

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
Academic Session 2008/2009

November 2008

**KIE 355 – Industrial Colorants**  
**[Pewarna Industri]**

Duration : 3 hours  
*[Masa : 3 jam]*

---

Please check that this examination paper consists of **TWELVE** printed pages before you begin the examination.

**Instructions:**

Answer any **FIVE** (5) questions.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

If a candidate answers more than five questions, only the answers to the first five questions in the answer sheet will be graded.

...2/-

- 2 -

1. (a) Answer the following questions using the theory of colour mixing.  
What colour do you see when:

- (i) Red and cyan lights are mixed.
- (ii) Magenta (purple) light shines on a yellow dress.
- (iii) Green light passes through a blue filter.
- (iv) Yellow pigment is combined with cyan pigment.

Explain your answers.

(8 marks)

(b) What are the CIE standard illuminants A and D<sub>65</sub>? Explain the difference between them and how they affect colour perception.

(6 marks)

(c) An organic azo compound can exist in two isomeric forms, A and B, with different absorption spectra (Figure 1). Both isomers are interchangeable under the influence of light.

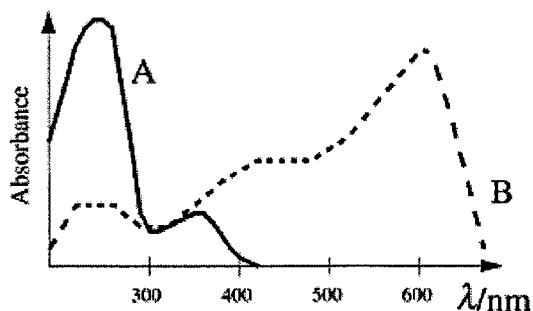


Figure 1

Name the phenomenon and explain how it occurs in the above compound.  
Give an example of such compounds.

(6 marks)

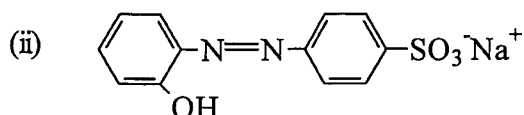
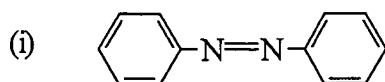
...3/-

2. (a) In each of the following cases, name the application class of dye which fit the given description:
- (i) Involves two-stages dyeing, an insoluble dye is formed within the fibre during dyeing, high wet fastness.
  - (ii) Cheap, insoluble, typically for heavy fabrics, sodium sulphide is used as an alkali and a reducing agent.
  - (iii) Soluble, highly substantive, rapid heating at 60-70 °C can lead to uneven dyeing. How could the unevenness problem in (iii) be overcome?
- (7 marks)
- (b) Write a descriptive note about optical brighteners (OBA). Include the chemical classes, uses and their mode of operation.
- (8 marks)
- (c) Explain the terms hue, saturation and lightness (or brightness) by referring to a colour solid diagram. How are these parameters be used to identify a colour or to match a particular colour?
- (5 marks)
3. (a) Discuss all the possible changes that would occur at molecular level when an organic molecule in the ground state absorbs energy from electromagnetic radiation. On what condition will this light absorption enable the molecule to be coloured?
- (10 marks)
- (b) Water-soluble aminonaphthols are commonly used as coupling components in azo dye synthesis.
- (i) Give two examples and explain the reasons why they are preferred over other types of coupling agents.
  - (ii) State and explain the two types of steric interactions in aminonaphthol compounds. How do they affect the site of azo coupling?
- (10 marks)

...4/-

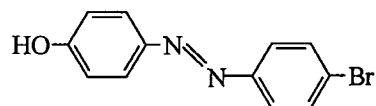
4. (a) What are the major differences between dyes and pigments? In which aspects of application are pigments considered to be superior to dyes?  
(5 marks)
- (b) Draw the structure of the pigment formed from the reaction of diazotised *o*-nitroaniline with phenyl acetoacetanilide. At what pH must the coupling reaction be carried out?  
(4 marks)
- (c) What are protein fibers? Give a few examples and draw the general structure. Recommend two classes of dyes suitable for the colouration of protein fibers and show their mechanism of interaction between dyes and fibers. The polymers of protein and nylon have almost the same structure. Suggest how they can be distinguished through a dyeing method.  
(11 marks)

5. (a) Which one of the following compounds is better as a dye? Justify your answer.



(6 marks)

- (b) Which is the better starting materials to prepare the azo dye shown below:



- (i) *p*-aminophenol and bromobenzene, or  
(ii) *p*-bromoaniline and phenol.

Clarify your choice.

(6 marks)

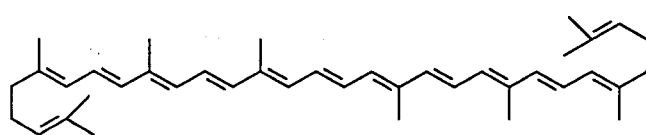
...5/-

- 5 -

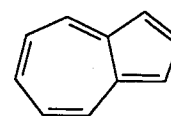
- (c) What is a mordant? Explain its function in a dyeing. Give an account of one method of mordant dyeing on a named substrate.

(8 marks)

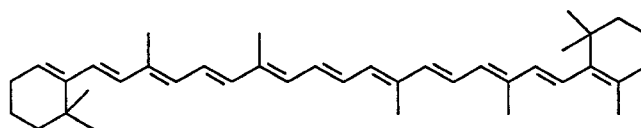
6. (a) Figure 2 shows the structure of four natural dyes. Lycopene is the terpene responsible for the red colour of tomatoes and is also found in guava and watermelon. It contains 11 conjugated and two nonconjugated double bonds.  $\beta$ -carotene gives carrots their orange colour, as it contains 11 conjugated double bonds. Azulene, a monoterpene, has 5 conjugated double bonds and appears as a brilliant blue. Indigo is another conjugated system that gives the deep blue colour to blue jeans.



Lycopene (red)



Azulene (blue)

 $\beta$ -carotene (orange)

Indigo (deep blue)

Figure 2

Estimate the wavelength range of absorption for each dye. Using the above information and colour chemistry concepts, discuss the relationship between chemical structure and colour of organic compounds.

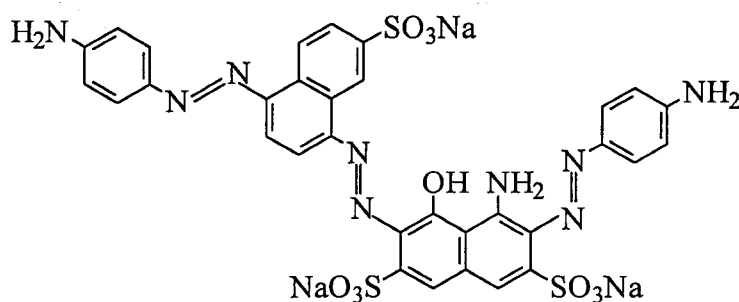
(10 marks)

- (b) Consider the structure of azulene in Figure 2. Suggest two types of substituent that could increase the bathochromicity of this compound. Draw the structure of the most stable resonance form and the first excited state for the substituted azulene. How do the substituents help to shift the absorption band towards longer wavelengths?

(10 marks)

...6/-

7. (a) Sketch the absorption spectrum of a green solution and the reflectance spectrum of a green tile. Label the respective  $\lambda_{\max}$  and  $\lambda_{\min}$ . Account for the appearance of these two spectra. (6 marks)
- (b) Most disperse and vat dye molecules are based on the anthraquinonoid chromophore. Point out the difference in their structures. Give one example each to illustrate your points. (5 marks)
- (c) Give the structure of the amines and coupling agents used in the following trisazo compound. Show the reaction sequence and specify the reaction conditions in each step. Determine the Winther's code. What is the major use of this dye? (9 marks)



(9 marks)

...7/-

**TERJEMAHAN**

---

**Arahan:**

Jawab LIMA (5) soalan.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

...8/-

- 8 -

1. (a) Jawab soalan berikut menggunakan teori pencampuran warna. Apakah warna yang anda nampak apabila:
- (i) Cahaya merah dan cyan dicampurkan
  - (ii) Cahaya magenta (ungu) bersinar ke atas baju kuning
  - (iii) Cahaya hijau melalui penapis biru
  - (iv) Pigmen kuning dicampurkan dengan pigmen cyan.

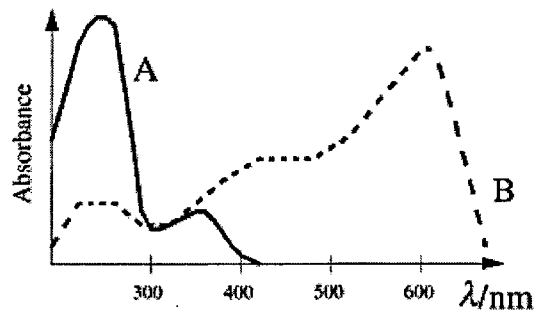
Terangkan jawapan anda.

(8 markah)

- (b) Apakah pencahayaan piawai CIE A dan D<sub>65</sub>? Terangkan perbezaan antara keduanya dan bagaimana ia mempengaruhi persepsi warna.

(6 markah)

- (c) Suatu sebatian organik azo boleh wujud dalam dua bentuk isomer, A dan B yang mempunyai spektrum penyerapan yang berbeza (Rajah 1). Kedua-dua isomer saling bertukar di bawah pengaruh cahaya.



Rajah 1

Namakan fenomena ini dan terangkan bagaimana ia berlaku di dalam sebatian di atas. Berikan satu contoh sebatian sedemikian.

(6 markah)

...9/-

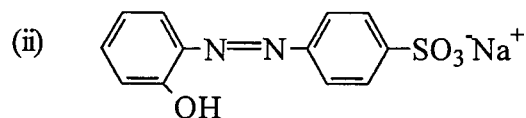
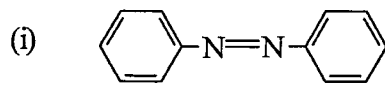


2. (a) Dalam setiap kes berikut, namakan kelas aplikasi bagi pencelup yang sepadan dengan keterangan yang diberikan:
- (i) Pencelupannya dilakukan dalam dua peringkat, pencelup yang tidak larut terbentuk di dalam gentian semasa pencelupan, ketahananlunturan basah yang tinggi.
  - (ii) Murah, tidak larut, lazimnya digunakan untuk fabrik berat, natrium sulfida digunakan sebagai alkali dan agen penurunan.
  - (iii) Larut, sangat substantif, pemanasan pantas antara 60-70 °C boleh menyebabkan pencelupan yang tidak seragam. Bagaimanakah masalah ketidakseragaman dalam (iii) boleh diatasi?
- (7 markah)
- (b) Tuliskan satu nota deskriptif mengenai pencerah optik (OBA). Masukkan kelas kimia, kegunaan dan modus operasinya.
- (8 markah)
- (c) Terangkan istilah hue, ketepuan dan kecerahan (atau keterangan) dengan merujuk kepada gambarajah pepejal warna. Bagaimanakah parameter ini digunakan untuk mengenalpasti atau untuk memadamkan sesuatu warna?
- (5 markah)
3. (a) Bincangkan kesemua perubahan yang mungkin berlaku pada peringkat molekul apabila suatu molekul organik dalam keadaan asas menyerap tenaga daripada sinaran elektromagnet. Apakah syarat bagi penyerapan cahaya ini yang membolehkan molekul itu berwarna?
- (10 markah)
- (b) Aminonaftol yang terlarut air biasanya digunakan sebagai komponen gandingan dalam sintesis pencelup azo.
- (i) Berikan dua contoh dan terangkan sebab-sebab mengapa ia lebih digemari berbanding jenis agen gandingan yang lain.
  - (ii) Nyatakan dan terangkan dua jenis interaksi sterik dalam sebatian aminonaftol. Bagaimanakah ia mempengaruhi tapak gandingan azo?
- (10 markah)

...10/-

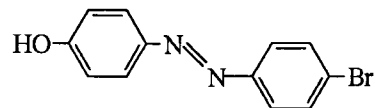
4. (a) Apakah perbezaan utama antara pencelup dan pigmen? Dalam aspek aplikasi manakah pigmen dianggap lebih baik daripada pencelup?  
(5 markah)
- (b) Lukiskan struktur pigmen yang terbentuk daripada tindak balas *o*-nitroanilina yang terdiazotasi dengan fenil asetoasetanilida. Pada pH apakah tindak balas gandingan itu harus dilakukan?  
(4 markah)
- (c) Apakah gentian protein? Berikan beberapa contoh dan lukiskan struktur umumnya. Syorkan dua kelas pencelup yang sesuai untuk pewarnaan gentian protein dan tunjukkan mekanisme interaksi antara pencelup dengan gentian. Polimer protein dan nilon mempunyai struktur yang hampir sama. Cadangkan bagaimana keduanya dapat dibezakan melalui kaedah pencelupan.  
(11 markah)

5. (a) Mana satukah daripada sebatian berikut yang lebih baik sebagai pencelup? Berikan alasan bagi jawapan anda.



(6 markah)

- (b) Bahan permulaan yang manakah lebih baik bagi menyediakan pencelup azo yang ditunjukkan di bawah:



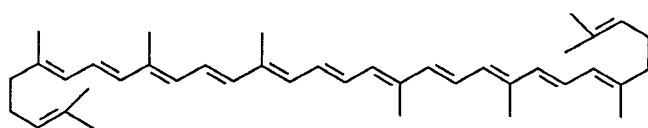
- (i) *p*-aminofenol dan bromobenzena, atau  
(ii) *p*-bromoanilina dan fenol

Jelaskan pilihan anda.

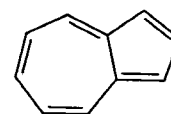
(6 markah)

...11/-

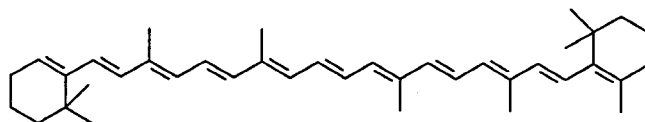
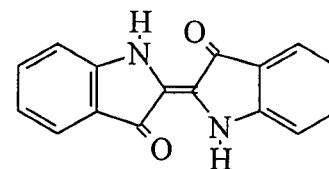
- (c) Apakah itu mordan? Terangkan fungsinya dalam pencelupan. Berikan nota mengenai satu kaedah pencelupan mordan ke atas substrat yang dinamakan.
- (8 markah)
6. (a) Rajah 2 menunjukkan struktur empat pencelup semula jadi. Likopena adalah sejenis terpena yang bertanggung jawab terhadap warna merah tomato dan ia juga didapati dalam jambu batu dan tembikai. Ia mengandungi 11 ikatan dubel berkonjugat dan dua ikatan dubel yang tidak berkonjugat.  $\beta$ -karotena memberikan warna jingga kepada lobak merah, kerana ia mengandungi 11 ikatan dubel berkonjugat. Azulena, sejenis monoterpena, mempunyai 5 ikatan dubel berkonjugat dan berwarna biru terang. Indigo pula adalah satu lagi sistem berkonjugat yang memberikan warna biru tua kepada jeans biru.



Likopena (merah)



Azulena (biru)

 $\beta$ -karotena (jingga)

Indigo (biru tua)

Rajah 2

Anggarkan julat panjang gelombang penyerapan bagi setiap pencelup tersebut. Menggunakan maklumat di atas dan konsep kimia warna, bincangkan hubungan antara stuktur kimia dengan warna sebatian organik.

(10 markah)

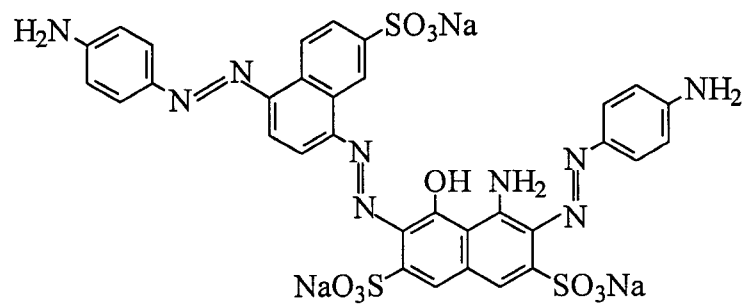
- (b) Pertimbangkan struktur azulena dalam Rajah 2. Cadangkan dua jenis penukarganti yang dapat meningkatkan kebatokromikan sebatian ini. Lukiskan bentuk resonans yang paling stabil dan struktur keadaan teruja pertama bagi azulena tertukarganti itu. Bagaimanakah penukarganti tersebut membantu menganjakkkan jalur penyerapan ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi?

(10 markah)

...12/-

- 12 -

7. (a) Lakarkan spektrum penyerapan bagi suatu larutan hijau dan spektrum kepantulan suatu jubin hijau. Labelkan  $\lambda_{\max}$  dan  $\lambda_{\min}$  masing-masing. Berikan keterangan mengenai rupa bentuk kedua-dua spektrum ini.  
(6 markah)
- (b) Kebanyakan molekul pencelup serak dan vat adalah berasaskan kromofor antrakuinonoid. Tunjukkan perbezaan struktur antara kedua-duanya. Berikan satu contoh bagi setiap pencelup untuk menjelaskan hujah anda.  
(5 markah)
- (c) Berikan struktur amina dan agen gandingan yang digunakan dalam sintesis sebatian trisazo berikut. Tunjukkan turutan tindak balasnya dan tandakan keadaan tindak balas dalam setiap langkah. Tentukan kod Winthernya. Apakah kegunaan utama pencelup ini?



(9 markah)

-oooOooo-