vlakna. Bojila koja su topljiva u vodi disociraju kao soli na negativne i pozitivno nabijene ione koji se vežu za aktivne skupine u vlaknu. Kovalentne veze najjače su kemijske veze nastaju stvaranjem zajedničkih elektronskih parova. To su uglavnom veze između ugljikovih atoma i iste su

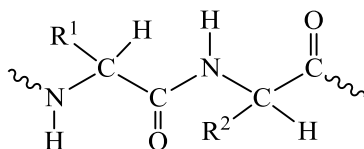
jakosti kao i veze u samom polimernom lancu. Vodikove veze nastaju između atoma vodika i elektronegativnijeg atoma kisika ili dušika. Takva veza još se naziva i dipol-dipol vezom gdje se djelomično pozitivno nabijeni vodikov atom iz jako polarizirane -OH ili -NH veze može nasloniti na slobodni elektronski par nekog jako elektronegativnog atoma kao što su O ili N [6].



Slika 13. Mogućnosti vezivanja bojila na vlakno [7]

2.2.1. Vunena i poliamidna vlakna

Vuna je vlakno životinjskog porijekla koje se sastoji se od proteina, keratina, koji je izgrađen od različitih aminokiselina. Keratinska vlakna povezana su u polipeptidne lance. Mnogi bočni lanci glomazni su što sprečava usko povezivanje peptidnih lanaca u vlaknu, a time omogućava molekulama bojila lakši prodor. Kako aminokiseline sadrže karboksilne i amino skupine i amfoternog su karaktera, vuna koja se sastoji od lanaca aminokiselina također je amfoternog karaktera. Promjenom pH mijenja polaritet od kationskog do anionskog oblika. Iz tog razloga vlakno reagira i s bazama i s kiselinama, odnosno s amino skupinama iz kiselih bojila i karboksilnim skupinama iz baznih bojila. Amino skupine koje se nalaze u peptidnim lancima daju otpornost vlaknu na kisele uvjete, a time imaju afinitet prema kiselim bojilima. Pošto ionske veze između aniona bojila i amino skupine u vlaknu lako pucaju i ponovo formiraju, bojila vezana na ovakav način imaju tendenciju migriranja. Ovo je svojstvo prednost kod leveling bojila, međutim dovodi do slabih postojanosti na pranje. Bolja otpornost na mokro pranje postiže se bojilima manje molekulne mase. Isto se tako bolja svojstva postižu ukoliko je prisutan veći udio ne polarnih Van der Waalsovih sila između hidrofobnog aniona bojila i hidrofobnih dijelova vunenog vlakna. Struktura lanca u proteinskom vlaknu može se prikazati:



Slika 14. Strukturna formula proteinskog vlakna

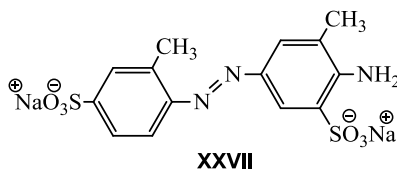
Poliamidno vlakno sintetski je polimer uglavnom dobiveno reakcijom diamina i dikiseline. Priprava poliamidnog vlakna može se prikazati:



Poliamidno vlakno najstariji je sintetski polimer koji se koristi u tekstilstvu. Sadrži hidrofilne karboksilne i amino skupine na krajevima lanca čime je moguće nastajanje karboksilnog ($-\text{COO}^-$) i amonijevog ($-\text{NH}_3^+$) iona, odnosno olakšano bojenje kiselim bojilima. Zbog malog broja amino skupina ograničeno je vezivanje bojila za vlakno čime se teško postiže duboko obojenje. Poliamidno vlakno uglavnom se boji kiselim bojilima, no moguća je i uporaba disperznih bojila namijenjenim sintetskim vlaknima. Kisela bojila daju bolje mokre postojanosti, međutim potrebna je oprezna primjena.

2.2.2. Anionska i kisela azo bojila

Među anionska bojila ubrajaju se bojila koja u svojoj strukturi sadrže različite kromofore kao što su azoik, antrakinionska, trifenilmetanska i nitro. Svima njima zajedničko je da su topljivi u vodi. Anionska bojila su najraširenija skupina bojila. Sulfonska kiselina često je hidrofilni supstituent iz razloga što se lako uvodi te kao jak elektrolit potpuno disocira u kiselim uvjetima bojadisanja, međutim tu ulogu mogu imati i karboksilne ili hidroksilne skupine. U načelu, anionska bojila uključuju i direktna bojila, no zbog karakteristične strukture tih bojila, ona se koriste za bojenje celuloznih vlakana iz neutralne kupelji. S kemijskog stajališta, skupina anionskih azo bojila uključuje veliki dio reaktivnih bojila čije skupine također lako reagiraju sa funkcionalnim skupinama u vlaknu [6].



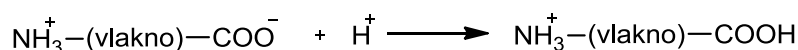
Slika 15. Kemijska struktura C.I. Acid Yellow 69 (XXVII)

Kisela bojila dobila su naziv prema kiselim uvjetima primjene na određena vlakna. Ovaj tip bojila može se zatim klasificirati prema stupnju kiselosti primjene na leveling, milling i supermilling [7]. Budući da su međumolekulske sile između molekule bojila i samoga vlakna jake, kisela bojila sposobna su za migraciju kroz vlakno te se takva bojila nazivaju leveling bojila. Milling bojila pokazuju puno veći afinitet prema vlaknu, međutim zbog jačine međumolekulskih sila bojila i vlakna, bojila slabije migriraju u vlakno, ali daju bolje postojanosti na pranje. Karakteristika kiselih bojila jest prisutnost jedne ili više sulfonske skupine ($-\text{SO}_3^-$) obično u obliku natrijeve soli. Takve skupine imaju dvojak ulogu. Prvo omogućavaju topljivost bojilu radi lakše primjene na vlakno, a zatim osiguravaju negativan naboj molekuli bojila. Pozitivan naboj vlakna privlači negativni dio kiselog bojila (anion bojila) prilikom čega dolazi do stvaranja ionskih veza bojilo-vlakno. Osim ionskih veza, prisutne su Van der Waalsove sile i vodikove veze između odgovarajućih skupina bojila i vlakna. Što se tiče veličine leveling molekule bojila, one su često male do srednjih veličina što omogućava prodor bojila u samo vlakno i migraciju unutar vlakna do trenutka vezanja. Međutim, kako bojilo nije vezano jakim vezama za vlakno, pokazuje slabe postojanosti prema mokrom pranju. Milling bojila imaju znatno veće molekule i pojačani afinitet prema vlaknu, a time i veću postojanost na pranje, a razlog su jače Van der Waalsove sile i vodikove veze koje se uspostavljaju na razini bojilo-vlakno. Bojila izrazitih postojanosti na pranje rezultat su dugačkog alkilnog lanca koji privlači hidrofobni odnosno nepolarni dio vlakna te se veže isključivo Van der Waalsovima silama. Zbog izuzetno jakog privlačenja bojilo-vlakno, ovakva bojila često se nazivaju supermilling bojilima.

Većina kiselih bojila, naročito žutih, narančastih i crvenih tonova pripadaju kemijskoj skupini azo bojila, dok su plava i zelena često karbonilna i antrakinonska bojila.

2.2.3. Bojenje vunenog i poliamidnog vlakna

Poliamidno i vuneno vlakno slične su kemijske strukture. Takva vlakna pokazuju zwitterionska obilježja pri pH vrijednostima blizu izoelektrične točke. U kiselom mediju, amino skupine su protonirane i spremne za vezivanje aniona bojila. Pri pH ispod izoelektrične točke, karboksilat ion neutralizira se adsorpcijom H^+ (Shema 7).



Shema 7. Promjena polariteta vune u ovisnosti o pH

Pri dovoljno niskoj pH vrijednosti, kada se broj kationskih skupina u vlaknu povećava, molekule kiselog bojila imaju veći afinitet prema vlaknu. Mehanizam vezivanja uključuje ionske i vodikove veze te Van der Waalove sile. Pri visokim pH vrijednostima kupelji karboksilne skupine biti će skoro u potpunosti ionizirane, a amino skupine početi će otpuštati ione i adsorpcija anionskog bojila biti će smanjena. Smanjenjem pH vrijednosti amino skupine u vlaknu se protoniziraju, dok se disocijacija karboksilnih skupina u vlaknu postupno smanjuje. Pri nižim pH vrijednostima dolazi do naglog porast u adsorpciji bojila koji se općenito pripisuje vezivanju bojila na protonirane amino skupine.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

Temperature tališta priređenih spojeva određena su na Kofler Mikroheizitsch aparatu i nisu korigirane.

IR spektri snimljeni su na spektrometru Spectrum 100 FT-IR Perkin-Elmer ATR direktnim nanošenjem uzorka na dijamantnu podlogu.

^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su na spektrofotometru Varian Gemini 300, na 300 odnosno 75 MHz. Svi NMR spektri snimani su u DMSO- d_6 kao otapalu. Kemijski pomaci (δ) izraženi su u ppm vrijednostima, a konstante sprege (J) u Hz.

UV/Vis spektri snimljeni su na spektrofotometru Perkin-Elmer Lambda 25 pri čemu su korištene kivete promjera 1 cm te volumena 1 cm^{-3} .

Organska elementarna mikroanaliza ugljika, vodika i dušika novopriređenih azo derivata izrađena je na Institutu Ruđer Bošković na Perkin Elmer 2400 series II CHNS analizatoru.

Bojenje tekstilnih uzoraka i ispitivanje postojanosti obojenja na pranje provedeno je u laboratorijskom aparatu Turbomat P4502, Mathis.

Remisijske vrijednosti izmjerene su na remisijskom spektrofotometru DataColour 600 PLUS CT uz svjetlost $D_{65/10}$ u valnom opsegu od 360 do 700 nm pri čemu su kolorimetrijski parametri određeni prema CIE 1976 Colour Space metodom. Koordinate kojima se određuje vrijednost boje su L^* za svjetlinu, a^* za crvenu (pozitivnu vrijednost), b^* za žutu (negativnu vrijednost), c^* za kromatičnost i h^* za zasićenost u radijusu od 0 do 360° . K/S vrijednost direktno povezana sa koncentracijom bojila izračunata prema jednadžbi pri čemu je R remisija:

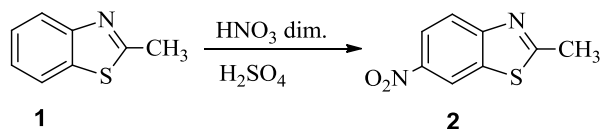
$$K/S = (1-R)^2 / 2R$$

Nakon provedenog postupka pranja radi ispitivanja postojanosti obojenja na pranje izračunata je ukupna razlika u boji prikazana kao ΔE vrijednost:

$$\Delta E = [(dL)^2 + (da)^2 + (db)^2]^{1/2}$$

3.2. Sinteza bojila i intermedijara

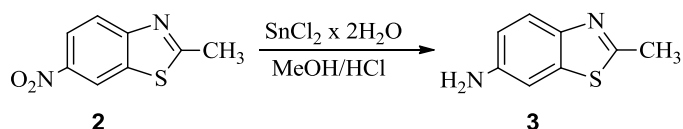
3.2.1. Priprava 2-metil-6-nitrobenzotiazola (2)



Shema 8.

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 ml, na magnetnoj miješalici uz ledenu kupelj, na 0-5° C ohladi se 115 ml konc. H₂SO₄. Ohlađenoj kiselini, uz održavanje temperature ispod 20° C, dokapava se 25 ml (0.20 mola) 2-metilbenzotiazola. Nakon što je sav benzotiazol dodan, iznad Erlenmeyer tikvice postavi se lijevak za dokapavanje u kojem se nalazi smjesa za nitriranje od 23.5 ml HNO₃ (ρ = 1.5 g/cm³) i 17.5 ml H₂SO₄ koja se dokapava uz miješanje i održavanje temperature ispod 20° C. Kada je sva smjesa za nitriranje dodana, tikvica se izroni iz ledene kupelji te se miješanje nastavlja naredna 3 sata. Izlijevanjem na led (1000 g) produkt taloži i ostavlja se preko noći. Slijedeći dan kristali se filtriraju, ispiru hladnom vodom (3000 ml) te suše u vakuumu. Prekristalizacijom iz metanola (1200 ml), uz dodatak aktivnog ugljena, dobiveno je 23.45 g (61%) čistog produkta *t*_t = 164-167.°C (lit. [21] *t*_t = 166.5-167.5°C)

3.2.2. Priprava 6-amino-2-metilbenzotiazola (3)

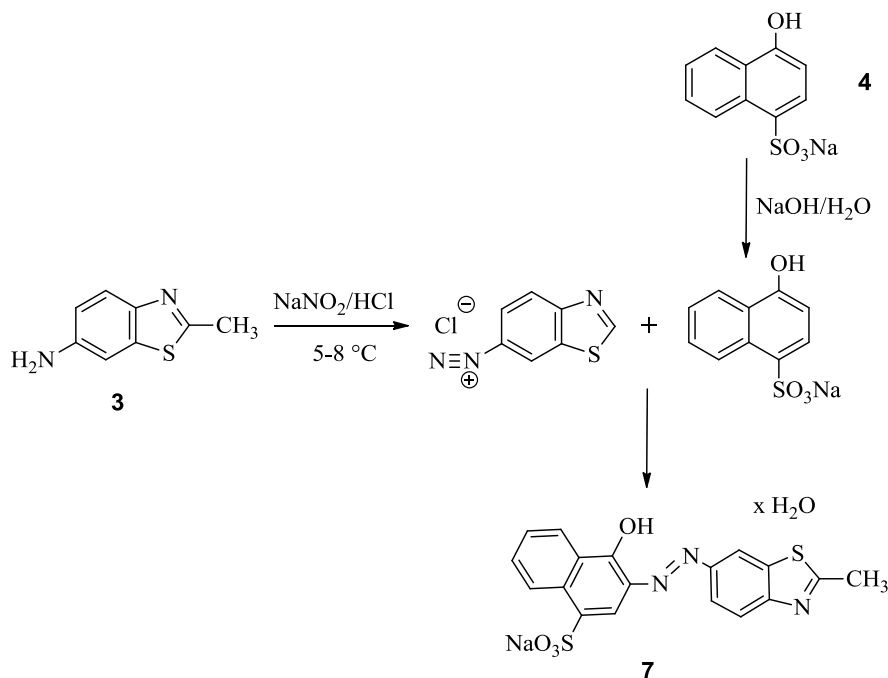


Shema 9.

U čaši se priredi otopina od 108 g SnCl₂ x 2H₂O (0.48 mola), 216 ml metanola i 216 ml konc. HCl. U okruglu tikvicu od 1000 ml izvaže se 23.4 g (0.12 mola) 2-metil-nitrobenzotiazola te joj se doda prethodno priređena otopina SnCl₂. Na tikvicu se spoji povratno hladilo i smjesa se uz miješanje zagrijava preko uljne kupelji te refluksira 15 min. Kada se smjesa djelomično ohladila, povratno hladilo zamijeni se hladilom za destilaciju te se ponovno zagrijava preko uljne kupelji, a nastali destilat sakuplja se do temperature od 90° C. Nakon hlađenja, reakcijska smjesa prenese se u tikvu od 2000 ml gdje se kristali otope u hladnoj vodi. Otopina se tada zaluzi sa 25% otopinom NaOH pri čemu dolazi do izlučivanja Sn(OH)₄ koji se u suvišku lužine topi. Ohlađena lužnata otopina prenese se u lijevak za

odjeljivanje te uz dietil-eter provede ekstrakcija 6-amino-2-metilbenzotiazola. Eterski ekstrakti se spoje i suše iznad bezvodnog MgSO_4 . Uparavanjem dietil-etera zaostaje 16.18 g (81%) čistog produkta, $t_f = 120\text{-}122.^\circ\text{C}$ (lit. [21] $t_f = 119\text{-}120^\circ\text{C}$)

3.2.3. Priprava natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)



Shema 10.

Reakcija diazotacije:

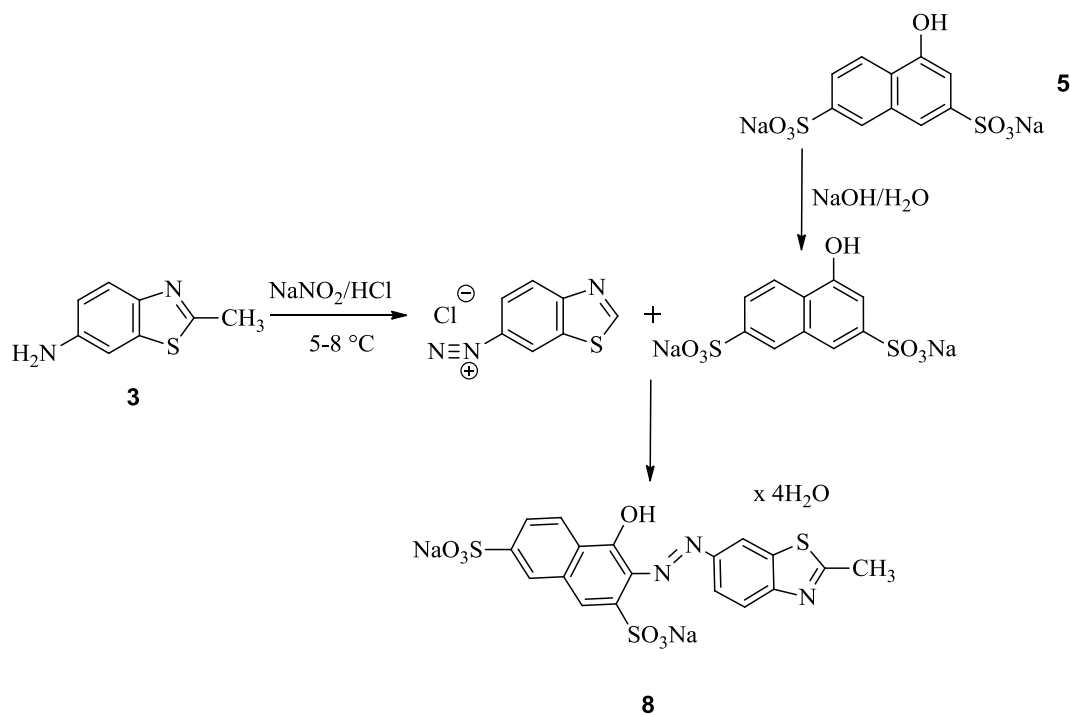
U Erlenmeyer tikvici otopi se 0.82 g (0.005 mol) 6-amino-2-metilbenzotiazola (3) u otopini koja sadrži 2 ml koncentrirane HCl i 5 ml H_2O . Dobivena otopina se ohladi u ledenoj kupelji te joj se u obrocima dodaje 0.35 g (0.005 mol) NaNO_2 otopljenog u 3 ml H_2O . Temperatura reakcije održava se u intervalu od $0\text{-}5^\circ\text{C}$. Nakon što je sva otopina NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetnoj miješalici još 20 minuta.

Reakcija kopulacije:

U Erlenmeyer tikvici otopi se 1.76 g (0.005 mol) natrijeve soli 4-hidroksi-1-naftalensulfonske kiseline (4) u 10 ml otopine 2% NaOH (0.005 mol). Otopina se u ledenoj kupelji ohladi na 5°C te joj se uz miješanje na magnetskoj miješalici u obrocima dodaje prethodno priređena diazonijeva sol. Temperatura smjese se održava u intervalu od 5°C do 10°C . Nakon što je sva diazonijeva sol dodana, smjesa se ostavi miješati na magnetskoj miješalici sljedećih sat

vremena nakon čega se zakiseli sa 0.3 ml (0.005 mol) octene kiseline. Reakcijska smjesa razrijedi se na 100 ml dodatkom acetona pri čemu taloži sirovi produkt koji se odfiltrira preko sinter lijevka, ispere acetonom i suši na 70°C preko noći. Prekristalizacijom iz smjese otapala H₂O/aceton (2:1) dobiveno je 1.63 g (74.2 %) crvenih kristala čistog azo spoja **7** u obliku hidrata, $t_f > 300$ °C. UV/Vis (H₂O): $\lambda_{\max}/\text{nm} = 502$, $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 24500$. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.95$ (s, 1H), 8.72 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 8.66 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz), 8.39 (d, 1H, $J = 0.8$ Hz), 8.10 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, $J = 8.8$ Hz), 8.05 (m, 2H), 7.71 (ddd, 1H, $J = 1.4$ Hz, $J = 7.0$ Hz), 7.57 (ddd, 1H, $J = 1.0$ Hz, $J = 8.1$ Hz), 2.85 (s, 3H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 169.3$, 164.9, 153.5, 144.8, 137.3, 137.1, 133.2, 131.8, 130.9, 128.7, 128.5, 126.5, 125.3, 123.1, 121.2, 119.5, 114.1, 20.4. Elementarna analiza za C₁₈H₁₂N₃NaO₄S₂ x H₂O (439.44). Računski: C 49.20 %, H 3.21 %, N 9.56 %. Nađeno: C 49.32 %, H 3.18 %, N 9.45 %.

3.2.4. Priprava dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonata tetrahidrata (**8**)



Shema 11.

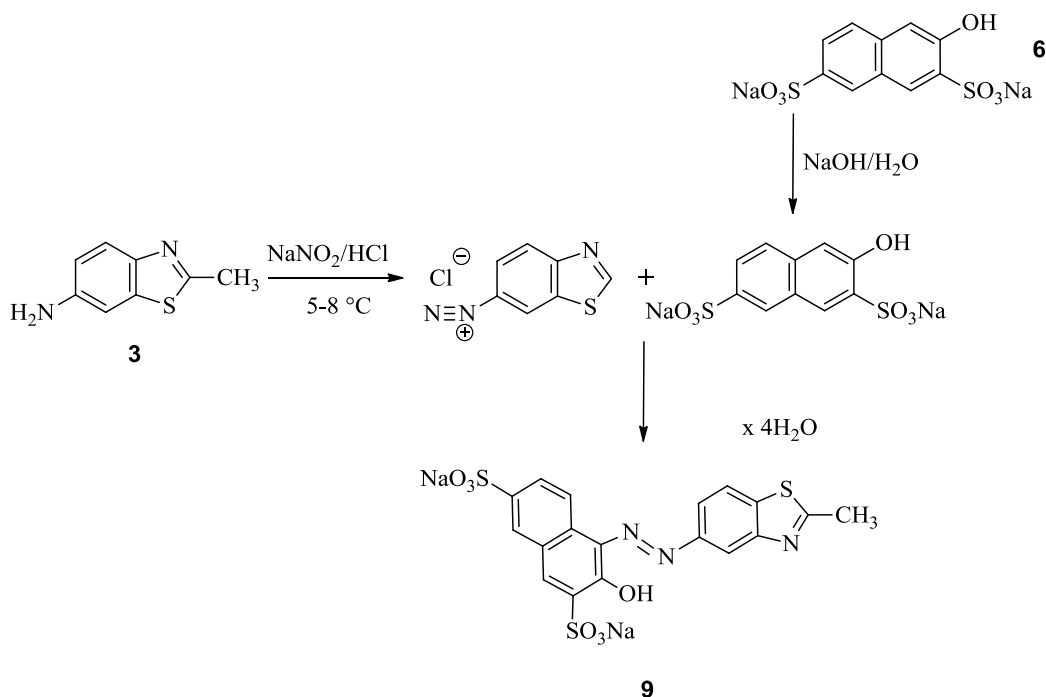
Reakcija diazotacije:

U Erlenmeyer tikvici otopi se 0.82 g (0.005 mol) prethodno priređenog 6-amino-2-metilbenzotiazola (**3**) u otopini koja sadrži 2 ml koncentrirane HCl i 5 ml H₂O. Dobivena otopina se ohladi u ledenoj kupelji te joj se u obrocima dodaje 0.35 g (0.005 mol) NaNO₂ otopljenog u 3 ml H₂O. Temperatura reakcije održava se u intervalu od 0-5 °C. Nakon što je sva otopina NaNO₂ dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetnoj miješalici još 20 minuta.

Reakcija kopulacije:

U Erlenmeyer tikvici otopi se 1.83 g (0.005 mol) natrijeve soli 1-naftol-3,6-disulfonske kiseline (**5**) u 10 ml otopine 2 % NaOH (0.005 mol). Otopina se u ledenoj kupelji ohladi na 5 °C te joj se uz miješanje na magnetskoj miješalici u obrocima dodaje prethodno priređena diazonijeva sol. Temperatura smjese se održava u intervalu od 5 °C do 10 °C. Nakon što je sva diazonijeva sol dodana, smjesa se ostavi miješati na magnetskoj miješalici sljedećih sat vremena nakon čega se zakiseli sa 0.3 ml (0.005 mol) octene kiseline. Reakcijska smjesa razrijedi se na 100 ml dodatkom acetona pri čemu taloži sirovi produkt koji se odfiltrira preko sinter lijevka, ispere acetonom i suši na 70°C preko noći. Prekristalizacijom iz smjese otapala H₂O/acetona (2:1) dobiveno je 1.28 g (43.0 %) tamno crvenih kristala čistog azo spoja **8** u obliku tetrahidrata, $t_f > 300$ °C. UV/Vis (H₂O): $\lambda_{\max}/\text{nm} = 501$, $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 43000$. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 16.18$ (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.27 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 8.01 (d, 1H, $J = 1.0$ Hz), 7.91 (d, 1H, $J = 1.1$ Hz), 7.76 (dd, 1H, $J = 1.4$ Hz, $J = 8.3$ Hz), 7.60 (s, 1H), 2.84 (s, 3H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 172.7$, 167.9, 152.3, 152.2, 144.3, 141.5, 136.9, 135.6, 130.0, 129.3, 126.7, 125.8, 125.2, 123.2, 120.6, 117.7, 111.7, 20.36. Elementarna analiza za C₁₈H₁₁N₃Na₂O₇S₃ × 4 H₂O (595.53). Računski: C 36.30 %, H 3.22 %, N 7.06 %. Nađeno: C 35.99 %, H 3.41 %, N 6.93 %.

3.2.5. Priprava dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonata tetrahidrata (9)



Shema 12.

Reakcija diazotacije:

U Erlenmeyer tikvici otopi se 0.82 g (0.005 mol) prethodno priređenog 6-amino-2-metilbenzotiazola (3) u otopini koja sadrži 2 ml koncentrirane HCl i 5 ml H_2O . Dobivena otopina se ohladi u ledenoj kupelji te joj se u obrocima dodaje 0.35 g (0.005 mol) NaNO_2 otopljenog u 3 ml H_2O . Temperatura reakcije održava se u intervalu od $0-5\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što je sva otopina NaNO_2 dodana, reakcijska smjesa se nastavi miješati na magnetnoj miješalici još 20 minuta.

Reakcija kopulacije:

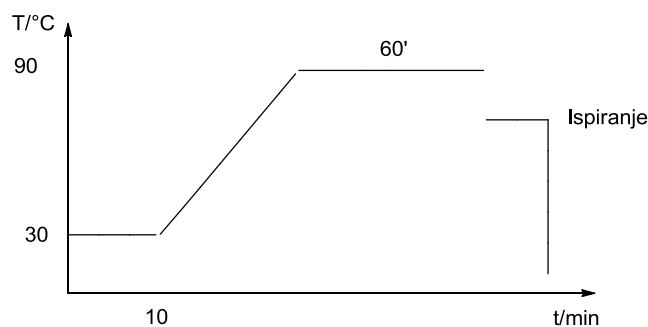
U Erlenmeyer tikvici otopi se 1.83 g (0.005 mol) natrijeve soli 2-hidroksi-3,6-disulfonske kiseline (6) u 10 ml otopine 2 % NaOH (0.005 mol). Otopina se u ledenoj kupelji ohladi na $5\text{ }^\circ\text{C}$ te joj se uz miješanje na magnetskoj miješalici u obrocima dodaje prethodno priređena diazonijeva sol. Temperatura smjese se održava u intervalu od $5\text{ }^\circ\text{C}$ do $10\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon što je sva diazonijeva sol dodana, smjesa se ostavi miješati na magnetskoj miješalici sljedećih sat vremena nakon čega se zakiseli sa 0.3 ml (0.005 mol) octene kiseline. Reakcijska smjesa

razrijedi se na 100 ml dodatkom acetona pri čemu taloži sirovi produkt koji se odfiltrira preko sinter lijevka, ispere acetonom i suši na 70°C preko noći. Prekristalizacijom iz smjese otapala H₂O/acetona (2:1) dobiveno je 2.01 g (67.5 %) tamno crvenih kristala čistog azo spoja **9** u obliku tetrahidrata, $t_f > 300$ °C. UV/Vis (H₂O): $\lambda_{\max}/\text{nm} = 502$, $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 31\ 000$. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 16.25$ (s, 1H), 8.68 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz), 8.56 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 8.31 (s, 1H), 8.07 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.99 (m, 2H), 7.83 (dd, 1H, $J = 1.4$ Hz, $J = 8.5$ Hz), 2.85 (s, 3H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 169.1, 166.8, 153.1, 146.6, 142.5, 140.7, 137.7, 137.5, 133.3, 130.2, 127.6, 126.6, 125.9, 123.3, 121.5, 118.6, 112.6, 20.4$. Elementarna analiza za C₁₈H₁₁N₃Na₂O₇S₃ x 4 H₂O (595.53). Računski: C 36.30 %, H 3.22 %, N 7.06 %. Nađeno: C 36.09 %, H 3.51 %, N 7.18 %.

3.3. Primjena azo bojila 7, 8 i 9 na tekstilnim supstratima

3.3.1. Bojenje poliamidnog i vunenog vlakna

Bojenje poliamidnog i vunenog vlakna provedeno je uz omjer kupelji (OK) 1:20 prema masi tekstilnog uzorka. Količina materijala poliamidnog vlakna iznosila je 5.0 g, a vunenog vlakna 2.0 g dok su koncentracije bojila iznosile 0.5% i 1% (prema masi materijala). Bojenje je provedeno uz dodatak mravlje kiseline kako bi se postigao pH kupelji 3-4 odnosno octene kiseline kako bi se postigao pH kupelji 4-5. Vrijeme potrebno za ovakav postupak bojenja je 60 minuta na temperaturi od $90^{\circ}C$. Budući da su spojevi topljivi u vodi, bojilo je dodano kao vodena otopina u kupelj za bojenje. Po završetku procesa bojenja uzorci su temeljito isprani vrućom pa hladnom vodom i sušeni na vrućem zraku.



Shema 13. Shematski prikaz tehnološkog procesa bojadisanja

3.3.2. Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje

Ispitivanje postojanosti obojenja obojenih uzoraka polamidnih i vunenih tekstilnih supstrata azo bojilima 7, 8 i 9 na pranje provedeno je u otopini od 5 g/L marsejskog sapuna i 5 g/L Na_2CO_3 . Uzorci su prani 30 minuta na $60^{\circ}C$. Oprani uzorci tekstilnih materijala isprani su pod mlazom hladne vode i sušeni su na zraku.

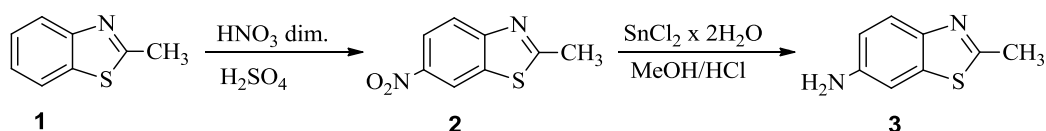
4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovoga rada je sinteza i strukturna karakterizacija novih benzotiazolnih azo bojila kao heteroaromatskih anionskih azo bojila te ispitivanje bojadisarskih karakteristika dobivenih triju novih azo bojila.

4.1. Sinteza i karakterizacija bojila

Kao strategija sinteze ciljanih bojila odabrana je klasična metoda pripreve azo spojeva reakcijom diazotacije 6-amino-2-metilbenzotiazola (**3**) te kopulacije sa komercijalno dostupnim natrijevim solima 4-hidroksi-1-naftalensulfonske kiseline (**4**), 4-hidroksi-2,7-naftalendisulfonske kiseline (**5**) i 3-hidroksi-2,7-naftalendisulfonske kiseline (**6**).

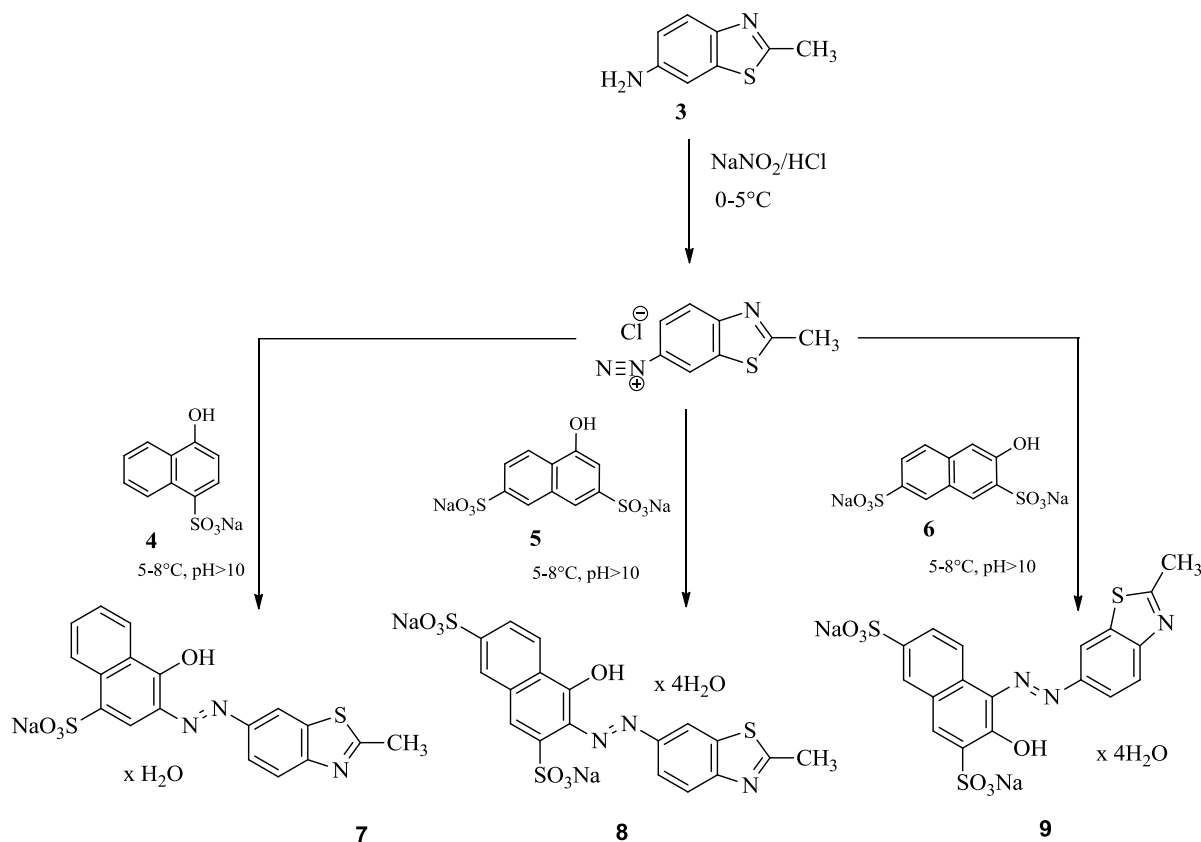
Prvi zadatak bila je priprava 6-amino-2-metilbenzotiazola (**3**), koji nije komercijalno dostupan, polazeći iz 2-metilbenzotiazola prema reakcijskoj Shemi 14.



Shema 14. Priprava 6-amino-2-metilbenzotiazola

U literaturi [20] je opisana sinteza 6-amino-2-metilbenzotiazola (**3**) iz 2-metilbenzotiazola (**1**) nitriranjem i potom katalitičkom redukcijom 2-metil-6-nitrobenzotiazola (**2**) s vodikom uz Pd/C kao katalizatorom no tu metodu nije bilo moguće primijeniti u našem laboratoriju pa smo za pripravu amino derivata **3** koristili druge efikasne i dobro uhodane metode pripreve različitih nitro i amino derivata benzotiazola [22]. Polazeći od komercijalno dostupnog 2-metilbenzotiazola (**1**), reakcijom nitriranja s dimećom dušičnom kiselinom, priređen je nitro derivat **2** u iskorištenju od 61 %. Sljedeći reakcijski stupanj u nizu bila je priprava amino derivata **3** redukcijom s $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u smjesi metanola i klorovodične kiseline. Iskorištenje na produktu primjenom ove metode bilo je vrlo dobrih 81 %.

Drugi zadatak bio je prema reakcijskoj shemi (Shema 15) prirediti ciljana nova anionska azo bojila.



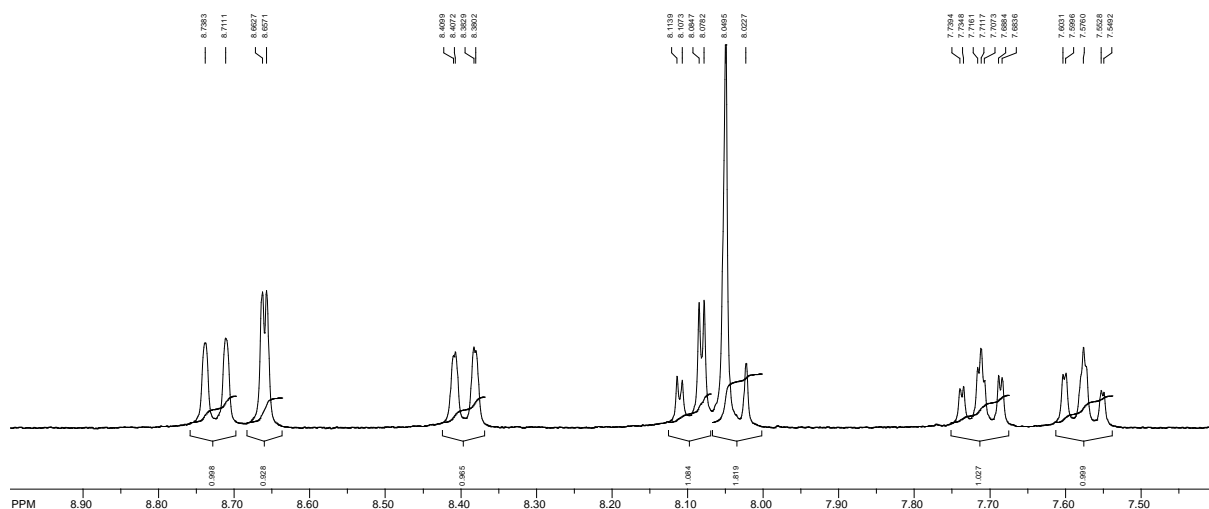
Shema 15. Priprava azo bojila 7, 8 i 9

Diazotacijom otopine 6-amino-2-metilbenzotiazola (**3**) u klorovodičnoj kiselini otopinom natrijevog nitrita kod temperature 0-5 °C dobivena je diazonijeva sol koja nije izolirana, već je odmah korištena u reakciji kopulacije s odgovarajućim natrijevim solima naftol sulfonskih kiselina **5**, **6** i **7**. Reakcije kopulacije provedene su kod $pH > 10$ i pri temperaturi od 5-10 °C, a natrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen sulfonat hidrat (**7**), dinatrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**8**) i dinatrijev 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**9**) dobiveni su nakon prekrystalizacije u iskorištenjima od oko 74 % (**7**), 43 % (**8**) i 67.5 % (**9**). Osrednje iskorištenje na azo bojilu (**8**) može se objasniti njegovom jako velikom topljivošću u vodi, pa je kod naših uvjeta izolacije, bez provođenja postupka isoljavanja, produkt djelomično ostao otopljen u reakcijskoj smjesi. Nadalje, poznato je iz literature [23] da su moguća dva produkta diazokopulacije naftolsulfonskih kiselina, kod kojih je sulfo skupina u *meta* položaju obzirom na hidroksilnu skupinu i to pretežito nastaje *ortho*

azo-supstituiran derivat i u puno manjem udjelu (do 15 %) i *para*-azo-supstituirani derivati. Kod naših uvjeta izolacije produkta **8** *p*-azo supstituirani derivat je ostao otopljen u matičnici te nije posebno izoliran.

Dosad neopisani azo spojevi (**7**, **8** i **9**) su u potpunosti okarakterizirani spektroskopskim metodama (IR, UV/Vis, ^1H i ^{13}C NMR) kao i elementarnom analizom.

Na ^1H NMR spektrima spojeva **7** (prilog 1), **8** (prilog 2) i **9** (prilog 3) snimljenim u $\text{DMSO-}d_6$ mogu se uočiti tri područja spektra kod kojih se nalaze odgovarajući kemijski pomaci (δ/ppm) protona. Karakteristično područje ^1H NMR spektra kod kojeg vidimo signale aromatskih protona nalazi se na oko 7.5 – 9.0 ppm-a kao što je prikazano na Slici 16 za spoj **7**



Slika 16. Segment ^1H NMR spektra spoja **7**

Osim odgovarajućeg broja vodikovih atoma koja su dobivena iz integrala površine rezonancijskih signala, vidljiva su i ^1H - ^1H cijepanja signala protona na benzotiazolnom i naftalenskom dijelu molekule s karakterističnim konstantama sprege (J/Hz) (eksperimentalni dio). Osim toga, jasno se mogu asignirati za sve azo spojeve (**7**, **8** i **9**) signali OH/NH protona u nižem polju, kao i signali tri ekvivalentna protona metilnih skupina u višem polju u pripadajućim ^1H NMR spektrima (Tablica 1).

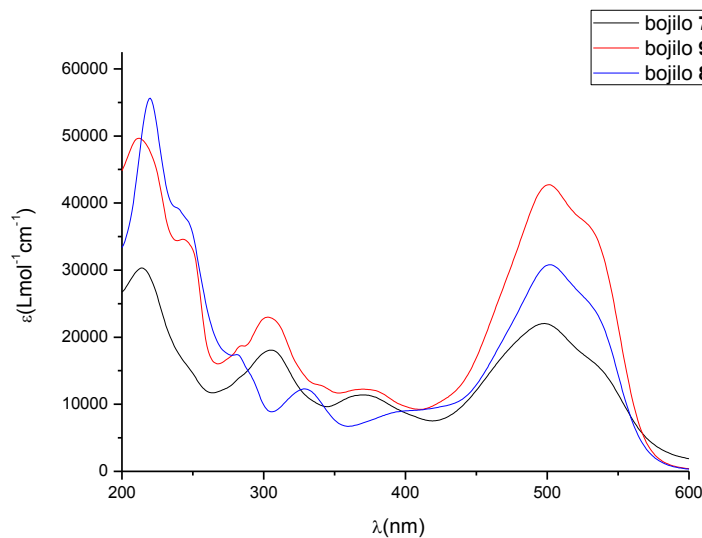
Tablica 1. Kemijski pomaci OH/NH i metilnih protona u ^1H NMR spektrima

	azo spoj 7	azo spoj 8	azo spoj 9
Skupina	δ/ppm (DMSO- d_6)	δ/ppm (DMSO- d_6)	δ/ppm (DMSO- d_6)
OH/NH	13.95	16.18	16.25
CH ₃	2.85	2.84	2.85

Iz ^{13}C NMR spektara spojeva **7** (prilog 4), **8** (prilog 5) i **9** (prilog 6) snimljenih u DMSO- d_6 vidljivo je 18 signala s različitim kemijskim pomacima što odgovara strukturama azo bojila **7**, **8** i **9** kod kojih ukupan broj magnetski ne ekvivalentnih ugljikovih atoma mora biti 18.

Organska elementarna mikroanaliza ugljika, vodika i dušika izrađena za sva tri nova spoja pokazala je da je azo bojilo **7** izolirano kao monohidratna sol, dok su azo bojila **8** i **9** izolirani kao tetrahidratne soli.

Azo bojilima **7-9** snimljeni su i UV/Vis apsorpcijski spektri njihovih vodenih otopina (**Slika 17**)

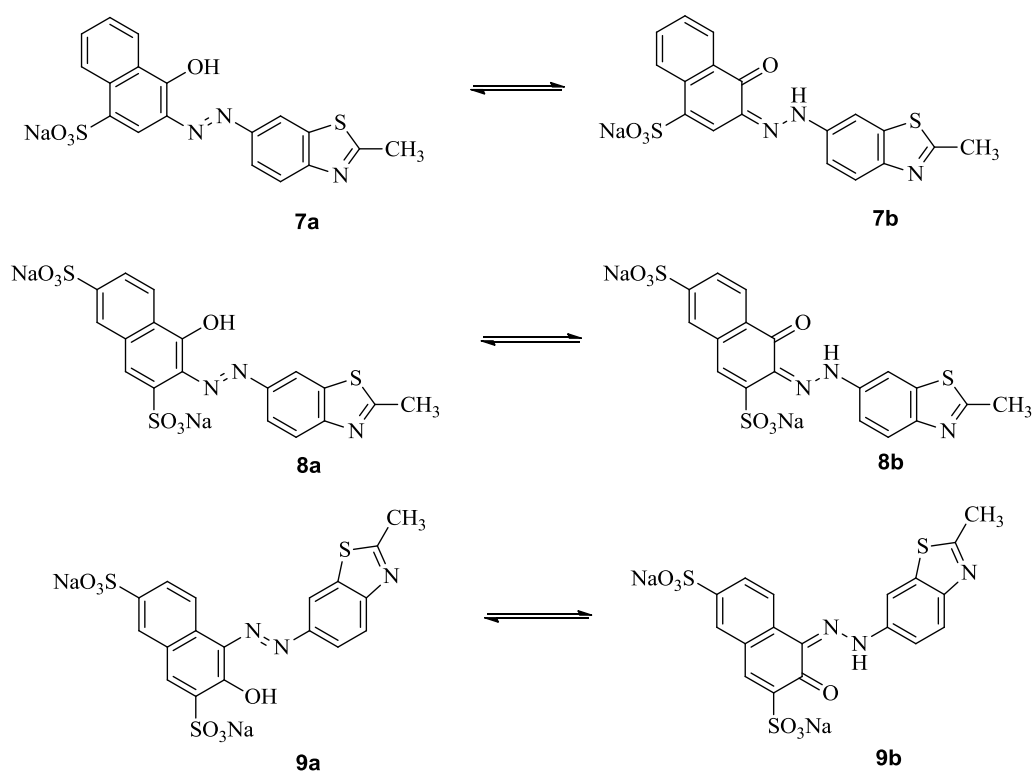
**Slika 17.** Kvantitatini UV/Vis apsorpcijski spektri azo bojila **7**, **8** i **9**

Nakon izmjerene apsorbanije kod valnih duljina od 200-600 nm vodenim otopinama bojila, u kivetama duljine 1 cm, prema Lambert-Beero-ovom zakonu, izračunat je molarni ekstinkcijski koeficijent, $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$:

$$\epsilon = A/c \cdot l$$

Iz UV/Vis apsorpcijskih spektara bojila **7**, **8** i **9** (Slika 17) vidljivo su izraženi apsorpcijski maksimumi u vidljivom području. Molarni ekstinkcijski koeficijenti su preko 20 000 Lmol⁻¹cm⁻¹ te zadovoljavaju osnovni uvjet primjenjivosti spojeva kao potencijalnih bojila. Bojila **8** i **9**, u odnosu na bojilo **7**, pokazuju hiperkromni pomak, a on je najizraženiji kod azo bojila **8** koji ima i izrazito visok molarni ekstinkcijski koeficijent od oko 43000 Lmol⁻¹cm⁻¹.

Za potpunu strukturnu karakterizaciju potrebno je naglasiti da dobiveni azo spojevi **7-9** sadrže -OH skupinu u *ortho* položaju u odnosu na azo vezu što omogućuje intramolekularan prijelaz protona i dinamičku ravnotežu između dvaju mogućih tautomernih oblika, azo i hidrazo formi odgovarajućih azo bojila (Slika 18).



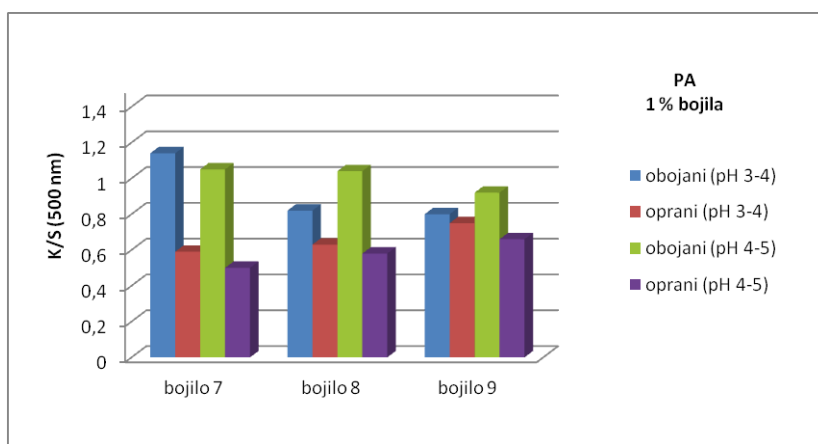
Slika 18: Azo-hidrazo tautomerija i odgovarajući azo (**7a**, **8a** i **9a**) i hidrazo (**7b**, **8b**, **9b**) oblici priređenih bojila

Položaj tautomerne ravnoteže bitno utječe na svojstva bojila kao što su ton, svjetlina, postojanost na svjetlo [1]. Ona ovisi prvenstveno o termodinamičkoj stabilnosti pojedinih formi, ali i o koncentraciji, otapalu, temperaturi, a kvantitativno se može odrediti u otopini upotrebom složenih NMR tehnika ili za kristalne forme 2-hidroksiazo derivata kristalografskom analizom upotrebom X-zračenja. Kvalitativno se udio pojedinih formi može procijeniti usporedbom sa sličnim spojevima za koje je određena azo-hidrazo ravnoteža. Usporedbom struktura azo bojila **7**, **8** i **9** sa 6-azobenzotiazolilnim derivatima [4, 5] i 1-

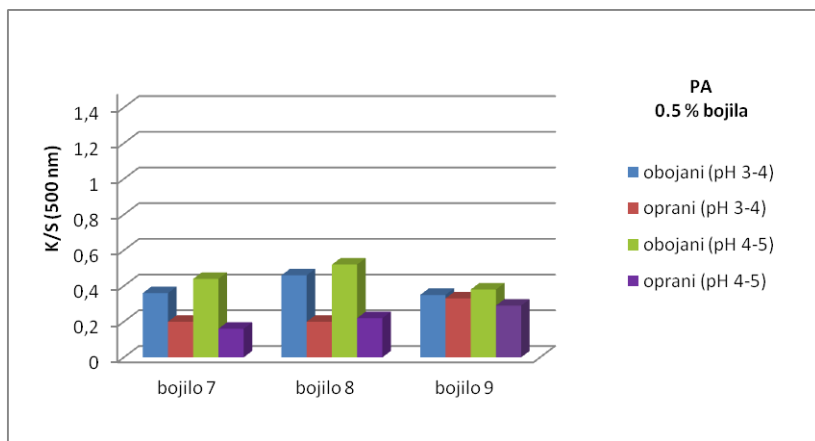
(arilazo)-2-naftolnim derivatima [24, 25], može se procijeniti da je azo-hidrazo tautomerna ravnoteža dobivenih bojila **7-9** pomaknuta prema većem udjelu hidrazo forme **7b**, **8b** i **9b**.

4.2. Ispitivanje bojadisarskih svojstava

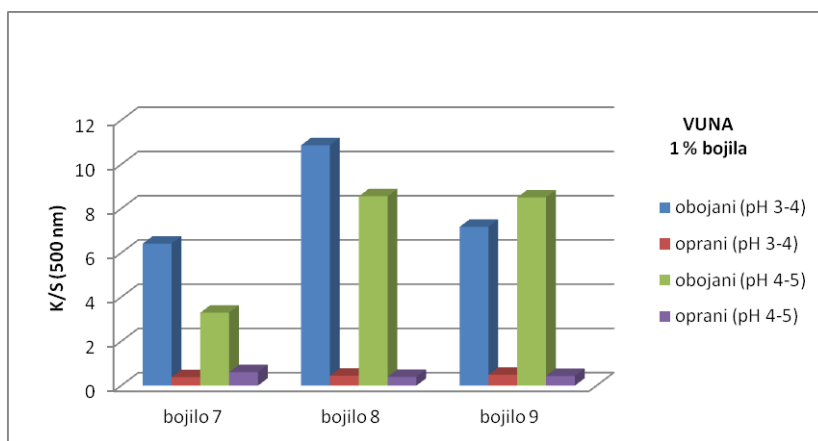
Preliminarnim ispitivanjem dokazano je da novopriređeni spojevi zaista pripadaju skupini anionskih bojila čija je primjena prema literaturi [7] namijenjena prvenstveno za bojanje proteinskih i poliamidnih vlakana. Kupelj za bojenje pripremljena je na način da su kristali bojila otopljeni u vodi u koncentracijama 0.5% i 1%. Obzirom da je anionska bojila moguće primijeniti kod različitog stupnja kiselosti (leveling, milling i supermilling), u kupelj za bojenje dodane su kiseline radi regulacije kiselosti kupelji: mravlja kiselina (pH 3-4) i octena kiselina (pH 4-5). Prije procesa bojenja, uzorci vlakna nakvašeni su sredstvom za kvašenje Kemonecer NI. Bojenje je provedeno pri dvjema koncentracijama radi usporedbe dubine obojenja i količine primijenjenog bojila što je prikazano na Slikama 19-22. Nakon provedenog postupka bojenja, uzorci su višekratno isprani u kupelji tople vode. Uzorci su potom podvrgnuti pranju pri 60° C pri čemu se dio nevezanog bojila uklanja pranjem.



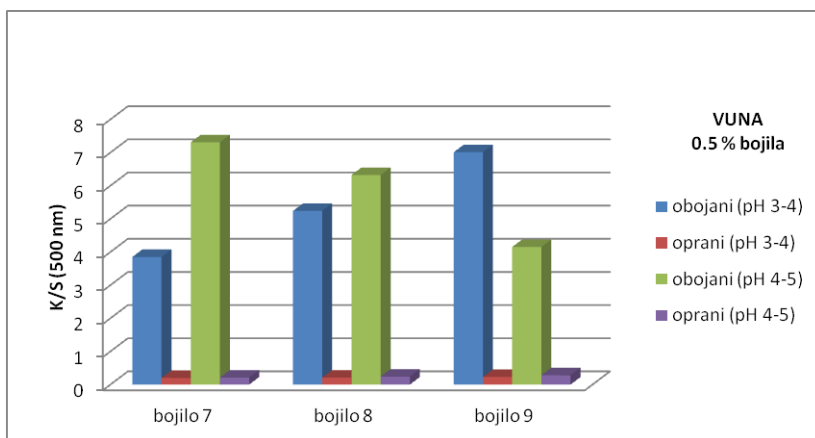
Slika 19. Grafički prikazi dubine obojenja PA uzoraka nakon bojenja s 1% bojila (pri različitim pH vrijednostima) te pranja izmjerenim pri 500 nm



Slika 20. Grafički prikazi dubine obojenja PA uzoraka nakon bojenja s 0.5% bojila (pri različitim pH vrijednostima) te pranja izmjenim pri 500 nm



Slika 21. Grafički prikazi dubine obojenja vunениh uzoraka nakon bojenja s 1% bojila (pri različitim pH vrijednostima) te pranja izmjenim pri 500 nm



Slika 22. Grafički prikazi dubine obojenja vunениh uzoraka nakon bojenja s 0.5% bojila (pri različitim pH vrijednostima) te pranja izmjenim pri 500 nm

Iz histograma je vidljivo da se dubina obojenja progresivno povećava porastom koncentracije bojila u kupelji jer je pojačana prva faza bojenja gdje se više bojila prenosi iz kupelji na vlakno. Također se može primijetiti i razlika u obojenju nakon ispitivanja uzoraka na pranje. Rezultati ispitivanja pokazuju znatno veće remisijske vrijednosti kod obojenih vunениh uzoraka u odnosu na poliamidne uzorke obojenih ispitivanim bojilima 7, 8 i 9. Nakon postupka ispitivanja postojanosti bojila na pranje pokazalo se da je s obojenog poliamidnog uzorka, postupkom pranja, uklonjeno vrlo malo bojila (Slika 19 i 20) dok je sa vunеноg uzorka uklonjeno više ispitivanog bojila (Slika 21 i 22).

Usporedbom stupnja kiselosti primijenjenog u procesu bojenja, rezultati pokazuju kako je riječ o bojilima prikladnim za milling procese bojenja.

U Tablici 1-6 prikazane su CIE $L^*a^*b^*$ razlike pojedinačnih parametara boje L^* , a^* , b^* , C^* i h° te ukupne razlike u boji ΔE^*_{ab} za sve obojane i oprane uzorke.

Tablica 2. Kolorimetrijski parametri obojenih uzoraka bojilom 7 (1%)

bojilo 7 1%		L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojani	45,01	63,98	46,22	78,92	35,85	/
	oprani	45,23	61,97	40,07	73,79	32,89	6,47
PA pH 4-5	obojani	44,82	64,04	46,37	79,07	35,90	/
	oprani	45,60	61,42	39,08	72,80	32,47	7,79

bojilo 7 1%		L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojani	41,27	59,87	41,84	73,04	34,94	/
	oprani	57,49	41,74	23,35	47,83	29,22	30,56
VUNA pH 4-5	obojani	38,33	57,17	38,95	69,18	34,27	/
	oprani	63,53	33,03	18,17	37,7	28,81	40,62

Tablica 3. Kolorimetrijski parametri obojenih uzoraka bojilom 8 (1%)

bojilo 8 1%		L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojani	50,58	63,59	49,30	80,46	37,78	/
	oprani	49,78	61,71	40,20	73,65	33,08	9,33
PA pH 4-5	obojani	51,27	64,06	49,61	81,02	37,75	/
	oprani	50,27	61,74	39,39	73,24	32,53	10,53

bojilo 8 1%		L^*	a^*	b^*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojani	41,17	58,34	38,23	69,75	33,24	/
	oprani	60,67	42,95	17,4	46,34	22,06	32,42
VUNA pH 4-5	obojani	40,76	57,97	38,27	69,47	33,43	/
	oprani	61,91	39,04	15,56	42,02	21,73	36,35

Tablica 4. Kolorimetrijski parametri obojanih uzoraka bojilom 9 (1%)

bojilo 9 1%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojeni	48,98	61,19	47,39	77,39	37,76	/
	oprani	42,96	57,78	34,40	67,24	30,77	14,90
PA pH 4-5	obojeni	48,28	61,67	47,66	77,94	37,70	/
	oprani	43,59	57,25	34,23	66,70	30,87	14,72

bojilo 9 1%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojeni	37,41	53,28	30,87	61,58	30,09	/
	oprani	62,40	36,79	15,72	40,01	23,14	24,23
VUNA pH 4-5	obojeni	37,13	52,28	30,30	60,43	30,10	/
	oprani	56,04	42,74	18,54	46,58	23,45	33,56

Tablica 5. Kolorimetrijski parametri obojanih uzoraka bojilom 7 (0.5%)

bojilo 7 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojeni	49,97	62,96	43,44	76,49	34,61	/
	oprani	51,15	60,57	34,84	69,88	29,91	9,00
PA pH 4-5	obojeni	48,50	62,52	42,85	75,79	34,43	/
	oprani	50,83	60,13	35,29	69,72	30,41	0,61

bojilo 7 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojeni	46,08	59,32	40,61	71,89	34,39	/
	oprani	62,53	35,99	19,69	41,03	28,68	35,39
VUNA pH 4-5	obojeni	46,27	57,30	38,20	68,86	33,69	/
	oprani	35,04	42,52	23,7	48,67	29,14	0,93

Tablica 6. Kolorimetrijski parametri obojanih uzoraka bojilom 8 (0.5%)

bojilo 8 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojeni	54,86	62,54	44,38	76,69	35,36	/
	oprani	53,38	61,97	38,97	73,21	32,16	5,64
PA pH 4-5	obojeni	54,43	62,31	44,59	76,62	35,59	/
	oprani	54,37	61,97	36,13	70,74	30,71	8,59

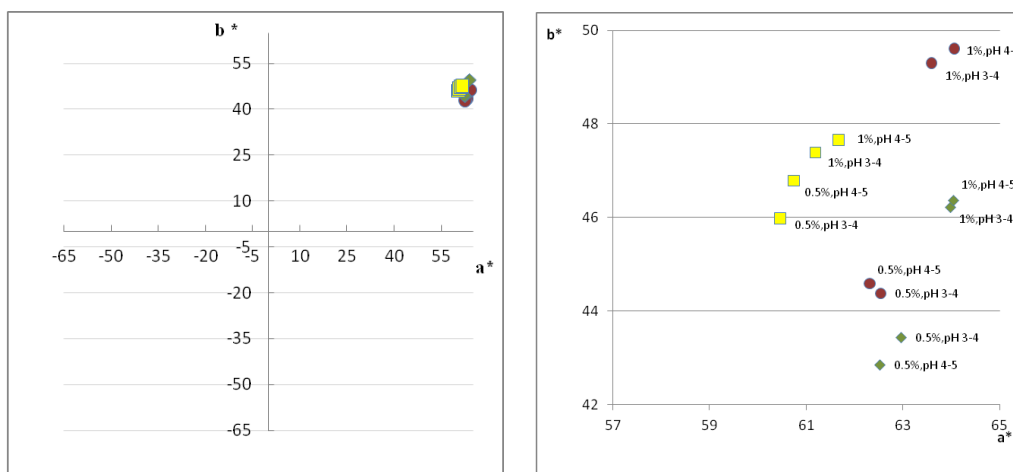
bojilo 8 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojeni	46,46	59,05	36,14	69,23	31,47	/
	oprani	68,92	30,43	12,68	32,96	22,62	43,29
VUNA pH 4-5	obojeni	45,41	58,04	36,00	68,30	31,81	/
	oprani	65,64	34,31	14,01	37,06	22,21	38,16

Tablica 7. Kolorimetrijski parametri obojanih uzoraka bojilom 9 (0.5%)

bojilo 9 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
PA pH 3-4	obojeni	53,28	60,46	45,98	75,95	37,26	/
	oprani	48,22	58,36	34,02	67,55	30,24	13,16
PA pH 4-5	obojeni	52,87	60,74	46,79	76,68	37,61	/
	oprani	48,63	56,66	31,90	65,02	29,38	16,01

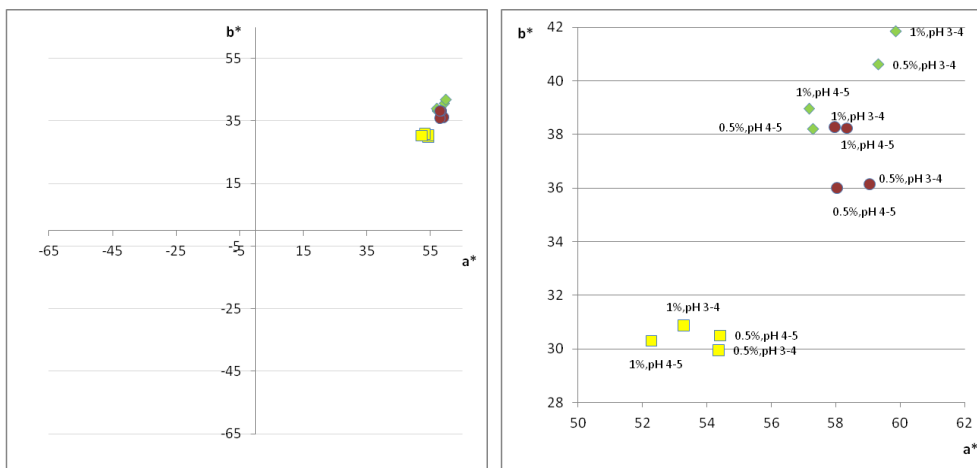
bojilo 9 0.5%		L*	a*	b*	C	h°	ΔE^*_{ab}
VUNA pH 3-4	obojeni	42,40	54,37	29,94	62,07	28,84	/
	oprani	36,09	37,22	16,18	40,59	23,49	30,19
VUNA pH 4-5	obojeni	41,77	54,41	30,49	62,37	29,27	/
	oprani	64,63	33,27	14,40	36,26	23,40	35,05

Iz rezultata ukupne promjene u boji ΔE^*_{ab} uočava se da je promjena gotovo podjednako uzrokovana povećanjem vrijednosti svjetline L*, smanjenjem zasićenosti C*, ali i promjenom tona h°. Kod vunених uzoraka promjena u boji je veća zbog toga što je postupak pranja uzrokovao veće uklanjanje bojila sa tekstilnog uzorka. Kako se kod vunених uzoraka nakon pranja javljaju prilične razlike u boji, to se može objasniti došlo do pucanja ionskih veza bojilo-vlakno ili su preslabe Van der Waalsove sile koje također poboljšavaju postojanost obojenja na pranje.



Slika 23. Položaj izmjerenih uzoraka u a*/b* prostoru boje za PA vlakna

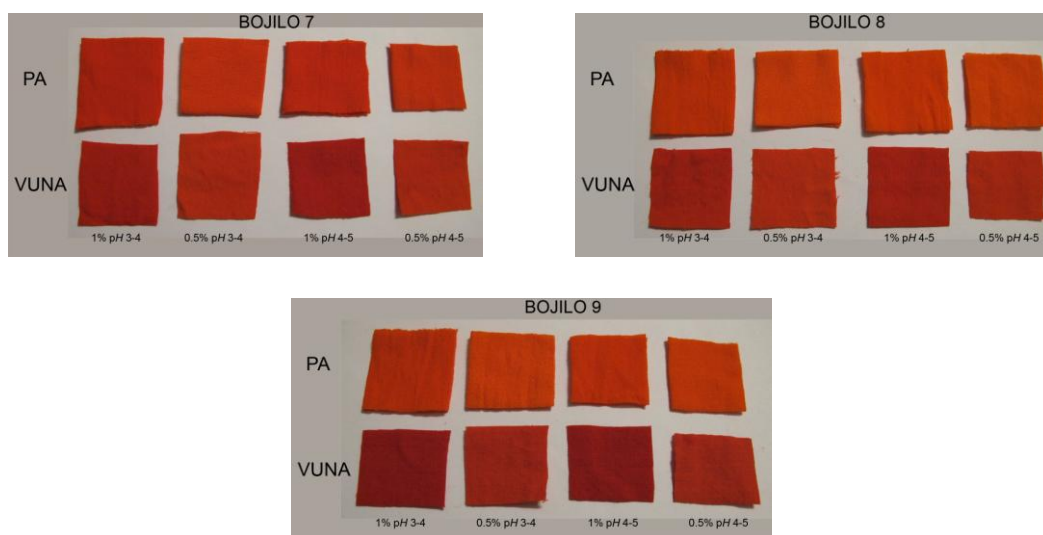
- ◆ bojilo 7
- bojilo 8
- bojilo 9



Slika 24. Položaj izmjerenih uzoraka u a*/b* prostoru boje za vunena vlakna

- ◆ bojilo 7
- bojilo 8
- bojilo 9

Ispitana bojila crvenog su tona, a iz položaja uzoraka u a*/b* prostoru boje uočavaju se određena odstupanja ispitivanih uzoraka po parametru tona, h°. Svjetlina boje (L*) obojanih i pranih uzoraka varira od 35 do 70 no i dalje se može govoriti o gotovo ne zamjetnim razlikama u tonu jer se u a*/b* dijagramu izmjereni uzorci nalaze na istom području gdje h° iznosi od 22 do 38 (Slika 23 i 24).



Slika 25. Obojani uzorci PA i vunениh vlakana bojilima 7, 8 i 9

5. ZAKLJUČAK

- Polazeći do 2-metilbenzotiazola priređen je 2-metil-6-aminobenzotiazol koji je poslužio kao diazokomponenta za pripremu novih azo spojeva kopulacijom s tri različite naftolsulfonske kiseline.
- Dobiveni su snovi azo spojevi u dobrim iskorištenjima:
 1. Natrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen sulfonat hidrat (**7**)
 2. Dinatrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**8**)
 3. Dinatrijev 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**9**)
- Struktura do sada neopisanim spojevima **7**, **8** i **9** dokazana je ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom i elementarnom analizom, te su im snimljeni kvantitativni spektri u UV/Vis području.
- Spojevi dobro topljivi u vodi crvenog su tona i imaju visoki molarni ekstinkcijski koeficijent (ϵ) te zadovoljavaju osnovni uvjet za ispitivanja kao bojila za tekstilni supstrat.
- Ispitivanje vezivanja bojila **7-9** kao anionskih bojila na vuneni i poliamidni materijal pokazalo je veću dubinu obojenja na vunenom materijalu (prikazanu kao K/S vrijednost) kod sva tri bojila.
- Ispitivanje postojanosti na pranje obojenih vunenih i poliamidnih supstrata pokazalo je slabiju postojanost na vunenom u odnosu na poliamidni materijal.
- Odlična postojanost na pranje benzotiazolnog azo naftolsulfonskog bojila **9** primijenjenog na poliamidnom materijalu sugerira njegovu moguću primjenu uz daljnja detaljna ispitivanja, a uz pretpostavku da je ovo heterocikličko azo bojilo netoksično.

ZAHVALE

- ☞ *Zahvaljujem svima koji su svojim savjetima, strpljenjem i podrškom pridonijeli izradi ovog znanstvenog rada, posebice mentoru dr.sc. Liviu Racané, izv.prof. te dr.sc. Vesni Tralić-Kulenović, red.prof.*
- ☞ *Srdačno zahvaljujem i dr.sc. Ani Sutlović, doc. na susretljivosti i ustupanju materijala čime mi je omogućeno daljnje istraživanje.*
- ☞ *Hvala mojoj majci na strpljenju i beskrajnom razumijevanju kojoj pripada veliki dio zasluge za ovaj uspjeh.*

6. LITERATURE

- [1] Zollinger, H.: *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3 ed, Wiley-VCH, Weinheim, (2003)
- [2] Choudhury, A. K. R.: *Tekstile Preparation and Dyeing*, Enfield, NH, USA, (2006)
- [3] Gregory, P.: Toxicology of textile dyes, In *Environmental aspects of textile dyeing*, CRC Press, Boca Raton, (2007)
- [4] Pavlović, G., Racané, L., Čičak, H., Tralić-Kulenović, V. *Dyes Pigments*, **83**, (2009), 354.
- [5] Racané, L., Mihalić, Z., Cerić, H., Popović, J., Tralić-Kulenović, V. *Dyes Pigments*, **96**, (2013), 672.
- [6] Parac-Osterman, Đ., Karaman, B.: *Osnove teorije bojenja tekstila*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, (2013)
- [7] Christie, R.M.: *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2001)
- [8] Frank P. van der Zee: *Anaerobic azo dye reduction*, Wageningen Universiteit, (2002)
- [9] Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J., Hansen, O.C.: *Consumption, use, health and environmental aspects*, Danish Technological Institute, Kopenhagen, (1988)
- [10] Yldiz-Oren I., Yalcin I., Aki-Sener E., Ucarturk N. *Eur. J. Med. Chem.* **39** (2004), 291.
- [11] Weekes A.A., Westwell A.D. *Curr. Med. Chem.* **16** (2009), 2430.
- [12] Palkar M., Noolvi M., Sankangoud R., Maddi V., Gaddad A., Nargund L.V.G. *Archiv Pharm.* **343** (2010), 353.
- [13] Yoshida M., Hayakawa I., Hayashi N., Agatsuma T., Oda Y., Tanzawa F., Iwasaki S., Koyama K., Furukawa H., Kurakata S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **15** (2005), 3328.
- [14] Hunger K.: *Industrial Dyes*, VCH, Meinhem (2003).
- [15] Mishra, A., Behera, R.K., Behera, P.K., Mishra, B.K., Behera, G.B. *Chem. Rev.* **100**, (2000), 1973.
- [16] Towns A.D. *Dyes Pigments*, **42** (1999), 3.
- [17] Deligeorgiev T.G., Simov D. *Dyes Pigments*, **38**, (1998), 115.
- [18] Peters A.T., Yang S.S. *Dyes Pigments*, **30**, (1996), 291.
- [19] UK 1, 027, 616 (DuPont).
- [20] Salem, T.: *Plasma-based surface modifications of polyester fabrics and their interaction with cationic polyelectrolytes and anionic dyes*, Technischen Universität Chemnitz, 1974.
- [21] Santos, P.F., Reis, L.V., Duarte, I., Serrano, J.P., Almeida, P., Oliveira, A.S., Vieira, F.L.F. *Helv. Chim. Acta*, **88** (2005), 1135.

- [22] Racané, L., Čičak, H., Mihalić, Z., Kerminski-Zamola, G., Trelić-Kulenović, V. *Tetrahedron*, **67**, (2011), 2760.
- [23] Skrabal P., Zollinger H. *Dyes Pigments*, **9**, (1988), 201.
- [24] Olivieri, A. C., Wilson, R. B., Paul, I. C., Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, (1989), 5525.
- [25] Alarcon, S.H., Olivieri, A.C., Sanz, D., Claramun,t R.M., Elguero, J. *J. Mol Struct.* **705**, (2004), 1.

7. PRILOZI

Prilog 1. ^1H NMR spektar natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)

Prilog 2. ^1H NMR spektar dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (8)

Prilog 3. ^1H NMR spektar dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (9)

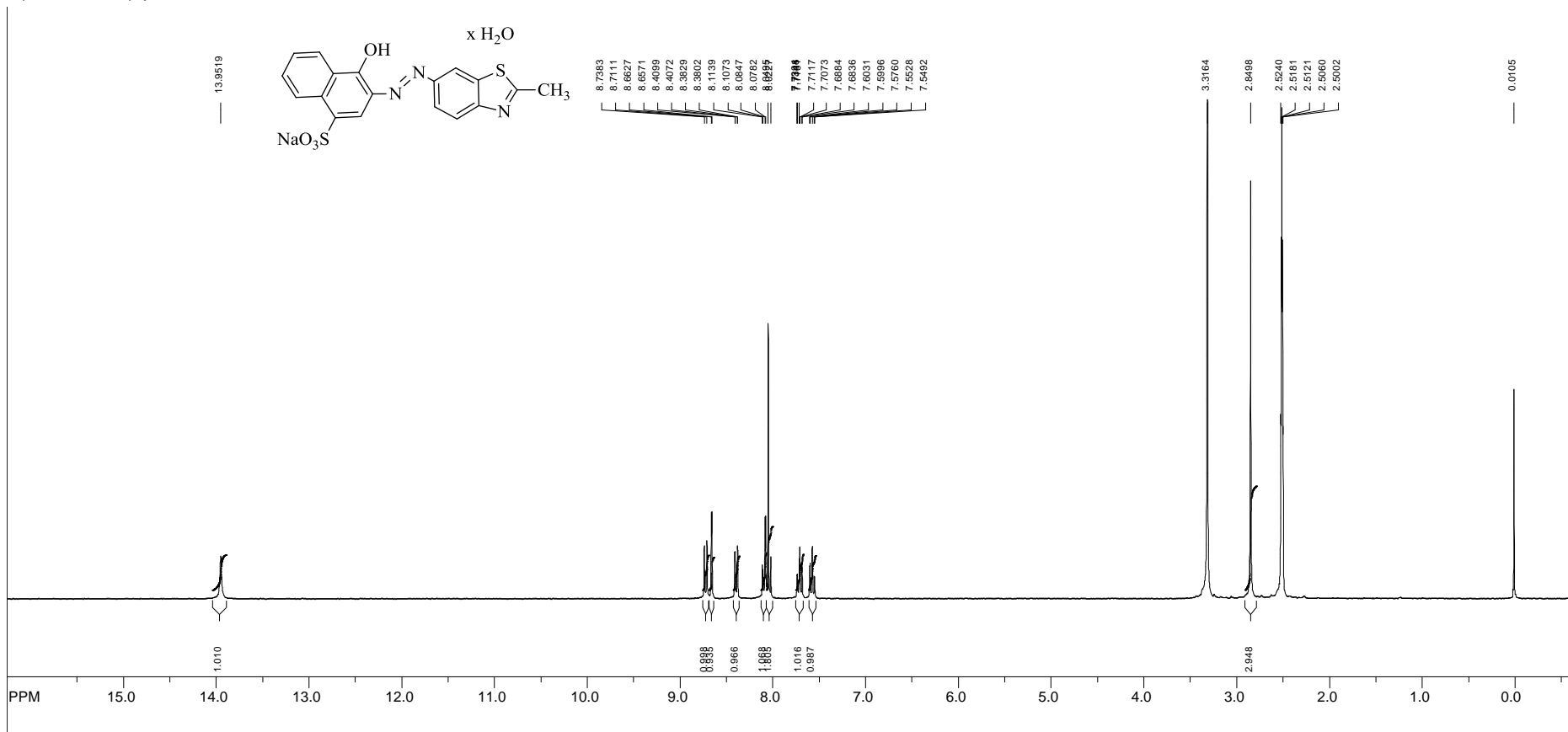
Prilog 4. ^{13}C NMR spektar natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)

Prilog 5. ^{13}C NMR spektar dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (8)

Prilog 6. ^{13}C NMR spektar dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (9)

Prilog 1. ^1H NMR spektar natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)

SpinWorks 2.5: spoj 7

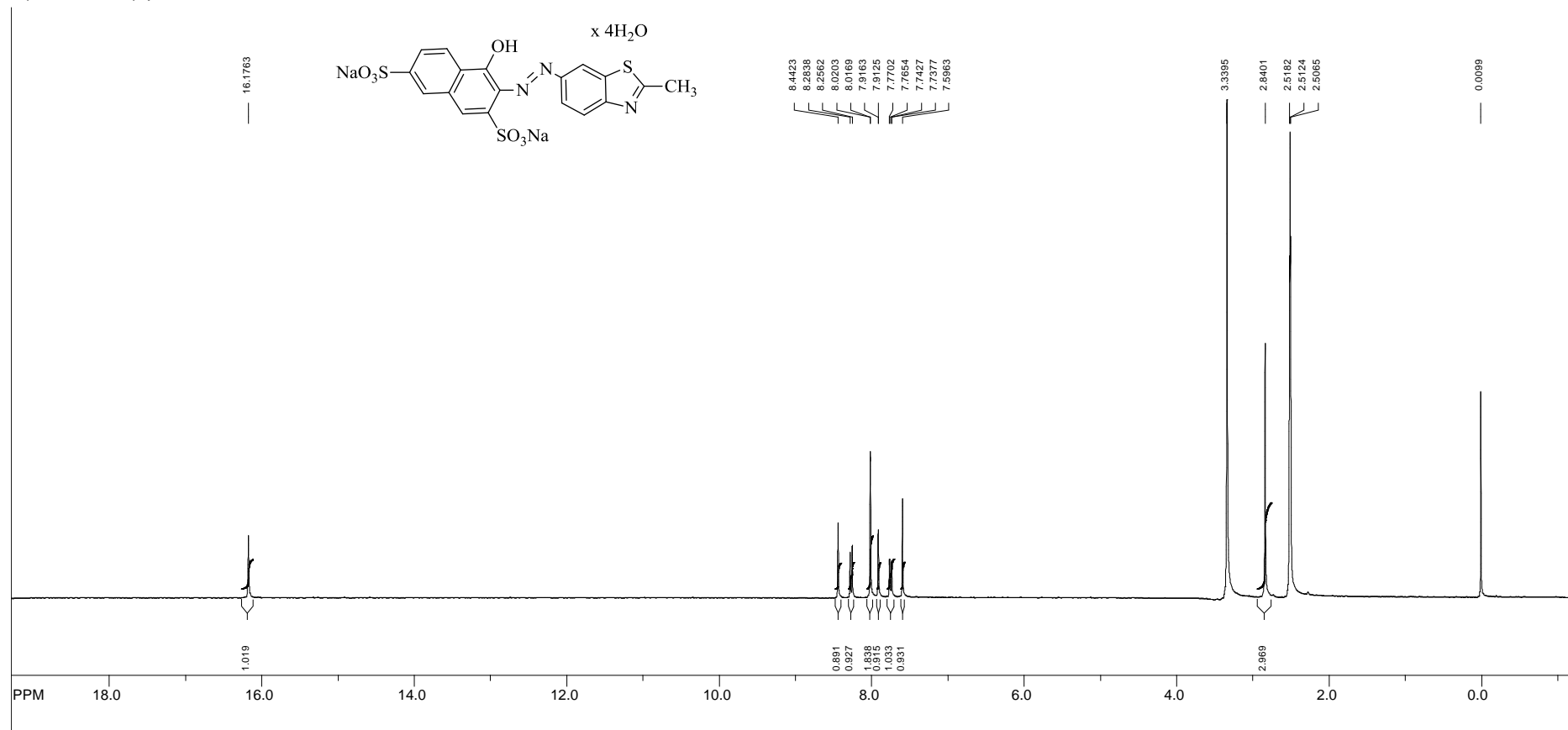


file: C:\Users\Livio\Desktop\NMRP-22P2\fid expt <zg30>
 transmitter freq.: 300.132701 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 6172.84 Hz = 20.567034 ppm = 0.188380 Hz/pt
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 300.129998 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Prilog 2. ^1H NMR spektar dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (**8**)

SpinWorks 2.5: spoj 8

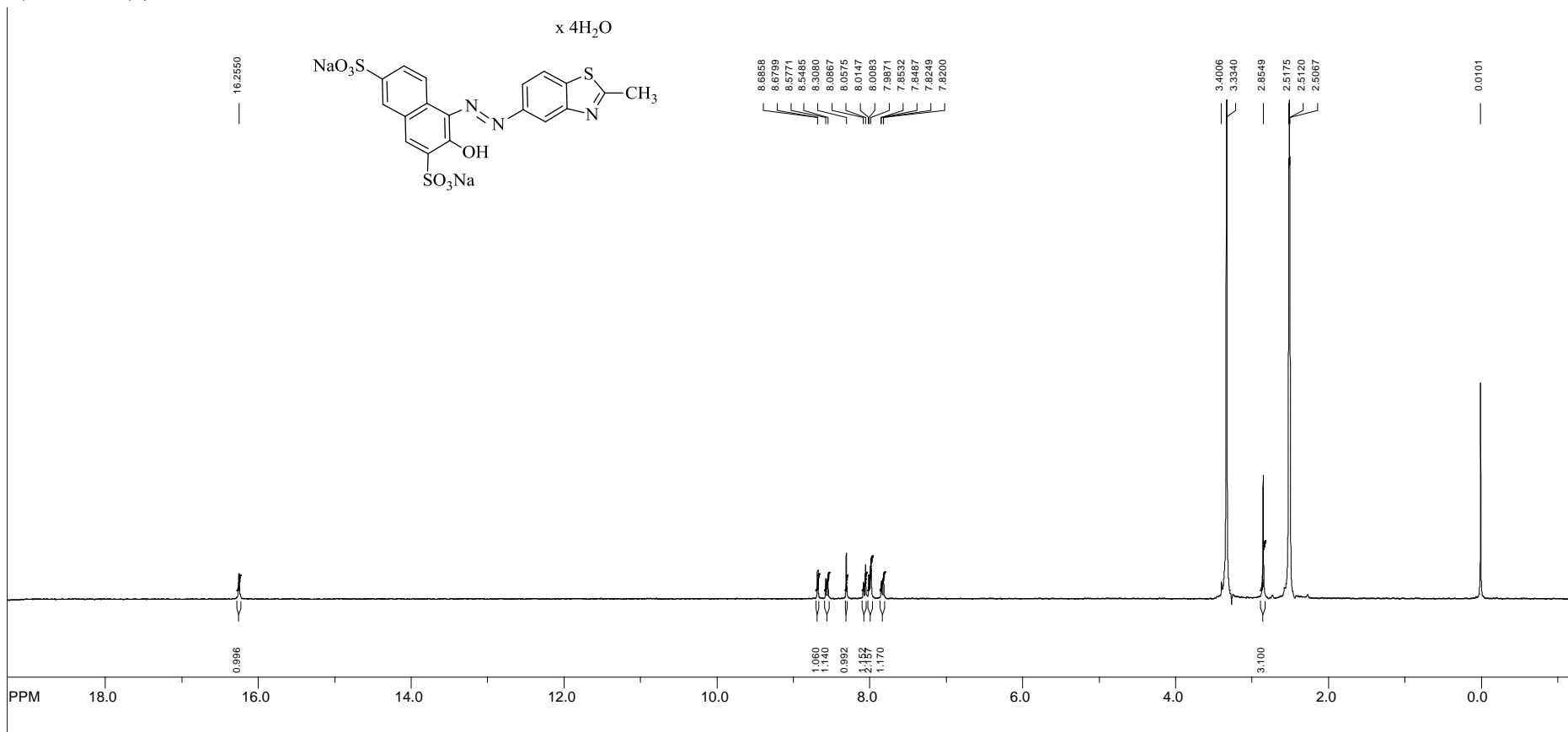


file: C:\Users\Livio\Desktop\NMR\P-27P2\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 300.132701 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 6172.84 Hz = 20.567034 ppm = 0.188380 Hz/pt
 number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 300.129998 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Prilog 3. ^1H NMR spektar dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazetil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (**9**)

SpinWorks 2.5: spoj 9

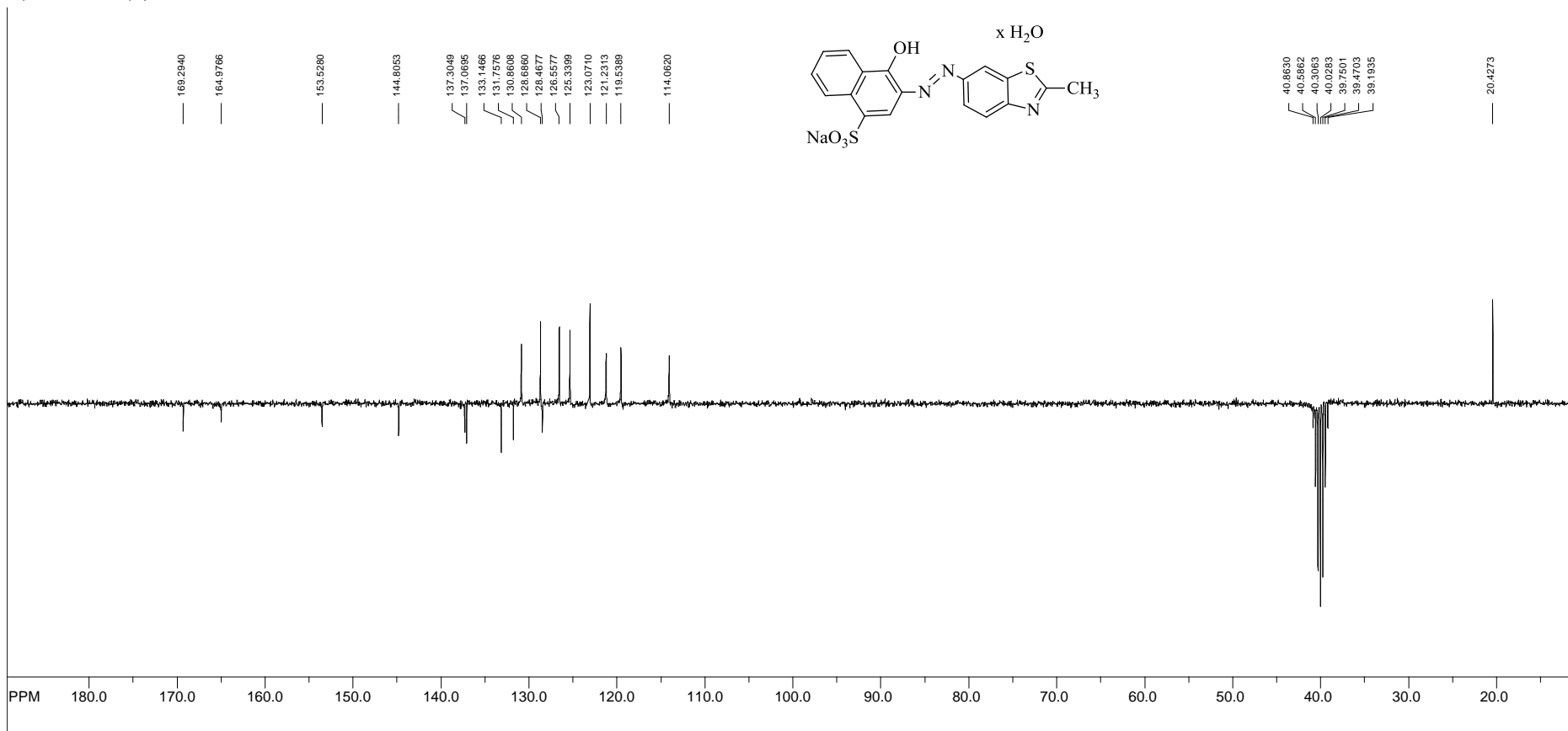


file: C:\Users\Livio\Desktop\NMR\p-20(1)\2\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 300.132701 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 6172.84 Hz = 20.567034 ppm = 0.188380 Hz/pt
 number of scans: 26

freq. of 0 ppm: 300.129998 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Prilog 4. ^{13}C NMR spektar natrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen sulfonat hidrata (7)

SpinWorks 2.5: spoj 7

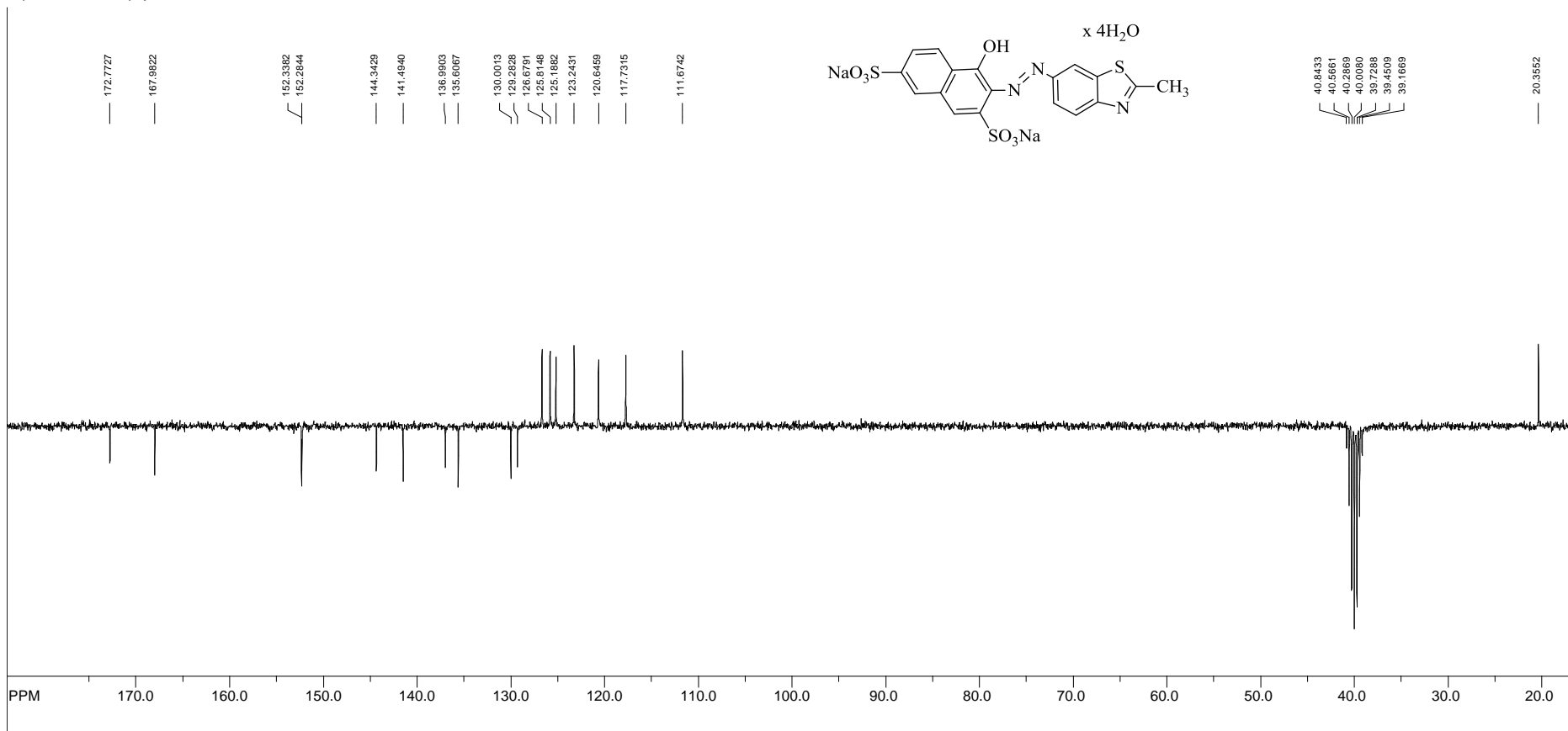


file: C:\Users\Livio\Desktop\NMR\P-22P2 13C\fid exp: <jmod>
 transmitter freq.: 75.475295 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 17985.61 Hz = 238.297995 ppm = 0.274439 Hz/pt
 number of scans: 1133

freq. of 0 ppm: 75.467749 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Prilog 5. ^{13}C NMR spektar dinatrijevog 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (**8**)

SpinWorks 2.5: spoj 8

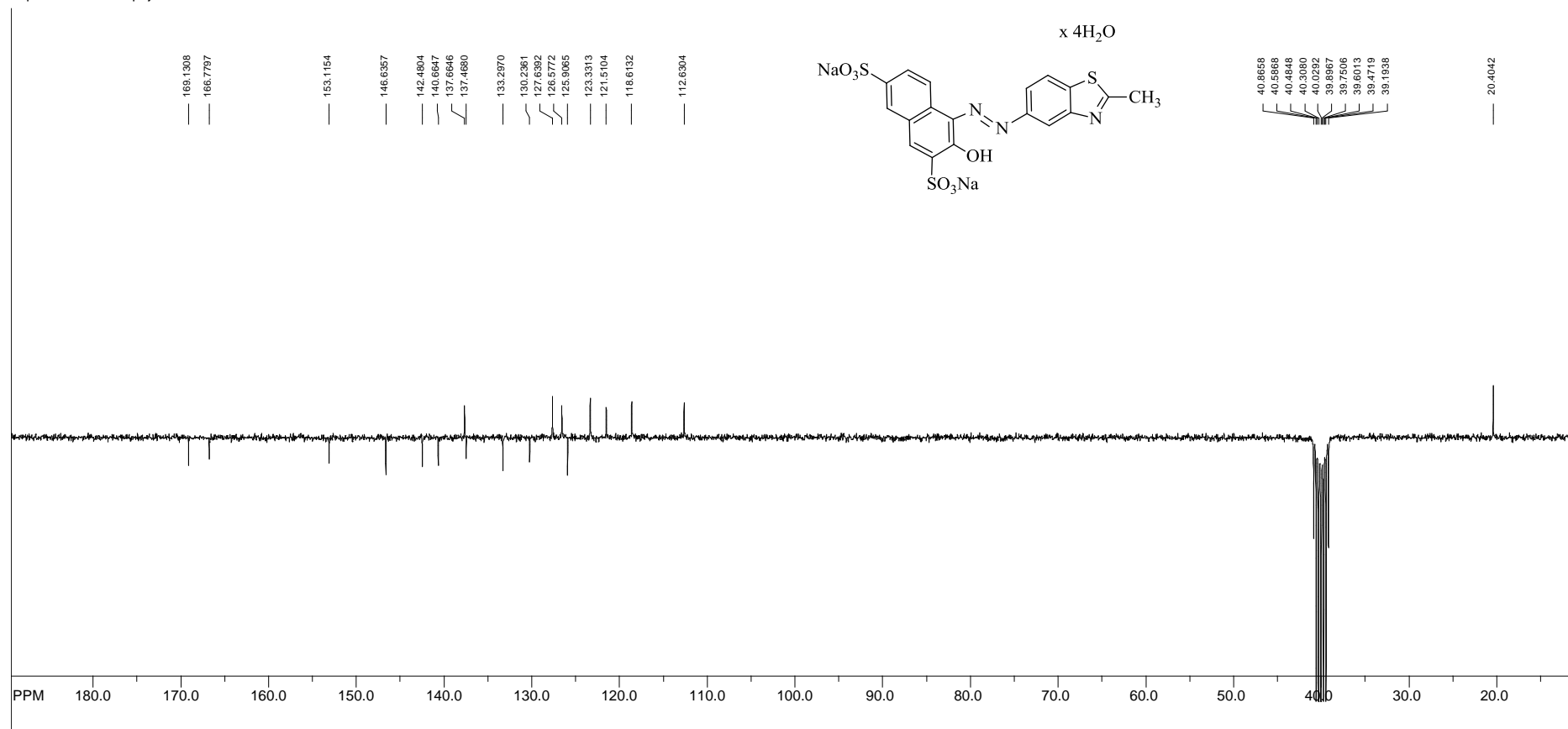


file: C:\Users\Livio\Desktop\NMR\P-27P2-13C\fid expt: <jmod>
 transmitter freq.: 75.475295 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 17985.61 Hz = 238.297995 ppm = 0.274439 Hz/pt
 number of scans: 875

freq. of 0 ppm: 75.467749 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

Prilog 6. ^{13}C NMR spektar dinatrijevog 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il)diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrata (9)

SpinWorks 2.5: spoj 9



file: C:\Users\Livo\Desktop\NMR\13C\13C\fid exp: <jmod>
 transmitter freq.: 75.475295 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 17985.61 Hz = 238.297995 ppm = 0.274439 Hz/pt
 number of scans: 19813

freq. of 0 ppm: 75.467749 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

SAŽETAK

Petra Meštrović

Sinteza novih heterocikličkih azo naftolsulfonskih bojila i njihova primjena na tekstilnim supstratima

Aromatski i heteroaromatski azo spojevi predstavljaju najbrojniju i najrazličitiju skupinu sintetskih bojila s primjenom, ne samo kao bojila za tekstil, već i u mnogim drugim područjima tehnologije. Otprilike 70 % svih bojila koja se koriste u tekstilnoj industriji po svom su sastavu azo bojila. Aromatske diazo komponente, u sintezi azo bojila, sve češće se zamjenjuju heteroaromatskim diazo komponentama jer se tako mogu zadovoljiti toksikološki zahtjevi, a nova bojila posjeduju čak i bolja bojadisarska svojstva. Azo bojila priređena iz heterocikličkih diazo komponenata pokazuju dobre kolorimetrijske parametre kao što su ton boje i svjetlina. U okviru ovog rada kao nastavka kontinuiranog istraživanja na području sinteze azo bojila sintetizirani su novi benzotiazolni azo derivati naftolsulfonskih kiselina. Prvo je priređen ranije opisani 6-amino-2-metilbenzotiazol iz kojeg je reakcijom diazotacije priređena diazonijeva sol. Reakcijom kopulacije s tri različite naftalensulfonske kiseline priređeni su dosad neopisani azo spojevi: natrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen sulfonat hidrat (**7**), dinatrijev 4-hidroksi-3-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**8**), dinatrijev 3-hidroksi-4-[(2-metilbenzotiazol-6-il) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat tetrahidrat (**9**). Spojevi su strukturno karakterizirani upotrebom UV/Vis, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije, te elementarne analize. Novopriređeni spojevi dobro su topljivi u vodi, crvenog su tona i imaju visoki molarni ekstinkcijski koeficijent te time zadovoljavaju osnovni uvjet za ispitivanje kao bojila za tekstilni supstrat. Ispitivanje vezivanja novopriređenih bojila kao anionskih bojila na vuneni i poliamidni supstrat pokazalo je veću dubinu obojenja sva tri bojila na vunenom materijalu. Međutim ispitivanje postojanosti na pranje obojenih vunenih i poliamidnih supstrata pokazalo je slabiju postojanost obojenja na vunenom u odnosu na poliamidni materijal. Izuzetno dobru postojanost na pranje bojila **9** na poliamidnom materijalu sugerira njegovu moguću komercijalnu primjenu, što traži detaljna daljnja ispitivanja, a uz pretpostavku da je ovo heterocikličko azo bojilo netoksično.

Ključne riječi: azo bojila, sinteza, bojenje, postojanost obojenja

SUMMARY

Petra Meštrović

Synthesis of new heterocyclic azo naphtholsulfonic dyes and their application on textiles

Aromatic and heteroaromatic azo compounds represent the largest and most diverse group of synthetic colorants with application, not only as textile colorants, but in many other technology fields. Around 70% of all dyes which are used in textile industry are azo dyes, according to their structure. Aromatic diazo components, in the synthesis of azo dyes are more frequently being replaced by heteroaromatic diazo components, because they can satisfy toxicology standards, and new dyes possess even better tinctorial qualities. Azo dyes prepared from heterocyclic diazo components show good colorimetric parameters, such as are hue and brightness. Within the scope of this work, as a sequel of continuous research in the field of synthesis of azo dyes, new benzothiazole azo derivatives of naphtholsulfonic acids were prepared. Firstly, previously described 6-amino-2-methylbenzothiazole was prepared, from which was prepared diazonium salt by diazotation reaction. Using copulation reaction with three different naphthalensulfonic acids, the following previously not described azo compounds were prepared: sodium 4-hydroxy-3-[(2-methylbenzothiazole-6-yl)diazenyl]naphthalen sulfonate hydrate (**7**), disodium 4-hydroxy-3-[(2-methylbenzothiazole-6-yl)diazenyl]naphthalen-2,7-disulfonate tetrahydrate (**8**), disodium 3-hydroxy-4-[(2-methylbenzothiazole-6-yl)diazenyl]naphthalen-2,7-disulfonate tetrahydrate (**9**). Compounds are structurally characterized using UV/Vis, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, as well as elemental analysis. Newly prepared compounds have good solubility in water, are red in hue and have a high molar extinction coefficient and thus fulfill the basic condition for investigation as textile dyes. Investigation of binding of newly prepared dyes as anionic dyes on wool and polyamide textiles showed bigger hue depth for all three dyes on wool material. However, investigation of fastness properties to washing of dyed wool and polyamide textiles showed lower dye fastness on wool substrate, in comparison to polyamide substrate. Excellent fastness property to washing was determined for dye **9** on polyamide substrate suggesting possible commercial use, which requires further detailed investigation, with assumption that this heterocyclic azo dye is not toxic.

Keywords: azo dyes, synthesis, dyeing, fastness properties

ŽIVOTOPIS

Petra Meštrović rođena je u Zagrebu, 12. veljače 1983. godine, gdje je završila osnovnu i srednju školu. 2002. godine maturirala je u Kemijskoj i geološkoj tehničkoj školi u Zagrebu, smjer procesnog kemijskog tehničara. 2005. godine upisala je Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, modul Tekstilna kemija, materijali i ekologija koji je uspješno završila obranom avršnog rada pod mentorstvom dr. sc. Livia Racanéa, izv. prof. na temu "Sinteza novih azo spojeva kao potencijalnih bojila". 2010. godine upisala je prvu godinu diplomskog studija na Tekstilno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu gdje je sada absolvent s trenutnim prosjekom ocjena 4.63. Radila je kao demonstrator u okviru vježbi na kolegijma Organska kemija I, Tekstilna kemija i Kemija bojila. Tijekom studija sudjelovala je na natjecanjima studenata Tehnoloških fakulteta s radovima u znanstvenom dijelu natjecanja na XII. Tehnologijadi 2007., XV. Tehnologijadi 2011. i XVI. Tehnologijadi 2012. godine. Kao koautorica na radovima, sudjelovala je na jednom domaćem kongresu: 2. znanstveno-stručno savjetovanje Tekstilna znanost i gospodarstvo 2009. godine, te na jednom međunarodnom kongresu: 12. AUTEX World Textile Conference 2012. Aktivni je član glazbenog ansambla Trešnjevka s kojim je sudjelovala na brojnim domaćim i inozemnim koncertima.