

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»**

**Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський**

**ХІМІЯ  
ПРОМІЖНИХ ПРОДУКТІВ І  
ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ**

**Навчальний посібник**

Івано-Франківськ  
Видавець Супрун В. П.  
2016

УДК 667.28+547.631  
ББК 35.623+24.239  
Л 87

*Друкується відповідно до рішення Вченої ради  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
протокол № 1 від 2 лютого 2016 року.*

**Рецензенти:**

**Новіков В. П.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету “Львівська політехніка”;

**Староста В. І.** – доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор кафедри педагогіки та психології ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

**Лучкевич Є. Р., Матківський М. П.**

Л 87 Хімія проміжних продуктів і органічних барвників : навч. пос. для вищ. навч. закл. / Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський ; М-во освіти і науки України, ДВНЗ «Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника» – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2016. – 356 с. – 100 пр.  
**ISBN 978-966-8969-76-8**

Книга є навчальним посібником, у якому викладено основні теоретичні положення хімії напівпродуктів і синтетичних органічних барвників, розглянуто основні методи синтезу, фізичні та хімічні властивості, методи використання основних класів барвників.

Адресується студентам та аспірантам, викладачам хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, науковим працівникам та фахівцям з хімії проміжних продуктів органічного синтезу і барвників.

**УДК 667.28+547.631  
ББК 35.623+24.239**

**ISBN 978-966-8969-76-8**

© Лучкевич Є. Р.,  
Матківський М. П.;  
ДВНЗ Прик. нац. ун-т  
ім. В. Стефаника, 2016

## ЗМІСТ

Вступ .....	6
Розділ 1. Загальні відомості про барвники.....	8
1.1. Виникнення та розвиток промисловості анілінових барвників .....	8
1.2. Класифікація барвників.....	14
1.3. Номенклатура барвників.....	17
1.4. Колір як фізичне явище.....	18
1.5. Залежність кольору від хімічної будови.....	20
Розділ 2. Проміжні продукти та основні методи їх синтезу.....	28
2.1. Основна органічна сировина.....	28
2.2. Додаткова сировина.....	29
2.3. Практика сульфонування.....	29
2.4. Практика нітрування.....	35
2.5. Практика нітразування .....	41
2.6. Практика хлорування .....	43
2.7. Практика відновлення.....	46
2.8. Практика заміщення сульфогрупи.....	51
2.8.1. Лужний гідроліз ароматичних сульфокислот.....	51
2.8.2. Заміщення сульфогрупи іншими замісниками.....	54
2.9. Практика заміщення атому галогену.....	55
2.10. Практика заміщення аміногрупи.....	58
2.11. Практика заміщення гідроксигрупи.....	59
2.12. Практика реакції алкілування.....	60
2.13. Практика реакції ацилування.....	63
2.14. Практика реакції окиснення.....	64
2.15. Практика реакції конденсації.....	68
Розділ 3. Азобарвники.....	70
3.1. Реакція діазотування.....	71
3.1.1. Механізм реакції діазотування .....	71
3.1.2. Методи проведення реакції діазотування.....	75
3.1.3. Кисотно-основні перетворення діазосполук.....	83
3.1.4. Кислотність діазоній-катиону.....	85
3.2. Реакція азосполучення.....	86
3.2.1. Механізм реакції азосполучення.....	86
3.2.2. Кисотно-основна рівновага в реакціях азосполучення.....	90
3.2.3. Ароматичні і гетероароматичні діазоскладові.....	93
3.2.4. Ароматичні і гетероароматичні азоскладові.....	94
3.3. Практика проведення реакції азосполучення.....	105
3.4. Інші методи отримання азосполук.....	111
3.5. Хімічні властивості азосполук.....	118

3.6. Будова і таутомерія азосполук.....	130
3.7. Класифікація азобарвників.....	135
3.8. Кислотні моноазобарвники.....	142
3.9. Протравні барвники .....	145
3.10. Активні барвники.....	152
3.11. Основні та катіонні азобарвники.....	159
3.12. Металокомплексні барвники.....	163
3.13. Дис- і поліазобарвники.....	175
3.14. Прямі азобарвники.....	183
3.15. Азобарвники розчинні в органічних розчинниках.....	192
3.16. Азобарвники нерозчинні у воді.....	195
3.16.1. Дисперсні барвники.....	195
3.16.2. Азолаки.....	198
3.16.3. Пігменти.....	199
Розділ 4. Антрахінонові барвники.....	202
4.1. Методи синтезу антрахінону та його похідних.....	203
4.1.1. Методи синтезу антрахінону .....	203
4.1.2. Методи введення замісників у молекулу антрахінону.....	205
4.2. Таутомерні форми похідних антрахінону.....	211
4.3. Класифікація антрахінонових барвників.....	213
4.4. Водонерозчинні барвники.....	214
4.5. Водорозчинні антрахінонові барвники.....	216
4.6. Кубові барвники та кубозолі.....	224
4.6.1. Група кубових антрахінонових барвників .....	226
4.6.2. Похідні антрону (поліциклохінонові кубові барвники)....	237
4.7. Пігменти.....	243
Розділ 5. Арилметанові барвники та їх похідні.....	248
5.1. Загальна характеристика арилметанових барвників.....	248
5.2. Діарилметанові барвники .....	252
5.3. Триарилметанові барвники.....	254
5.3.1. Класифікація і властивості триарилметанових барвників.	254
5.3.2. Діамілотриарилметанові барвники.....	255
5.3.3. Триамілотриарилметанові барвники.....	262
5.3.4. Тригідрокситриарилметанові барвники.....	272
5.4. Гетероциклічні похідні арилкарбонієвих барвників.....	277
5.4.1. Оксигеновмісні аналоги ді- і триарилкарбонієвих барвників.....	278
5.4.2. Похідні діарилкарбонієвих барвників.....	280
5.4.3. Похідні триарилкарбонієвих барвників.....	282
5.4.4. Нітрогеновмісні аналоги ді- і триарилкарбонієвих барвників.....	290

5.5. Гетероциклічні похідні азадифенілметанових барвників.....	294
5.5.1. Азини.....	296
5.5.2. Сафраніни.....	297
5.5.3. Оксазини.....	302
5.5.4. Тіазини.....	307
5.6. Пігменти на основі арилкарбонієвих барвників.....	309
Розділ 6. Інші барвники.....	310
6.1. Індигоїдні та тіоіндигоїдні барвники.....	310
6.2. Фталоціанінові барвники .....	314
6.3. Поліметинові барвники.....	318
6.4. Нітро- і нітрозобарвники.....	322
6.5. Оптичні відбілювачі.....	325
Розділ 7. Використання барвників.....	328
7.1. Використання барвників у текстильній промисловості.....	328
7.1.1. Типи текстильних волокон.....	328
7.1.2. Вимоги до барвників для текстильних матеріалів.....	330
7.1.3. Фарбування кислотними барвниками.....	331
7.1.4. Фарбування протравними барвниками.....	332
7.1.5. Фарбування металокомплексними барвниками .....	333
7.1.6. Фарбування основними барвниками.....	334
7.1.7. Фарбування прямими барвниками.....	335
7.1.8. Фарбування активними барвниками.....	337
7.1.9. Фарбування кубовими барвниками і кубозолями.....	338
7.1.10. Фарбування штучного і синтетичного волокна.....	339
7.1.11. Фарбування змішаних волокон .....	341
7.1.12. Друкування (візерунчасте забарвлення тканин) .....	341
7.2. Фарбування нетекстильних матеріалів.....	343
7.3. Фарбування біологічних матеріалів.....	345
7.4. Харчові барвники.....	348
Список рекомендованої літератури.....	353

## ВСТУП

Упродовж багатьох століть потреби людства в речовинах, що здатні фарбувати різні матеріали, задовольнялися за рахунок природних барвників, які добували з певних рослин і тварин. Наприкінці XVIII століття зі збільшенням потреби в барвниках виникла необхідність у заміні дорогих природних барвників дешевими синтетичними, що поступово привело до утворення цілої галузі хімічної промисловості, яка продукує проміжні органічні продукти та синтетичні барвники і була названа промисловістю анілінових барвників. Ця назва сформувалась історично, оскільки перші синтетичні барвники були отримані з аніліну. Промисловість анілінових барвників є сукупністю різних виробництв, що різняться між собою хімічними реакціями, які лежать в основі синтезу на базі гідрокарбонів ароматичного ряду (бензен, толуен, ксилен, нафтаген, антрацен тощо).

Теоретичні основи сучасної хімії барвників та значний вклад у розвиток галузі були закладені працями відомих хіміків світового масштабу Фрідріха Рунге (1795-1867), Адольфа Кольбе (1818-1884), Вільяма Генрі Перкіна (старшого) (1838-1907), Фрідріха Бельштейна (1838-1906), Якуба Натансона (1832-1884), Августа Гофмана (1818-1892), Йоганна Грісса (1829-1888), Олександра Порай-Кошица (1877-1949), Кришнасамі Венкатарамана (1901-1981).

Тому посібник, який Ви тримаєте в руках, призначений для того, щоб допомогти читачам розібратися в одній з найстаріших галузей хімічної промисловості – виробництві проміжних органічних продуктів та синтетичних барвників на їх базі. Органічні проміжні продукти застосовують не тільки для виробництва барвників, але й у різних галузях господарського комплексу, зокрема в лакофарбовій, хіміко-фармацевтичній промисловості, виробництві пахучих речовин, вітамінів, кінофотоматеріалів, миючих засобів та отрутохімікатів. Асортимент синтетичних барвників настільки великий і різноманітний, що галузь стала однією з провідних у хімічній промисловості. Тому вивчення властивостей і умов синтезу та сфер використання синтетичних барвників є достатньо актуальним.

В галузі синтетичних барвників у останні десятиліття накопичений достатній науковий потенціал і великий технологічний досвід, проте досі практично відсутня доступна література зі вказаної тематики, а тільки окремі теми представлені в мережі Інтернет. Тому автори намагалися створити науковий посібник, щоб заповнити вказану нішу.

В основі цієї роботи лежить курс лекцій, які автори читають зі спецкурсів «Методи синтезу органічних сполук» та «Хімія проміжних

продуктів та синтетичних барвників» для студентів спеціальності «Хімія» в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника та теоретичних і практичних розробок, які були реалізовані авторами під час роботи на Івано-Франківському заводі тонкого органічного синтезу.

У цьому посібнику викладені теоретичні основи синтезу органічних барвників, приділена увага механізмам деяких реакцій, розглядається вплив замісників на ароматичну систему і систему спряження як чинників потенційного забарвлення, наведені окремі пояснення хімічних властивостей проміжних продуктів і барвників. Також подано огляд способів виробництва найважливіших представників барвників основних класів та дані про використання барвників у різних галузях промислового виробництва.

Під час вивчення курсу студенти ознайомляться зі специфічною класифікацією сполук і реакцій, з великою кількістю нових понять, термінів і назв речовин. Значна увага приділяється рівномірному внесенню нового та повторенню пройденого матеріалу на різних прикладах застосування.

Сподіваємося, що це видання стане в нагоді студентам хімічних і хіміко-технологічних вищих навчальних закладів під час вивчення спецкурсу «Хімія проміжних продуктів та синтетичних барвників» та окремих розділів органічної хімії і буде корисне інженерно-технічним й науковим працівникам хімічної, текстильної та суміжних галузей промисловості.

Автори вдячні рецензентам за ретельний перегляд рукопису та висловлені цінні зауваження, що сприяли його покращенню.

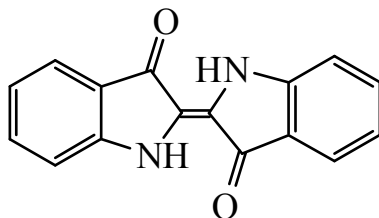
## Розділ 1

## ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО БАРВНИКИ

## 1.1. Виникнення та розвиток промисловості анілінових барвників

Більше півтора століття тому барвники добували лише з природних речовин. Таких барвників було небагато: всього близько 30. Більша частина природних барвників не давала яскравого забарвлення, стійкість фарбованого матеріалу була невисока, а процес фарбування був довгий і складний.

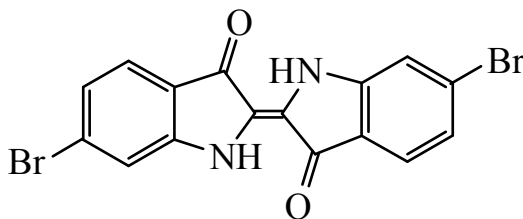
Найважливішим барвником XIX століття був, без сумніву, Індиго – “король барвників”. Це один з найдавніших барвників. Стрічки, пофарбовані Індиго, знаходять на єгипетських муміях, похованих більше 4000 років тому. В Європі Індиго знали вже в IX столітті.



Індиго

Індиго (ісп. *Indigo* з лат. *indicum*, від грец. *Ἰνδικός* – індійський), чудовий темно-синій барвник добували з рослини індиго (рід *Індигофера* багаторічні бобові). Добування барвника з природної сировини було дуже складною роботою, котра вимагала багато часу. Мистецтво синього фарбування було малорозповсюдженим.

Близьким родичем Індиго (з хімічної точки зору) був Античний (тирійський) пурпур, який добували з середземноморських молюсків *Murexbandaris*. Пурпур використовували для фарбування шовку, вовни та льняних тканин. Забарвлення пурпуром відзначалось надзвичайною стійкістю. Фарбувальники подрібнювали тіла молюсків, змішували з водою і отриманим розчином обробляли тканину, яку вивішували на повітрі:

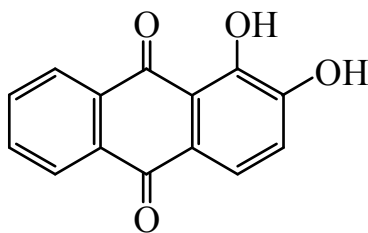


Античний (тирійський) пурпур

Найбільш поширеним і важливим червоним барвником був Алізарин, який добували з кореню марени. Слід відзначити, що сам алізарин має жовтий колір і дає червоне забарвлення лише після



протрави тканин солями алюмінію. У давнину для цього застосовували алюмінієві галуни. З солями інших металів він дає інші кольори.



Алізарин

Алізарин та Індиго були найкращими рослинними барвниками.

Головним жовтим барвником був Шафран. Для виготовлення 1 кг барвника потрібно було переробити 100 тисяч квіток шафрану.

Деякі комахи також виробляють барвники. З давніх давен із висушених тіл самок комах червця (кошеніль), що живе на трав'янистих рослинах Центральної Європи, добували кошенільний барвник. Фарбуючий компонент кошенілі – кармінова кислота. Природний вміст кармінової кислоти в екстракті червця становить близько 20%. Цей барвник використовували у великих кількостях для фарбування вовни і шовку та для виготовлення червоного чорнила.

У першій половині XIX століття багато хіміків проводили експериментальні роботи з природними барвниками, намагаючись розкрити секрет їхньої будови. Але про їх штучне виготовлення, про синтез їх навіть не гадали. Адже в цей час нічого не було відомо ні про їх склад, ні про будову. Ці речовини змішували з іншими сполуками, піддавали дії кислот і лугів, нагрівали, переганяли, намагаючись дізнатися як вони будуть поводитися в певних реакціях. Хіміків манило невідоме.

Німецький вчений Рунге займався дослідженням кам'яновугільної смоли, великі кількості якої нагромаджувалися на заводах у процесі отримання світильного газу. Використання цього непотрібного продукту було б дуже вигідним для хімічних фабрик. Рунге вдалося виділити зі смоли сполуку, котра під час реакції з хлорним вапном давала прекрасну фіолетову фарбу. Він назвав цю речовину кіанолом.

Через декілька років у Петербурзі Ю.Ф.Фріш проводив дослід з індиго, діючи на нього їдким калієм. Під час наступної перегонки він також отримав нову речовину, котру назвав анілін. Це милозвучне слово пішло від іспанської назви індиго (anil-синій). У цей самий час професор Н.Н. Зінін відновленням нітробензену отримав речовину, котру назвав бензидамом.

Які б цікаві не були ці роботи, вони являли собою чисто наукові досягнення, знали про них дуже мало людей. Ніхто в цей час і не підозрював, яку важливу роль в недалекому майбутньому зіграє анілін, і

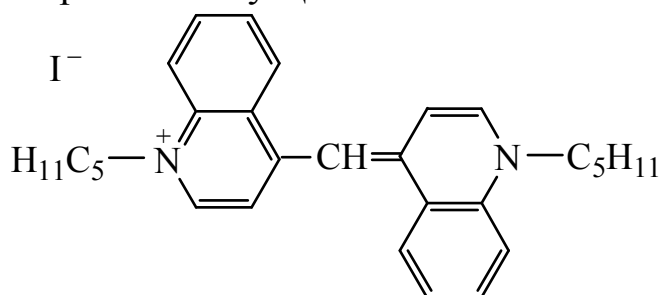
як розвиток хімічної промисловості у другій половині XIX століття буде залежати від цієї незамінної сполуки.

Німецький вчений Гофман своїми роботами довів, що кіанол, анілін і бензидам – речовини ідентичні і вибрав для цієї сполуки назву – анілін. 1856 року асистент професора Гофмана Перкін додав до аніліну сульфатну кислоту, декілька кристалів дихромату калію і нагрів суміш. Утворилася темна маса, котра у випадку розчинення у воді давала яскраво-фіолетове забарвлення. Це був новий барвник (Аніліновий пурпур), який Перкін назвав Мовеїном, що походить від французького слова *mauve* – колір червоної мальви. Барвник був світло- і водостійким, добре зафарбовував вовну, шовк і бавовну по таніновій протраві. 26 серпня 1856 року Перкін взяв патент на перший синтетичний барвник.

Перкін поклав початок промисловості анілінових барвників. Він синтезував перший з них і виготовив його у виробничих умовах. Це був величезний успіх, котрий привернув загальну увагу до аніліну. А так як більшість нових синтетичних барвників було отримано саме з нього, вони отримали назву анілінових барвників, а промисловість, яка їх випускала, аніліновою.

Окисненням технічного аніліну, який містив домішки толуїдинів, було відкрито спосіб синтезу прекрасного барвника – Фуксину, окисненням аніліну, *o*-толуїдину і *n*-толуїлендіаміну – Сафраніну. Іншим важливим барвником був Аніліновий чорний, відкритий 1863 року. Він являє собою суміш багатьох речовин і утворюється безпосередньо на волокні під час окиснення аніліну. Для цього в процесі фарбування волокно просочують сіллю аніліну і потім проводять окиснення; утворений при цьому барвник осаджується всередині волокна і тим самим забезпечує високу стійкість забарвлення до вологих обробок.

У 1856 р. Вільямсом нагріваючи технічний хінолін, який містив домішки 4-метилхіноліну, з ізопентилйодидом і лугом отримав синій барвник. Барвник отримав назву Ціанін:



Це був перший поліметиновий барвник.

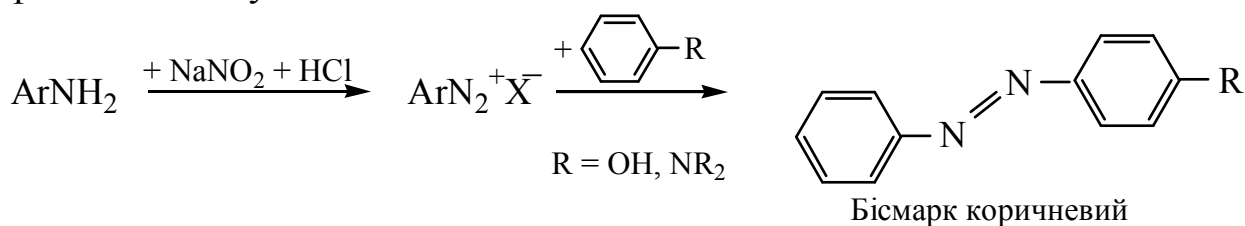
Перша хвиля досліджень реакції діазотування бере свій початок в Марбурзі, де в 1858 р. Грісс отримав зразок діазотованої пікранінової

кислоти і встановив, що речовина належить до невідомої на той час групи хімічних сполук.

Раніше були деякі відомості про дію нітритної кислоти на аміногрупу і було відомо, що амінобензойна кислота під дією теплового розчину нітритної кислоти може бути перетворена на гідроксибензойну кислоту і, ґрунтуючись на цьому спостереженні, Кольбе висунув Гріссу припущення, що пікрамінова кислота може бути подібним чином переведена в її гідроксипохідне. Грісс, проте, дещо змінив умови досліду, застосовувавши дію нітритної кислоти в охолодженому розчині, і отримав таким чином речовину, що не володіла жодною з властивостей очікуваної ним сполуки; діючи нітритною кислотою за тих же умов на інші аміни, він переконався, що відкрита ним реакція має загальне значення. Грісс припускав, що попередні дослідники не отримали відкритих ним нових речовин внаслідок того, що проводили свої досліди у водних розчинах, тоді як він застосовував як розчинник спирт, завдяки чому вдалося виділити діазосполуки в кристалічному стані.

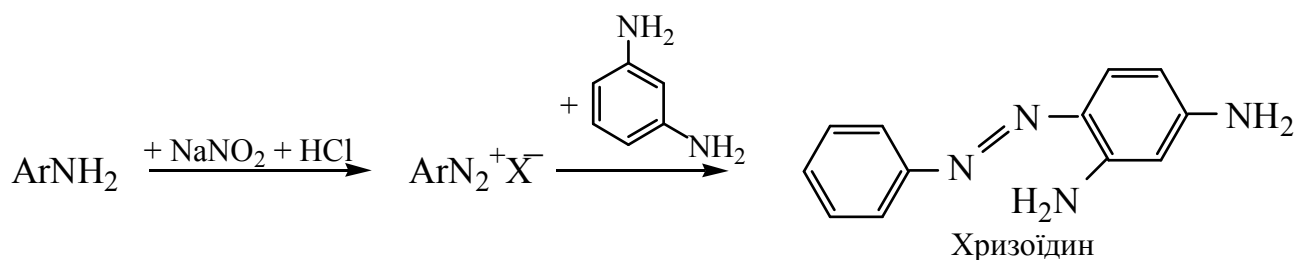
Грісс назвав відкриті ним нові сполуки назву "діазосполуками" оскільки вважав, що вони утворюються шляхом заміни двох атомів гідрогену, що входять до складу того ароматичного радикала, двома атомами нітрогену.

Першим азобарвником, котрий мав успіх на ринку був Бісмарк коричневий. Відкритий Марціусом 1863 року Бісмарк коричневий являв собою суміш барвників, отриманих під час діазотування *m*-фенілендіаміну:

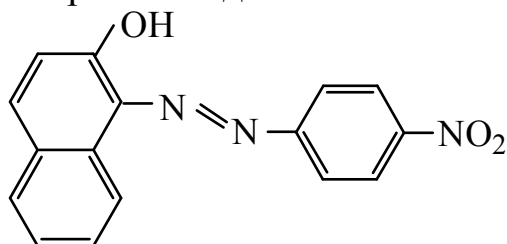


У 1869 році на засіданні німецького хімічного товариства Гребе продемонстрував Алізарин, а незабаром синтетичний Алізарин витіснив природний. Ще в 1865 році Байєр почав роботи над синтезом Індиго. Через 15 років йому вдалося встановити будову Індиго і синтезувати його. Але барвник був дорогий і лише в 1897 році вийшов у продаж.

У 1875 році діазотуванням аніліну і сполученням отриманої діазосполуки з *m*-фенілендіаміном Каро синтезував перший азобарвник для вовни – Хризойдин, який використовують і сьогодні.



У 1880 році Рід, Голідей і Сонс отримали Пара-червоний безпосередньо на волокні, яке попередньо просочили 2-нафтолом під час азосполучення з 4-нітробензендіазонієм.

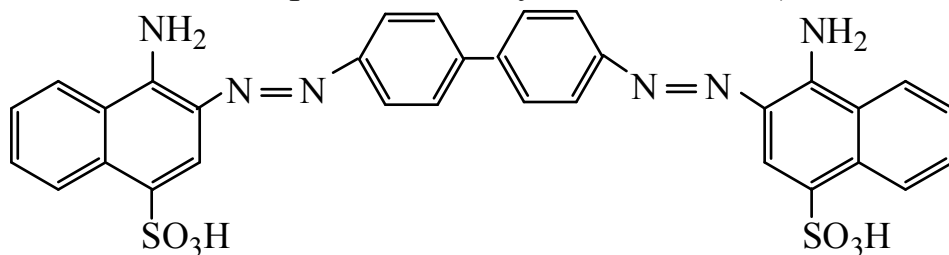


Пара-червоний

А через кілька років фірмою Read, Holliday and Sons був розроблений спосіб так званого холодного (або льодяного) фарбування, за якого тканину просочують азоскладовою, а потім додають сильноохолоджений розчин солі діазонію; утворений в результаті реакції барвник осаджується безпосередньо всередині тканини.

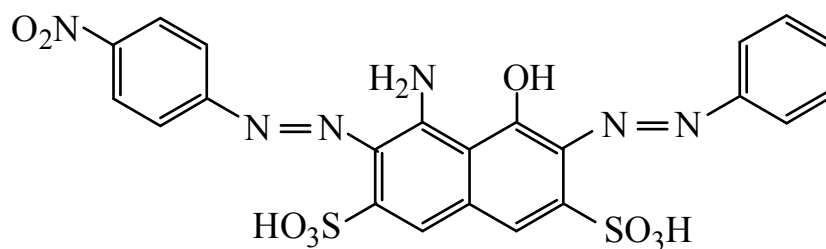
Виявилося, що за допомогою незначних змін вихідних речовин і методу їх обробки можна отримати палітру барвників, котрі мають надзвичайну світлостійкість.

У 1884 році Беттігером був отриманий Конго червоний (зараз використовується як індикатор) діазотуванням бензидину і сполученням біс-діазонієвої солі з 2 моль 1-амінонафтален-4-сульфонової кислоти. Конго червоний був першим барвником, який безпосередньо зафарбовував целюлозу (барвники, що мають спорідненість до целюлози, називаються прямими або субстантивними).



Конго червоний

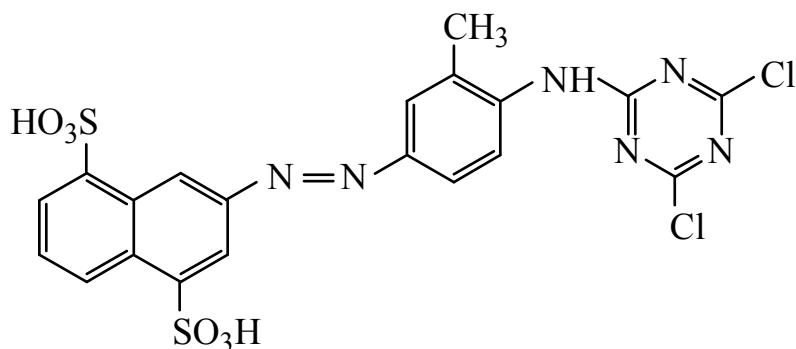
У 1891 році Гофманом був синтезований Кислотний синь-чорний, який і зараз широко використовується для фарбування вовни:



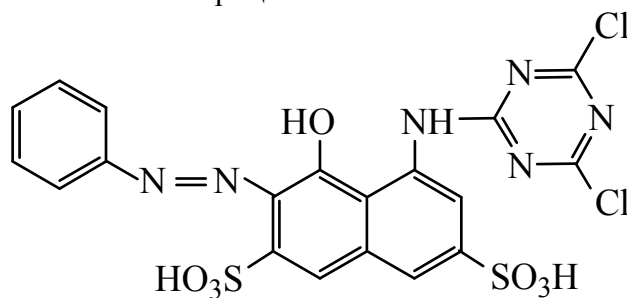
Кислотний синьо-чорний

Металовмісні барвники складу 1:1 вперше було випущено у 1919 році, а складу 2:1 1930 року.

Ідея синтезу барвників, які б утворювали хімічний зв'язок з волокном, виникла ще 1895 року, коли Крос і Бівен запропонували використати реакцію естерифікації для синтезу естерів з гідроксильною групою целюлози. Але тільки через 50 років було випущено перші активні барвники на базі трихлороціануру, два з яких були азосполуками:



Проціон жовтий R



Проціон яскраво-червоний 5B

Кількість синтетичних барвників, відомих в наш час, неозора. Хіміки відкривають все нові і нові фарбуючі сполуки, але не багато з них знаходять промислове застосування. Потрібно, щоб барвник не тільки добре лягав на волокно, але і мав високу світло- і водостійкість, стійкість до поту, хімічної чистки, сухого та мокрого тертя, а крім того був би ще і дешевим.

Натуральні барвники, котрі використовувалися сто років тому, сьогодні вже не відіграють практичної ролі. Хімічна промисловість продукує далеко різнобарвніші і дешевші барвники, ніж створює природа.

Органічні барвники за об'ємом виробництва переважають майже всі інші види хімічної продукції. Для них характерна багаточисельність

і різноманітність асортименту, малотонажність більшості з них, багатостадійність синтезу, часте оновлення асортименту, що пов'язане з появою нових волокон, підвищенням вимог до якості і зміною моди та смаків споживача.

Матеріальний індекс виробництва барвників складає 10-20 т, а найбільш складних і цінних – 160-170 т. Вся ця величезна маса вихідних речовин повинна пройти велику кількість складних у хімічному і різноманітних у технологічному відношенні стадій, перш ніж вона перетвориться у готовий продукт. Не випадково виробництво барвників на межі XX століття називали “вінцем хімії”, а в середині XX століття ставили на одне з перших місць серед показників науково-технічного потенціалу держави.

Економічний договір між Росією і Німеччиною 1894 року давав певні преференції Німеччині, але після початку першої світової війни Росія виявилась без хімічної промисловості. У 1914 році було організовано акціонерне товариство “Руско-краска” за рахунок бельгійського капіталу, яке організувало виробництво в Рубіжному (сучасна Луганська область). Це було перше підприємство промисловості анілінових барвників на території України.

## 1.2. Класифікація барвників

Для барвників прийняті дві системи класифікації: хімічна і технічна. Хімічна класифікація ґрунтується на особливостях хімічної будови барвників і виділяє десять основних класів:

1. Нітро- і нітрозобарвники;
2. Азобарвники;
3. Арилметанові барвники;
4. Хінонімінові барвники;
5. Сірчисті барвники;
6. Індигоїдні та тіоіндигоїдні барвники;
7. Антрахінонові барвники;
8. Поліциклічні кубові барвники;
9. Фталоціанінові барвники;
10. Поліметинові і азометинові барвники.

До барвників відносять оптичні відбілюючі – речовини, які надають білизну рідким матеріалам.

Технічна класифікація ґрунтується на властивостях барвників та їх відношенню до матеріалів, які зафарбовують.

### I. Водорозчинні барвники:

1. Кислотні барвники. До цього класу належать водорозчинні солі органічних кислот. У водних розчинах кислотні барвники дисоціюють з утворенням забарвленого аніона, до складу якого входить

азогрупа. Катіоном, як правило, виступає іон натрію, значно рідше, калію або амонію. Органічною кислотою є азопохідні сульфонових кислот, рідше, карбонових кислот. Володіють спорідненістю до волокна, яке має амфотерний характер (білкові і синтетичні поліамідні), здатні зафарбовувати його з водних розчинів у кислому середовищі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення солі з аміногрупою волокна.

*Прямі барвники.* До цього класу належать кислотні барвники, які додатково володіють субстантивністю (спорідненістю) до целюлозного волокна (бавовна, льон, синтетичні волокна на основі целюлози: віскоза, мідноамоніачні волокна та інші) і здатні зафарбовувати такі волокна з водного розчину, краще у присутності неорганічної солі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваальса.

*Протравні барвники.* До цього класу належать кислотні барвники, які містять групи, що здатні легко утворювати комплекси з металами безпосередньо під час фарбування. Здатні зафарбовувати попередньо оброблені солями металів целюлозні тканини (протравні для бавовни) і білкові волокна (хромові барвники). Барвник фіксується на волокні за рахунок координаційного зв'язку барвник-метал-волокно, хромові додатково за рахунок іонних сил.

*Активні барвники.* Сюди входять кислотні барвники, що містять активні групи, за рахунок яких утворюються ковалентні зв'язки молекули барвника з волокном. Залежно від характеру активної групи здатні зафарбовувати целюлозні, білкові та деякі синтетичні волокна. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення ковалентних зв'язків. Залежно від температури фарбування розрізняють барвники холодного, теплого та гарячого фарбування.

*Аніонні барвники.* До цього класу належать кислотні і прямі барвники, які найбільш придатні для фарбування шкіри. Фактично даний клас барвників не являє собою окрему групу, а виділяється для зручності споживачів.

**2. Оснóвні барвники.** До цього класу належать водорозчинні солі органічних основ. У водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвленого катіону, що містить азогрупу. Компенсуючим агентом виступають хлорид-, гідросульфат- і оксалат-аніони. Здатні зафарбовувати волокна, які мають амфотерний або кислий (ацетатні, синтетичні поліестерні, поліакрилонітрильні) характер. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення іонних зв'язків. Барвники найбільш придатні для фарбування поліакрилонітрильних волокон виділені в окрему групу під назвою катіонних. Здатні зафарбовувати целюлозні волокна за танідною протравою.

3. Розчинні похідні водонерозчинних барвників. До цього класу належать отримані певними методами розчинні похідні нерозчинних барвників. Розчинні форми мають всі характеристики водорозчинних барвників (кислотних, прямих, основних), але після нанесення на волокно під дією певних чинників втрачають групи, що тимчасово надавали їм розчинності, і перетворюються у водонерозчинні вихідні барвники. Барвник утримується на волокні внаслідок його нерозчинності.

*Кубові барвники* – перед фарбуванням відновлюють дією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  у лейкосполуки, які розчинні у воді й адсорбуються целюлозними волокнами, потім у разі окиснення повітрям у порах волокна знову утворюються вихідні нерозчинні сполуки.

*Сірчисті (сульфідні) барвники* нерозчинні, їх перед фарбуванням відновлюють у лейкосполуки сульфідом натрію. Розчинні лейкосполуки адсорбуються целюлозними волокнами, потім під час окиснення киснем повітря в порах волокна знову утворюються нерозчинні у воді сірчисті барвники.

## II. Барвники нерозчинні у воді:

1. Дисперсні барвники. До цього класу належать нерозчинні або малорозчинні барвники, здатні зафарбовувати гідрофобні волокна з водних дисперсій. Процес фарбування полягає в розчиненні барвника у волокні з утворенням твердих розчинів. Для успішного проникнення у волокно, такі барвники диспергують до величини частинок 0,2-2 мкм. Використовують для фарбування ацетатного, поліефірного, полівінілхлоридного, поліпропіленового волокон.

2. Пігменти та лаки. До цього класу належать нерозчинні у воді барвники (пігменти) або нерозчинні похідні водорозчинних барвників (лаки). Здатні зафарбовувати тканини під час пігментного друку (фарбування нанесенням пасти барвника і зв'язуючого агента). Використовуються для фарбування гуми, паперу, пластмас і олівців.

3. Водонерозчинні барвники утворюються безпосередньо на волокні. Випускаються у вигляді напівпродуктів, які здатні вступати між собою в реакцію під дією певних чинників і утворювати барвники безпосередньо на волокні (т.з. холодне або льодове фарбування).

## III. Барвники розчинні в органічних розчинниках:

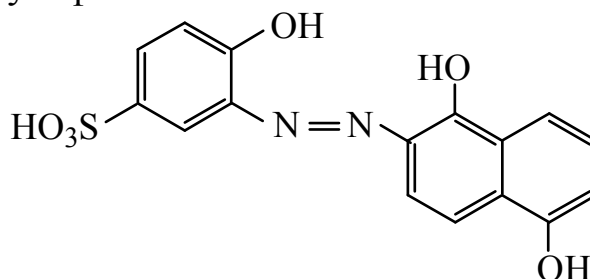
До цього класу належать барвники, які легко розчиняються у відповідному органічному середовищі (ацетоні, спирті, жирі тощо). Використовуються для фарбування вуглеводів (бензин, оливи), воску, пластмас, гуми, синтетичних волокон з їх розплавів.



### 1.3. Номенклатура барвників

Грунтуючись на технічній класифікації була розроблена раціональна номенклатура барвників. У найменуванні барвника перше слово вказувало на приналежність до певно групи: Кислотний, Прямий, Протравний (Хромовий), Активний, Основний (Катіонний), Пігмент, Лак, Дисперсний, Ацетонорозчинний, Спирторозчинний, Жиророзчинний. Друге слово у назві барвника вказувало на колір забарвлення, яке він надає певному матеріалу: жовтий, оранжевий, червоний, рубіновий, бордо, фіолетовий, голубий, синій, зелений, коричневий, сірий, чорний і т.д. Додатково до другого слова міг бути прислівник, який уточнював характеристику кольору: чисто-, темно-, яскраво-, світло-, глибоко-. Після назви кольору в деяких випадках могли додаватися слова, що вказували на певні властивості барвника: стійкий, світлостійкий. Для уточнення забарвлення вводилися позначення буквами, які вказували на відтінок кольору барвника: О - основний відтінок, Ж - жовтий, Ч - червоний, С - синій, З - зелений. У випадку імпортованих барвників вживаються похідні від німецьких вказівок на відтінок барвника: G - жовтий, R - червоний, B - синій. У разі збільшення відхилення від основного кольору вводилися цифрові позначення 2, 4, 5 і т.д., які вказували на ступінь відхилення. Іноді в назву барвника входять слова, що вказують на його застосування: для хутра, для шкіри, для шовку, для чорнила. Буква Ш – для вовни (шерсті), М – металокомплексний, Х – фарбує за невисокої температури, Т – фарбує за 60-70°C, П – для поліамідного волокна, Х – хромові.

В останні десятиліття підприємства-виробники в багатьох випадках відійшли від традиційної номенклатури барвників і перейшли на номенклатуру, що, у першу чергу вказує на місце виробництва барвника. З'явилась велика кількість фірмових назв одних і тих же барвників. Аналогічна система існує і в цілому світі. Іноді найбільш популярні барвники випускаються під кількома десятками різних назв. Наприклад, 3-(1,5-дигідрокси-2-нафтил)-4-гідроксифенілдіазеніл-сульфонова кислота (традиційно 2-(1,5-дигідроксиокси-2-нафтилазо)-1-гідроксибензен-4-сульфонова кислота



випускається під назвами: Хромовий чорний (CI 9); Еріохромовий чорний PV; Алмазний чорний PV; Калькохромовий чорний PV;

Омегахромовий чорний PV; Понтахромовий чорний PV; Потінг чорний PV; Солохромовий чорний PV; Суперхромовий чорний PV; Хромовий чорний стійкий PV; Хромовий чорний PV.

Велика група барвників зберегла старі назви, наприклад, Індиго, Нігрозин тощо.

#### 1.4. Колір як фізичне явище

Відчуття кольору – це складний результат послідовної низки фізіологічних і психологічних процесів, що проходять у разі попадання світла на сітківку ока людини. Ми будемо виходити з розуміння, що колір це характеристика предмета, яка визначається його здатністю поглинати або відбивати проміння з певною довжиною хвилі. Натомість, забарвлення – це результат дії на предмет речовин певного кольору.

Сонце та інші джерела світла випромінюють хвилі з різними довжинами, але візуально ми сприймаємо його як біле. Серед них умовно виділяють три області:

1) до короткохвильового проміння належать ультрафіолетові промені з довжиною хвилі менше 380 нм, рентгенівські промені, гама-промені, тощо.

2) видиме світло – 380-760 нм. Це промені, що сприймаються людським оком.

3) до довгохвильового проміння належить інфрачервоне світло або теплові хвилі – 760 до  $4 \cdot 10^5$  нм.

За допомогою трьохгранної призми біле сонячне світло може бути розкладене на спектральні кольори, кожному з яких відповідає вузький інтервал довжин хвиль. І навпаки, якщо поєднати промені усіх довжин хвиль, ми отримаємо білий колір. Усього в сонячному промінні людське око розрізняє приблизно 160 різноманітних кольорів та їх відтінків.

Предмет здається білим, коли він відбиває все проміння, що на нього падає. Натомість, якщо предмет поглинає всі промені, він здається чорним. Сірі тіла поглинають частину падаючих променів, причому всі промені спектра поглинаються рівною мірою.

Промені, які залишилися не поглинутими, попадаючи в око, викликають відчуття певного кольору. При цьому необхідно врахувати, що чутливість ока до різних променів спектру неоднакова, око найбільш чутливе до зелених і жовтих кольорів, а по мірі переміщення до крайніх точок спектру чутливість ока зменшується.

Щоб предмет виглядав забарвленим можливі два варіанти: у першому варіанті він поглинає всі світлові хвилі за певним виключенням; а у другому варіанті поглинається тільки світло з певною довжиною хвилі. Другий варіант зустрічається значно частіше. Так, щоб предмет здавався синім необхідно, щоб він відбивав сині промені з

довжиною хвилі 430-480 нм, або щоб він поглинав оранжеве світло з довжиною хвилі 580-600 нм. У даному випадку синій колір буде додатковим до оранжевого. Відповідно, якщо поєднати синє і оранжеве світло, ми отримаємо білий колір. Кольори, які утворюють такі пари називають доповнюючими кольорами.

Світло, яке поглинається (довжина хвилі в нм <sup>*</sup> )	Відповідний колір	Колір, який спостерігається
<415	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий
415-430	Індиго-синій	Жовтий
430-480	Синій	Помаранчевий
480-490	Зеленувато-синій	Оранжево-червоний
490-510	Синьо-зелений	Червоний
510-530	Зелений	Багряний
530-550	Жовтувато-зелений	Фіолетовий
550-580	Жовтий	Індиго-синій
580-600	Помаранчевий	Синій
600-620	Помаранчево- червоний	Зеленувато-синій
620-720	Червоний	Синьо-зелений
>720	Багряний	Зелений

\*Довжини хвиль є достатньо умовними, так як значною мірою найменування кольору залежать від точки зору спостерігача.

Реально забарвлені тіла зазвичай поглинають всі промені спектру, проте одні промені сильніше, а інші слабше. Довжина хвилі де поглинання найбільше називають максимумом поглинання ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ). Зміщення максимуму поглинання в довгохвильову частину спектру називають батохромним зсувом (поглибленням кольору), у короткохвильову – гіпсохромним зсувом (підвищення кольору).

Якщо колір тіла визначає величина максимуму поглинання, то відтінок залежить від загального характеру спектра. Якщо тіло поглинає у вузькому інтервалі значень довжин хвилі, то такі кольори яскраві (чисті). Якщо ж тіло має широку смугу поглинання – колір неяскравий (нечистий, тупий).

Максимум поглинання не обов'язково повинен знаходитися у видимій частині спектру. Речовини з розмитим спектром можуть бути інтенсивно забарвлені, незважаючи на те, що їх максимумами поглинання лежать за межами видимої частини спектру.

Інтенсивність кольору визначається молярним коефіцієнтом світлопоглинання ( $\epsilon$ ), який розраховується за законом Бугера-Ламберта-

Бера. Значення молярного коефіцієнта світлопоглинання, як правило, визначається у точках спектру з максимальним світлопоглинанням ( $\epsilon_{\text{макс.}}$ ). Збільшення інтенсивності поглинання називають гіперхромним ефектом, зменшення – гіпсхромним ефектом.

Наявність кількох максимумів поглинання призводить до поєднання кольорів, а сумарний колір та його відтінок визначається інтенсивністю поглинання на кожному максимумі. Так, поєднання двох барвників з синім і жовтим кольором дає зелений колір. Для отримання чорного кольору важко досягнути поглинання всіх променів; натомість поєднання жовтого, червоного і синього дає глибокий чорний колір.

Кольори твердої речовини і розчину цієї речовини не обов'язково повинні бути однакові, що пов'язано з різною структурою кристалічної ґратки та різним впливом молекул розчинника. Можна очікувати, що одна і та ж речовина в різних розчинах може мати різне забарвлення.

Аналіз барвників включає визначення їх спектральних характеристик (оптичної концентрації за спектральними кривими поглинання). У разі фарбування за однакових концентрацій оцінюють чистоту (чистота оцінюється – чистіший (дещо, значно), брудніший (тупіший, мутніший)) і відтінок (дещо, значно + жовтіший, червоніший, зеленіший, синіший). Заключна операція – визначення показників стійкості до певних фізико-хімічних факторів.

### 1.5. Залежність кольору від хімічної будови

Як вже вказувалося, для того щоб деяке тіло мало певний колір, воно повинно поглинути певну кількість енергії, яка буде залежати від того відбило, пропустило чи поглинуло тіло світло з певною довжиною. Ми будемо розглядати варіант, коли тіло поглинуло світло з певною довжиною хвилі.

Знання величини максимуму поглинання дає можливість розрахувати значення енергії, що поглинає тіло, яка відповідно для вказаних меж видимої частини спектру складає 74 ккал/моль ( $\lambda_{\text{макс.}}$  380 нм) і 37 ккал/моль ( $\lambda_{\text{макс.}}$  760 нм). Для порівняння можна навести значення енергії зв'язку, яка становить для С-С-зв'язку ~83 ккал/моль, С-Н-зв'язку ~100 ккал/моль, С-Cl-зв'язку ~79 ккал/моль, С-I-зв'язку ~52 ккал/моль (наведено значення для аліфатичних сполук). Тобто енергія, яку поглинула хімічна сполука, у деяких випадках може привести до руйнування певних молекул.

Поглинання молекулою кванта світла не призводить до простого збільшення її теплової енергії, а витрачається на збудження валентного електрона, що супроводжується його переходом зі стаціонарної зв'язуючої орбіталі на орбіталь з більшою енергією, що звичайно є розпушуючою. Така збуджена молекула має обмежений час існування і

може зазнати розкладу, тимчасової ізомеризації в структуру з більшою енергією, передати надлишкову енергію іншим об'єктам або стабілізуватися шляхом випромінювання кванта світла. Важливим з точки зору кольору при цьому є те, щоб енергія, яку тіло поглинуло чи випромінило, відповідала хвилям, що знаходяться у видимій частині спектру, а молекула була б здатна до повторних актів світлопоглинання.

Хімічні зв'язки в органічних сполуках утворюються за рахунок  $\sigma$ - та  $\pi$ -електронів. У простих зв'язках беруть участь  $\sigma$ -електрони ( $\sigma$ -зв'язок), подвійні зв'язки утворюють  $\sigma$ - і  $\pi$ -електрони ( $\sigma$ - та  $\pi$ -зв'язки).

$\sigma$ -Електрони сильно утримуються атомами, для їх збудження необхідно значна енергія, яку мають найкоротші УФ промені, а збуджений стан має незначний час існування.  $\pi$ -Електрони подвійного зв'язку більш рухомі, збуджуються легше, але теж УФ променями. Для того щоб молекула збуджувалася видимим світлом необхідно щоб збуджений стан був відносно стабільний, тобто щоб енергія збудження була незначною. Тому всі фактори, що сприяють стабілізації збудженого стану будуть сприяти поглинанню видимого світла.

Молекула бензену, яка має три спряжені подвійні зв'язки, збуджується тільки ультрафіолетом світлом (має максимум поглинання) з довжиною хвилі 255 нм. Відповідно ми сприймаємо рідкий бензен як безбарвний. Дифеніл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$  315 нм) і стилбен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(-CH=CH-)}_n\text{-C}_6\text{H}_5$  ( $n = 1$ ) ( $\lambda_{\text{макс.}}$  340 нм) теж безбарвні. Але якщо  $n = 3$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$  340 нм) – сполука жовто-зелена, а у спряженні приймає участь 6 спряжених  $\pi$ -зв'язків. Збільшення  $n$  призводить до подальшого поглиблення кольору. Для  $n = 6$  (12 спряжених  $\pi$ -зв'язків) сполука червоно-оранжева ( $\lambda_{\text{макс.}}$  340 нм).

Збільшення кількості анельованих ядер теж призводить до поглиблення кольору. Так нафтален (п'ять спряжених зв'язків) і антрацен  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  (7 зв'язків) – безбарвні, але нафтацен  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$  (9 зв'язків) – оранжевий, пентацен  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  (11 зв'язків) – голубий, а гексацен  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$  (13 зв'язків) – зелений. Поглиблення кольору зумовлене тим, що збуджений стан стабілізується за участю системи спряжених подвійних зв'язків і, відповідно, молекула поглинає небагате енергією випромінювання.

Введення в органічну молекулу замісників, які стабілізують збуджений стан, призводить до того, що навіть за невеликого ланцюга спряження вдається отримати сполуки з глибоким кольором. У 1876 році О.Вітт пояснив колір барвників наявністю в молекулі особливих хромофорних груп (хрома – колір, форео – нести, грец.) груп. Вітт відніс до хромофорів замісники, введення яких поглиблює колір у ряду:  $\text{-CH=CH-}$ ;  $\text{>C=O}$ ;  $\text{-CH=N-}$ ;  $\text{-NO}_2$ ;  $\text{-N=NO-}$ ;  $\text{-N=O}$ ;  $\text{-N=N-}$ ;  $\text{>C=S}$ . У кожній з таких груп є щонайменше один подвійний зв'язок.

Так, аналог стильбену – азобензен  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  має максимум поглинання 450 нм і сприймається як оранжево-жовтий, а у тіобензофенону  $C_6H_5-C(S)-C_6H_5$   $\lambda_{\text{макс.}} = 620$  нм і синій колір.

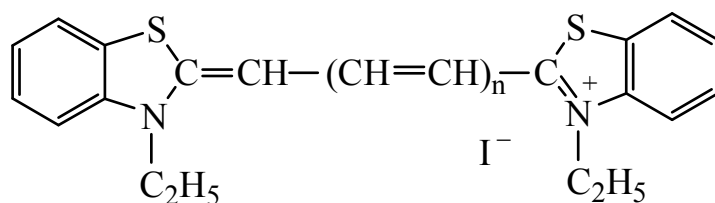
Вітт встановив, що деякі інші радикали також впливають на колір сполуки. Ці групи самі по собі не надають кольору безбарвній молекулі, значить хромофорами їх вважати не можна, але вони підсилюють колір, обумовлений хромофорними групами, які вже є у молекулі. Вітт назвав такі групи ауксохромами, тобто тими, що підсилюють колір. Ауксохромний характер мають  $-O-CH_3 > -OH > -NH_2 > -NHR > -NR_2$ .

Так,  $O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$  – темно-жовтий  $\lambda_{\text{макс.}} = 425$  нм,  $O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$  – жовто-червоний  $\lambda_{\text{макс.}} = 450$  нм,  $O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$  – темно-червоний  $\lambda_{\text{макс.}} = 490$  нм.

Знаходячись в ланцюгу спряження електронодонорні та електроноакцепторні групи поляризують молекулу. Поляризація молекули підвищує рухливість  $\pi$ -електронів, стабілізує збуджений стан і вони поглинають більш бідні енергією довгохвильові промені світла, тобто колір речовини поглиблюється.

Важлива особливість будови молекули барвників – розташування атомів в одній площині (або майже) – компланарність. У некомпленарних молекулах відсутнє спряження  $\pi$ -електронів, тому такі молекули не можуть мати глибокий колір. Електронодонорні і електроноакцепторні замісники на різних краях ланцюга спряження, як правило, поглиблюють колір і підвищують його інтенсивність.

Поглиблення кольору стає ще помітнішим у разі, коли на кінцях молекули є катіони або аніони. Так введення на кінець спряженої системи подвійних зв'язків карбон-карбон катіону бензтіазолію дозволяє суттєво поглибити колір, наприклад, порівняно з похідними стильбену. Так, система



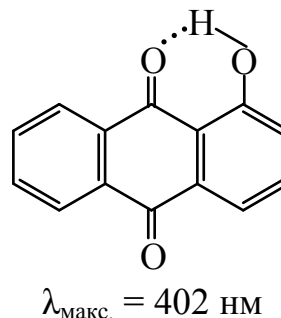
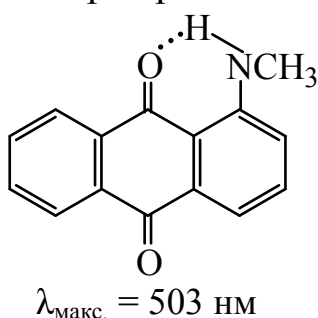
вже для  $n=0$  має жовтий колір ( $\lambda_{\text{макс.}} = 422$  нм), відповідно для  $n=1$  – багряний колір ( $\lambda_{\text{макс.}} = 558$  нм),  $n=2$  – блакитний колір ( $\lambda_{\text{макс.}} = 650$  нм),  $n=3$  – зелений колір ( $\lambda_{\text{макс.}} = 762$  нм),

Електронний спектр поглинання антрахінону містить три широкі смуги. Слабка довгохвильова смуга за  $\sim 410$  нм ( $\epsilon_{\text{макс}} = 60$ ) обумовлює блідо-жовтий колір антрахінону.

Введення електроноакцепторних замісників, як доповнення до вже наявних карбонільних груп, не чинить суттєвого впливу, і спектри цих барвників схожі на спектр антрахінону. Електронодонорні

замісники, навпаки, можуть викликати значну зміну кольору. У спектрах похідних антрахінону, що містять подібні групи, з'являються нові відносно інтенсивні смуги у видимій частині і саме вони визначають колір антрахінонових барвників. Введенням електронодонорних замісників можна отримати барвники від жовтого до зеленого кольорів, включаючи червоний і синій. Тому усі товарні антрахінонові барвники містять як мінімум одну електронодонорну групу такого типу.

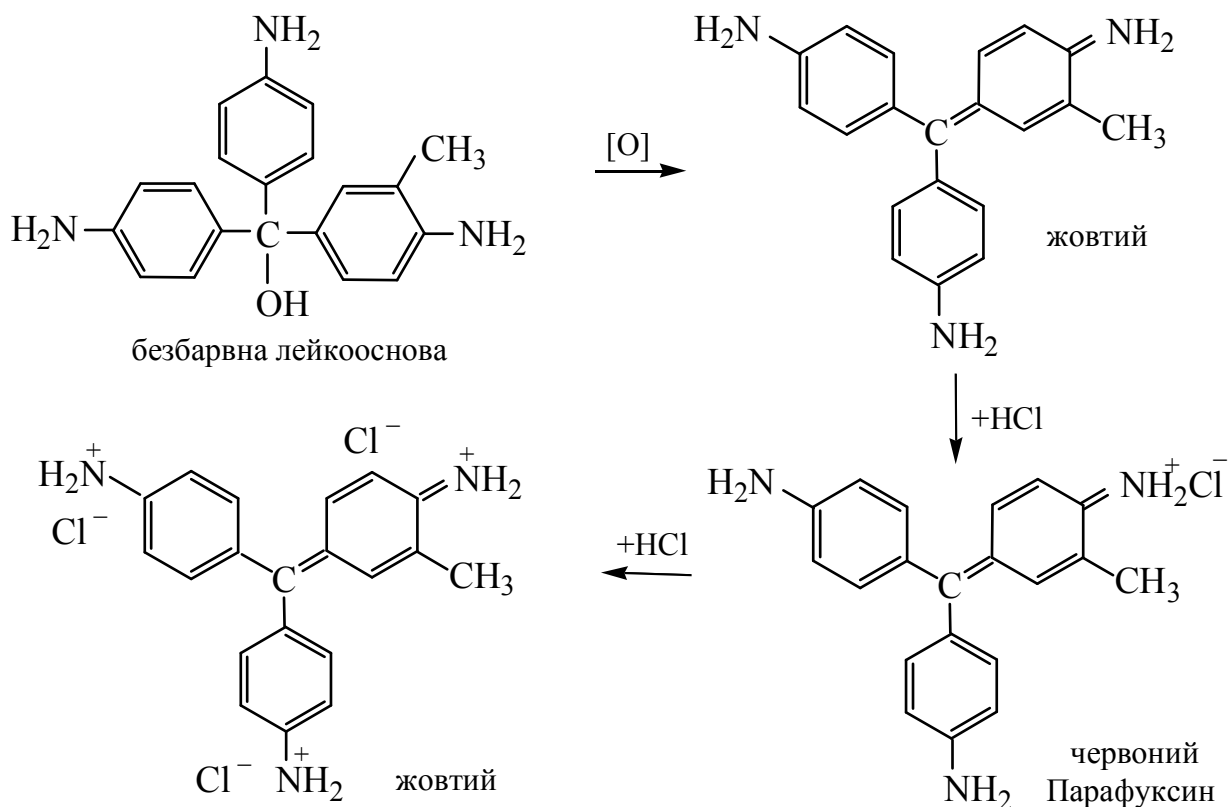
Положення замісника в молекулі також важливе; наприклад, 1-заміщені похідні антрахінону мають глибший колір ( $\lambda_{\text{макс.}} = 472$  нм для 1-аміноантрахінону), ніж 2-заміщені ізомери ( $\lambda_{\text{макс.}} = 440$  нм для 2-аміноантрахінону,  $\lambda_{\text{макс.}} = 368$  нм для 2-гідроксиантрахінону). Збільшення електронодонорності замісника поглиблює колір сполуки ( $\lambda_{\text{макс.}} = 462$  нм для N-метил-1-аміноантрахінону,  $\lambda_{\text{макс.}} = 472$  нм для N,N-диметил-1-аміноантрахінону). Утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку в положення 1 і просторові чинники можуть значно впливати на колір барвників.



Введення електронодонорних замісників, що дуже важливо, суттєво збільшує інтенсивність поглинання. 1-Заміщені сполуки зазвичай мають більшу інтенсивність поглинання, ніж 2-ізомери ( $\epsilon_{\text{макс.}} = 6300$  для 2-аміноантрахінону і  $\epsilon_{\text{макс.}} = 4500$  для 1-аміноантрахінону), але оскільки інтенсивність поглинання все ж мала, монозаміщені похідні антрахінону рідко використовуються як товарні барвники.

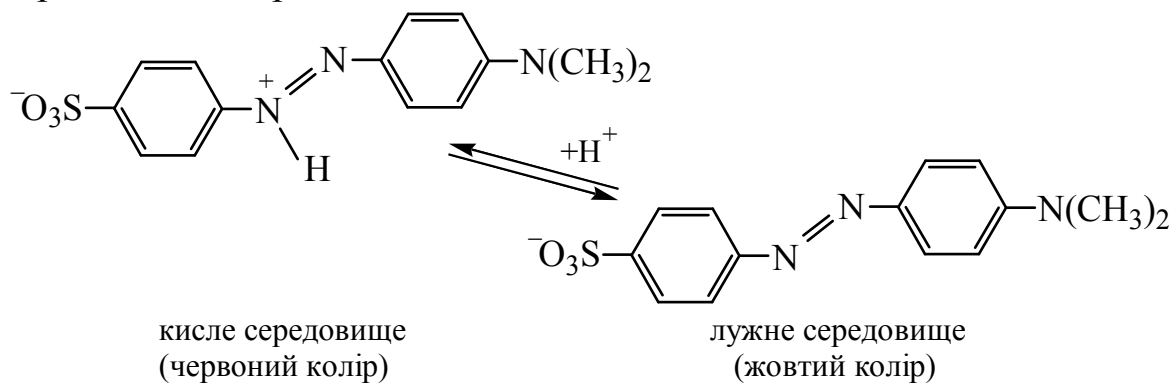
Введення другої електронодонорної групи має як батохромний, так і гіперхромний ефект. Особливо це стосується випадку, коли два замісники знаходяться в одному бензеновому ядрі ( $\lambda_{\text{макс.}} = 590$  нм і  $\epsilon_{\text{макс.}} = 15850$  для 1,4-діаміноантрахінону;  $\lambda_{\text{макс.}} = 487$  нм і  $\epsilon_{\text{макс.}} = 12600$  для 1,4-діаміноантрахінону).

Поляризація збільшується під час солеутворення, що суттєво впливає на поглиблення кольору сполук. Так, безбарвна лейкооснова під час окиснення набуває жовтого кольору, після солеутворення яскраво-червоного (барвник Парафуксин), але після кватернізації всіх аміногруп колір підвищується до жовтого.



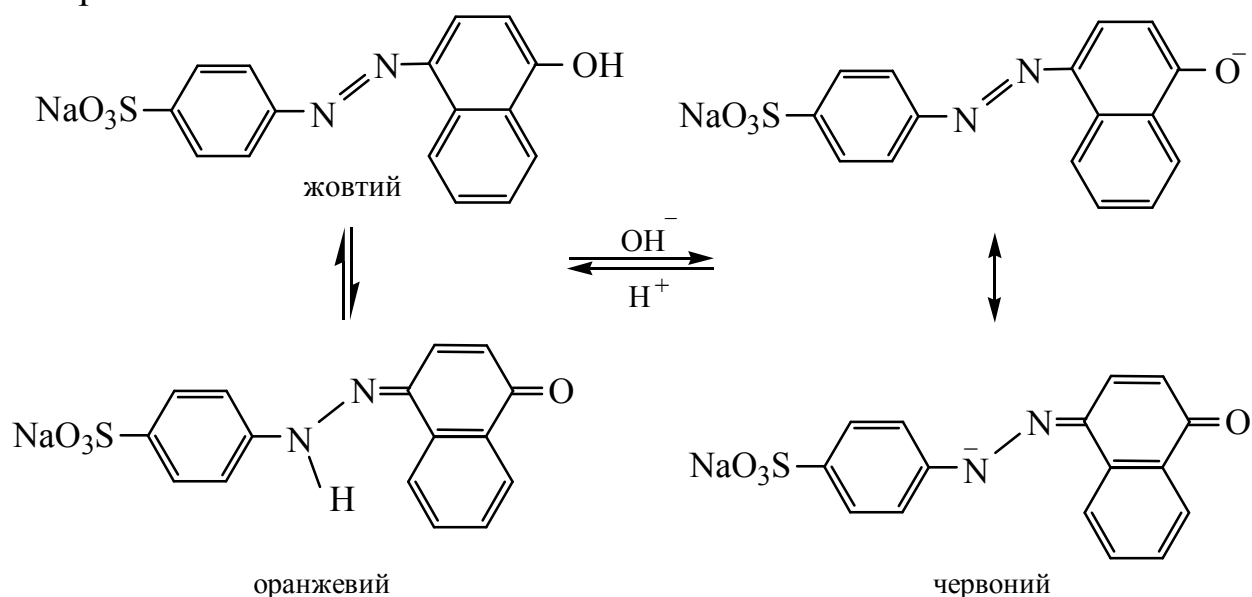
Зміщення електронів у молекулі, а саме біля правого бензенового кільця і аміногрупи  $\text{-NH}_2$ , призводить до утворення хіноїдної структури, що поглиблює колір (Армстронг 1888 р.), а також до виникнення позитивно і негативно заряджених центрів. Все це, а також наявність ауксохромних аміногруп в молекулі створює умови для поглинання у видимій області спектру, що і визначає колір Парафуксину.

Здатністю до зміни кольору володіють також аміноазо- і гідроксиазопохідні. Відмінність між ними є в тому, що аміноазопохідні у разі підвищення кислотності середовища будуть змінювати забарвлення батохромно, а гідроксиазопохідні – гіпсохромно. Так, Метилловий оранжевий в кислому середовищі батохромно змінює забарвлення на червоне:





Тропеолін ООО в лужному середовищі набуває червоного забарвлення:



Здатність забарвлених сполук змінювати колір залежно від рН середовища зумовлює їх використання як кислотно-основних індикаторів.

Важливою характеристикою індикаторів є інтервал рН за якого відбувається зміна кольору. У першому наближенні два кольори можна розрізнити, коли концентрація однієї форми індикатора складає ~10% концентрації другої форми. Тобто, якщо концентрація нейтрального барвника HInd в десять разів більша або менша від концентрації барвника в іонізованій формі Ind<sup>-</sup>:

$$[\text{H}] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \sim K_a \frac{1}{10}$$

і інтервал зміни забарвлення індикатора буде за

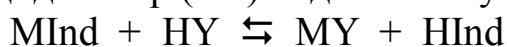
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + 1$$

Тут  $K_a$  константа дисоціації, а  $\text{pK}_{\text{HInd}}$  показник індикатора. У загальному зміна кольору індикатора починається за значень рН рівних  $\text{pK}_{\text{HInd}} - 1$ , і закінчується за значень  $\text{pK}_{\text{HInd}} + 1$ . Для індикаторів з контрастним забарвленням межі рН, за яких змінюється колір може зменшуватись. Звідси вимога до якості барвника – колір нейтральної та іонізованої форм повинні чітко розрізнятися; не бажано використовувати барвники з близьким забарвленням. Зрозуміло, що якщо одна з форм барвника сприймається зорovo краще, інтервал переходу не буде симетричним.

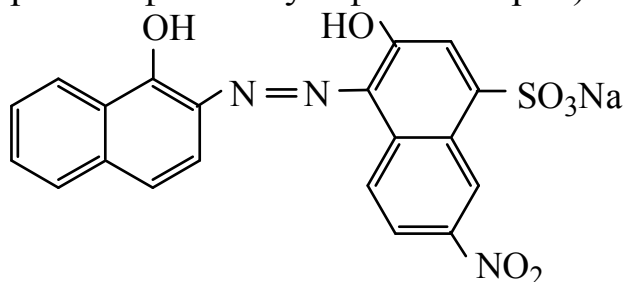
Для характеристики індикатора в таблицях прийнято приводити не значення показника кислотності індикатора, а практично встановлені значення інтервалів зміни забарвлення. Так, для Метилового оранжевого це рН 3,1-4,4, для Тропеоліну ООО це 7,6-8,9

У продовження теми індикаторів зупинемося на сполуках, які використовуються як індикатори під час визначення певних металів. Кожний реагент, який з іонами металу утворює забарвлені сполуки, можна вважати індикатором металу. Такі реагенти носять назву металохромні індикатори або індикатори для комплексонометрії.

Комплексна сполука металу і індикатора повинна бути достатньо стабільною, але її стабільність не повинна перевищувати стабільності сполуки між іоном металу і комплексоном (реагентом який використовується для титрування). Зміна забарвлення під час титрування пояснюється тим, що в точці еквівалентності під дією комплексоутворюючого реагенту (НУ) руйнується сполука метал-індикатор (MInd) і індикатор (Ind) виділяється у вільному стані.

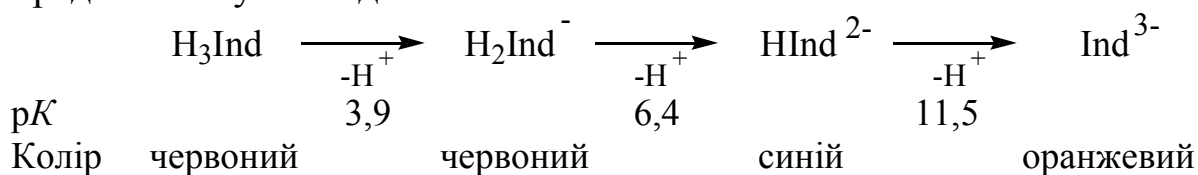


У зв'язку з тим, що як індикатори використовують реагенти, які змінюють забарвлення залежно від кислотності розчину, титрування проводять у буферних сумішах. Зміна забарвлення під час утворення комплексу може бути дуже чіткою, коли при цьому проходить заміщення гідрогену. Так індикатор Еріохромовий чорний Т (1-(1-окси-2-нафтилазо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфонат натрію)



за рН 7,4-10,5 дає синє забарвлення, у разі утворення комплексу з магнієм (заміна гідрогену на метал) – червоне. За рН 12, коли барвник знаходиться у феноксидній формі, індикатор має вже червоно-коричневий колір (суміш синього і оранжевого кольорів), а комплекс з магнієм залишається червоним. Зрозуміло, що титрування в даному випадку необхідно проводити за рН біля 10, яке досягається використанням амоніачного буферу.

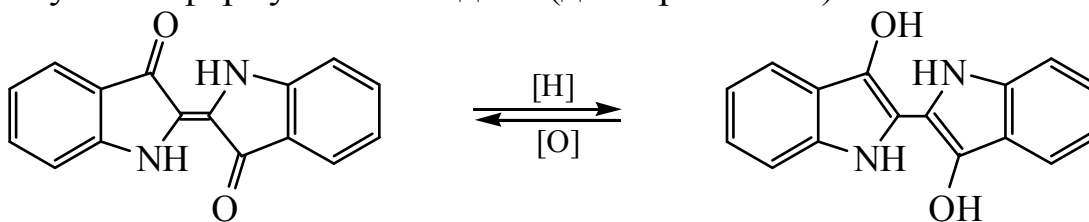
Так як даний барвник є триосновною кислотою рівняння можна представити у вигляді:



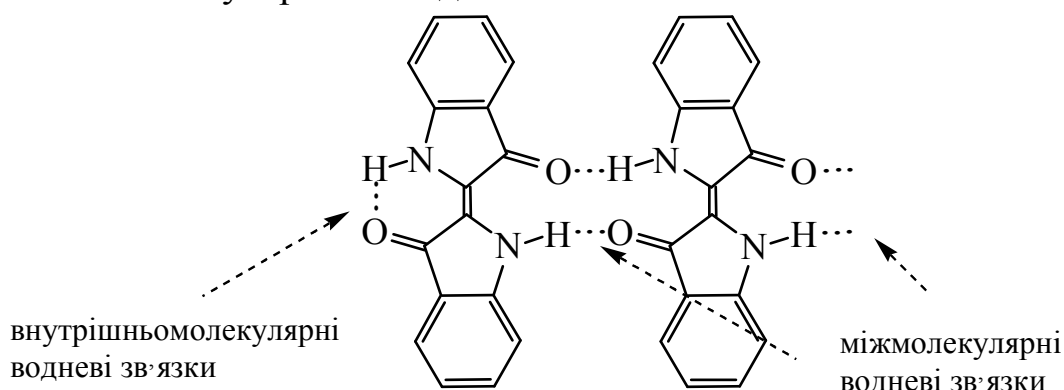
Аналогічно як магній в слаболужному середовищі з Еріохромом чорним Т червоне забарвлення дає купрум, цинк, плюмбум і алюміній.

Колір органічних сполук може бути викликаний і іншими факторами. Так у разі відновлення в лужному середовищі дитіонітом і

іншими відновниками синє забарвлення Індиго переходить в жовтувату або білу лейкоформу – лейкоіндиго (динатрієва сіль):



Глибокий колір Індиго тривалий час не вдавалося пояснити – за малої спряженої системи синій колір. Як виявилось у паровій фазі Індиго червоного кольору, у полярних розчинниках – фіолетового, а в кристалічному стані синій колір, що зумовлено міжмолекулярними і внутрішньомолекулярними водневими зв'язками.



Барвники часто містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ , які мають вплив на властивості барвників. Групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  і  $-\text{COOH}$  у вигляді натрієвих, амонієвих і калієвих солей надають барвникам розчинність у воді,  $\text{OCH}_3$  – дають яскраві кольори, галогени поглиблюють колір і підвищують стійкість барвників.

Хоча в дослідженні зв'язків між структурою і кольором органічних сполук досягнуті досить значні успіхи, слід сказати про те, що наші знання в цій області все ще недосконалі. Особливо це стосується сполук складної хімічної будови, тому відомі випадки, в яких важко узгодити теорію із практикою.

## Розділ 2

**ПРОМІЖНІ ПРОДУКТИ ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ЇХ СИНТЕЗУ****2.1. Основна органічна сировина**

Основною органічною сировиною для синтезу проміжних продуктів і барвників є вуглеводні ароматичного ряду (бензен, толуен, ксилол, нафтален, антрацен), які отримують із продуктів коксування кам'яного вугілля і при переробці нафти.

Склад летких продуктів коксування залежить від якості використовуваного вугілля і режиму коксування. Зазвичай вихід коксового газу складає близько 300 кубічних метрів на 1 тону вугілля:

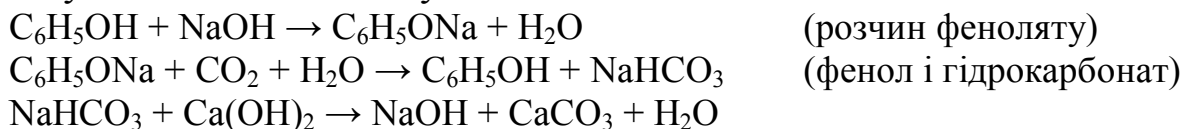
Кам'яновугільна смола	85-130 г/м <sup>3</sup>
Сирий бензен	20-40 г/м <sup>3</sup>
Амоніак	10 г/м <sup>3</sup>
Вода	200-300 г/м <sup>3</sup>
Гідрогенсульфід	6-30 г/м <sup>3</sup>

Кам'яновугільна смола є в'язкою рідиною майже чорного кольору, що складається з складної суміші вуглеводнів і гетероциклічних сполук, яку розганяють на спеціальних установках, з наступним фракційним складом (приблизно):

- легкі оливи до 1%
- фенольні оливи до 2%
- нафталенові оливи до 8%
- важкі оливи до 13%
- антраценові оливи до 25%
- пек до 60%

З оливи, яку отримують під час розгонки кам'яновугільної смоли, виділяють індивідуальні речовини, після чого вони поступають на подальше використання.

Фенол добувають розчином їдкого натру з оливи. При цьому спочатку утворюються розчинні в воді феноляти, які потім нейтралізують кислотами чи вуглекислим газом:



Із нафталенової оливи шляхом кристалізації виділяють сирий нафтален, який очищають сублімацією.

У процесі кристалізації антраценової оливи випадає смолиста маса зеленого кольору, яка складається з суміші антрацену, карбазолу і

фенантрено. Цю масу фільтрують, а потім розділяють на складові частини шляхом хімічної обробки і дистиляції.

Отриманий при уловлюванні летких продуктів коксування кам'яного вугілля сирий бензен являє собою рідину з різким запахом, що складається в більшості з ароматичних вуглеводнів. Сирий бензен містить невеликі кількості тіофену, піридину і інших сполук.

Індивідуальні речовини можуть бути виділені з сирого бензену ректифікацією.

Для виробництва ароматичних вуглеводнів застосовують також процеси ароматизації нафтової сировини, засновані на дегідруванні нафтоених вуглеводнів і дегідроциклізації парафінів та олефінів в присутності каталізаторів: оксидів хрому, алюмінію, титану і інших металів, які осаженні на носіях.

## 2.2. Додаткова сировина

Крім основної ароматичної сировини і отриманих з неї продуктів у виробництві органічних барвників застосовується багато органічних і неорганічних речовин.

Зокрема, сульфатна кислота випускається в деяких товарних формах, а саме:

- купоросна олива (92,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) рідина з температурою замерзання  $-30,3^\circ\text{C}$ ;
- моногідрат (100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) –  $t_{\text{заст}} -10,45^\circ\text{C}$ ;
- олеум 20% (20% розчин сульфатного ангідриду в сульфатній кислоті з  $t_{\text{заст}} -11^\circ\text{C}$ ).

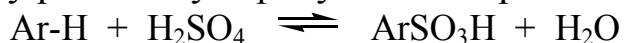
Нітратна кислота і меланж (7-10% сульфатної кислоти) використовуються для нітрування. Ці речовини є вибухобезпечні і негорючі.

Їдкий натр (каустична сода), їдке калі, карбонат натрію (кальцинована сода) застосовують у великих кількостях у виробництві проміжних продуктів і барвників. Всі ці продукти є вибухобезпечними і негорючими речовинами.

Нітрит натрію широко використовується у виробництві азобарвників в якості реагенту для діазотування і нітрозування. Взаємодія з кислотами призводить до утворення нестійкої нітритної кислоти і отруйних оксидів нітрогену.

## 2.3. Практика сульфонування

На відміну від більшості реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ряду реакція сульфонування зворотня:



У результаті реакції виділяється вода і рівновага буде зміщуватися вліво, тому в якості сульфуючого агента використовують сульфатну

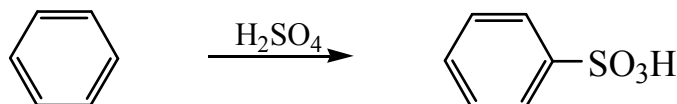
кислоту різної концентрації, олеум, хлорсульфонову кислоту, триоксид сульфуру, солі сульфитної кислоти в присутності окисників, речовини, які містять зв'язаний сульфур(VI) оксид і здатні його виділяти (піридинсульфотриоксид). У деяких випадках вода видаляється азеотропною (толуен, ЧХВ) або вакуумною перегонкою. Введення в молекулу ароматичної сполуки електроноакцепторної групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ , яка має  $-I$  і  $-M$  ефекти, затрудняє подальше сульфування. Константа швидкості введення першої і другої сульфогрупи відрізняються приблизно на 3 порядки, тобто швидкість реакції зменшується під час переходу від моно- до дисульфопохідних. Тому залежно від умов сульонування можна отримувати сульфонові кислоти з певною кількістю сульфогруп. Умови проведення сульонування вибирають таким чином, щоб отримати максимальний вихід цільового продукту і мінімальну кількість побічних продуктів. З цією метою використовують сульфатну кислоту різної концентрації, змінюють температуру і тривалість реакції, а також використовують каталізатори. Швидкість реакції сульонування лінійно залежить від концентрації сульфатної кислоти. При розбавленні сульфатної кислоти водою, яка виділяється під час реакції, швидкість реакції може зменшуватись настільки, що реакція практично зупиняється.

Практично сульонування в залежності від природи вихідної речовини і кількості сульфогруп, які вводяться, проводять за температур 60-110°C. Залежно від температури сульонування сульфогрупа може вступати в різні положення ароматичної сполуки. Так, при сульонуванні фенолу на холоді переважно утворюється *o*-фенолсульфонова кислота, а за підвищеної температури – *n*-фенолсульфонова кислота. Під час нагрівання *o*-фенолсульфонокислоти утворюється *n*-фенолсульфонова кислота. Особливо яскравим є вплив температури під час сульонування нафталену.

Порядок придачі компонентів реакційної суміші залежить від природи вихідної ароматичної сполуки і умов сульонування. У разі сульонування за підвищеної температури сульфатну кислоту додають до розплавленої вихідної сполуки. На холоді, як правило, субстрат добавляють до сульфатної кислоти. Полісульфонові кислоти частіше всього отримують ступеневим сульонуванням; сульфуючий агент добавляють в кілька прийомів, змінюючи його концентрацію і температуру сульонування, тобто створюють оптимальні умови для проведення другого і третього сульонування. Більшість сульфонових кислот виділяють у формі їх солей, переважно натрієвих, іноді кальцієвих. Солі сульфонових кислот, як правило добре розчинні у воді, але виділяються в осад при надлишку солі того металу, який утворює сіль сульфонові кислоти, такий метод називають висолюванням.

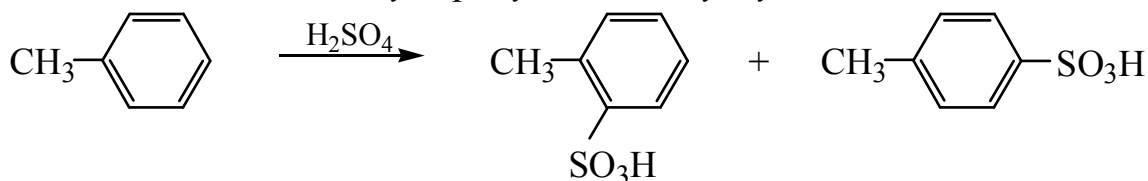
Висоленню піддають як сульфомаси, які розбавлені водою, так і розчини солей сульфонових кислот, які отримали після нейтралізації сульфомаси. Для висолення використовують хлорид або сульфат натрію. Хлорид більш дешевий, але при його взаємодії з концентрованою сульфомасою може виділятися гідрогенхлорид, який може викликати корозію апаратури. Часто для виділення сульфонових кислот у вигляді солей сульфомасу нейтралізують, добавляючи соду, крейду, гідроксид або сульфід натрію.

Сульфонування бензену.



Для сульфонування бензену використовують великий надлишок сульфатної кислоти. Для зменшення витрат сульфатної кислоти процес ведуть за високої температури з одночасним видаленням реакційної води. Такий метод називають методом сульфонування в парах. Згідно цього методу бензен нагрівають до 150-160°C, барботують через купоросну оливу. Бензен беруть в 5-6 кратному надлишку. Надлишок бензену виносить з апарата воду. Сульфонування припиняють у разі вмісту в реакційній масі 4-5% сульфатної кислоти, яка не вступила в реакцію. Зменшення кількості вільної кислоти може привести до утворення сульфонів. Введення двох сульфогруп у молекулу бензену проходить значно важче, з меншою швидкістю. Процес можна вести в одну або в дві стадії, що краще. Спочатку за 50-80°C бензен сульфонують моногідратом, на другій стадії сульфонують 65%-ним олеумом за 30-80°C. Солі бензен-1,3-дисульфонові кислоти добре розчинні в воді, не висолюються. Сульфомасу виливають в розчин сульфату натрію, нейтралізують карбонатом кальцію, сульфат кальцію відфільтровують. Розчин бензен-1,3-дисульфонові кислоти упарюють досуха. Отриману кислоту переробляють в резорцин.

Сульфонування толуену.



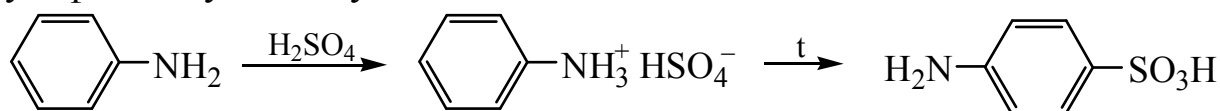
У разі сульфонування толуену реакція проходить легше ніж у випадку бензену. При цьому утворюються *орто*- і *пара*-ізомери. Ізомерний склад залежить від умов проведення сульфонування. Так у процесі сульфонування толуену 82,3% сульфатною кислотою за 25°C утворюється 65,1% *n*-толуенсульфонові кислоти. У випадку підвищення концентрації сульфуючого агенту до 95,3% збільшується вміст *орто*-ізомера до 50%, а у разі сульфонування триоксидом

сульфуру в хлороформі підвищується вміст *пара*-ізомера до 91%. За високих температур співвідношення толуенсульфонових кислот визначається термодинамічними факторами: переважно отримують більш стабільний *мета*-ізомер. Так сульфування толуену 74%-ою сульфатною кислотою за 141°C дає суміш 59,6% *мета*-, 37,2% *пара*- і 3,2% *орто*-ізомеру.

Кількість *пара*-ізомеру збільшується до 85%, якщо сульфування вести в парах з одночасною відгонкою води. Чиста *n*-толуенсульфонові кислота може бути отримана під час сульфуванням толуену 98%-ною сульфатною кислотою в присутності гідросульфату калію.

### Сульфування амінів.

У разі сульфування ароматичних первинних амінів використовують еквімолярні кількості сульфатної кислоти. Сіль ароматичного аміну з сульфатною кислотою, яка утворюється на початку реакції, методом запікання за 180-190°C переводять у сульфамінову кислоту.



Метод запікання проводять в тунельних печах або в присутності висококиплячих розчинників – поліхлорбензенів.

### Сульфування фенолу

У процесі сульфування фенолу купоросною оливою або моногідратом утворюється суміш *орто*- і *пара*-ізомерів. Співвідношення ізомерів залежить від температури сульфування. За 0-5°C кількість *орто*-ізомеру складає 40%, у разі підвищення температури до 100°C кількість *орто*-ізомера зменшується до 10%. Під час обробки фенолу, взятого в надлишку, купоросною оливою або моногідратом за температури до 180°C отримують 4,4'-дигідроксидифенілсульфон:



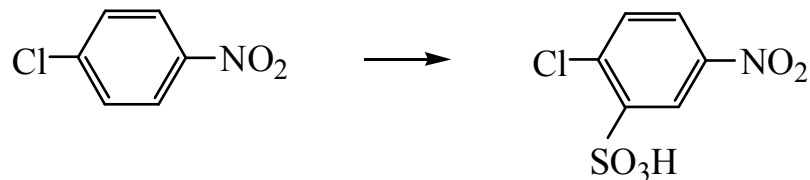
### Сульфування хлор- і нітробензенів

Сульфування хлоробензену проходить з меншою швидкістю, ніж у випадку бензену. Сульфування ведуть моногідратом або олеумом за 80-100°C. При цьому утворюється практично тільки *n*-хлоробензенсульфонові кислота. Нітробензен, а також інші нітрозаміщені, як і слід очікувати, сульфуються важче, ніж бензен. Наявність сильної електроноакцепторної групи знижує електронну густину на бензеновому ядрі, що зменшує швидкість електрофільного заміщення. Для сульфування нітрозаміщених використовують олеум. Сульфування нітрозаміщених проводять за температур, які не перевищують 100-110°C, з безперервним перемішуванням. За більш



високих температур можливі процеси окиснення, які протікають з виділенням великої кількості тепла, що може призвести до вибуху. Обов'язковим є загрузка нітросполуки в олеум, а не навпаки.

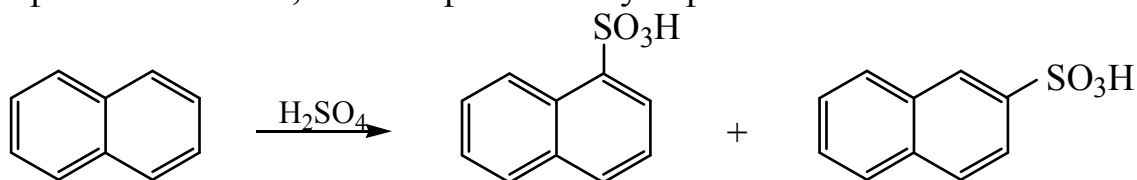
У разі сульфування *n*-нітрохлоробензену утворюється 5-нітро-2-хлоробензенсульфонова кислота, яка широко використовується.



*n*-Нітрохлоробензен розчиняють за 80°C в 20%-ому олеумі і надалі сульфують за 107-110°C 65%-им олеумом. Після закінченні реакції сульфому масу виливають у воду, охолоджують, висолують сульфонову кислоту сульфатом натрію.

#### *Сульфування нафталену та його похідних*

Під час сульфування нафталену утворюється як нафтален-1-сульфонова кислота, так і нафтален-2-сульфонова кислота.



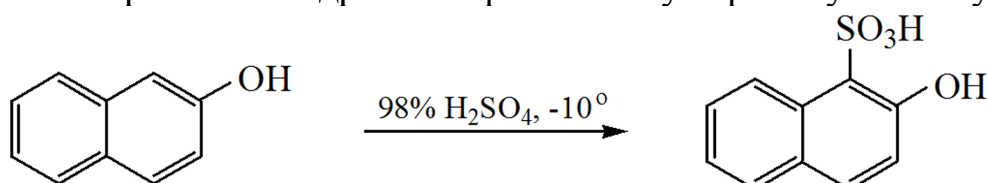
У разі сульфування моногідратом за низької температури (30-60°C) в якості основного продукту утворюється нафтален-1-сульфонова кислота (біля 85%) і невелика кількість (до 15%) нафтален-2-сульфонові кислоти; за високої температури (160°C) переважно утворюється нафтален-2-сульфонова кислота (85%). Якщо отримати спочатку нафтален-1-сульфову кислоту, сульфуючи нафтален за низької температури, а потім реакційну масу нагріти до 160°C, тоді кількість нафтален-1-сульфонові кислоти зменшується, а кількість нафтален-2-сульфонові кислоти збільшується, так як нафтален-1-сульфонова кислота гідролізується легше. Тривале нагрівання сульфому маси, яка містить в основному нафтален-1-сульфову кислоту, і за низької температури приводить до утворення значної кількості 2-ізомера. Це пояснюється зворотністю реакції сульфування, а також тим, що одночасно протікають дві паралельні реакції. За низької температури швидкість сульфування нафталену в положення 1 у кілька разів вища, ніж у положення 2. Але через більшу схильність нафтален-1-сульфонові кислоти до гідролізу порівняно з нафтален-2-сульфонові кислотою, збільшення витримки приводить до збільшення вмісту нафтален-2-сульфонові кислоти.

Для нафталену теоретично можливе існування десяти ізомерів сульфонових кислот. Під час сульфування нафталену розміщення

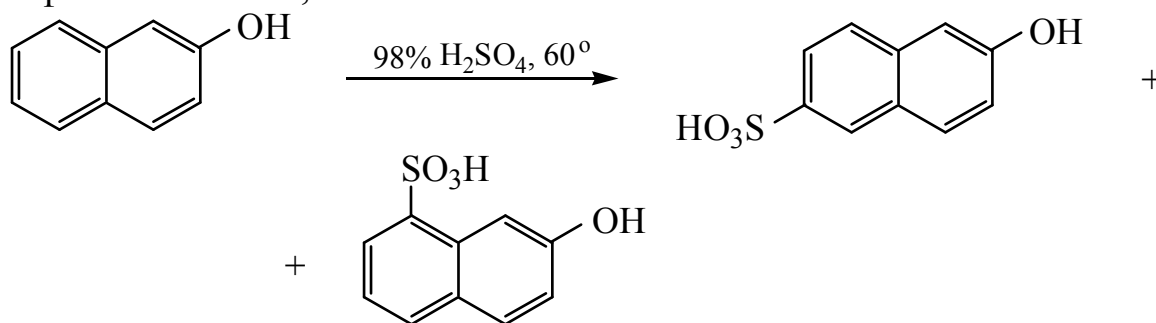
сульфогруп підпорядковується правилу Армстрога-Вінна, згідно якого не утворюються сульфонові кислоти, в яких сульфогрупи розміщені в *орто*-, *пара*- і *пері*-положеннях одна відносно іншої. Відповідно до цього можливе утворення шести ізомерних нафталендисульфових кислот (1,3-, 1,5-, 1,6- 1,7-, 2,6- і 2,7-), трьох нафталентрисульфових кислот (1,3,5-, 1,3,6- і 1,3,7-) і 1,3,5,7-нафталентетрасульфової кислоти.

Нафтален-1-сульфову кислоту отримують сульфуванням нафталену моногідратом за 60°C. Продукт реакції може бути виділений у вигляді натрієвої солі розбавленням сульфомаси водою, нейтралізацією гідроксидом кальцію, а потім карбонатом натрію. Однак, в більшості випадків нафтален-1-сульфову кислоту не виділяють, а реакційну масу відправляють на подальше нітрування. Сульфування нафталену до нафтален-2-сульфової кислоти має більше практичне значення, так як використовується для отримання багатотоннажного продукту – 2-гідроксинафталену. Сульфування проводять за 160-165°C з використанням купоросної оливи.

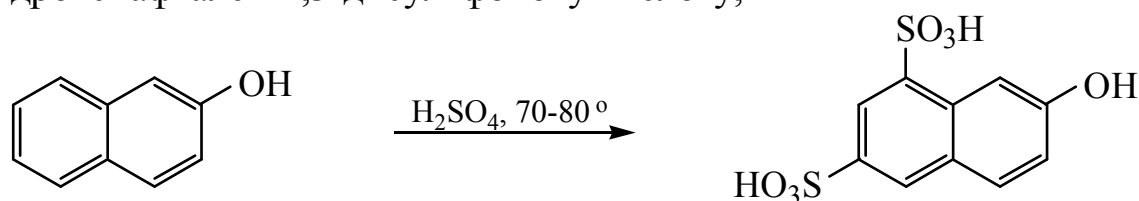
Під час сульфування 2-нафтолу можна отримати як моно-, так і дисульфові кислоти, які знаходять широке застосування. Таким чином можна отримати 2-гідроксинафтален-1-сульфову кислоту,



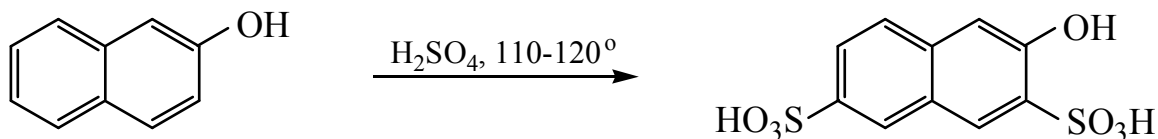
суміш 6-гідроксинафтален-2-сульфової та 7-гідроксинафтален-1-сульфової кислот,



7-гідроксинафтален-1,3-дисульфову кислоту,



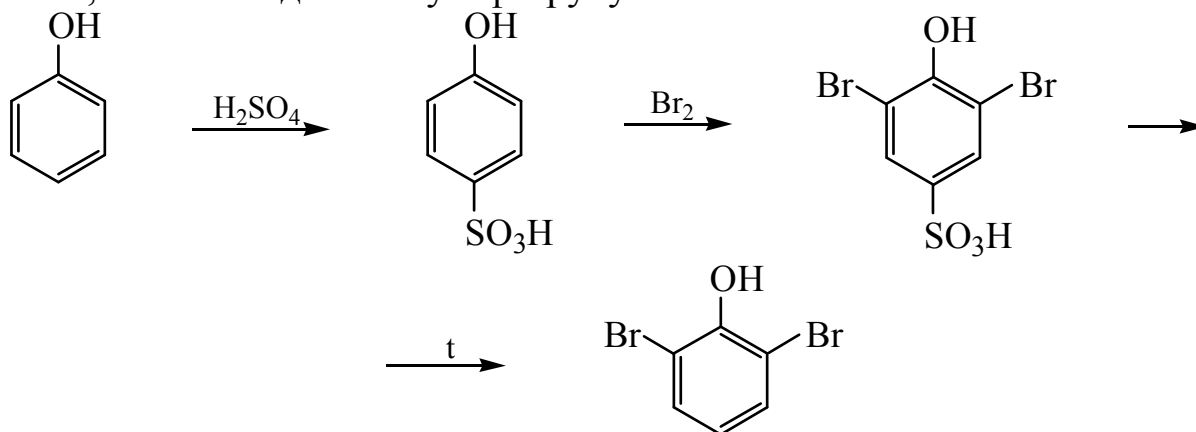
3-гідроксинафтален-2,7-дисульфову кислоту,



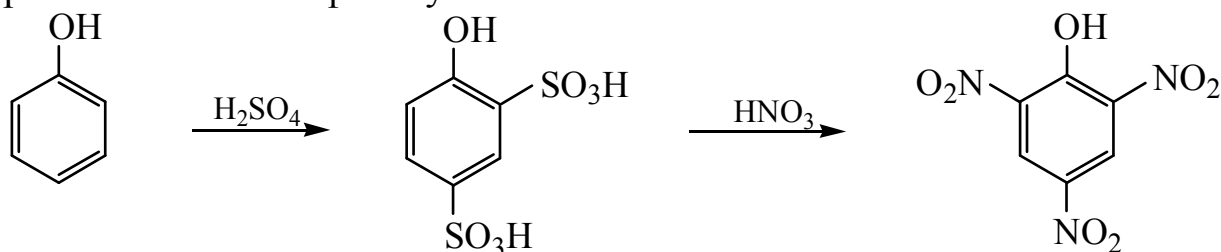
та інші.

Сульфонування має значне практичне значення. Використовується для:

- заміни сульфогрупи на групи  $-\text{OH}$  і  $-\text{CN}$  сплавленням відповідно з твердими лугами і ціаністим калієм;
- сульфогрупу можна видалити нагріванням за  $135-200^\circ\text{C}$  з розбавленою сульфатною кислотою. Ця реакція використовується для тимчасового блокування певних місць бензенового кільця. Наприклад, якщо необхідно отримати 2,6-дибромфенол, тоді доцільно спочатку сульфонувати фенол за  $100^\circ\text{C}$ , провести бромовання *p*-фенолсульфонової кислоти, а потім видалити сульфогрупу.



- сульфогрупу можна замінити дією концентрованої нітратної кислоти на нітрогрупу. Ця реакція використовується для отримання пікринової кислоти з фенолу:



## 2.4. Практика нітрування

Найчастіше як нітруючий засіб використовують нітруючу суміш, яку готують змішуванням нітратної кислоти з концентрованою сульфатною кислотою. Часто вживають меланж, який являє собою концентровану нітратну кислоту, що містить 7,5-9,0% сульфатної кислоти і до 4,5% води. Менш активним нітруючим реагентом може бути концентрована нітратна кислота. До м'яких нітруючих агентів відносяться нітратна кислота в суміші з оцтовою кислотою, ацетилнітрат або безводна нітратна кислота в оцтовому ангідриді або

льодяній оцтовій кислоті. Ацетил- і бензоїлнітратами можна нітрувати п'ятичленні гетероцикли. Найм'якшим реагентом є тетранітрометан в піридині, яким можна нітрувати навіть похідні бензену з двома електронодонорними замісниками. Використання тетрафлуороборату нітронію ( $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ) в сульфолані дозволяє легко з виходами 80-95% отримати нітробензен, алкілнітробензени, моно- і дигалогенонітробензени.

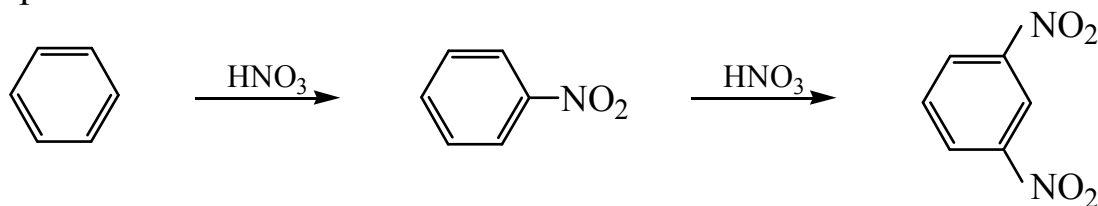
Важливим фактором є температура нітрування; для кожного процесу існує максимально допустима температура. Вже незначне підвищення рекомендованої температури різко підсилює окиснюючу дію нітратної кислоти, що зазвичай проявляється в виділенні оксидів нітрогену. Практично нітрування проводять для ароматичних сполук за температур від 0 до 100°C. Реакція дуже екзотермічна, проходить зі значним виділенням тепла. При введенні однієї нітрогрупи виділяється порядку 154 кДж/моль тепла. Тепло виділяється також під час розбавлення сульфатної кислоти реакційною водою. Тому у процесі нітрування для підтримки необхідної температури забезпечують інтенсивний відвід тепла і повільну придачу реагентів. Присутність у вихідній ароматичній сполуці електроноакцепторної нітрогрупи різко знижує реакційну здатність цієї сполуки в реакціях електрофільного заміщення і зменшує швидкість введення другої нітрогрупи на 5-7 порядків. Тому під час нітрування зазвичай високі виходи мононітросполук, а виходи динітросполук невеликі. Після закінчення нітрування з реакційної маси, яка в основному складається з нітросполук і відпрацьованої сульфатної кислоти, необхідно виділити нітросполуку і очистити її.

Для відділення рідких (нітробензен, нітротолуен, нітрохлорбензени) або низькоплавких (нітронафтален, динітробензен, динітрохлорбензен) продуктів нітрування, які нерозчинні у відпрацьованій сульфатній кислоті, використовують сепаратори. Іноді для кращого відділення нітросполук реакційну масу попередньо розбавляють водою. Багато нітросполук розчиняються в концентрованій сульфатній кислоті і не розчиняються в розведеній кислоті. Такі нітросполуки, наприклад нітрозаміщені ациламіни, під час розбавлення реакційної маси водою випадають в осад і можуть бути відфільтровані. Якщо нітропродукт не вдається виділити розбавленням реакційної маси, використовують висолювання, додаючи в реакційну масу хлорид натрію, сульфат натрію і інші солі. Цей метод зазвичай використовують у разі виділення нітросульфоних кислот і нітрокарбонових кислот. Хлорид натрію можна додавати за відсутності в кислій масі нітратної кислоти. Для цього попередньо використовують метод денітрації – нагрів розбавленої водою реакційної маси. Найбільш важкою частиною

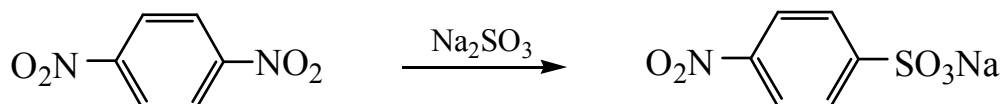
препаративної роботи є, зазвичай, розділення ізомерної суміші, особливо *орто*- і *пара*-ізомерів, які часто отримують у майже рівних кількостях. Для розділення рідких нітросполук, які киплять без розкладу, можна використати вакуум-перегонку. Ізомерні нітросполуки можна розділити за допомогою виморожування (кристалізації), ректифікації, а також перекристалізації з розчинника за умови різної розчинності в них ізомерних нітропродуктів. Для вибору способу розділення необхідно знати фізичні властивості ізомерів (температуру топлення і кипіння, розчинність), а також склад ізомерної суміші. Як правило, *пара*-ізомери мають більш високу температуру топлення і у процесі кристалізації виділяються в твердому вигляді в першу чергу. Поєднанням методів перегонки, ректифікації і кристалізації вдається розділити суміші ізомерних нітросполук на індивідуальні ізомери.

### Нітрування бензену

Нітруванням бензену отримують послідовно нітробензен і *м*-динітробензен.



Для отримання нітробензену бензен нітрують нітруючою сумішшю, яка містить 0,97-1,01 моль нітратної кислоти на 1 моль бензину. Бензен, який не вступив у реакцію (якщо використовували недостачу нітратної кислоти) відганяють з водяною парою. Нітрування проводять за температури реакційної маси 50-60°C. Реакційну масу охолоджують, на сепараторі відділяють сирий нітробензен, його промивають водою і нейтралізують аміачною водою або карбонатом натрію. Введення другої нітрогрупи проходить значно важче. *м*-Динітробензен зазвичай отримують нітруванням нітробензену або нітруванням бензену нітруючою сумішшю, яка містить 33% нітратної кислоти і 67% сульфатної кислоти. Нітратну кислоту беруть з невеликим надлишком (до 10%). Нітрування починають за 10-30°C, а закінчують за 80-90°C. Отриманий продукт містить 90% *мета*-, 8-9% *орто*- і 1-2%-и *пара*-ізомеру. Для розділення ізомерів сирець обробляють розчином сульфиту натрію. При цьому *орто*- і *пара*-ізомери переходять в солі відповідних сульфонових кислот і відповідно в розчин.



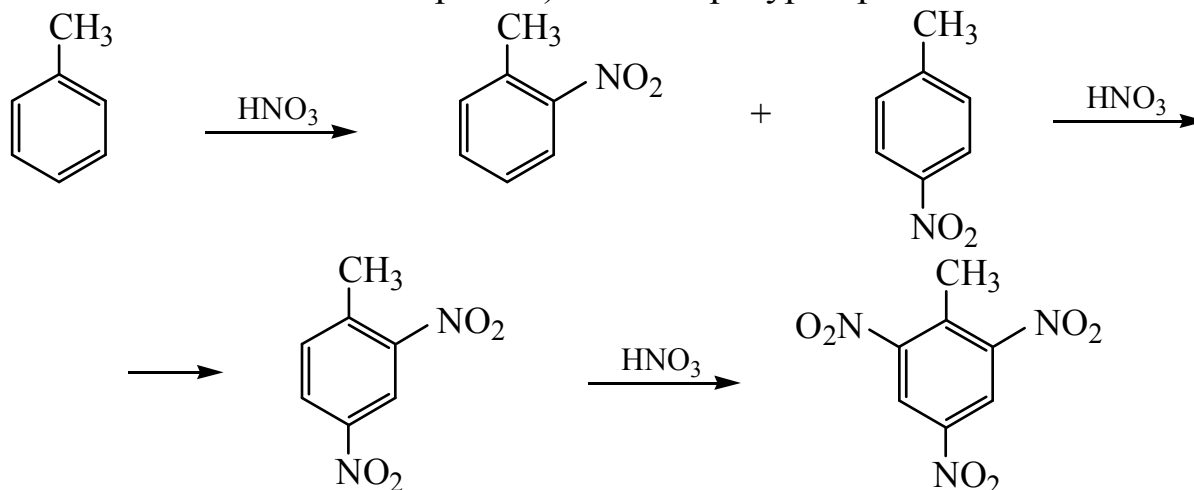
*m*-Динітробензен у цих умовах не взаємодіє з сульфідом натрію. *m*-Динітробензен використовують для отримання *m*-нітроаніліну, *m*-фенілендіаміну, *m*-дихлоробензену.

Тринітробензен прямим нітруванням не отримують.

### Нітрування толуену

Нітруючу суміш беруть нижчої концентрації, ніж у випадку бензену. Нітрування толуену починають за 25°C і закінчують за 35-40°C. При цьому утворюється суміш, яка містить 57% *орто*-, 38% *пара*- і 5% *мета*-ізомеру. Отриману суміш розділяють фракційною перегонкою у вакуумі. У разі подальшого нітрування суміші утворюється переважно 2,4-динітотолуен.

Із тринітотолуенів найбільш важливий 2,4,6-тринітотолуен (тротил). Для нітрування динітотолуену до тринітотолуену використовують суміш безводних сульфатної та нітратної кислот (з подвійним надлишком нітратної) за температури приблизно 100°C.

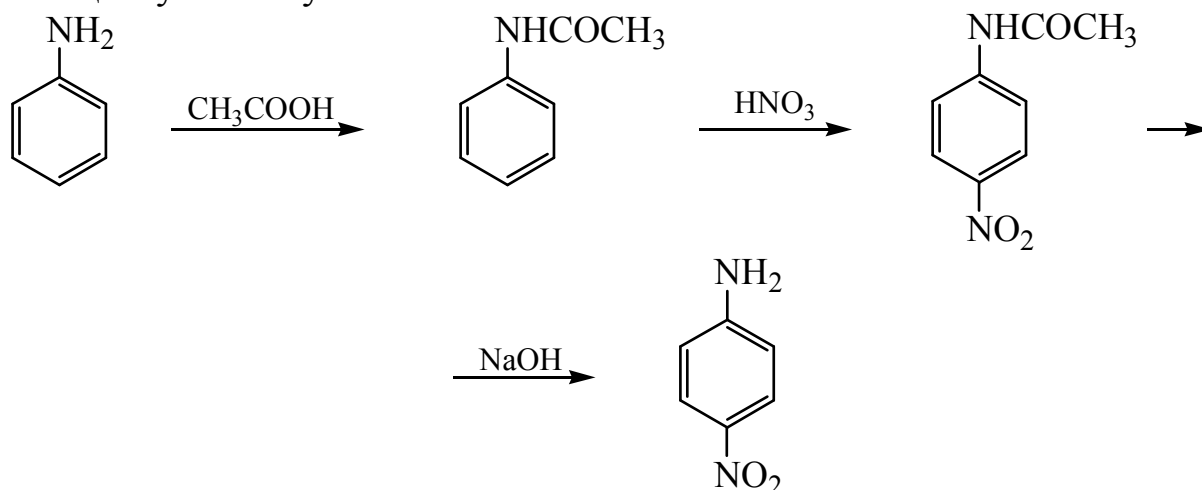


### Нітрування хлоробензену

Нітрування хлоробензену проходить в 7-8 разів повільніше, ніж нітрування бензену, а нітрогрупа вступає переважно в *орто*- і *пара*-положення до атому хлору. Нітрування ведуть еквімолярною кількістю нітратної кислоти в нітруючій суміші складу: нітратна кислота 35,5%, сульфатна кислота 52,5%, вода 12%. Нітрування починають за 20-50°C і закінчують за 80°C. Отримана суміш містить 30% *орто*-, 70% *пара*-ізомерів, кількість *мета*-ізомеру не перевищує 1,5%. Для зменшення виходу *о*-нітрохлоробензену нітрування проводять у дві стадії: перша за 55-60°C, друга – 70-75°C. Отриману суміш розділяють за допомогою ректифікації і кристалізації. *n*-Нітрохлоробензен використовують для отримання *n*-нітроаніліну, *n*-нітрофенолу, *n*-фенітидину і інших. *о*-Нітрохлоробензен використовують для отримання *о*-нітроаніліну.

### Нітрування ароматичних амінів

Аміногрупа в ароматичній аміносполуці полегшує протікання реакції нітрування. Одночасно йдуть побічні процеси окиснення. Крім того під час нітрування в сильноокислому середовищі аміногрупа переходить в амонієву, що приводить до зміни орієнтації заміщення. Тому перед нітруванням аміногрупу ацилюють і нітрують вже N-ацильне похідне аміну. Для ацетилювання використовують мурашину або оцтову кислоту.

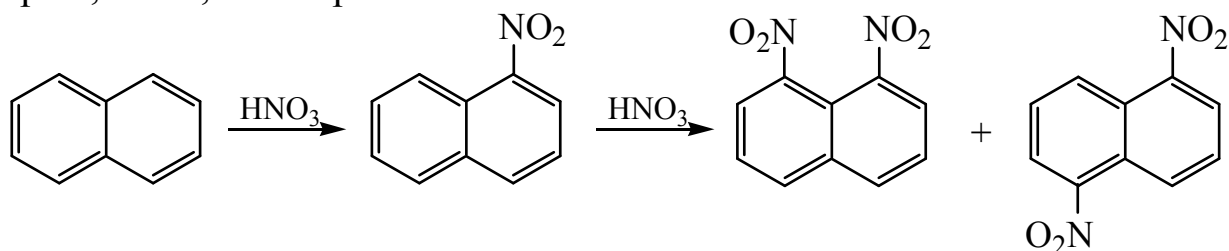


Нітрування N-ациламіну проводять нітруючою сумішшю в середовищі сульфатної кислоти за низької температури (біля  $0^\circ\text{C}$ ). Так у випадку N-ацетиланіліну його розчиняють в концентрованій сульфатній кислоті і за охолодження нижче  $0^\circ\text{C}$  поволі додають нітратну кислоту. При цьому в основному утворюється *p*-нітроацетанілід з домішкою до 10% *орто*-похідного. Розбавленням реакційної маси виділяють нітропродукт, розділяють ізомери. У *p*-нітроацетаніліді ацетильну групу можна видалити нагріванням з розбавленою кислотою або лугом. Аналогічно здійснюють нітрування інших ароматичних амінів.

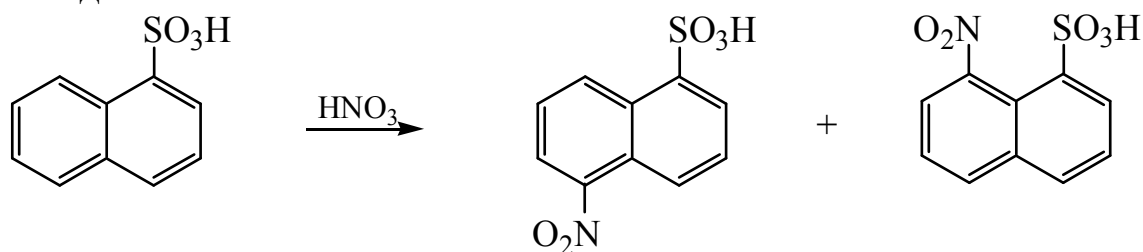
### Нітрування нафталену і нафталенсульфонових кислот

Нітрування нафталену проходить значно легше, ніж бензену. Це зумовлено більшою можливістю делокалізації заряду в  $\sigma$ -комплексі. Нафтален попередньо суспендують в сульфатній кислоті за  $30\text{--}35^\circ\text{C}$ , потім нітрують нітруючою сумішшю за  $60\text{--}62^\circ\text{C}$ , використовуючи незначний надлишок нітратної кислоти (1-3%). При цьому в основному утворюється 1-нітронафтален; як побічні продукти – 4,5% 2-нітронафталену і до 3,5% 2,4-динітронафтолу-1. Нітропродукт відділяють у нагрітому стані, промивають водою і розчином соди, при цьому частково відмиваються і домішки. Отриманий 1-нітронафтален містить домішки 2-нітронафталену, який у разі відновлення дає канцерогенний 2-амінонафтален. У процесі подальшого нітрування 1-нітронафталену утворюється суміш 1,8- і 1,5-динітронафталенів.

Ізомерні динітронафталени можна розділити перекристалізацією з органічних розчинників, так як 1,5-динітронафтален розчиняється гірше, ніж 1,8-ізомер.

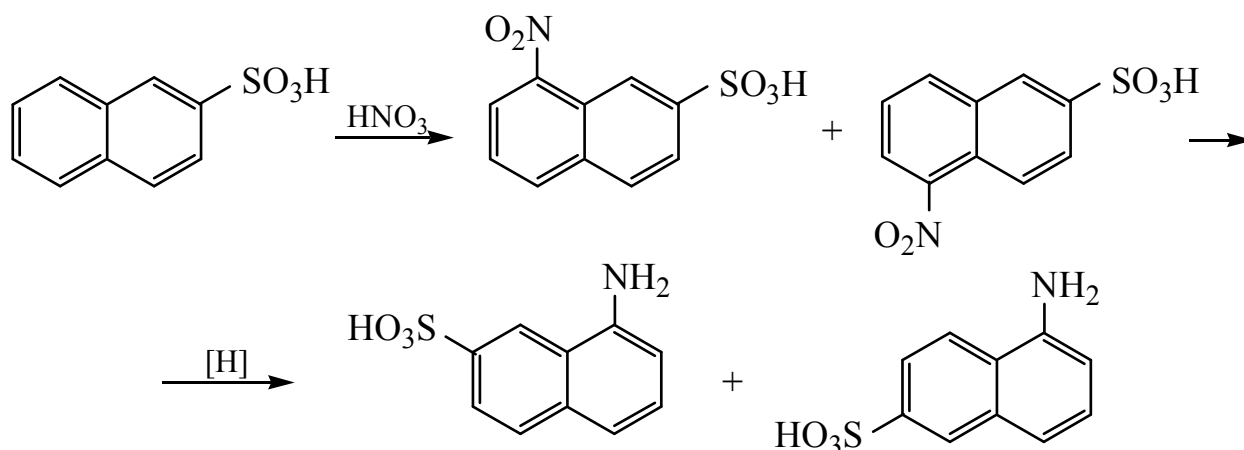


Велике практичне значення мають багаточисельні нітронафталенсульфонові кислоти, які зазвичай отримують нітруванням нафталенсульфонових кислот, а не сульфуванням нітронафталенів. При цьому використовують суміш нітратної кислоти і відпрацьованої кислоти, яка залишилася в сульфомасі після сульфування нафталену. Зрозуміло, що введення кількох сульфогруп затрудняє реакцію нітрування. Тому, якщо у разі нітрування нафталенмоноссульфонові кислоти надлишок нітратної кислоти не допускається, то під час нітрування нафталендисульфонові кислоти нітратна кислота береться з надлишком біля 10%, а у випадку нітрування нафталентрисульфонових кислот – з надлишком 15-20%. Для зняття надлишку нітратної кислоти використовують денітрацію. У процесі нітрування нафтален-1-сульфонові кислоти нітрогрупа вступає в  $\alpha$ -положення другого кільця з утворенням 5-нітро- і 8-нітронафтален-1-сульфонових кислот у співвідношенні приблизно 1:2. Розділення ізомерів зазвичай проводять після відновлення.



Нітрування нафтален-2-сульфонові кислоти приводить до утворення приблизно в рівній кількості 5-нітро- і 8-нітронафтален-2-сульфонових кислот. Після їх відновлення отримують кислоти Клеве, які можна використовувати без розділення.





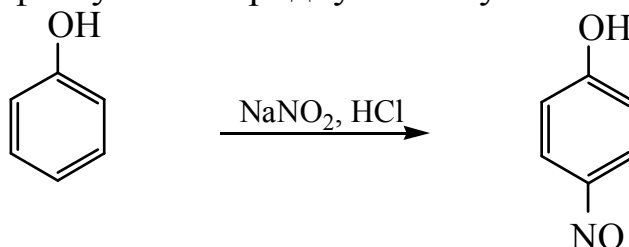
Використання методів сульфування і нітрування в поєднанні з відновленням, лужним гідролізом дає можливість отримати цілу гаму напівпродуктів для синтезу барвників.

## 2.5. Практика нітрузування

В реакцію нітрузування здатні вступати ароматичні сполуки, які містять сильні електронодонорні замісники. При цьому нітрозогрупа переважно вступає в *para*-положення до замісника. На відміну від нітрування нітрузування протікає у водному середовищі за невисокої концентрації нітритної кислоти, джерелом якої служить нітрит натрію в кислому середовищі. Нітрузування ведуть за температур близьких до 0°C. Підвищення температури небажане, оскільки при цьому зменшується вихід цільового продукту.

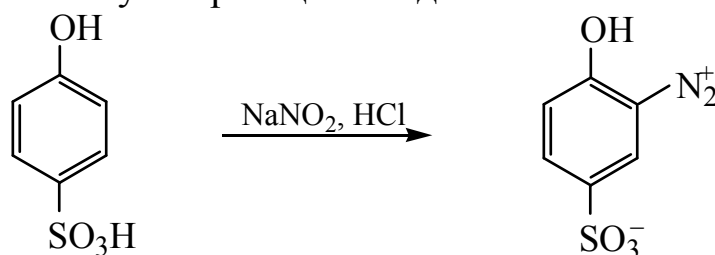
### Нітрузування гідроксисполук

Під час нітрузування фенолу отримують *n*-нітрузофенол, який ідентичний бензохінонмонооксиму, що отримують у разі взаємодії *n*-бензохінону з гідроксиламіном. Рівновага зміщена в сторону хіноноксимної форми. Практичний інтерес представляють промислово важливі *n*-нітрузофенол і 1-нітрузонафтол. Для отримання *n*-нітрузофенолу до водного лужного розчину феноляту натрію, який містить еквімолярну кількість нітриту натрію, за охолодження поволі прибавляють сульфатну або хлоридну кислоту.



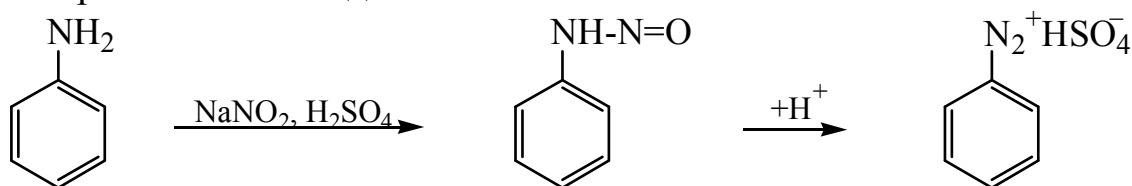
Кількість кислоти повинна бути достатньою для нейтралізації вільного лугу, виділення фенолу, утворення нітритної кислоти і підтримки кислого середовища. Нітрузофенол випадає в осад, який відфільтровують. Аналогічно нітрузують 2-нафтол. Використання

великого надлишку нітритної кислоти може привести до утворення відповідних діазосполук за реакцією Родіонова.

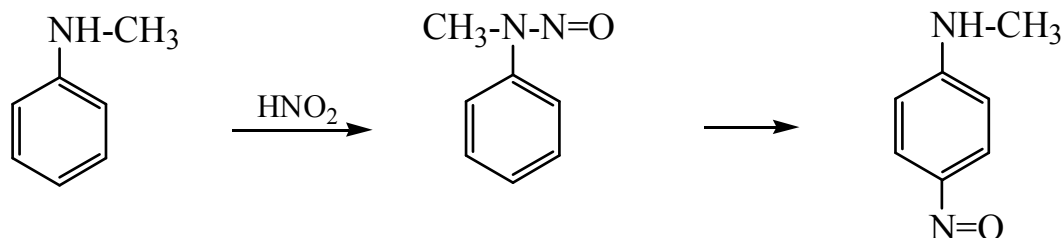


### Нітрозування вторинних і третинних амінів

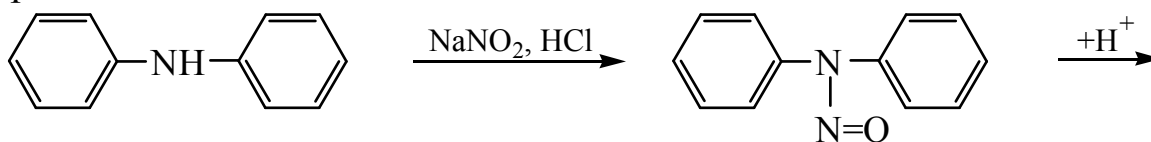
Первинні ароматичні аміни при дії нітриту натрію в кислому середовищі, як правило, утворюють N-нітрозаміни, які потім швидко перетворюються в солі діазонію.

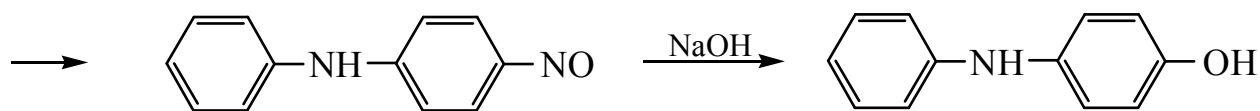


Однак, якщо ароматичний амін має вільне активоване *пара*-положення, тоді утворюються *п*-нітрозозаміни. Вторинні жирноароматичні аміни під час нітрозування в середовищі розведеної хлоридної кислоти спочатку утворюють N-нітрозозаміщені, які в хлоридній кислоті перетворюються в C-нітрозосполуки з нітрозогрупою в *пара*-положенні.



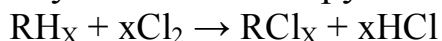
Третинні жирноароматичні аміни дією нітриту натрію в кислому середовищі безпосередньо утворюють C-нітрозосполуки з нітрозогрупою в *пара*-положенні. Практичне значення має нітрозування вторинних ароматичних амінів, зокрема дифеніламіну. Дією нітриту натрію в водному середовищі в сульфатній кислоті за 18-20°C на розчин дифеніламін в ізобутиловому спирті утворюється N-нітрозодифеніламін, який під дією хлоридної кислоти в метиловому спирті перетворюється в *п*-нітрозодифеніламін. *п*-Нітрозозаміщені легко гідролізуються під дією лугу з утворенням відповідних гідроксипохідних.





## 2.6. Практика хлорування

У наш час реакція хлорування, поряд з реакціями сульфонування і нітрування, є одним з основних методів введення галогену в ароматичну сполуку, які використовують на виробництві. Реакція заміни атомів гідрогену органічних сполук на атоми хлору називається хлоруванням.

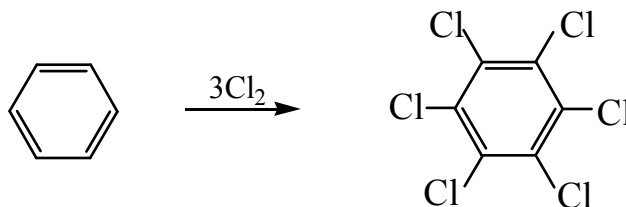


Хлоруванню піддають бензен, толуен, ксилен, нітро-, аміно-, гідрокисполуки. Крім вільного хлору для реакції використовують гіпохлорит, гідрогенхлорид у присутності окисників, сульфурилхлорид, хлорангідриди неорганічних кислот.

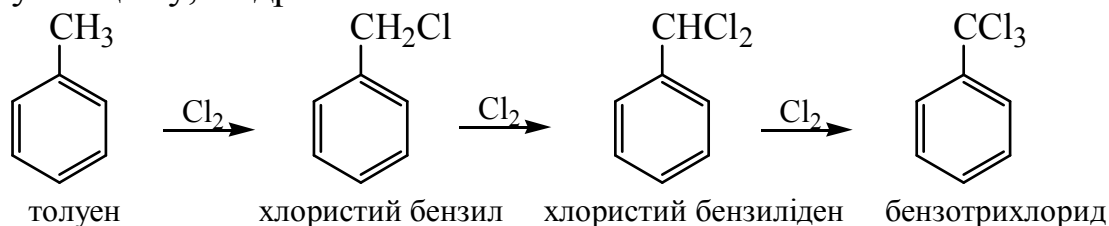
Елементний хлор на холоді в темряві за відсутності каталізатора не реагує з бенzenом, його гомологами і іншими ароматичними сполуками. Під дією світла за відсутності каталізатора бензен взаємодіє з хлором; при цьому проходить приєднання хлору, а не заміщення атому водню. У присутності каталізатора йде заміщення атому гідрогену в ароматичному ядрі з виділенням гідрогенхлориду. Під дією хлору на гомологи бензену, наприклад толуен, можливе заміщення атому гідрогену як в ароматичному ядрі, так і в бічному ланцюзі. Каталізатором при заміщенні в ароматичному ядрі можуть служити хлорид феруму(III), йод, хлорид алюмінію, оксид алюмінію, сульфатна кислота і т.п. Найбільш широке практичне застосування знайшов  $\text{FeCl}_3$ . Зазвичай у реакцію вводять металічне залізо у вигляді стружки або обрізків чорної жести; під час реакції з хлором воно переходить у хлорид феруму.

Використання методів хлорування ароматичних сполук обмежено тим, що більшість ароматичних сполук дає суміші продуктів хлорування, які досить важко розділити. При галогенуванні алкілароматичних сполук необхідно, крім того, рахуватися з можливістю конкурентної реакції радикального заміщення в боковий ланцюг.

За відсутності каталізатора, що сприяє утворенню катіону  $\text{Cl}^+$ , але під дією кванту світла (ламп, сонячне світло) незаміщені ароматичні сполуки здатні приєднувати хлор за вільнорадикальним механізмом. У випадку бензену:



Якщо у відсутності каталізатора на світлі хлорувати ароматичні сполуки, що мають бічний ланцюг, то проходить заміщення гідрогену в бічному ланцюгу, а ядро не зачіпається:

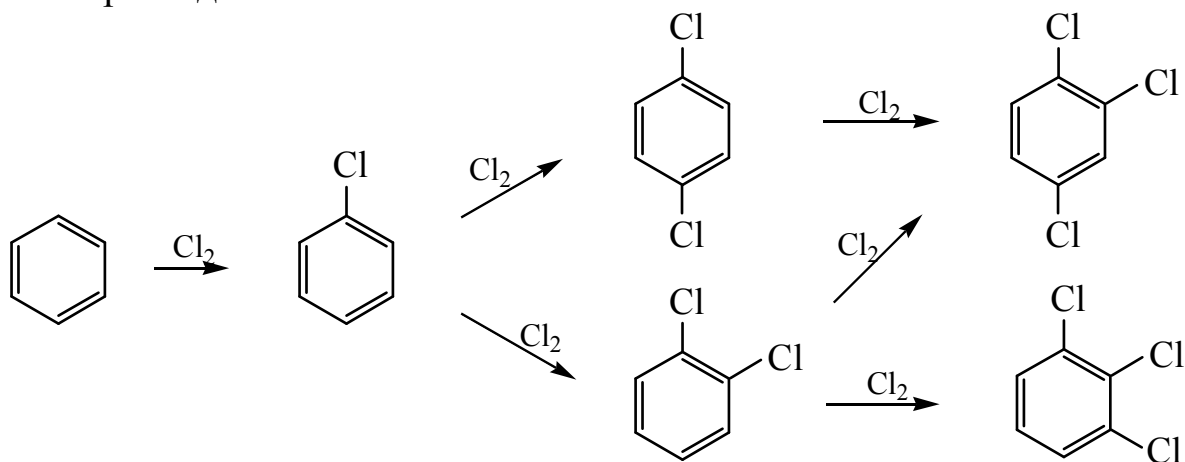


### Хлорування бензену

У процесі хлорування бензену утворюється хлоробензен, який здатний хлоруватися з утворенням дихлоробензену. Утворення дихлоробензену проходить в 8-10 разів повільніше, ніж утворення хлоробензену. Таким чином, проходить типова послідовно-паралельна реакція. Було визначено, що за 25°C максимальна концентрація хлоробензену складає 74,6%, при цьому в реакційній масі залишається 5,8% вихідного бензену і утворюється 19,6% дихлоробензену. Тому під час хлорування бензену доводиться зупиняти реакцію, коли значна кількість хлоробензену залишається непрореагованою. Реакцію ведуть за температури 75-95°C у присутності каталізатора хлориду феруму(III). Бензен, який не вступив в реакцію, відділяють від хлоробензену і повертають у зону реакції.

Для отримання хлоробензену в промисловості використовують також метод окиснювального хлорування, яке проводять в паровій фазі над каталізатором з використанням в якості хлоруючого агента гідрогенхлориду і кисню повітря.

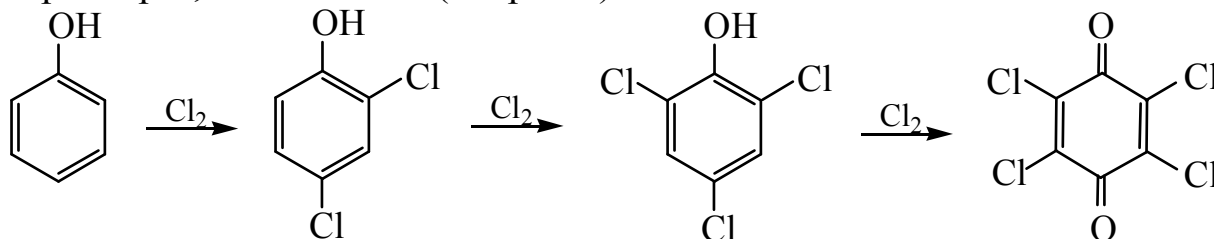
Підвищення температури призводить до утворення поліхлорпохідних.



### Хлорування заміщених бензену

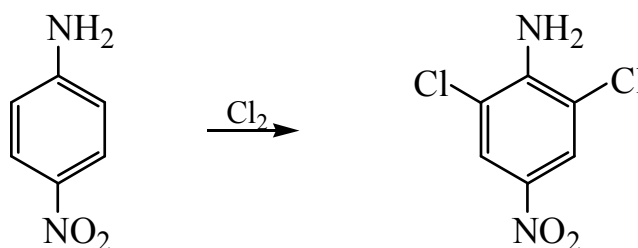
Фенол хлорується легко. Монохлорофенол і його гомологи отримують дією м'якого хлоруючого агента сульфурилхлориду. У разі повільної придачі до фенолу за 40°C сульфурилхлориду з наступним

нагріванням за 85°C отримують суміш *орто*- і *пара*-ізомерів (більше *пара*-ізомеру), яку розділяють перегонкою у вакуумі. Під час хлорування фенолу хлором за 45-50°C утворюється 2,4-дихлорфенол, який у разі тривалішої обробки хлором за 50-65°C легко утворює 2,4,6-трихлорбензен, який у процесі подальшого хлорування в розчині моногідрату і хлорсульфенової кислоти перетворюється в 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінон (хлораніл):

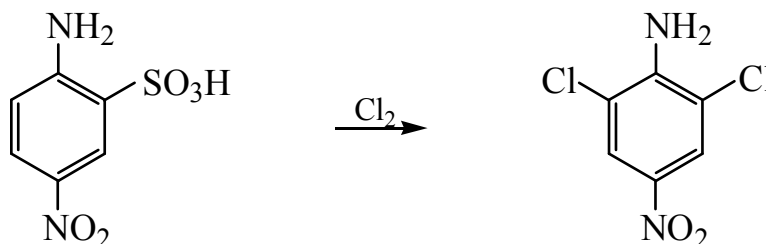


Анілін взаємодіє з хлором також легко. Дія хлору на анілін в неводному розчиннику приводить до 2,4,6-трихлораніліну. У випадку проведення реакції в водному середовищі крім 2,4,6-трихлораніліну утворюються забарвлені продукти окиснення.

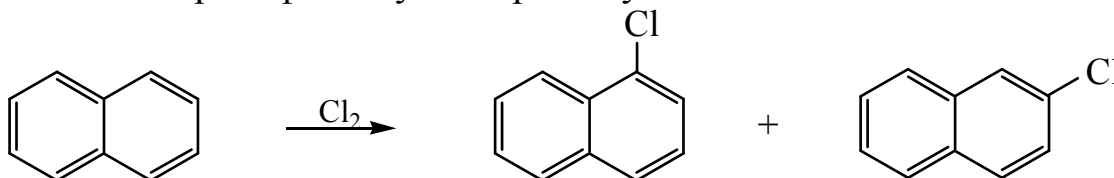
Нітрозаміщені ароматичні аміни гладко хлоруються в кислому середовищі без попереднього ацилювання. Так, у процесі додавання до суспензії *n*-нітроаніліну в хлоридній кислоті хлору утворюється 4-нітро-2,6-дихлоранілін:



Цю сполуку можна отримати також дією хлору на 2-аміно-5-нітробензен-1-сульфонову кислоту; при цьому сульфогрупа заміщується атомом хлору.



Хлорування нафталену швидше проходить в 1-положення, ніж в 2-положення. Еквівалентна кількість хлору у присутності  $\text{FeCl}_3$  за 100°C призводить до утворення з виходом 75% продуктів монохлорування, де кількість 2-хлоронафталену не перевищує 10%:



Однак ізомерні галогенопохідні, які не утворюються безпосередньо під час хлорування або утворюються в незначній кількості, часто є цікавими. Але ізомеризацією легкодоступних хлорозаміщених можна отримати важкодоступні ізомери. Так, *o*- і *p*-дихлоробензени в присутності хлористого алюмінію і гідрогенхлориду за підвищеної температури ізомеризуються в *m*-дихлорбензен. За 160°C утворюється рівноважна суміш, яка містить 54% *мета*-, 30% *пара*- і 16% *орто*-ізомеру.

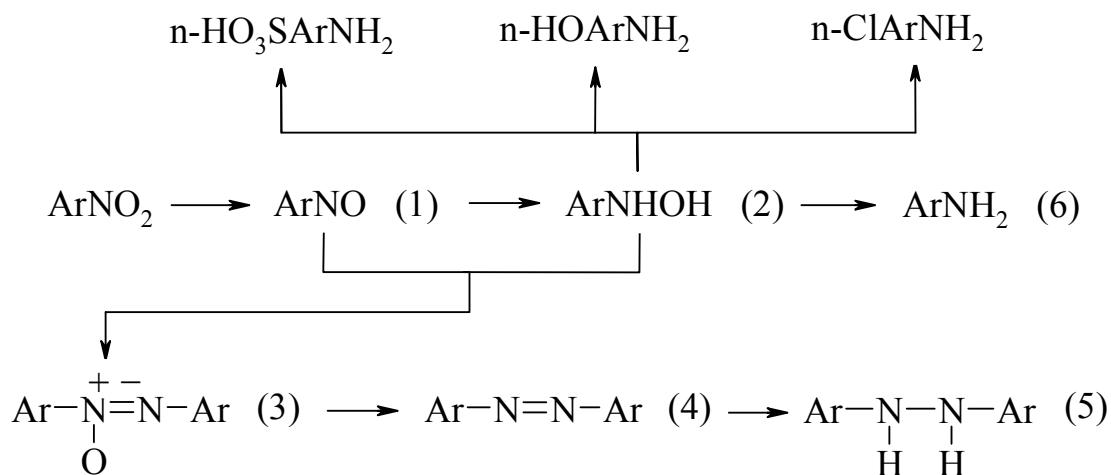
1-Хлоронафтален за 20-50°C в присутності хлористого алюмінію ізомеризується в 2-хлоронафтален. Більш гладко ізомеризація протікає над алюмосилікатним каталізатором або в потоці гідрогенхлориду над оксидом алюмінію. Вміст 2-хлоронафталену в суміші складає 55-60%.

### Бромовання

У виробничій практиці бромовання проводять в значно менших масштабах, ніж хлорування. Через високу вартість броду, який значно дорожчий за хлор, процес намагаються провести так, щоб розхід броду був мінімальний. З цією метою в реакційну масу вводять окисник (хлор, гіпохлорит натрію) для перетворення гідрогенброміду в бром. У промисловості бромовання використовують для отримання цінних галогенопохідних.

## 2.7. Практика відновлення

Відновлення ароматичних нітросполук - це один з основних методів отримання ароматичних амінів. Ароматичні аміносполуки використовують в синтезі всіх класів органічних барвників. У процесі відновлення ароматичних нітросполук може бути отриманий ряд продуктів: нітрозопохідні (1), гідроксиаміносполуки (2), азоксипохідні (3), азосполуки (4), гідразосполуки (5) і аміни (6). Напрямок реакції відновлення залежить як від природи відновника, так і від умов відновлення:



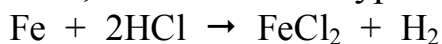
Вплив умов відновлення на його результати пояснюється багатостадійністю цього процесу. Під час відновлення утворюються арилгідроксиламіни, які є надзвичайно реакційно здатними продуктами, що спроможні взаємодіяти не тільки з відновником, але і з присутніми в реакційній масі нітрозосполуками. Крім того, залежно від рН середовища і природи відновника арилгідроксиламіни здатні здійснювати різні перетворення. У разі відновлення металами в сульфатній кислоті арилгідроксиламін здатний перетворюватися в аміногідроксисполуку, тобто одночасно з відновленням нітрогрупи в молекулу вводиться гідроксигрупа. Під час відновлення металами в хлоридній кислоті часто утворюються хлорозаміщені аміни, тобто крім утворення аміногрупи в ядро вступає хлор.

Відновлення нітросполук до амінів проходить гладко в тому випадку, коли швидкість перетворення арилгідроксиламіну в амін значно вища від швидкості інших реакцій арилгідроксиламіну. Це спостерігається у випадку відновлення нітросполуки залізом в присутності розчинів електролітів, а також під час відновлення нітросполук сульфатами металів у лужному середовищі, залізом у сильнокислому середовищі. Однак у разі відновлення нітросполук металами (цинком) в лужному середовищі швидкість перетворення арилгідроксиламіну в амін значно менша, ніж швидкість взаємодії арилгідроксиламіну з нітрозосполукою з утворенням азоксисполуки. Азоксисполука, яка утворюється в такому випадку, надалі відновлюється до азо- і гідразосполук.

#### *Відновлення залізом в середовищі електроліту*

Метод відновлення нітросполук до амінів дією заліза в середовищі електроліту є одним з основних технічних способів отримання ароматичних амінів. Реакція була відкрита в 1854 році французьким хіміком Антуаном Бешаном. Для цього методу характерні: високий вихід цільового продукту, відсутність побічних продуктів, дешевизна відновника і простота технологічного обладнання.

Як електроліт використовують солі феруму(III) (хлорид, ацетат, форміат), солі амонію (сульфат, хлорид), інколи хлорид натрію і сульфат феруму(II). Зазвичай до водного розчину електроліту за нагрівання і розмішування додають залізо у вигляді стружки і нітросполуку та нагрівають реакційну масу до температури кипіння. Іноді електроліт готують безпосередньо в апараті для відновлення обробкою заліза хлоридною, оцтовою або мурашиною кислотою.



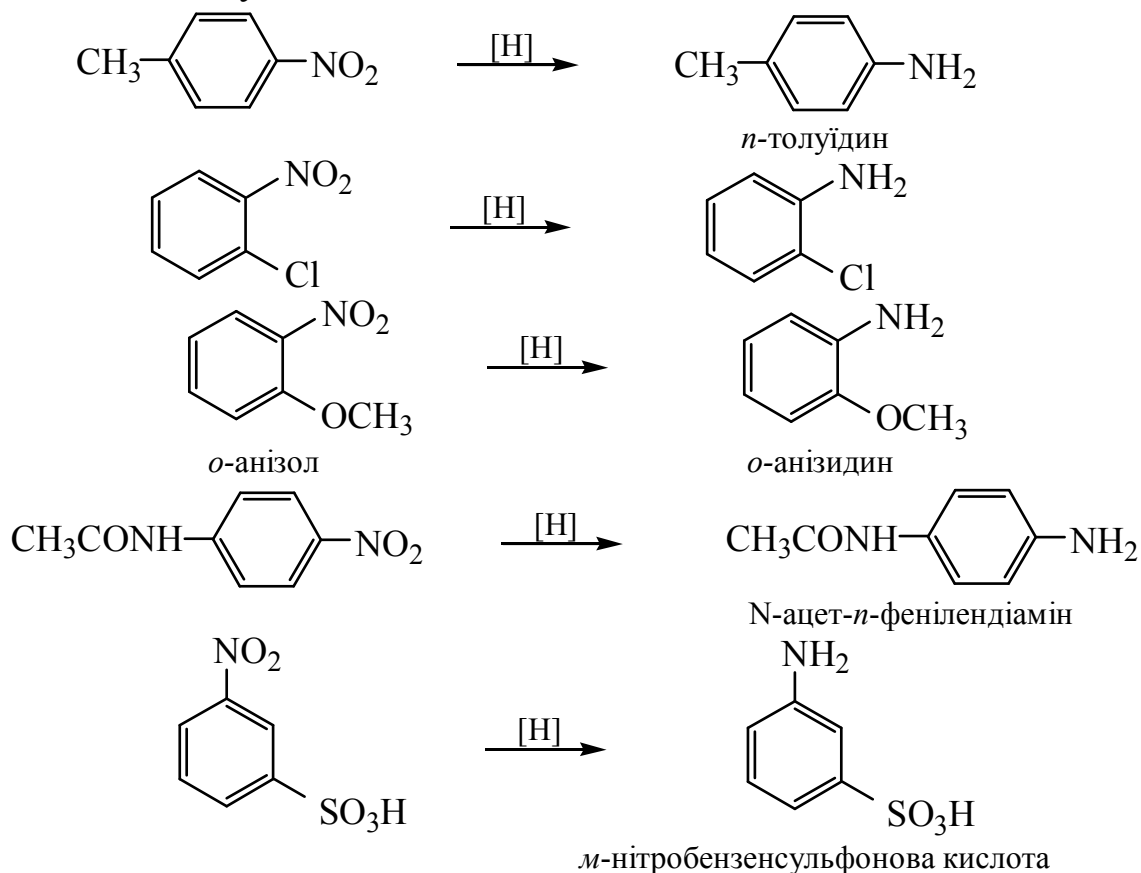
Це процес протравлення чавуну (сірого). Зерниста будова збільшує поверхню реакції.

Кількість електроліту зазвичай складає 0,1-0,2 молі на моль

нітросполуки. Найвища швидкість відновлення спостерігається у разі використання хлоридів амонію і феруму, дещо менша швидкість – під час використання сульфату амонію. У реакційній масі вільна кислота відсутня і відновлення проходить в нейтральному або навіть в слаболужному середовищі, в основному на поверхні заліза. Розрахункове рівняння реакції відновлення ароматичних нітросполук залізом в присутності електроліту має вигляд:



Відновленням нітросполук чавунною стружкою в середовищі електроліту отримують *o*- і *n*-толуїдини, *o*-хлоранілін, 2,5-дихлоранілін, *N*-ацет-*n*-фенілендіамін, *n*-фенілендіамін, *m*-фенілендіамін. Недоліком методу відновлення залізною стружкою є необхідність утилізації залізного шламу, який забруднений амінами. Тому тепер цей метод поступається методу каталітичного відновлення воднем:

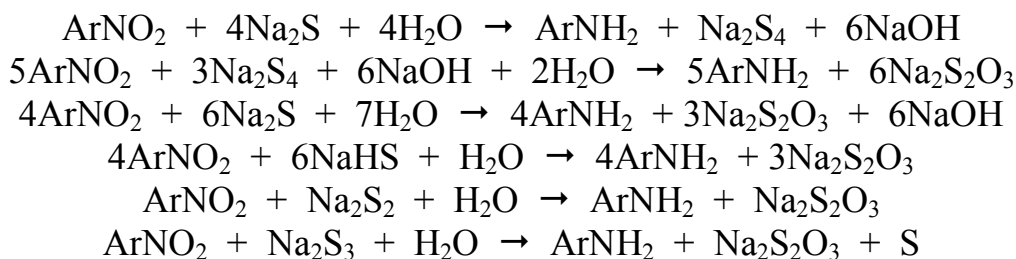


#### *Відновлення розчинами сульфідів у лужному середовищі*

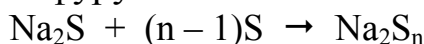
Відновлення ароматичних нітросполук розчинами сульфідів історично найстаріший метод відновлення. У 1842 році Зінін вперше отримав анілін з нітробензену з використанням сульфиду амонію.

Як відновник використовують сульфід натрію, гідросульфід натрію і полісульфіди натрію  $\text{Na}_2\text{S}_n$  ( $n = 2; 2,5; 3$ ). Відновлююча дія ґрунтується на здатності сульфідів натрію окиснюватись з утворенням тіосульфатів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . У ди- і тринітросполуках вони відновлюють лише одну нітрогрупу, тому їх застосовують для часткового відновлення:

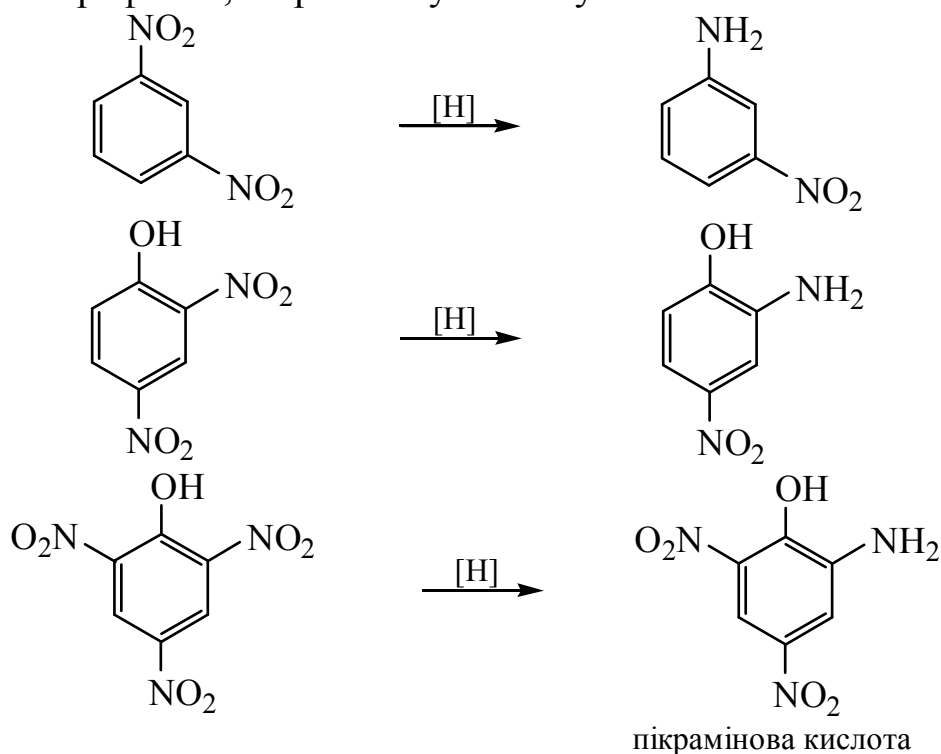




Полісульфіди отримують із сульфідів нагріванням його з точно розрахованою кількістю сульфуру:



При використанні гідросульфідів натрію отримують *m*-нітроанілін, 2-аміно-4-нітрофенол, пікратінову кислоту:

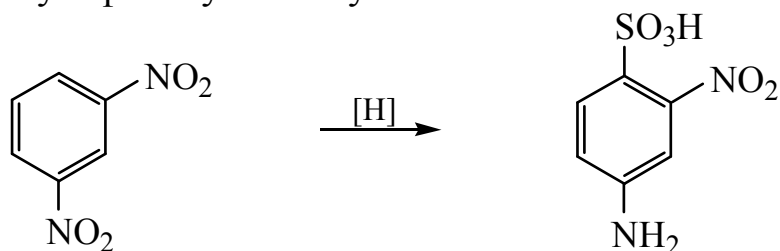


Практично відновлення проводять шляхом додачі до нагрітої суспензії нітросполуки у воді за сильного перемішування 15-25% розчину сульфідів. Для повного відновлення беруть 20-50% надлишку сульфідів. Відновлення протікає в достатньо сильному лужному середовищі. Температура 80-90°C, іноді 100-120°C.

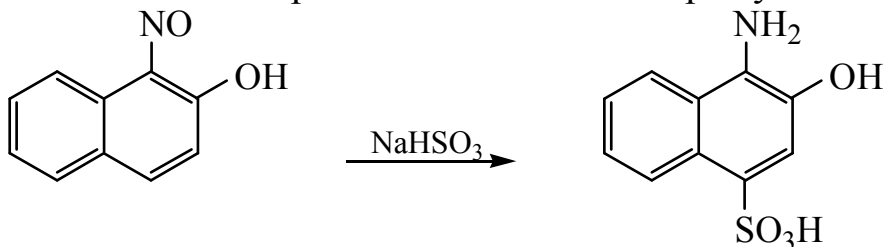
#### Відновлення сульфитами

У разі відновлення ароматичних нітросполук сульфитами поряд з утворенням аміногрупи в ароматичне ядро вступає сульфогрупа. Тому в реакційній суміші крім аміну присутні аміносульфонові кислоти, а іноді навіть амінодисульфонові кислоти. Як відновник використовують кислі і середні солі сульфитної кислоти (гідросульфіти і сульфіти). Наявність в ароматичному ядрі нітросполуки електронодонорних замісників сприяє утворенню амінів, а електроноакцепторних замісників або системи конденсованих ароматичних кілець сприяє утворенню аміносульфонових кислот. Зокрема під час нагрівання *m*-динітробензену з

розчином сульфїту натрію та наступним кип'ятінням утвореного розчину в якості основного продукту реакції отримують 4-аміно-2-нітробензен-1-сульфонову кислоту.

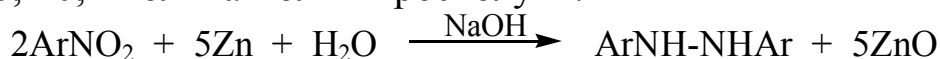


Гідросульфїт натрію використовують у виробництві 4-аміно-3-гідроксинафтален-1-сульфонової кислоти (ЕХТ к-ти). У процесі взаємодії 2-гідрокси-1-нітрозонафтален і гідросульфїту натрію (не менше 2 моль) за 5°C з наступним підкисленням реакційної маси сульфатною кислотою і нагріванням до 50-60°C отримують ЕХТ к-ту:

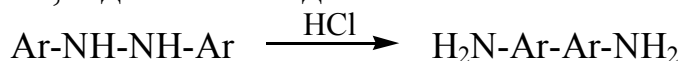


#### *Відновлення металами в лужному середовищі*

Відновлення металами в лужному розчині приводить до азокси-, азо- і гідразосполук. На практиці використовується відновлення нітросполук цинковим пилом у середовищі гідроксиду натрію. Кількість цинку, який беруть на реакцію, на 10-15% перевищує теоретичну. Хоч за рівнянням реакції луг не витрачається, на практиці його витрата складає 0,1-0,2 моль на моль нітросполуки.



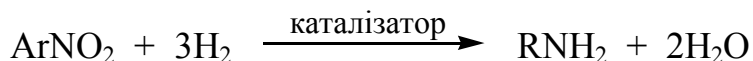
Кінцевим продуктом відновлення є гідразосполука, яка зазнає бензидинового перегрупування з утворенням діаміну ряду біфенілу. Перегрупування здійснюють під дією хлоридної або сульфатної кислоти за пониженої температури (0-5°C). Основним продуктом перегрупування є 4,4'-діамінопохідне:



#### *Каталітичне відновлення воднем*

Каталітичне відновлення воднем для отримання ароматичних амінів набуває все більшого значення і витісняє в ряді випадків як відновлення чавунною стружкою в середовищі електролітів, так і відновлення сульфїдами металів.

Парофазне відновлення використовують для отримання багатотоннажних продуктів.



У таких процесах нітросполука випаровується, змішується з надлишком водню і пропускається через контактний апарат, заповнений твердим каталізатором. Процес відновлення іде на поверхні каталізатора до повного перетворення нітросполуки в амін. Реакційне тепло відводиться або надлишком водню, або теплоносієм. Реакційні гази охолоджуються, амін конденсується, а надлишок водню повертається в цикл. Каталізатором можуть служити активовані сплави ніколу, алюмінію, вольфраму, купруму нанесені на оксид сіліцію. Найкращий – купрум, так як його дія поширюється тільки на  $\text{NO}_2$ -групу, не зачіпаючи ароматичного ядра. На даному каталізаторі перетворення нітробензен  $\rightarrow$  анілін починається за  $230^\circ\text{C}$ , робоча температура –  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Вихід аніліну становить 98%.

Для збільшення концентрації водню в системі процес можна вести під тиском в автоклавах. Нітросполуку, змішану з твердим каталізатором, обробляють під тиском до зупинки поглинання водню. Після відстоювання утвореного аміну від каталізатора його відсмоктують і очищують. Каталізатор – металічний нікол (можливо Pt, Pd).

Використовують також нікол Ренея. Його отримують, обробляючи стоп Ni–Al їдким натром до повного олужнення алюмінію. Отриманий при цьому дрібноподрібнений нікол має велику поверхню і дуже активний. Каталізатор зберігають під водою або спиртом.

## 2.8. Практика заміщення сульфогрупи

### 2.8.1. Лужний гідроліз ароматичних сульфонових кислот

У 1864 році Дюзар, Вюрц і Кекуле (незалежно один від одного) показали, що під дією розтопленого лугу на бензенсульфову кислоту проходить заміщення сульфогруп гідроксилом і утворення фенолу.



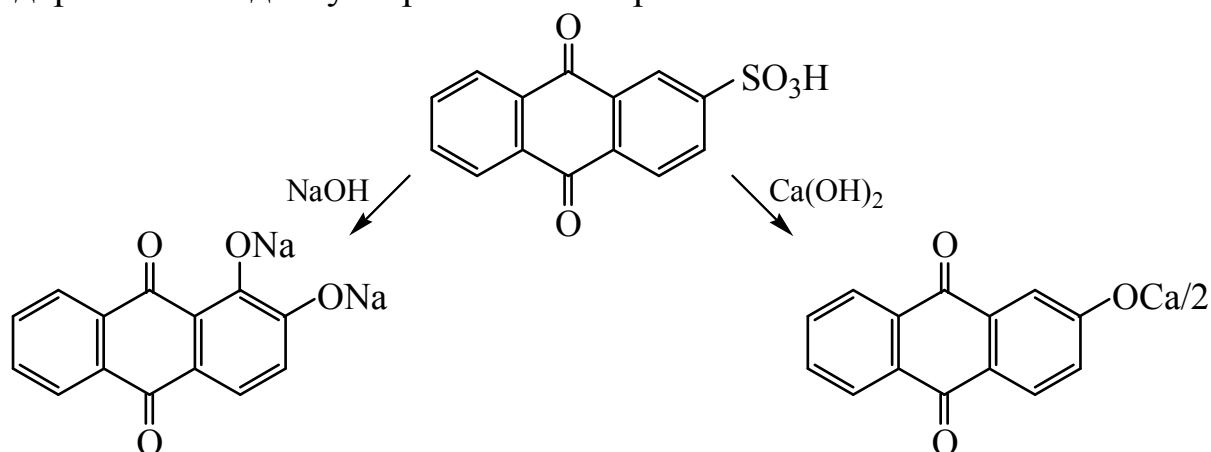
Для цього використовують гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію (в ряду антрахінону). Найчастіше використовують їдкий натр, як більш дешевий, хоча і менш реакційноздатний, ніж КОН. У деяких випадках використовують суміш NaOH і КОН, яка має більш низьку температуру топлення, ніж кожний реагент окремо ( $t_{\text{топл. NaOH}} 328^\circ$ ,  $\text{KOH } 360^\circ\text{C}$ ), що дозволяє вести процес за більш низьких температур.

Лужне гідроліз можна здійснити трьома методами:

- 1) за атмосферного тиску – так зване відкритий лужний гідроліз;
- 2) автоклавний лужний гідроліз (використовують водні розчини лугів). Застосовують цей спосіб за наявності в ароматичній сполуці

декількох сульфогруп, тільки частина яких заміщується гідроксилом або у випадку заміни  $\text{SO}_3\text{H}$  в аміноссульфонових кислотах, так як в більш жорстких умовах відкритого лужного гідролізу аміногрупа також заміщається гідроксигрупою;

3) автоклавний лужний гідроліз з вапном. Використовують коли перші два способи призводять до введення двох гідроксигруп. Наприклад під час лужного топлення антрахінон-2-сульфонату відкритим методом утворюється алізарат:



Для лужного гідролізу за атмосферного тиску використовують гідроксид натрію як в твердому, так і у вигляді 40-42% або 70-73% розчинів. У разі використання розчинів лугу його упарюють до концентрації 80-85%; якщо використовують твердий луг до його розплаву додають 10% води. Все це дозволяє отримати плав, який рухомий за 270-290°C, і створити сприятливі умови для проведення реакції. Для успішного проведення реакції, сіль сульфенової кислоти повинна мати мінімальну кількість мінеральних солей. В іншому випадку спостерігається неповна розчинність солі сульфенової кислоти в розплав лугу, що приводить до зниження рухливості плаву і можливих перегрівів, а це підгоряння плаву і навіть можливе горіння всієї маси. Теоретично для лужного гідролізу необхідно 2 моль лугу на моль сульфенової кислоти, практично використовує надлишок лугу (2,1-2,4 моль). Загальний метод проведення лужного гідролізу полягає в наступному: в розплав лугу за 275-280°C поступово вносять сіль сульфенової кислоти у вигляді сухого подрібненого порошку або насиченого розчину. Вода поступово випаровується, але її кількість в масі поповнюється за рахунок реакційної води. Вода, яка виділяється, сприяє кращому перемішуванню реакційної маси. Після загрузки всієї сульфенової кислоти піднімають температуру реакційної маси до необхідної (300-340°C). Готовий плав містить феноксид натрію, сульфід натрію, а також невелику кількість вільного лугу. Контроль за процесом лужного гідролізу здійснюють, визначаючи вміст в плаві вільного лугу. Після закінчення реакції плав виливають на воду – це так зване гасіння

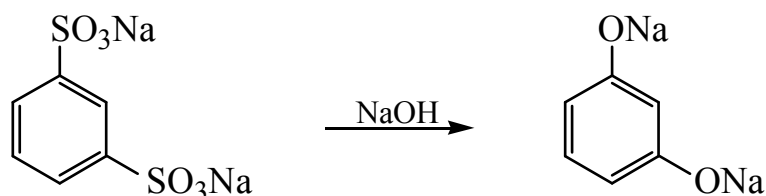
плаву. В отриманому розчині виділяється в осад сульфід натрію, який відфільтровують, а з фільтрату підкисленням виділяють гідроксисполуку, яку відправляють на очистку. Метод отримання фенолу лужним гідролізом є найстарішим, але в останній час він практично втратив своє значення.

#### Отримання 2-нафтолу

Натомість отримання 2-нафтолу методом лужного гідролізу зберігає свою актуальність. Цей метод синтезу є єдиним економічним способом отримання  $\beta$ -нафтолу. Для отримання 2-нафтолу в плавильний котел завантажують 80-85% розчин лугу, а потім за 300-310°C нафтаген-2-сульфонову кислоту у вигляді 81-85% пасту. Масу нагрівають до 325-335°C. Після закінчення реакції плав, який містить біля 40% нафтоксиду натрію, біля 35% сульфід натрію, 3% вільного лугу і 1-2% непрореагованої сульфонові кислоти, вивантажують на воду. Розчин нафтоляту натрію підкисляють діоксидом сульфуру, при нагріванні розділяють шари нафтолу і сульфід. Нафтольний шар промивають водою, зневоднюють, переганяють під вакуумом.

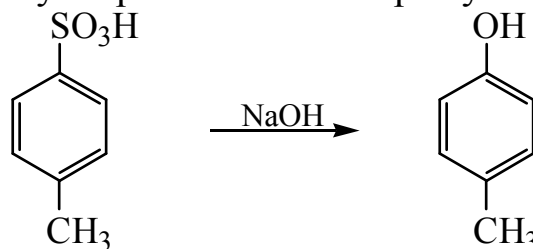
#### Отримання інших гідроксисполук.

Крім промислово важливого 2-нафтолу методом лужного гідролізу отримують 1,3-дигідроксибензен (резорцин). Використовують сухий бензен-1,3-дисульфонат натрію і лускоподібний луг, процес проводять за 300-380°C.



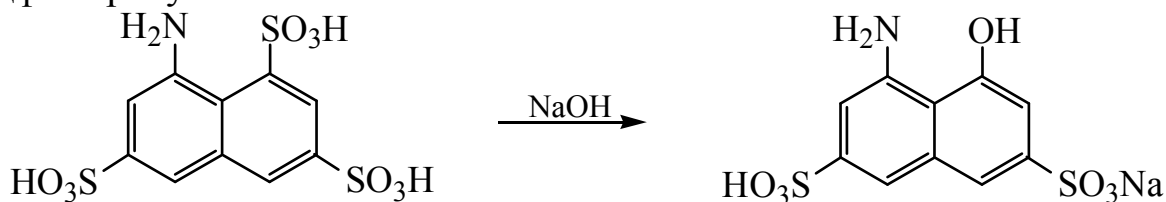
Резорцин, який виділяється після підкислення, добре розчиняється у водних розчинах солей і не виділяється під час нейтралізації плаву. Для вилучення резорцину використовують екстракцію нейтралізованого плаву органічним розчинником – діетиловим ефіром, бутиловим спиртом. З розчину резорцину в бутиловому спирті спирт відганяють з парою, а резорцин переганяють в вакуумі і кристалізують.

Аналогічно фенолу в промисловості отримують *n*-крезол.



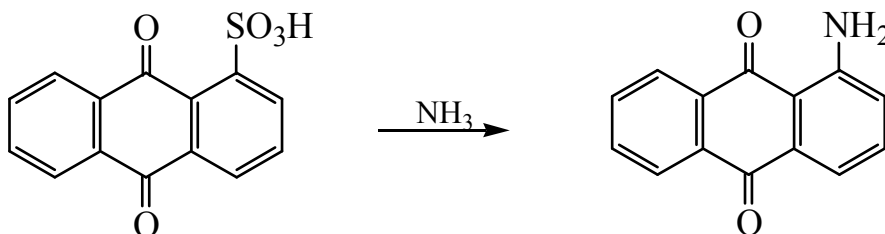
Лужний гідроліз є заключною стадією в процесі отримання Аш кислоти. Реакцію проводять за нагріванні до 178-182°C, тиску 5-6 атм і

вмісту лугу 23,5%. Після закінчення реакційну масу виливають в розведену сульфатну кислоту, моноватрієву сіль Аш кислоти відфільтровують:



### 2.8.2. Заміщення сульфогрупи іншими замісниками

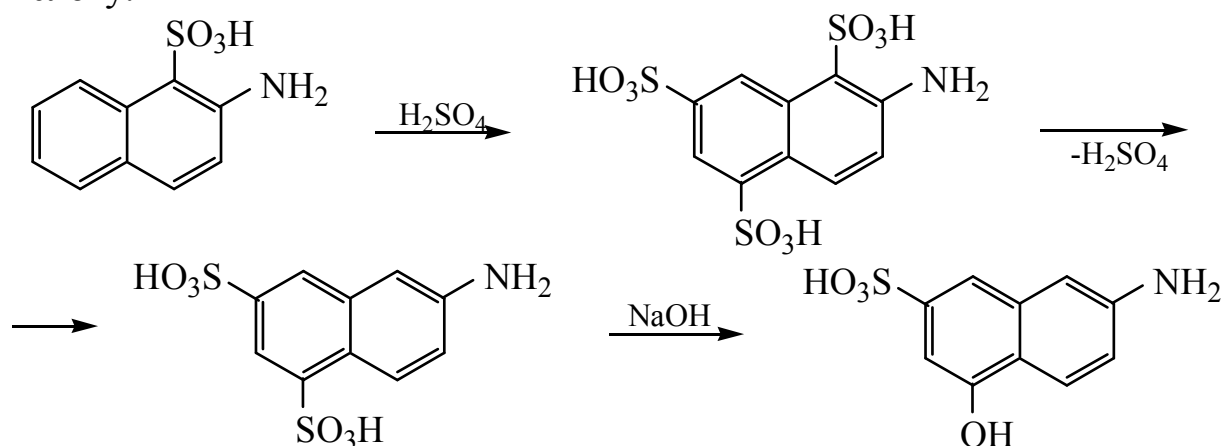
Заміщення сульфогрупи аміногрупою має обмежене значення внаслідок малої рухливості сульфогрупи і використовується, в основному, у ряду антрахінону. Реакцію проводять за тривалого нагрівання солі антрахінонсульфонової кислоти з водним розчином амоніаку за 170-200°C під тиском. Таким чином отримують 1-аміноантрахінон.



У ряду антрахінону сульфогрупа може замінюватися атомом хлору. Цю реакцію використовують для отримання  $\alpha$ -хлорантрахінонів 1-хлор-, 1,5-дихлор- і 1,8-дихлорантрахінонів. Так, наприклад, якщо до розчину солі антрахінон-1-сульфонової кислоти в розбавленій хлоридній кислоті (4,5%) за нагрівання до 96-98°C поступово додавати розчин хлорату натрію  $\text{NaClO}_3$ , тоді сульфогрупа гладко замінюється атомом хлору і утворюється 1-хлорантрахінон.

Реакція сульфонування зворотня, тому сульфонові кислоти здатні гідролізуватися з відщепленням сульфогрупи. У процесі синтезу ряду проміжних продуктів виникає необхідність тимчасового введення сульфогрупи в ароматичне ядро для придання сполуці розчинності і особливої реакційної здатності. Надалі сульфогрупу необхідно видалити, тобто замінити атомом гідрогену. Зазвичай, це здійснюють нагріванням сульфонові кислоти з мінеральною кислотою. Цю реакцію необхідно розглядати як каталітичну, де каталізатором є кислота. Як правило, сульфонові кислоти, які легко утворюються, найбільш легко гідролізуються. У бензенсульфоновій кислоті сульфогрупа відщеплюється легше, ніж у бензен-1,3-дисульфоновій кислоті, а в ряду нафталену сульфогрупа в  $\alpha$ -положенні гідролізується легше, ніж в  $\beta$ -положенні. Гідролізу сульфогрупи сприяє наявність в ароматичному кільці електронодонорних груп. Сульфонові кислоти, які містять атом

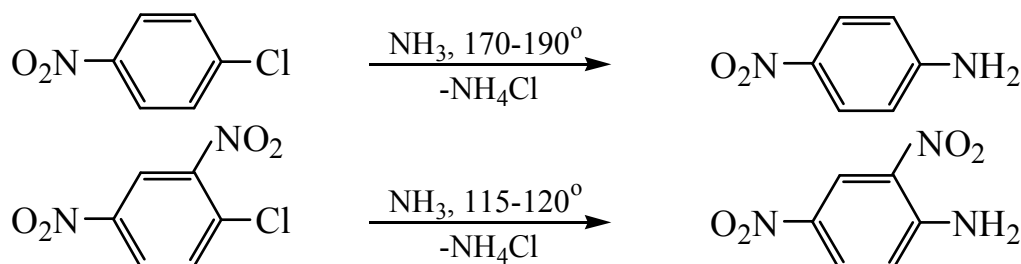
галогену або електроноакцепторні замісники, гідролізуються важче. Так, у виробництві І-кислоти як вихідний продукт використовують 2-амінонафтален-1-сульфонову кислоту (кислоту Тобіаса). За наявності сульфогрупи в положенні 1 подальше сульфування однозначно приводить до вступу сульфогруп в положення 5 і 7 з утворенням 6-амінонафтален-1,3,5-трисульфенової кислоти. Далі сульфогрупу в положенні 5 необхідно видалити, що приводить до 6-амінонафтален-1,3-дисульфенової кислоти, яка під час лужного плавлення переходить в І-кислоту:



## 2.9. Практика заміщення атому галогену

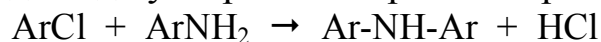
Атом галогену в ароматичному ряді може бути заміщений групами, які містять нітроген. Найважливішими групами, котрими практично заміщається атом хлору в ароматичних сполуках є аміногрупа, ариламінгрупа і алкіламіногрупа. Під час взаємодії арилгалогенідів з первинними і вторинними амінами виділяється гідрогенхлорид, для зв'язування якого використовують лужний агент (гідроксид натрію, карбонат натрію або калію, ацетат натрію і т.п.), а в деяких випадках використовують надлишок реагенту.

Обмін атому галогену на аміногрупу здійснюється, зазвичай, нагріванням галогенопохідної ароматичної сполуки з концентрованим розчином амоніаку (не менше 4 моль на 1 моль арилгалогеніду). За наявності в молекулі хлорозаміщеної сполуки груп, що збільшують рухливість атому хлору, реакція з амоніаком проводиться за температур до  $200^\circ\text{C}$  і під тиском до 10 МПа.

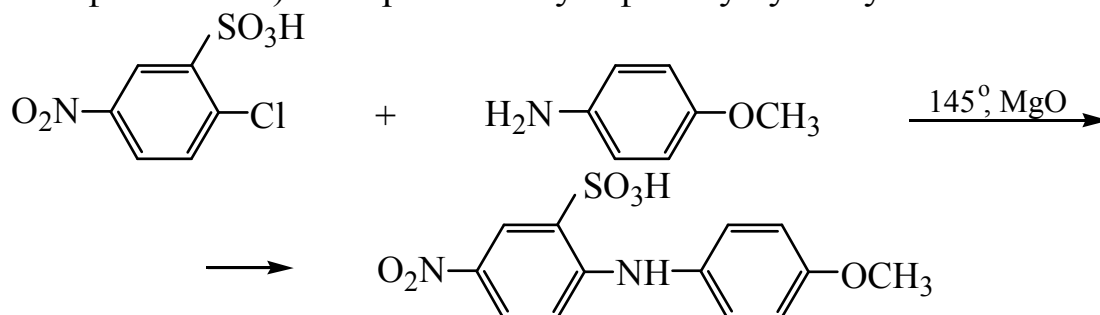


Як правило, заміщення атому хлору аміногрупою проходить з досить високим виходом (до 90% і вище).

Заміщення ариламіногрупою здійснюється під час взаємодії ароматичної сполуки, що містить галоген, з первинними ароматичними амінами, яка приводить до утворення вторинних ароматичних амінів.



Первинні ароматичні аміни реагують з галогенопохідними ароматичних сполук з меншою швидкістю, ніж амоніак. Це викликано значно меншою основністю ароматичних амінів порівняно з амоніаком або первинними алкіламінами. Наприклад,  $pK_a$  для амоніаку 9,25, для метиламіну 10,62, для *n*-фенілендіаміну 6,3, і для *n*-анізидіну 5,3. Тому для заміщення атому галогену ариламіногрупою використовують галогенопохідні сполуки, в яких галоген достатньо рухливий, тобто активований електроноакцепторною групою. За допомогою цієї реакції в промисловості отримують ряд цікавих амінодифеніламінів, що використовуються для синтезу барвників, наприклад, 2-(4-метоксифеніламіно)-5-нітробензенсульфонову кислоту.



Заміщення гідроксильною групою атома хлору поряд з лужним гідролізом служить одним з методів отримання ароматичних гідроксисполук, наприклад фенолу. Заміщення атому хлору в ароматичних сполуках можна здійснити двома методами: пропусканням парів хлорароматичної сполуки і води над каталізатором (парофазний гідроліз) або дією розчину гідроксиду натрію (лужний гідроліз). Під час парофазного гідролізу в якості каталізаторів використовують силікагель і фосфати на пористих носіях. Активність каталізаторів може бути підвищена добавками солей купруму, ніколу, аргентуму і т.п. У промисловості метод парофазного отримання фенолу здійснюють за 450-500°C на каталізаторі фосфаті кальцію активованому солями купруму. Отримання фенолу за цим методом може бути суміщено з отриманням хлоробензену окиснювальним хлоруванням бензену гідрогенхлоридом у присутності кисню повітря.

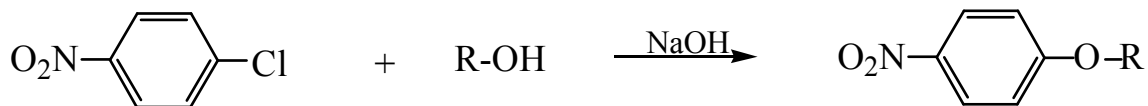


У випадку лужного гідролізу арилхлоридів кількість лугу повинна складати не менше 2 моль на 1 моль арилхлориду. Хлоробензен реагує з NaOH за температури вище 300°C, а 1,3-динітро-4-хлоробензен

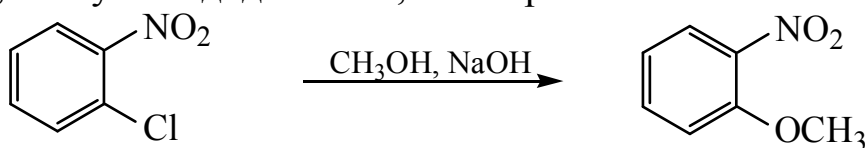


перетворюється в 2,4-динітрофенол уже за кип'ятіння з водним розчином гідроксиду натрію і атмосферного тиску.

Заміщення алкоксигрупою зазвичай використовують для отримання алкілових етерів нітрофенолів і здійснюють дією відповідного спирту на нітрохлоробензени в присутності лугу:

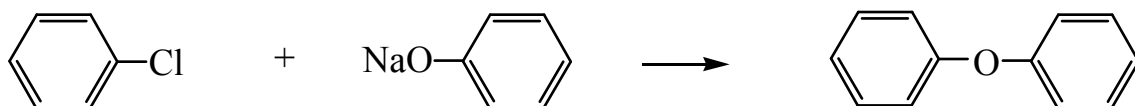


Взаємодію хлорозаміщених зі спиртовим розчином лугу проводять з використанням надлишку спирту. Надлишок спирту, зменшує концентрацію води в реакційній масі, зміщує рівновагу вправо, до утворення алкоксиду натрію, що сприяє зменшенню побічного утворення гідроксисполуки. Гідроксид натрію беруть у кількості, яка близька до теоретично необхідної. Реакцію нітрохлоробензенів зі спиртовими розчинами лугу проводять зазвичай за нагрівання до 90-100°C і невеликого тиску (біля 0,3 МПа). Найбільший практичний інтерес представляє отримання цим методом *о*- і *п*-нітроанізолів і *п*-нітрофенетолу, які використовують для отримання відповідно *о*-анізидину і діанізидину, *п*-анізидину, *п*-фенітидину. Для отримання *о*-нітроанізолу до розчину 1-нітро-2-хлоробензену в метанолі, нагрітому до 90-95°C, поступово додають 13,5%-ий розчин NaOH в метанолі.

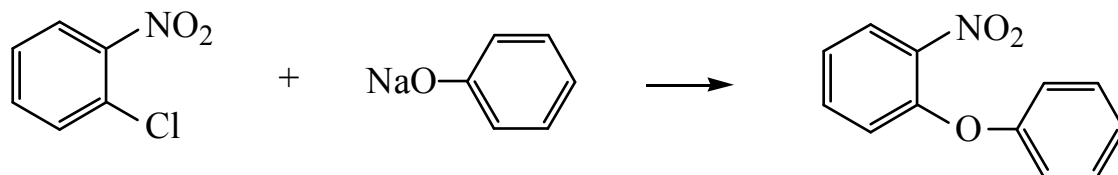


Після закінчення реакції надлишок лугу нейтралізують сульфатною кислотою і відганяють спирт. Залишок розбавляють водою і відділяють *о*-нітроанізол.

Заміщення арилоксигрупою атому галогену використовують для отримання дифенілового етеру і його заміщених. Дифеніловий етер може бути отриманий взаємодією хлоробензену з феноксидом натрію в присутності міді за 200°C або як побічний продукт в виробництві фенолу лужним гідролізом хлоробензену:



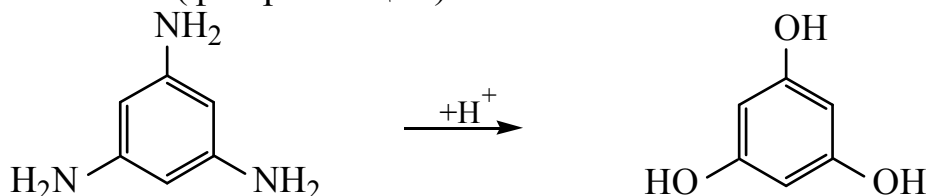
У сполуках, які містять нітрогрупу в *орто*- і *пара*-положеннях до атому галогену, заміщення арилоксигрупою йде навіть без каталізатора. Так, у разі тривалого нагрівання 1-нітро-2-хлоробензену з фенолятом натрію (невеликий надлишок) у фенолі за 95-105°C отримують 2-нітродифеніловий етер, під час відновлення якого утворюється амін, що використовується для синтезу барвників:



## 2.10. Практика заміщення аміногрупи

### *Кислотний гідроліз аміносполук*

Для гідролізу аміносполук зазвичай використовують розведені сульфатну або фосфатну кислоту. Аміни ряду бензену, які не містять електроноакцепторних груп, дуже важко перетворюються в гідроксизаміщені. Тільки за 300-450°C у присутності фосфатної кислоти можна здійснити перетворення аніліну в фенол. Значно легше гідролізуються фенілендіаміни і амінофеноли. Так гідроліз 1,3,5-триамінобензену проходить вже під час звичайного кип'ятіння з водним розчином кислот, при цьому кількісно утворюється 1,3,5-тригідроксибензен (флюороглюцин).

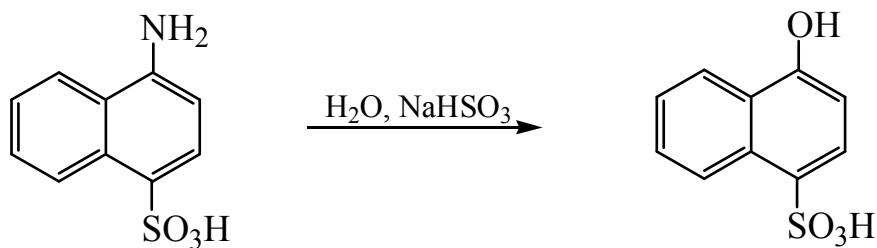


Практичне значення має заміна аміносполук в нафталеновому ряді. Зазвичай реакцію проводять нагріванням відповідного аміну з водним розчином сульфатної кислоти за 200°C. Так, під час нагрівання 1-нафтиламіну з 30% сульфатною кислотою за 170-180°C і тиску 1 МПа отримують 1-гідроксинафтален. Отримання 1-гідроксинафталену через 1-сульфонафтален недоцільно, так як останній забруднений 2-ізомером.

### *Гідроліз аміносполук дією гідросульфідів*

Для заміщення аміногрупи гідроксигрупою в ряду нафталену використовують, як правило, гідросульфід натрію. У процесі проведення реакції амін кип'ятять з розчином гідросульфіту (3-4 моль на 1 моль аміну) за атмосферного тиску. Надалі реакційну масу обробляють лужним агентом (лугом, содою, вапном) і кип'ятять до повного видалення амоніаку, потім підкислюють і кип'ятять до видалення сульфур діоксиду. Особливо легко проходить заміщення аміногрупи в 2-амінонафтален-1-сульфоновій кислоті. Також сульфогрупа в положенні 4 полегшує гідроліз аміногрупи в 1-положенні. *мета*-Аміносульфонові кислоти в реакцію практично не вступають.

Промисловим значенням гідросульфідного методу гідролізу є отримання 4-гідроксинафтален-1-сульфонові кислоти (кислота Невіль-Вінтера) з 4-амінонафталін-1-сульфонові кислоти.



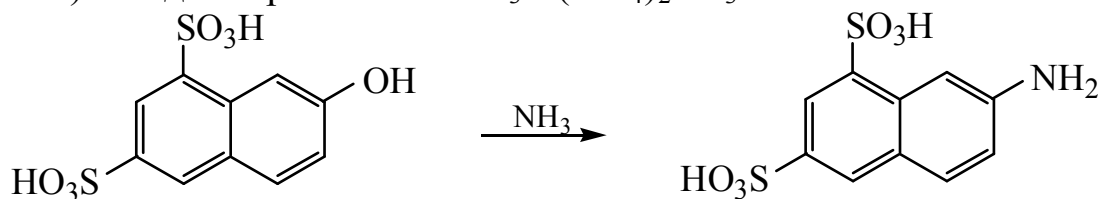
### 2.11. Практика заміщення гідроксигрупи

Практичне значення має заміна гідроксигрупи в нафталеновому ряді, що пов'язане з доступністю  $\beta$ -нафтолу і відсутності технічно придатних методів отримання 2-нітронафталену. Тому важливі 2-амінонафталенсульфонові кислоти отримують амінуванням відповідних гідроксисполук.

Реакція дозволяє за м'яких умов провести заміну гідроксильної групи на аміногрупу з високим виходом в умовах, в яких, за відсутності солі сульфїтної кислоти, гідроксильна сполука не змінюється. Так, взаємодія 2-нафтолу з ароматичними амінами і гідросульфїтом натрію дозволяє отримати 2-ариламінонафталіни у водному середовищі за 110-120°C, тоді як за відсутності гідросульфїту необхідне нагрівання до 260°C з відгонкою води. Амінування нафтолів і гідроксинафталенсульфонових кислот здійснюють нагріванням їх з водними розчинами амоніаку і сульфїту амонію в автоклавах під тиском. Для отримання вторинних і третинних амінів, крім амінуючого агента, вводять натрієву або амонієву сіль сульфїтної кислоти.

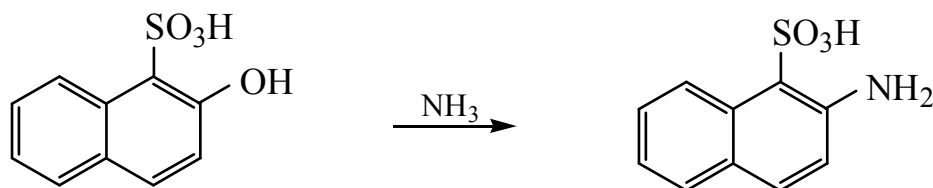
Ця реакція зворотня реакції гідролізу аміногрупи і також протікає через стадію приєднання солей сульфїтної кислоти до таутомерної оксоформи гідроксисполук. Реакція заміщення гідроксигрупи аміногрупою під дією амоніаку і солей сульфїтної кислоти в ряду нафталену має ті ж обмеження використання, що і відповідні реакції гідролізу аміносполук. Сульфогрупа в *мета*-положенні до гідроксигрупи захищає останню від амінування. Сульфогрупа в 1-положенні сприяє заміщенню аміногрупою гідроксигрупи в положенні 2 і 4 під дією амоніаку і сульфїту натрію.

Так, 7-амінонафтален-1,3-дисульфонову кислоту отримують нагріванням 7-гідроксинафтален-1,3-дисульфонової кислоти (Г-кислота) з водним розчином  $\text{NH}_3$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  за 185°C.

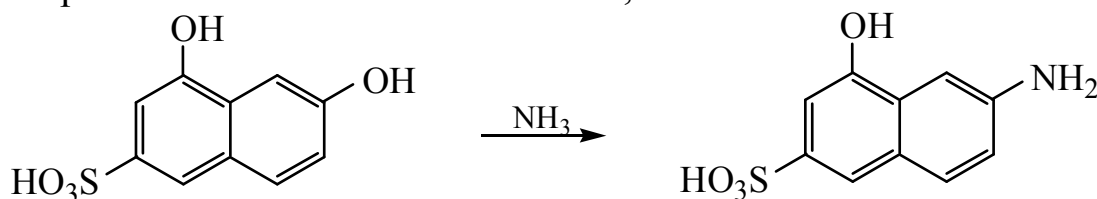


2-Амінонафтален-1-сульфонову кислоту (кислота Тобіаса) у виробництві 7-аміно-4-гідроксинафталін-2-сульфонової кислоти (І-

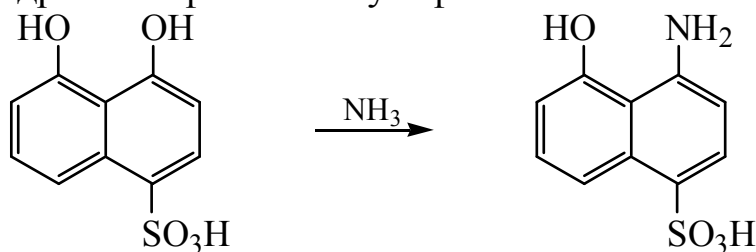
кислота) отримують нагріванням 2-гідроксинафтален-1-сульфонової кислоти за 150°C:



Різна здатність гідроксильної групи до заміщення, залежно від положення сульфогрупи, дає можливість здійснювати за допомогою реакції Бухерера селективне амінування полігідроксипохідних. Так, амінування 4,6-дигідроксинафтален-2-сульфонової кислоти приводить до утворення виключно Гамма-кислоти,



а амінування-4,5-дигідроксинафтален-1-сульфонової кислоти – тільки до 4-аміно-5-гідроксинафтален-1-сульфонової кислоти.



## 2.12. Практика реакції алкілювання

Реакція алкілювання є загальною для гідрокарбонів і сполук з функціональними групами – в аліфатичному, ароматичному, аліциклічному і гетероциклічному рядах. Алкілювання ароматичних сполук алкілгалогенідами в присутності хлориду алюмінію носить назву реакція Фріделя-Крафтса:



Всі алкілюючі агенти за типом зв'язку, який розривається під час алкілювання, можна розділити на групи:

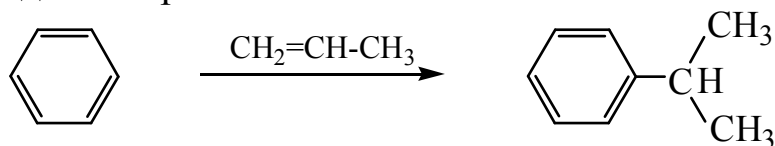
- ненасичені сполуки (олефіни і ацетилен), в яких проходить розрив  $\pi$ -електронного зв'язку між атомами карбону;
- галогенопохідні з достатньо рухливим атомом галогену, який здатний заміщуватися під впливом різних реагентів;
- спирти, етери і естери, у тому числі оксиди олефінів, в яких під час алкілювання розривається зв'язок карбон-оксиген.

Найбільше значення має реакція алкілювання за Фріделем-Крафтсом. Активність алкілгалогенідів залежить від природи галогену і зменшується в ряду:  $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$ . Моно-, ди- і

триалкілгалогеніди з однаковими атомами галогенів обмінюють їх з утворенням ди- і триарилалканів; наприклад у разі взаємодії бензену з дихлорметаном утворюється дифенілметан. Для реагентів всіх типів залежно від характеру алкільної групи активність зменшується в ряду: бензил > *трет*-алкіл > вторинний алкіл > первинний алкіл, відповідно зі збільшенням стабільності карбокатионів. Каталітична активність кислот Льюїса під час алкілювання зменшується в ряду:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ .

Кількість каталізатора коливається від еквімолярного до кількох мольних процентів. Реакція алкілювання є зворотною реакцією, що відображається на ізомерному складі продуктів. у присутності каталізатора  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  *о*- і *п*-діалкілбензени перегруповуються в *мета*-ізомери. Взаємодія 1,4-ди-*трет*-бутилбензену з *трет*-бутилхлоридом у присутності хлориду алюмінію за  $-7^\circ\text{C}$  служить препаративним методом отримання 1,3,5-три-*трет*-бутилбензену (вихід 75%). Легкість переміщення *трет*-бутильної групи дозволяє використовувати її в якості захисної групи для блокування певного положення і двох сусідніх положень з наступним відщепленням за нагрівання в бензені з хлористим алюмінієм. Алкільні катіони, які генеруються під час взаємодії алкілюючого реагенту і каталізатора або у разі відщеплення від аренієвого іону, зазнають типового для карбокатионів скелетного перегруповання з утворенням термодинамічно більш стабільного катіона. Стабільність катіонів зменшується в ряду: третинний > вторинний > первинний. Так під час алкілювання *п*-пропілбромідом утворюються переважно ізопропілзаміщені. Ізомеризація може проходити як до, так і після реакції алкілювання.

Близько 50% бензену, що виробляється, переробляється в етилбензен, 20% в кумол. Кумол отримують алкілюванням бензену пропеном. У рідкій фазі алкілювання ведуть у присутності співкаталізатора – сульфатної кислоти, хлориду алюмінію за  $30-40^\circ\text{C}$  і тиску до 7 атм. Газофазне алкілювання проводять на фосфатному каталізаторі сумішшю бензен: пропан: пропен 8:2:1 за  $250-300^\circ\text{C}$  у присутності водяної пари.



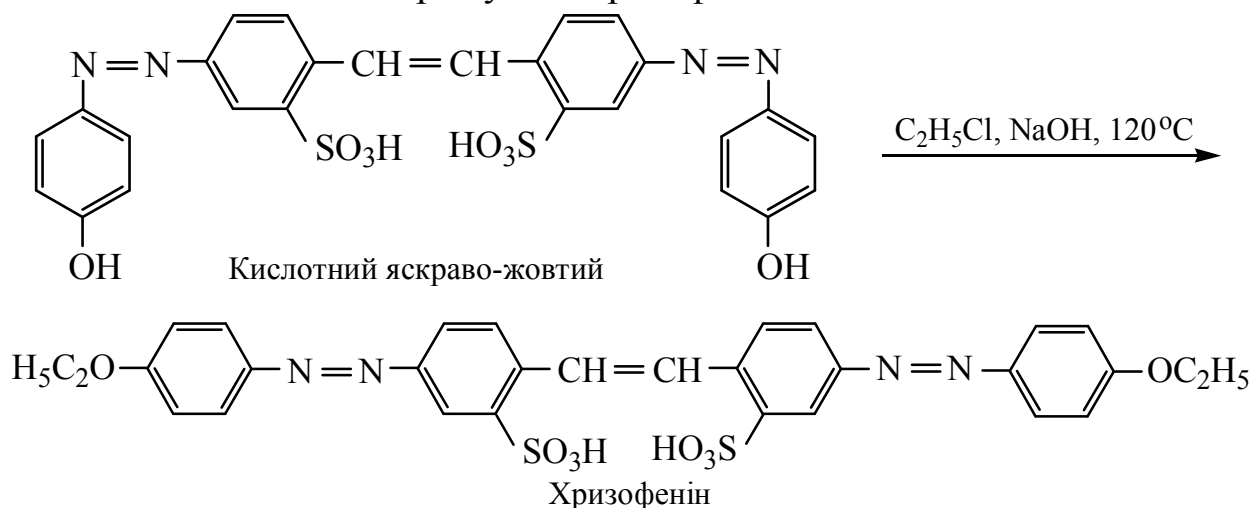
#### *N*-алкілювання ароматичних амінів

Алкілювання ароматичних амінів приводить до жирноароматичних амінів. Так з первинних ароматичних амінів під час алкілювання можуть бути отримані вторинні і третинні жирноароматичні аміни. Алкілювання ароматичних амінів спиртами проводять з добавкою невеликої кількості

кислих агентів (мінеральна кислота, трихлорид фосфору) за 200°C. Зазвичай використовують метиловий і етиловий спирти, мінеральну кислоту – хлоридну або сульфатну (0,05-0,3 моль на моль аміну). Реакцію важко зупинити на певній стадії. Збільшуючи кількість вихідного спирту вдається змістити рівновагу в сторону утворення третинного аміну і четвертинної амонієвої основи. Так для отримання N,N-диметиланіліну використовують 3-4 молі метилового спирту, додають 1-2 моль сульфатної кислоти, реакцію ведуть за 205-215°C. В цих умовах утворюється також сіль четвертинної амонієвої основи і в незначній кількості N-метиланілін. Для перетворення солі амонієвої основи в цільовий продукт, реакційну масу обробляють лугом і нагрівають до 130-170°C. Сіль четвертинної амонієвої основи перетворюється в N,N-диметиланілін.



Алкілування етерами проходить в умовах близьких до алкілування спиртами. Введення в аміногрупу гідроксиетильної групи можна здійснити оксидом етилену. Етиленоксид вводять в реакційну зону поступово в потоці азоту. Реакцію ведуть за 120-140°C. Алкілгалогеніди використовують для алкілування амінів у тих випадках, коли останні не можуть бути проалкіловані спиртами або коли алкілгалогеніди більш доступні. Так дією етилхлориду на анілін за 190-200°C можна отримати в основному діетиланілін. Додаткова обробка етилбромідом дозволяє отримати діетиланілін, практично вільний від домішки етиланіліну. За допомогою бензилхлориду в аміногрупу вводять бензильний залишок. Так дією 1 моль бензилхлориду на 2 моль аніліну за 140°C отримують N-бензиланілін. Алкілування гідроксигрупи в готових барвниках підвищує їх стійкість до дії розчинів лугу. Так дією хлоретану в спиртовому розчині в присутності лугу на барвник Кислотний яскраво жовтий за 120-125°C отримують Хризофенін:

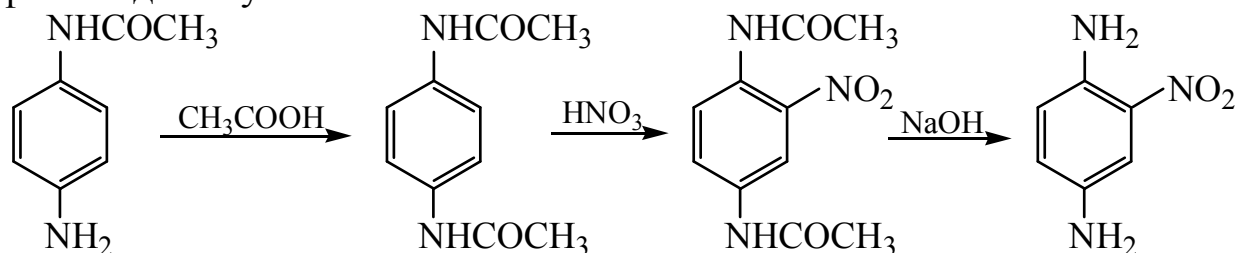


### 2.13. Практика реакції ацилювання

Ацилювання поряд з алкілюванням – найбільш поширена реакція ароматичного заміщення під дією С-електрофілів. Введення ацильної групи приводить до утворення арилкетонів, а у разі внутрішньомолекулярного ацилювання – до циклічних кетонів і хінонів. Введення залишку мурашиної кислоти (формілювання) приводить до утворення альдегідів. У випадку синтезу арилкетонів реагентами служать карбонові кислоти, їх галогеніди, ангідриди, естери, аміді, нітрили. Активність реагенту тим вища, чим більший позитивний заряд на карбонільному атомі карбону в ацильному залишку ( $\text{RCOCl} > (\text{RCO})_2\text{O} > \text{RCOOH} > \text{RCOOAlk}$ ). У разі дії змішаного ангідриду двох карбонових кислот в ароматичне кільце вступає переважно більш електроноакцепторна ацильна група, а за рівної електроноакцепторності більший ацильний залишок. Для збільшення позитивного заряду на атомі карбону, який є реакційним центром, використовують ті ж каталізатори, що і для реакції алкілювання. Активність ацилгалогенідів в залежності від природи галогену зменшується в ряду  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , що протилежно ряду під час алкілюванні алкілгалогенідами, де каталізатор координується за атомом галогену. На 1 моль реагенту зазвичай використовують не менше 1 моль кислоти Льюїса. В якості середовища можна використовувати надлишок субстрату і різні розчинники, які інертні в умовах реакції – дихлоретан, хлороформ, нітробензен,  $\text{CS}_2$ . Реакція ацилювання, як і реакція алкілювання зворотна. О-ацильні похідні фенолів під дією каталізаторів Фріделя-Крафтса перегруповуються в *o*- і *n*-ацилфеноли (перегрупування Фріса).

#### *N*-ацилювання.

Часто ацильний залишок вводиться в аміногрупу ароматичних сполук тимчасово, для надання їм певної реакційної здатності (відповідної орієнтації під час електрофільного заміщення), для захисту аміногрупи (в тому числі і від окиснення), а потім видалення. У такому випадку використовують найбільш дешеві ацилюючі агенти – мурашину або оцтову кислоту. Наприклад, для отримання 2-нітро-*n*-фенілендіаміну:

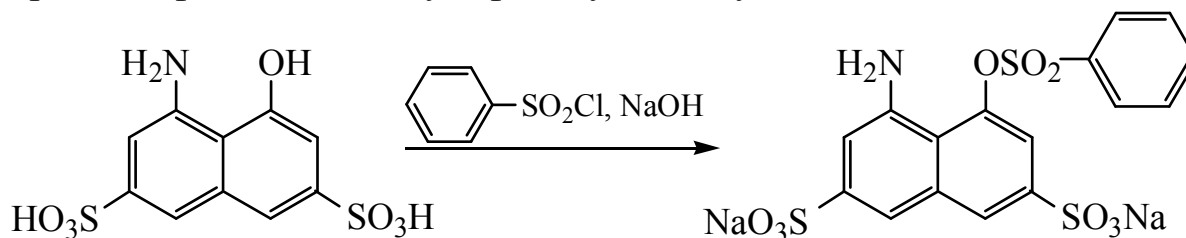


У деяких випадках ацильний залишок зберігається в кінцевому продукті. В такому випадку поряд з мурашиною і оцтовою кислотою використовують фосген, бензоїлхлорид, бензенсульфонілхлорид і т.д.

Реакція ацилювання кислотами зворотна, тому для її успішного виконання використовують надлишок (до 4 моль) кислоти або видаляють воду, що утворилася під час реакції. Так, для введення ацетильної групи використовують оцтову кислоту, краще льодяну, яку беруть з надлишком 10-15%. Ацетилювання проводять за кипіння реакційної маси, вода, що утворилася в реакції, відганяється разом з надлишком кислоти, а температура в масі підвищується до 150-170°C.

#### *О-ацилювання ароматичних гідроксисполук*

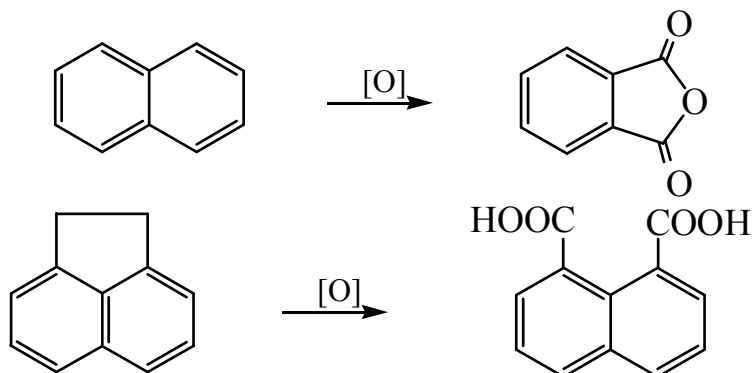
Для ацилювання гідроксисполук використовують хлорангідриди і ангідриди карбонових кислот у водно-лужному розчині. У разі використання хлорангідридів карбонових кислот або сульфонових кислот додають лужні агенти для зв'язування гідрогенхлориду. Крім того під дією лугу гідроксисполука перетворюється в більш реакційноздатний аніон, що збільшує швидкість реакції. У сильно лужному середовищі можливо селективне О-ацилювання аміногідроксисполук. У цих умовах гідроксигрупа іонізована, утворений аніон має значно більшу нуклеофільність, ніж аміногрупа, і ацилюється в першу чергу. Так, в сильно лужному середовищі за низьких температур під час взаємодії Аш-кислоти з бензенсульфонілхлоридом отримують 4-аміно-5-фенілсульфоніл-гідроксинафтален-2,7-дисульфонову кислоту:



### **2.14. Практика реакції окиснення**

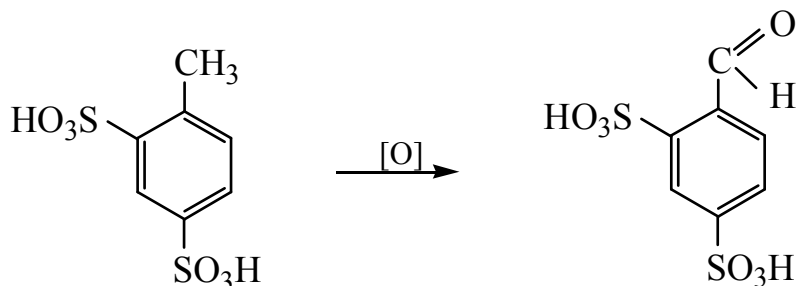
Реакції окиснення можна розділити на ті, що проходять з руйнуванням скелету атомів карбону молекули, і на ті, що проходять без руйнування. До першої групи відносяться реакції окиснення, які протікають з руйнуванням скелету і зменшенням кількості атомів карбону в сполуці або реакції, що протікають з розривом зв'язку карбон-карбон, але без зміни числа атомів карбону. Так під час окиснення нафталену до фталевого ангідриду проходить руйнування зв'язку С-С і зменшення числа атомів карбону, а у разі окиснення аценафтену з утворенням нафтален-1,8-дикарбонової кислоти проходить розрив зв'язку С-С, але кількість атомів карбону залишається без змін.



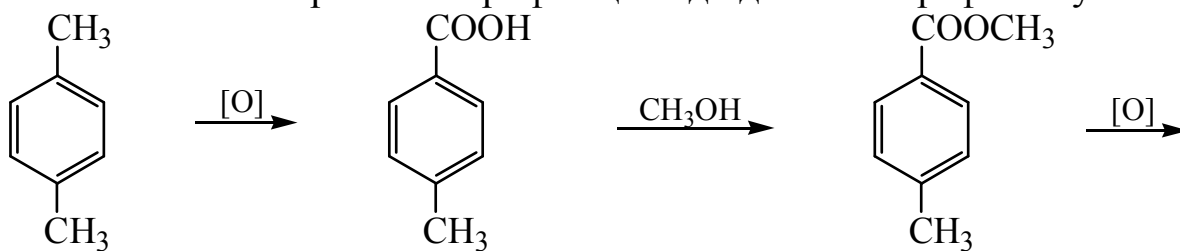


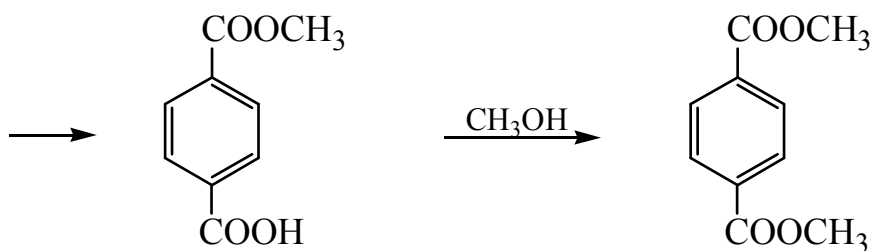
До другої групи реакцій відносяться перетворення сполук, які пов'язані з введенням в них атому кисню: утворенням гідроксигрупи, відщепленням атомів водню. В якості окисників частіше всього використовують неорганічні сполуки (дихромат калію, перманганат калію, оксид мангану(IV), хлорид феруму(III), нітратну кислоту, гідрогенпероксид і т.д.). У деяких випадках в якості окисників можуть використовуватись і органічні оксигеновмісні сполуки (наприклад, нітросполуки). У багатотоннажних виробництвах окиснення проводять дією кисню повітря на каталізаторах. Усі реакції окиснення, як правило, незворотні. Іноді вдається здійснити зворотні реакції, як у випадку кубових барвників. У процесах окиснення виділяється велика кількість тепла. Так під час окиснення толуєну до бензойної кислоти киснем повітря виділяється 567,4 кДж/моль, а у разі окиснення нафталєну до фталєвого ангідриду 1807 кДж/моль і до малєїнового ангідриду 3655 кДж/моль тепла. Тепловий ефект реакції окиснення зростає зі зростанням глибини окиснення; у випадку повного згоряння нафталєну до  $CO_2$  кількість тепла складає 5152 кДж/моль. Виділення під час реакції великої кількості тепла вимагає створення доброго теплообміну у процесі здійснення технологічного процесу.

Серед реакцій окиснення, які проходять без руйнування скелету молекули, найбільше значення має окиснення метильної групи в ароматичних сполуках з утворенням відповідного ароматичного альдегіду або ароматичної кислоти. Для окиснення метильної групи до альдегідної використовують м'які окисники – оксигеновмісні сполуки мангану  $MnO_2$  у водній сульфатній кислоті (температура до  $40^\circ C$ ) або в концентрованій сульфатній кислоті сульфат мангану(III). У разі окиснення толуєн-2,4-дисульфєнової кислоти  $Mn_2(SO_4)_3$  в концентрованій сульфатній кислоті за  $60-120^\circ C$  отримують 4-формілбензен-1,3-дисульфєнову кислоту (бензальдегід-2,4-дисульфєнову кислоту), яка є вихідним продуктом для синтезу трифєнілметанових барвників:



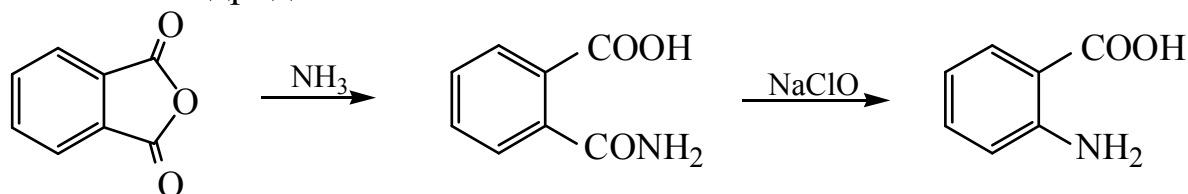
Для окиснення метильної групи до карбоксильної використовують більш сильні окисники: дихромат натрію, перманганат калію, нітратну кислоту. Для отримання ряду ароматичних кислот використовують дихромат натрію в середовищі розбавленої сульфатної кислоти. Так, наприклад, отримують *n*-нітробензойну кислоту і 1-нітроантрахінон-2-карбонову кислоту. Перманганат калію в якості окисника використовується рідко, так як він більш дорогий. Окиснення зазвичай проводять за кип'ятіння водного розчину в нейтральному або лужному середовищі. Таким чином з *m*-ксилену отримують бензен-1,3-дикарбонову кислоту (ізофталеву). Для отримання ароматичних карбонових кислот проводять окиснення в рідкій фазі алкілароматичних вуглеводнів киснем повітря за 130-200°C в присутності солей металів перемінної валентності, частіше всього нафтенату кобальту. Так, окисненням в рідкій фазі толуену киснево-повітряною сумішшю за атмосферного тиску або повітрям за тиску 6 атм за 160-180°C в присутності каталізатора (карбонат марганцю або кобальту в суміші з бромідом натрію) отримують бензойну кислоту. Під час окиснення *n*-ксилену в тих же умовах окиснюється тільки одна метильна група і утворюється *n*-толуенова кислота (*n*-метилбензойна кислота). У більш жорстких умовах (260-280°C, 70 атм) можна окислити і другу метильну групу, але вихід терефталевої кислоти при цьому не перевищує 60%. Але якщо групу COOH, що утворилася, перевести в естер, тоді її дезактивуюча дія нівелюється. На цій основі був розроблений метод отримання диметилового естеру терефталевої кислоти окисненням *n*-ксилену в *n*-толуелову кислоту естерифікацію метиловим спиртом, окисненням і повторною естерифікацією до диметилтерефталату:





Цей процес можна провести і в одну стадію без проміжного отримання *n*-метилбензойної кислоти. Для цього окиснення *p*-ксилену проводять з використанням оцтової кислоти, каталізатора – солей кобальту і мангану та бромідів лужних металів. Окиснення проводять за 150°C і тиску до 40 атм.

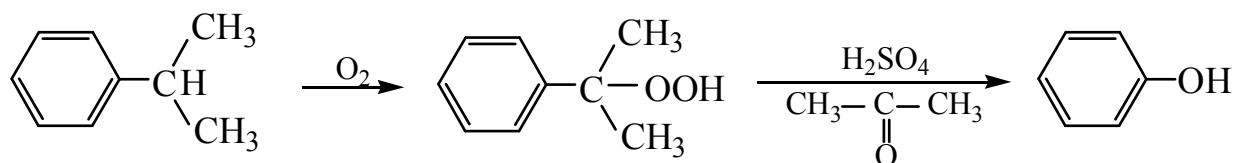
Під час окиснення моноаміду фталевої кислоти гіпохлоритом або гіпобромідом натрію в лужному середовищі утворюється 2-амінобензойна (антранілова) кислота. Реакція проходить з розривом зв'язку карбон-карбон з виділенням CO<sub>2</sub>. Моноамід фталевої кислоти отримують гідратацією фталіміду або дією водного амоніаку на фталевий ангідрид.



Руйнування зв'язку C-C з відщепленням CO<sub>2</sub> в карбонових кислотах може проходити і в присутності окисника. Прикладом такого перетворення є отримання з фталевого ангідриду бензойної кислоти. Утворення бензойної кислоти проходить у разі каталітичного декарбоксилювання фталевого ангідриду в паровій фазі, для чого суміш парів фталевого ангідриду і води пропускають за 330-400°C над каталізатором (карбонат кальцію, окис алюмінію і т.п.). Необхідно відмітити, що бензойна кислота, яку отримують з фталевого ангідриду, відрізняється високою чистотою.

#### Отримання гідроксисполук

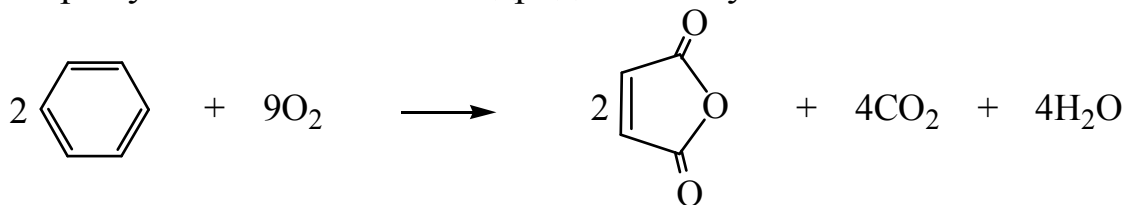
Великий практичний інтерес виявляє реакція окиснення алкілароматичних гідрокарбонів до гідропероксидів з наступним розривом зв'язку карбон-карбон і заміщенням алкільної групи гідроксигрупою. Ця реакція лежить в основі кумольного методу отримання фенолу. Ізопропілбензен окиснюють киснем повітря за 105-120°C. У результаті багатократної ректифікації отримують α,α-диметилбензилгідропероксид з концентрацією 88-92%. Розклад гідропероксиду проводять за 50-60°C в присутності 0,05-1% (мас) сульфатної кислоти. Швидкість розкладу достатньо велика; при цьому виділяється велика кількість тепла. Після нейтралізації і ректифікації отримують товарний фенол і ацетон.



На даний час кумольний метод є основним методом синтезу фенолу. Перевагою даного методу є малий розхід і доступність вихідної сировини, невелика кількість відходів, одночасне отримання двох цінних продуктів. Аналогічно окисненням і наступним розкладом гідропероксидів отримують *p*-крезол і резорцин.

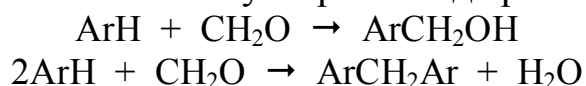
### *Гетерогенно-каталітичне окиснення в паровій фазі*

Серед реакцій окиснення велике практичне значення має реакція парофазного гетерогенно-каталітичного окиснення. Ця реакція лежить в основі отримання таких важливих продуктів, як фталевий ангідрид, малеїновий ангідрид і антрахінон. Фталевий ангідрид отримують парофазним каталітичним окисненням нафталену киснем повітря. Реакцію проводять за 325-450°C над каталізатором, який містить оксид ванадію. Крім фталевого ангідриду утворюється 1,4-нафтохінон і малеїновий ангідрид. Через дефіцит нафталену останнім часом все більше застосування знаходить окиснення *o*-ксилену. Метод отримання аналогічний окисненню нафталену. Каталітичним окисненням в паровій фазі отримують малеїновий ангідрид з бензену.



## 2.15. Практика реакції конденсації

До реакцій конденсації, що не приводять до утворення нових циклів, відносять реакції, під час яких утворюються тільки нові карбон-карбонові зв'язки і проходить ускладнення молекули. До такого типу реакцій відносяться багато реакцій між ароматичними і неароматичними сполуками. Взаємодія формальдегіду з ароматичними гідрокарбонами може проходити за двома напрямками: з утворенням відповідних арилметанолів або з утворенням діарилметанів:



Ці реакції проходять у водному середовищі в присутності мінеральних або органічних кислот.

Реакція хлорметилування (введення хлорметильної групи) здійснюється конденсацією ароматичного гідрокарбону з формальдегідом і гідрогенхлоридом у присутності каталізатора – хлориду цинку. Зазвичай реакцію проводять пропусканням

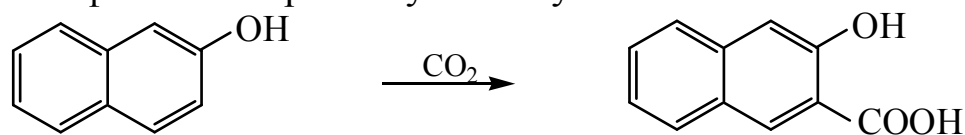
гідрогенхлориду в суміш ароматичної сполуки з формаліном (40% розчином формальдегіду в воді):



Залежно від співвідношення реагентів і умов проведення реакції можна отримати моно- і дихлорметильні заміщені. Для отримання монохлорметильного заміщеного необхідно використати чотирьох-п'ятикратний надлишок вихідної ароматичної сполуки. Як побічний продукт реакції утворення хлорметильного похідного можуть утворюватись диарилметани.

Бензен піддають хлорметилуванню в присутності хлориду цинку за 50-70°C і співвідношенні реагентів бензен : формальдегід : гідрогенхлорид : хлорид цинку = 1:0,25:1:0,25. Вихід бензилхлориду складає 75-80%.

До реакцій конденсації можна віднести алкілування і ацилювання, які розглядалися раніше. Реакція карбоксилювання ароматичних сполук має значення для синтезу *o*-гідроксиаренкарбонових кислот. Реакція Кольбе-Шмітта проходить у разі дії на безводні лужні солі ароматичних гідроксисполук вуглекислого газу за підвищеного тиску і температури (185-190°C). За допомогою цієї реакції отримують саліцилову кислоту і 3-гідроксинафтален-2-карбонову кислоту:



Реакцію конденсації з утворенням нових циклів використовують для синтезу антрахінону і його похідних.

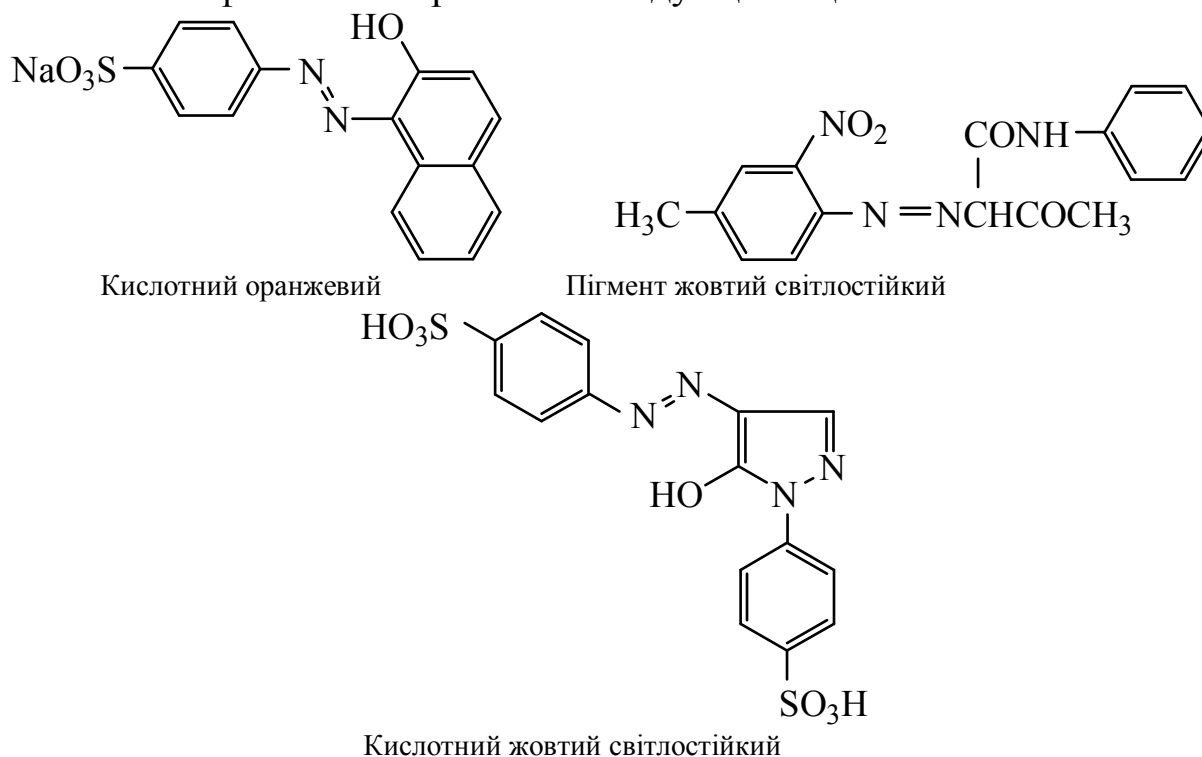
## Розділ 3

**АЗОБАРВНИКИ**

Азобарвники складають основу асортименту всіх синтетичних фарбуючих речовин. Незважаючи на появу інших, більш стійких і яскравих барвників, азобарвники, завдяки дешевизні отримання, багатству асортименту і різноманітному використанню, не тільки не втратили своє значення, але і, ймовірно, ще дуже довго будуть знаходити широке використання.

Для азобарвників характерна наявність однієї або декількох азогруп  $-N=N-$ , що зв'язують ароматичні залишки; іноді місце одного з ароматичних залишків займає гетероциклічний або аліфатичний залишок. До складу азобарвників, окрім азогруп, зазвичай входять групи  $-NH_2$  і  $-OH$ , часто заміщені аміно- і гідроксигрупи  $-OCH_3$ ,  $-NHCOCH_3$ . Азобарвники можуть містити також атоми хлору і групи  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_3NO_2$  та інші.

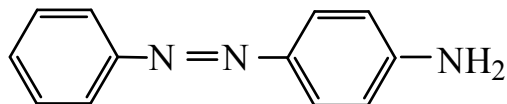
Зокрема, Кислотний оранжевий, містить ароматичні залишки, Кислотний жовтий світлостійкий у своєму складі містить гетероцикл піразол (1,2-діазол), а у Пігмента жовтого світлостійкого азогрупа зв'язана з аліфатичним карбоном аніліду ацетооцтової кислоти:



Азобарвники залежно від числа азогруп розділяють на моноазобарвники - з однією азогрупою, дисазобарвники - з двома, трисазобарвники - з трьома і тетраазобарвники - з чотирма азогрупами.

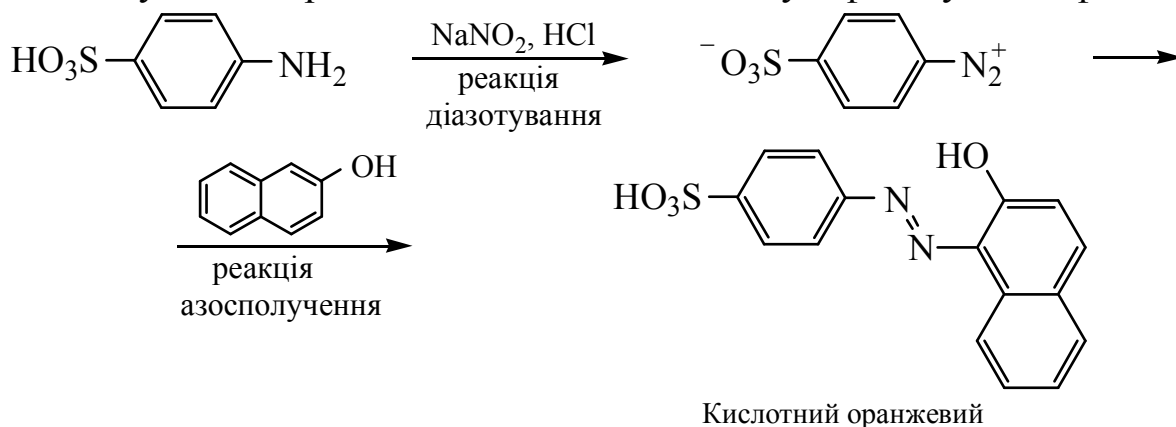
Азобарвники з числом азогруп більше двох називають також поліазобарвниками.

Властивості азобарвників залежать не тільки від числа азогруп, але також і від їх розташування в молекулі барвника, наявності і положення інших замісників. У випадку класифікації за числом азогруп в одну і ту ж групу часто відносять барвники з абсолютно різними властивостями. Хімічні назви азобарвників маловживані, зважаючи на їх громіздкість, і використовуються тільки для простих представників, наприклад, 4-аміноазобензен:



Азобарвники, що містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  і  $-\text{COOH}$ , розчинні у воді у вигляді натрієвих (рідше калієвих, амонієвих) солей. Ці групи, так само, як і атоми хлору і групи  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$  та інші, впливають на колір, міцність і інші властивості азобарвників.

Практично завжди синтез азобарвників включає дві послідовні реакції: діазотування та азосполучення. Так, синтез Кислотного оранжевого включає стадії діазотування сульфанілової кислоти та азосполучення отриманого 4-діазоніобензенсульфонату з 2-нафтолом:

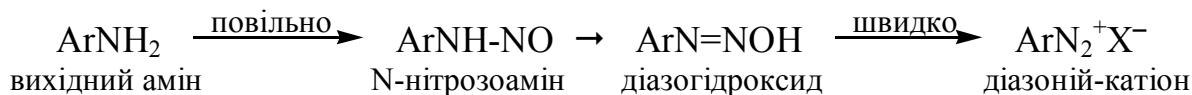


### 3.1. Реакція діазотування

#### 3.1.1. Механізм реакції діазотування

Діазотування проводять дією нітриту натрію в присутності кислот, солей нітронію в концентрованих сильних кислотах, алкілнітритів в органічних розчинниках. Атакуючими частинками є катіон нітронію  $\text{NO}^+$ , катіон нітрозацидію  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}$ ), що являє собою гідратований іон нітронію, або нейтральна молекула загальної формули  $\text{X-NO}$ , де  $\text{X}$  – нуклеофільна група ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ).

Роботи щодо механізму діазотування ґрунтувались на дослідженнях, що ця реакція в її початковій стадії подібна утворенню нітрозариалкіламінів. З нітрозамінів первинних ароматичних амінів у сильноокислому середовищі швидко утворюються діазосполуки. Цей перехід проходить шляхом прототропного перегрупування в діазогідрат, котрий дисоціює з утворенням діазокатіону:



У зв'язку з тим, що під час нітрозування проходить електрофільне заміщення гідрогену біля атому нітрогену, нітрозуючий агент повинен нести позитивний заряд або мати чітко виражену тенденцію до цього. Нітритна кислота є досить слабкою: дефіцит електронної густини на атомі нітрогену менший ніж в карбонільній групі  $\text{C=O}$ , до того ж, додатково, знижений за рахунок позитивного мезомерного ефекту гідроксильної групи. Тому за відсутності сильних мінеральних кислот електрофільна реакційна здатність нітритної кислоти невисока.

З іншого боку, ароматичні аміни, які використовують як субстрати, теж зазнають кислотно-основних перетворень у випадку зміни кислотності середовища. Основність ароматичних амінів суттєво поступається основності аліфатичних амінів ( $pK_b$  для метиламіну 3,36, для аніліну 9,38). Низька основність аніліну пов'язана з тим, що вільна пара електронів нітрогену вступає у спряження з ароматичним ядром. Коли ж до атома нітрогену приєднується протон, таке спряження енергетично не вигідне, тому анілін буде проявляти низьку основність.

За даними вимірювання фактичної константи швидкості діазотування в середовищі сульфатної та перхлоратної кислот крива зміни константи суттєво залежить від кислотності середовища і має достатньо складний характер.

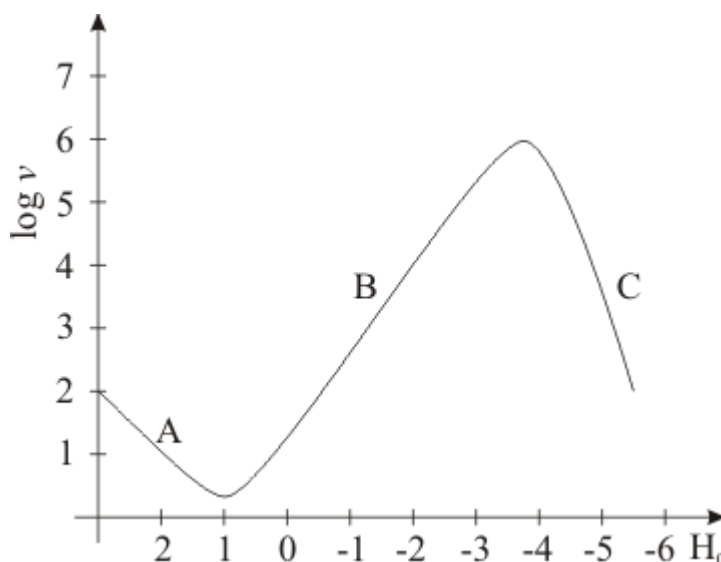


Рис. 1. Зміна константи швидкості реакції діазотування в залежності від функції кислотності середовища

Згідно класичних уявлень про реакцію діазотування, як про реакцію електрофільного заміщення, вона є реакцією другого порядку

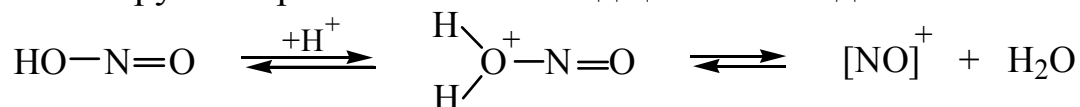
$$v = k [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2],$$

але таке кінетичне рівняння справедливе, як правило, тільки у випадку діазотування аліфатичних амінів. Лімітуючою стадією під час

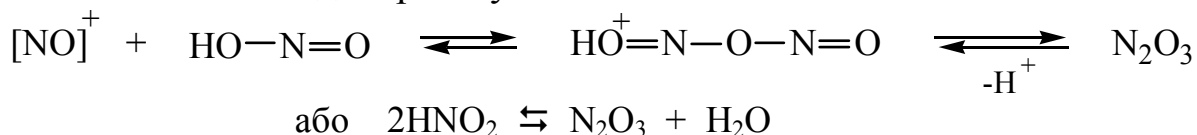


діазотування в середовищі перхлоратної кислоти за  $0,7 < \text{pH} < 3$  є реакція утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  з наступною швидкою стадією нітрузування.

Під дією сильної мінеральної кислоти проходить протонування гідроксильної групи нітритної кислоти і відщеплення води:



Нітрозоній-катион взаємодіє з атомом кисню гідроксильної групи іншої молекули нітритної кислоти. Після регенерації протону утворюється сесквіоксид нітрогену:



Дефіцит електронної густини на атомах нітрогену в сесквіоксиді нітрогену значно більший, ніж у самій нітритній кислоті, і, внаслідок цього, на крайніх атомах кисню зосереджується деяка надлишкова електронна густина. Саме утворення сесквіоксиду нітрогену визначає швидкість діазотування. У таких умовах концентрація аміну не буде входити в кінетичне рівняння, а реакція залишиться в загальному другого порядку:

$$v = k \cdot [\text{HNO}_2]^2$$

У випадку діазотування низькоосновних ароматичних амінів лімітуючою стадією реакції стає стадія саме нітрузування, а не стадія утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Реакція стає третього порядку – першого за аміном і другого за нітритною кислотою.

$$v = k \cdot [\text{ArNH}_2] \cdot [\text{HNO}_2]^2$$

Зміна обчисленої величини константи швидкості діазотування  $k$  для 2-хлораніліну обернено пропорційна збільшенню кислотності середовища. Це пов'язано, в першу чергу, з падінням концентрації активної форми аміну (ділянка А на рис.1). У разі збільшення концентрації сульфатної кислоти понад 0,1 М швидкість реакції діазотування аніліну проходить через мінімум і надалі починає швидко зростати. Положення цього мінімуму значною мірою залежить від концентрації нітритної кислоти і від природи аміну. Реакція перестає бути реакцією другого порядку за нітритною кислотою, а стає – першого. Тому в таких умовах  $\text{N}_2\text{O}_3$  не може бути нітрузуючим агентом. Рівень кислотного каталізу, вказує на те, що концентрація нового нітрузуючого агента швидко зростає зі збільшенням кислотності. Таким нітрузуючим агентом може бути або нітрозил-катион  $\text{NO}^+$  або нітрозацидій-катион  $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ . Наявність повного позитивного заряду у нітрозоній-катиону та нітрозацидій-катиону робить їх значно сильнішими діазотуючими агентами.

Якщо концентрація перхлоратної кислоти перевищує 70 вагових відсотків, тоді швидкість діазотування аніліну проходить через максимум і далі починає швидко зменшуватися (ділянка С на рис.1). Швидкість реакції діазотування на ділянці В не залежить від параметра кислотності  $h_0$ , тоді як на ділянці С кінетичне рівняння має вигляд:

$$v_3 = k_1 [\text{ArNH}_2] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot h_0 + k_2 [\text{ArNH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot h_0$$

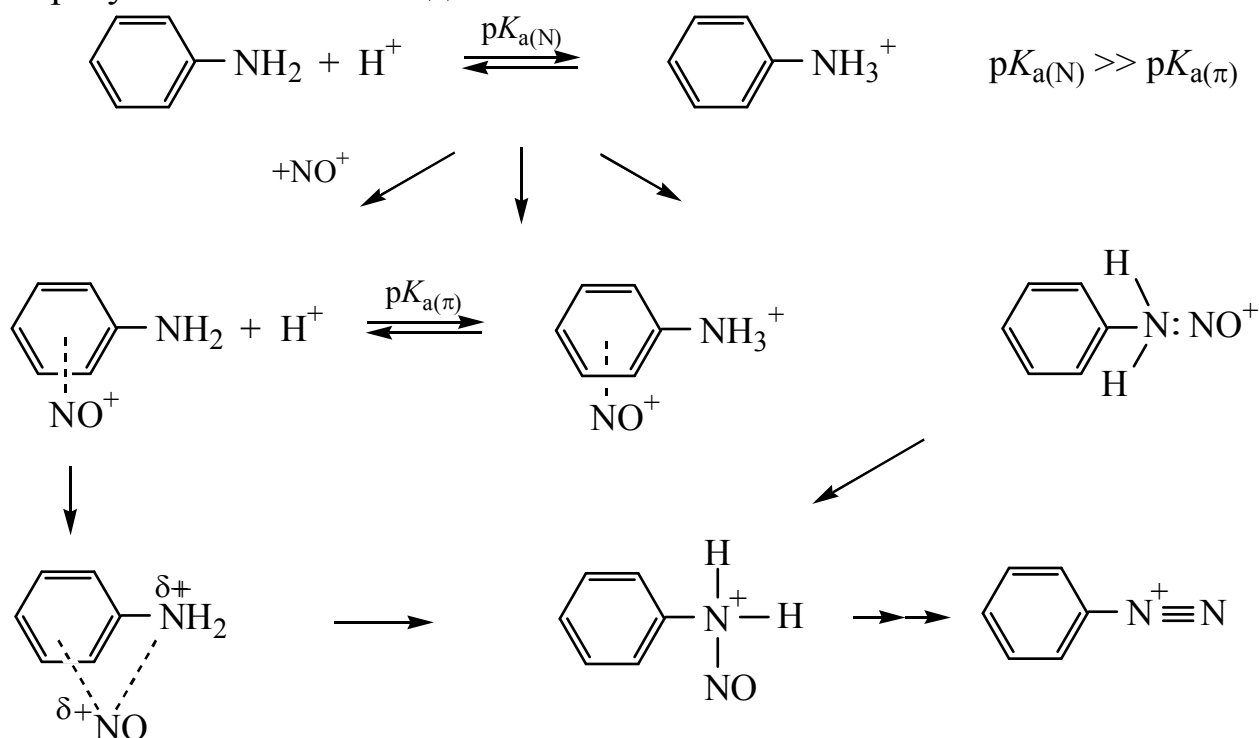
Внесок кожного з доданків залежить від основності аміну і кислотності середовища. Перший член рівняння дає більший внесок за відносно низьких кислотностей для малоосновних амінів, другий – за високої кислотності для основних амінів. Так у випадку аніліну для 57-61%  $\text{HClO}_4$  має вигляд:

$$v = k \cdot [\text{ArNH}_2] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot h_0^{-2,1}$$

а для 66-74%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  швидкість пропорційна  $h_0^{-2,4}$ .

Ділянка С відповідає рівню кислотності, за якої рівновага перетворень нітритної кислоти повністю зміщена в сторону утворення нітрозил-катиону, а амін повністю перебуває в формі аніліній-катиону. У таких умовах лімітуючою стадією реакції діазотування стає стадія депротонування N-нітрозоаніліній-катиону.

Тоді в загальному випадку першу стадію реакції діазотування – нітрозування – можна подати схемою:



Діазотування в середовищі хлоридної або бромідної кислот дещо відрізняється від реакції в середовищі сульфатної і перхлоратної кислот. Як виявилось галогенід-аніони каталізують реакцію діазотування.

У присутності нуклеофільного аніону  $X^-$  утворюється нітрозуючий агент, ефективність якого залежить не тільки від його електрофільності, але і від константи рівноваги в розчині:



Гідросульфат- і перхлорат-аніони значно слабші нуклеофіли порівняно з галогенід-аніонами, і за їх присутності має місце утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Незважаючи на те, що  $\text{NO}_2^-$  значно сильніший нуклеофіл, порівняно з  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$ , але вони більш ефективні в розбавлених розчинах хлоридної або бромідної кислот відповідно, завдяки їх значно вищій концентрації. Тому нітрозилхлорид і нітрозилбромід, які легко утворюються за таких умов, виступають як нітрозуючі агенти.

Під час діазотування в органічних розчинниках характер лімітуючої стадії залежить від умов проведення реакції і природи розчинника. У випадку діазотування аніліну дією  $\text{N}_2\text{O}_3$  в ацетонітрилі або етилацетаті лімітуючою стадією є генерування катіона нітрозонію, у разі діазотування пропілнітритом і  $\text{HCl}$  у пропанолі – утворення нітрозамонієвого катіона.

Таким чином діазотуванню піддається амін у вигляді вільної основи (за виключенням сильнокислого середовища). Лімітуючою стадією всього процесу діазотування є утворення N-арилнітрозамонію, далі слідує ряд швидких протолітичних рівноваг, що приводять до діазосполуки, як до кінцевого продукту.

- 1)  $\text{ArNH}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{ArN}^+\text{H}_2\text{--N=O} + \text{NO}_2^-$  (повільно)
- $\text{ArNH}_2 + \text{O=N--X} \rightleftharpoons \text{ArN}^+\text{H}_2\text{--N=O} + \text{X}^-$  (повільно)
- $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{S}(\text{CH}_3)_2, \text{SCN}, \text{SC}(\text{NH}_2)_2, \text{I}.$
- $\text{ArNH}_2 + \text{H}_2\text{O}^+\text{NO} \rightleftharpoons \text{ArN}^+\text{H}_2\text{--N=O} + \text{H}_2\text{O}$  (повільно)
- $\text{ArNH}_2 + \text{N=O}^+ \rightleftharpoons \text{ArN}^+\text{H}_2\text{--N=O}$  (повільно)
- 2)  $\text{ArN}^+\text{H}_2\text{--N=O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArNH--N=O} + \text{H}_3\text{O}^+$  (швидко)
- 3)  $\text{ArNH--N=O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{ArNH--N=O}^+\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (швидко)
- 4)  $\text{ArNH--N=O}^+\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (E \text{ або } Z) \text{Ar--N=N--OH} + \text{H}_3\text{O}^+$  (швидко)
- 5)  $\text{ArN=N--OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Ar--N=N--O}^+\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (швидко)
- 6)  $\text{Ar--N=N--O}^+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ar--N}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  (швидко)

### 3.1.2. Методи проведення реакції діазотування

У випадку проведення реакції діазотування істотне значення має розчинність амінів і їх солей, а у випадку малої розчинності – здатність утворювати дрібнодисперсні суспензії. Зазвичай, аміни і солі амінів, які утворюють істинні розчини або високодисперсні суспензії, діазотуються легко. Тому однією з головних вимог для успішного проведення реакції діазотування є вибір розчинника, який визначається природою вихідного аміну. Відповідно до природи розчинника методи діазотування амінів можна розділити на три основні групи:

1. Діазотування амінів у водному розчині за присутності

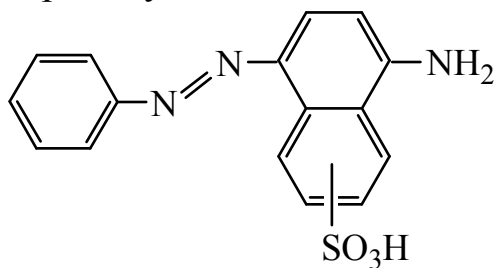
мінеральної кислоти. Зрозуміло, що це найбільш простий і економічний метод діазотування, який використовується у випадку амінів високої та середньої основності;

2. Діазотування амінів у розчинах мінеральних кислот. Метод використовується у випадку низькоосновних амінів, які незадовільно реагують з малоактивними діазотуючими агентами. У такому випадку амін розчиняють в концентрованій кислоті або сумішах концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислот і отриманий розчин за охолодження додають до нітрозилсульфатної кислоти. Цей же метод використовують і для діазотування ізомерних *o*-, *m*- і *p*-фенілендіамінів. У цьому випадку сильноокисле середовище дозволяє звести до мінімуму різні побічні процеси;

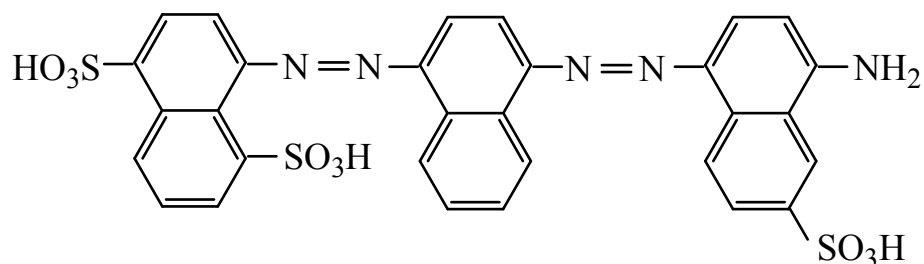
3. Діазотування амінів у розчинах органічних розчинників має обмежене застосування і використовується тільки тоді, коли інші методи непридатні. Але в лабораторній практиці і за необхідності отримання діазосполук у твердому стані діазотування в органічних розчинниках використовується дуже часто.

У водному середовищі використовують кілька різних способів змішування реагентів. Якщо амін добре або малорозчинний в кислому середовищі використовують “пряме” діазотування. У такому випадку до охолодженого розчину аміну в присутності сильної мінеральної кислоти (як правило  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) додають розчин нітриту натрію. Такий спосіб використовується для діазотування аніліну, алкокси-, алкіл-, галоген-, нітро-, сульфо- та карбоксипохідних аніліну.

“Зворотне” діазотування використовують для погано розчинних у кислоті амінів, але добре розчинних у лужному середовищі. У цьому випадку лужний розчин аміну і нітриту натрію поступово вводять у водний розчин охолодженої мінеральної кислоти ( $\text{HCl}$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Такий спосіб використовується, наприклад, для діазотування аміногрупи в моноазобарвнику: анілін  $\rightarrow$  Клеве кислота

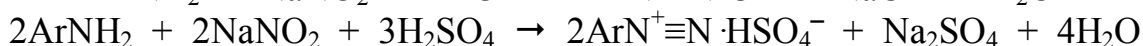
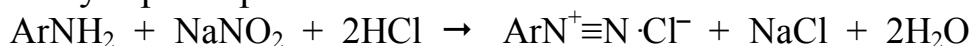


дисазобарвнику: 3-амінонафтален-1,5-дисульфонатна кислота  $\rightarrow$  1-нафтиламін  $\rightarrow$  5-амінонафтален-3-сульфонатна кислота:



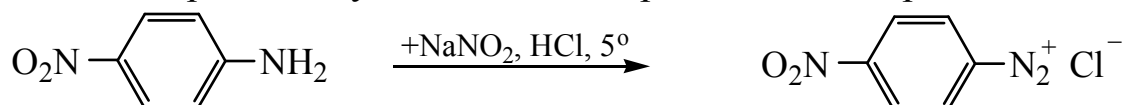
Використання “оберненого” діазотування викликає певні труднощі, які пов’язані з охолодженням реакційної маси. Тому розчин аміну слід повільно додавати до розбавленого розчину кислоти. Але у випадку амінів нафталенового ряду, коли утворення триазенів не спостерігається, доцільно використовувати метод “зворотного оберненого” діазотування. У такому разі розчин кислоти додають до лужного розчину аміну та нітриту натрію.

Діазотування первинних ароматичних амінів описується наступним сумарним рівнянням :



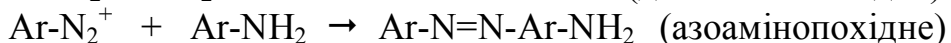
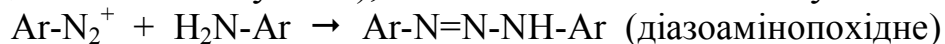
Надлишкова нітритна кислота сприяє зростанню стабільності діазосполук, але може негативно позначитися на наступних стадіях. Тому кількість нітриту натрію беруть з надлишком у кілька мольних відсотків. Надлишок нітритної кислоти розраховується достатньо точно, оскільки концентрацію амінів визначають саме за реакцією діазотування.

У разі утворення високоактивної солі діазонію (наприклад, солі *o*- або *n*-нітробензендіазонію) або високої активності вихідного аміну як азоскладової (1- і 2-амінонафталіни, *m*-фенілендіамін) особливо необхідним є постійний надлишок  $\text{HNO}_2$  і підвищена кислотність. У цих випадках рекомендується швидко приливати весь розчин  $\text{NaNO}_2$ .



Згідно наведеного рівняння, для діазотування теоретично потрібно два еквіваленти хлоридної кислоти. Фактично ж хлоридну, сульфатну або іншу сильну мінеральну кислоту беруть у кількості більше трьох еквівалентів для того, щоб після закінчення діазотування рН не перевищувало 0,5-1,5. Формально рН середовища в кінці реакції діазотування може бути і значно більшим, навіть до 3, але в такому випадку буферна ємність хлоридної кислоти суттєво нижча. У такому випадку навіть незначна кількість натрій нітриту може привести до суттєвого стрибка рН розчину і, як наслідок, до отримання побічних продуктів реакції. Під час розрахунку кількості кислоти слід враховувати і наявність кислотних груп в аміні, оскільки ароматична сульфогрупа достатньо кисла.

Висока кислотність середовища необхідна для того, щоб призупинити дві побічні реакції за участю катіона арендіазонію, який утворився, і вихідного ароматичного аміну. В одній з них з діазокатіону і аміну утворюються триазени (які у випадку ароматичних похідних називають діазоаміносполуками), а в іншій – аміноазосполуки.

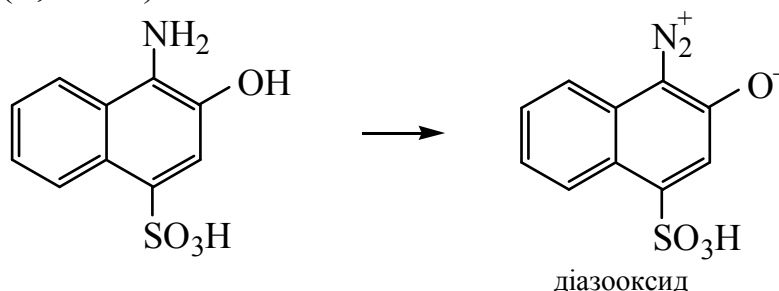


У розчині з низьким значенням рН різко знижується концентрація вільного аміну і пригнічуються обидва цих небажаних процеси.

Для кожного аміну існує оптимальне значення рН, за якого діазотування проходить найкраще. У загальному можна вказати, що чим менша основність аміну, тим більш кислим повинне бути середовище під час діазотування. На вибір оптимального значення рН діазотування впливають, в основному, дві характеристики: константа іонізації аміну і здатність вступати в реакцію N- та C-азосполучення утвореної діазосполуки з ще непрореагованим аміном.

Так, для низькоосновних амінів, наприклад, *n*-нітроаніліну ( $pK_a$  1,02), *o*-нітроаніліну ( $pK_a$  0,29), через високу активність утворених діазосполук в реакціях утворення діазоаміносполук, оптимальним значенням діазотування є  $pH < 1$ . Для високоосновних амінів, наприклад, аніліну ( $pK_a$  4,58), *n*-хлораніліну ( $pK_a$  4,15), за  $pH < 1$  різко падає концентрація вільного аміну і, як наслідок, швидкість діазотування. Крім того, для досягнення  $pH < 1$  необхідний значний розхід мінеральної кислоти. Оптимальним значенням кислотності середовища діазотування високоосновних амінів, які дають малоактивні діазосполуки, є значення  $pH$  1÷2.

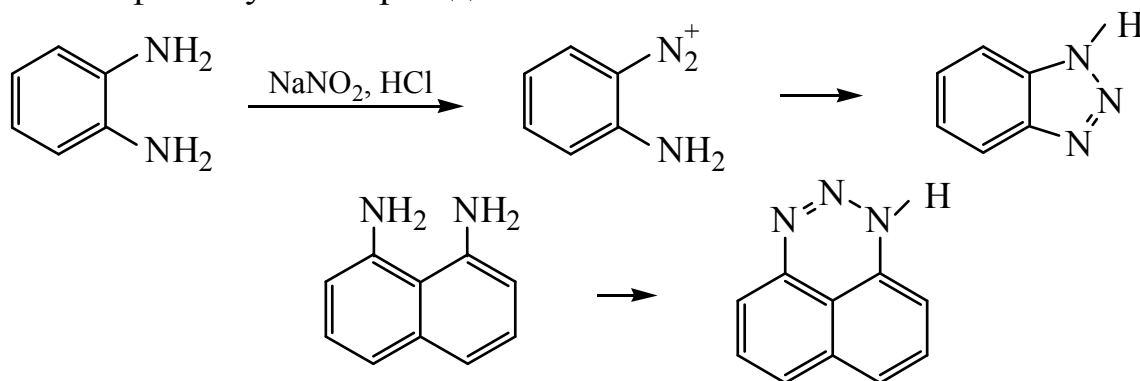
Аміни, які легко окиснюються (*o*- і *n*-амінофеноли та амінонафтоли), краще діазотувати не в протонних мінеральних кислотах, а в присутності солей Cu, Zn, Fe. Наприклад, діазооксид одержують з виходом 94-95%, вносячи суспензію 4-аміно-3-гідроксинафталін-1-сульфонової кислоти в розчин  $\text{NaNO}_2$ , що містить  $\text{CuSO}_4$  (0,1 екв):



Зменшити вплив реакції окиснення можна також у разі проведення реакції діазотування в концентрованій сульфатній кислоті. Таким методом вдалося провести діазотування 1,5-діаміно-4,8-

дигідроксиантрахінону і отримати 1,5-бисдіазопохідне, яке легко депротонується.

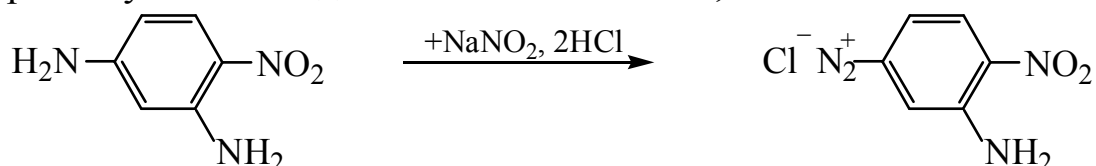
Діазотування *орто*- і *пері*-діамінів за звичайних умов проходить як монодіазотування, але утворений 2-амінобензендіазоній може швидко вступати у внутрішньомолекулярне самосполучення з перетворенням *о*-фенілендіаміну в бензотриазол, а 1,8-діамінонафталіну – в перімідин.



Бисдіазосполуки з *о*-фенілендіаміном вдається одержати додаванням розчину діаміну в оцтовій кислоті до розчину гідрогенсульфату нітронію.

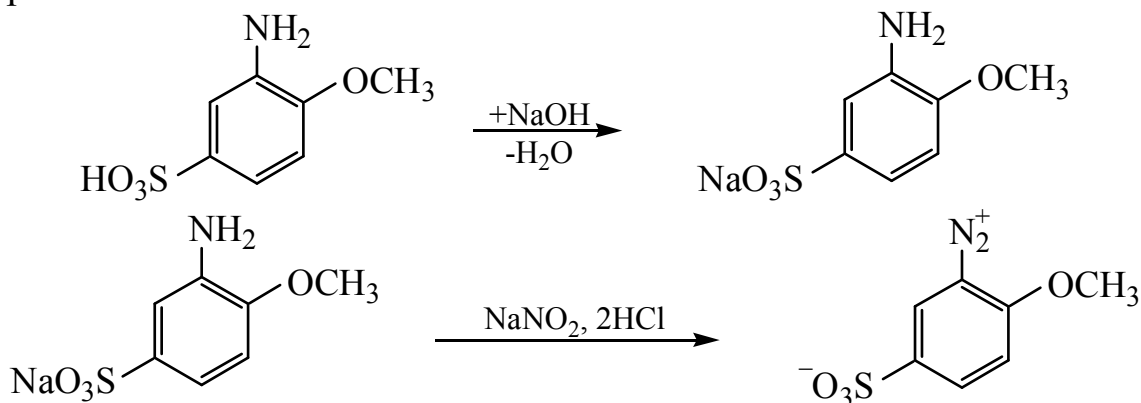


Діазотований 4-нітро-1,3-фенілендіамін нездатний вступати в реакцію азосполучення, але для успішного проходження реакції використовують співвідношення амін:HCl 1:3,8.

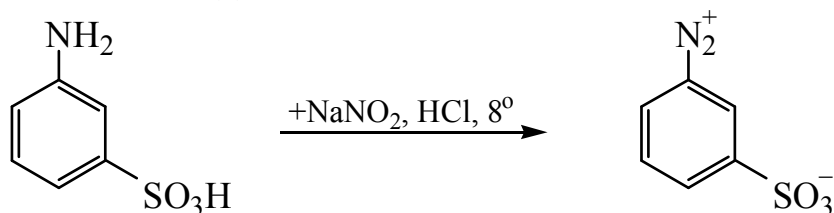


Під час діазотування у водному середовищі велике значення має агрегатний стан аміну або його солі. Зрозуміло, що реакція йде набагато краще у випадку розчинних амінів. Гірше, але достатньо добре, проходить реакція у випадку дрібнодисперсних суспензій амінів. Звичайно для переведення низькорозчинних амінів у дрібнодисперсні суспензії використовують механічне подрібнення, переосадження через розчин з підвищеною температурою або зі зміненим значенням рН середовища. Так, наприклад, малорозчинний у воді *о*-нітроанілін (0,126<sup>25</sup> г/100 г) доводиться подрібнювати механічно. *о*-Нітроанілін також можна переосаджувати з розчину в концентрований сульфатній кислоті або з гарячого спиртового розчину. *п*-Нітроанілін теж мало розчинний у воді, але добре розчиняється за нагрівання його сіл хлоридної кислоти. Аш-кислота легко переходить у розчин за рН > 6,7 і

дає дрібнодисперсні суспензії у випадку підкислення. Т-кислота переходить у розчин у слабкокислому середовищі за нагрівання до 80°C. У всіх цих методах використовують прямий порядок діазотування, коли до кислого розчину або суспензії аміну приливають розчин нітриту натрію:



У випадку важкорозчинних аміноссульфокислот використовують зворотній порядок діазотування, коли розчин нітриту натрію і натрієвої солі сульфокислоти приливають до хлоридної або сульфатної кислоти. Вільна аміноссульфо кислота швидко вступає в реакцію діазотування, не встигаючи випасти в осад:



Інколи, в практиці діазотування застосовується обернений зворотній порядок, коли до розчину натрієвої солі сульфокислоти та нітриту натрію швидко додається хлоридна кислота. Такий спосіб використовується у випадку амінів, які в кислому середовищі переважно перебувають в неактивній хінонімінній формі. І хоч хінонімінна форма поволі переходить в амін, але швидкість реакції діазотування різко падає. Такі аміни практично не вступають в реакцію самоазосполучення, через це в основному реакція діазотування проходить за рН 2-4. Такий спосіб використовується, наприклад, у випадку діазотування 4-амінобензоїл-3-аміно-5-сульфосаліцилової кислоти.

У випадку малорозчинних амінів, зазвичай, розчин аміну в сульфатній, оцтовій (краще в суміші оцтової і пропіонової кислот) або фосфатній кислоті доливають до розчину гідрогенсульфату нітрозонію в сульфатній кислоті. Якщо розчин аміну є надто в'язким, додають оцтову або фосфатну кислоту до розчину аміну і гідрогенсульфату нітрозонію в сульфатній кислоті. У суміші сульфатної і фосфатної кислот діазотування протікає набагато

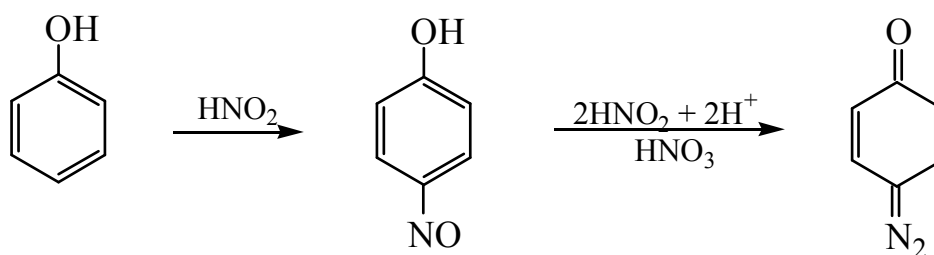


швидше, ніж в сульфатній кислоті або її суміші з оцтовою. У суміші з фосфатною кислотою можливе діазотування за низьких температур, чому в сумішах з оцтовою кислотою перешкоджає порівняно висока температура замерзання. Суміш оцтової і пропіонової кислот дозволяє провести діазотування за температури до мінус 40°C (наприклад для діазотування 3-аміно-5-фенілізотіазолу).

Діазотування – екзотермічна реакція, що супроводжується виділенням великої кількості тепла, а солі арендіазонію термічно малостійкі. Тому діазотування, як правило, проводять за охолодження, підтримуючи температуру в інтервалі 0-5°C, особливо у випадку великих об'ємів реакційної маси. Низька температура доцільна також у зв'язку зі збільшенням розчинності нітритної кислоти, таким чином зменшується небезпека втрати нітрозних газів у кислому середовищі. Підвищена температура приваблива у зв'язку зі збільшенням розчинності вихідних продуктів та швидкості реакції. В тих випадках, коли діазосполуки малостабільні і час їх зберігання достатньо великий, діазотування проводять за температури нижче 10°C. Знижена температура підтримується зазвичай додачею льоду в реакційну масу. Таким методом тепло реакції діазотування відводиться надійніше, ніж у випадку льодяної ванни чи подачі ропи.

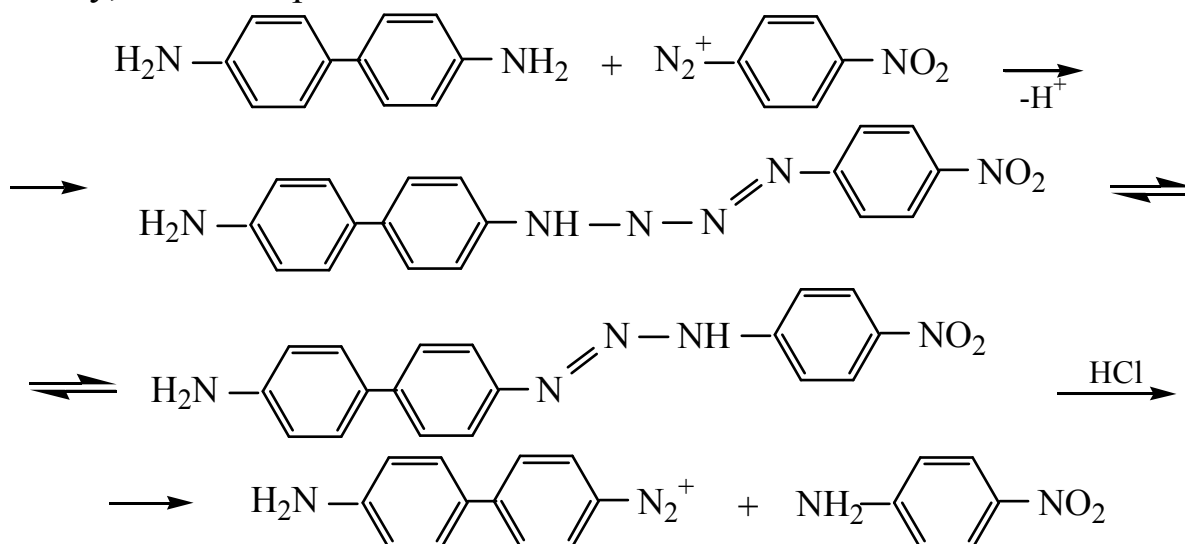
В окремих випадках діазотування проводять за підвищеної температури, нагрів у більшості випадків відбувається за рахунок тепла реакції. Методу діазотування за підвищеної температури останнім часом надається підвищена увага, що пов'язано з розробкою та впровадженням пульсуючих та неперервних технологічних схем. Оскільки швидкість реакції діазотування і швидкість реакції розкладу діазосполуки зі збільшенням температури зростають практично пропорційно, завдання нових технологічних схем полягає в максимально швидкому використанні отриманої діазосполуки. Висока швидкість діазотування, наприклад, *o*-нітроаніліну за підвищеної температури, високих концентраціях вихідних сполук і порційному введенні нітриту натрію дозволяє в малих об'ємах досягти високої продуктивності технологічного обладнання.

Реакції прямого введення діазогрупи суміщають стадії С-нітрозування, відновлення і діазотування в один процес (реакція Родіонова). Складність проведення реакції полягає в тому, що реакція С-нітрозування проходить тільки для ароматичних гідрокарбонів, які активовані введенням електронодонорних замісників, або нітрозування проводять у присутності каталізаторів (як правило, солей меркурію).

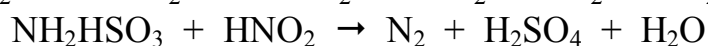
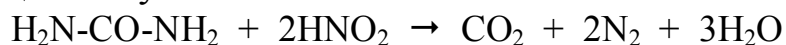


Реакцію проводять у водно-ацетоновому середовищі з 15-кратним надлишком нітриту натрію у присутності хлоридної кислоти (pH 3-4). У разі використання простих фенолів або N,N-диметиланіліну виходи в реакції майже кількісні. Реакція прямого введення діазогрупи не має особливих переваг перед класичним діазотуванням.

Через проміжну стадію утворення триазенів вдається реалізувати реакцію перенесення діазогрупи. Така реакція важлива для синтезу 4-амінобіфеніл-4-діазоній-катиону, який не вдається отримати прямим діазотуванням бензидину. Але у разі додавання розчину 4-нітробензендіазоній-катиону або біфеніл-4,4-дісдіазонієвої солі до діаміну, можна отримати чисте монодіазопохідне:



Надлишок нітритної кислоти стабілізує діазосполуки, але може перешкоджати під час проведення наступних операцій. Тому після завершення реакції діазотування надлишок нітритної кислоти, що володіє окиснювальними та нітрозуючими властивостями, необхідно видаляти. Якщо вихідний амін достатньо розчинний, надлишок нітритної кислоти можна видалити аміном. В інших випадках надлишку нітритної кислоти позбуваються додаванням карбаміду або сульфамінової кислоти до припинення виділення газоподібних продуктів з реакційної суміші:



Такий технологічний прийом носить назву „зняття надлишку нітритної кислоти”. Стехіометрія вказує на більшу ефективність карбаміду в

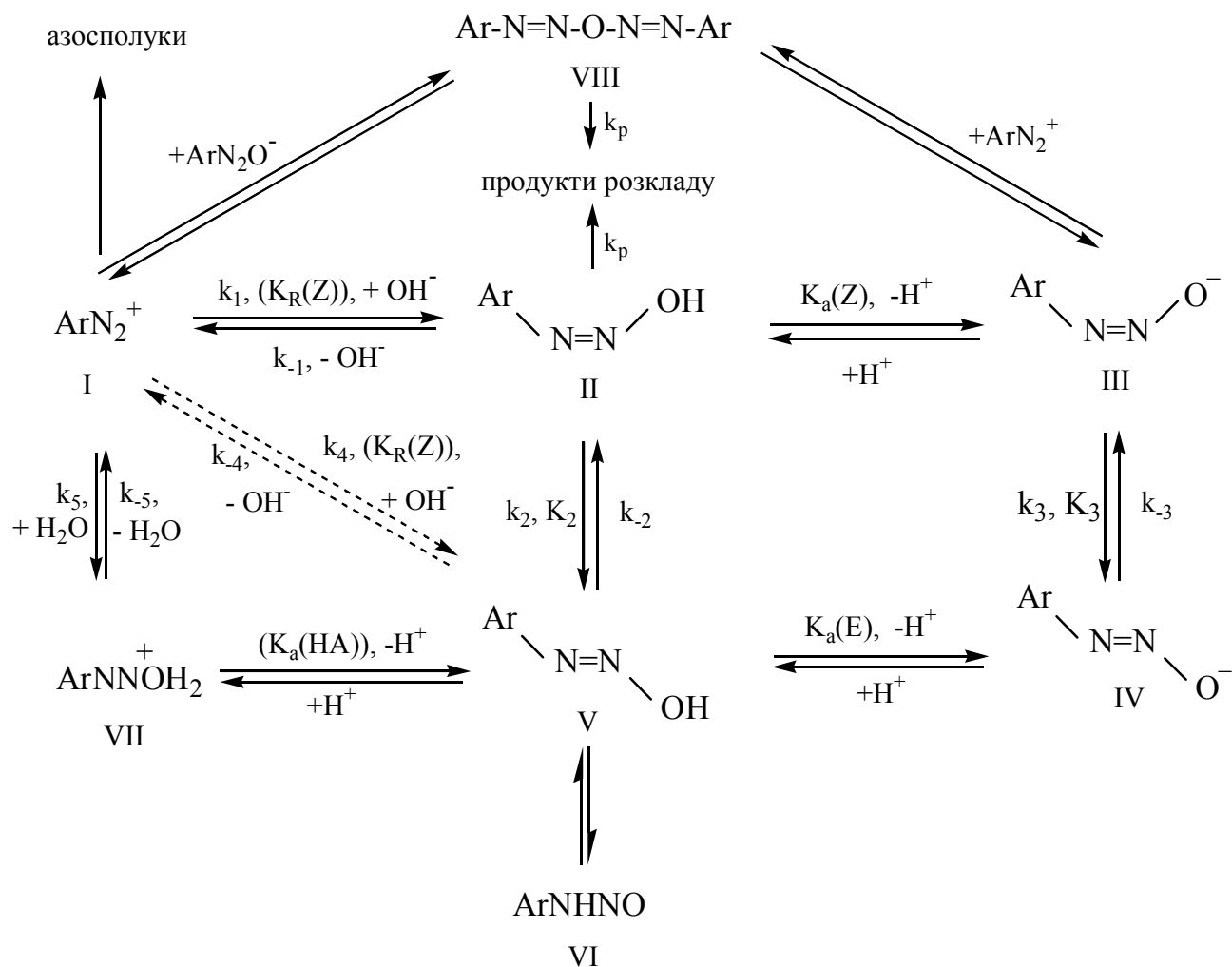
даному випадку, який крім того є і більш дешевим. Але на практиці значно частіше використовується саме сульфамідна кислота, так як реакція з нею проходить дуже швидко, тоді як карбамід реагує дуже повільно, що вимагає використання його в значному надлишку.

### 3.1.3. Кисотно-основні перетворення діазосполук

Специфічна особливість ароматичних діазосполук пов'язана з винятковим різноманіттям перетворень, які виникають під час взаємодії солей діазонію з основами. Адже солі діазонію  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$  – не єдина форма існування діазосполук, оскільки вони знаходяться в стані рівноваги з двома ковалентними формами, які різко відрізняються одна від іншої за своїми властивостями. Відносно їх будови розглядалися різні точки зору, але найбільш розумною з них виявилася стереогіпотеза Ганча, яка різним за властивостям формам діазосполук приписує будову (*Z*) *цис*- і (*E*) *транс*-ізомерів. Ці уявлення Ганча зараз є загальноприйнятими.

Якщо основою, з якою взаємодіє сіль діазонію, є гідроксид-аніон (перетворення у водному розчині лугу), то двома ізомерними діазоформами є діазогідроксиди. Здатність останніх дисоціювати з утворенням двох ізомерних діазотат-аніонів суттєво збільшує коло можливих перетворень діазосполук. А якщо врахувати, що більшості цінних азобарвників отримують у водно-лужному середовищі, то розгляд кислотно-основних перетворень солей діазонію з участю гідроксид-аніону завжди уявлялось для багатьох дослідників першочерговим і найважливішим завданням.

На чолі схеми перетворень стоїть катіон діазонію (I) - єдина з усіх діазоформ частка, що вступає в азосполучення. Діазоній-катіон у водно-лужному середовищі взаємодіє з гідроксид-аніоном і зворотно перетворюється у (*Z*)-діазогідроксид (II). (*Z*)-Діазогідроксид, дисоціюючи як кислота, переходить у (*Z*)-діазотат-аніон (III). Останній, найчастіше, повільно і за нагрівання, ізомеризується у (*E*)-діазотат-аніон (IV). Вважається, що зворотній (*E*)-(*Z*)-перехід відбувається за фотоопромінення. Аніон (IV) утворюється не лише під час ізомеризації діазотат-аніонів ( $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ ). Реакція може йти через ізомеризацію діазогідроксидів ( $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{V} \rightleftharpoons \text{IV}$ ) або через безпосередню взаємодію діазоній-катіону з гідроксид-аніоном ( $\text{I} \rightleftharpoons \text{V} \rightleftharpoons \text{IV}$ ).



### Схема перетворень діазосполук бензенового ряду у водно-лужному середовищі

Обидві ізомерні солі діазотат-аніону були препаративно виділені і індивідуально охарактеризовані. Також вдалося виділити і ідентифікувати як діазоангідрид (VIII) продукт взаємодії діазоній-катиону і (Z)-діазотат-аніону. (Z)-Діазогідроксид ніколи препаративно не вдавалося виділити і його утворення частіше всього розглядається як логічно необхідна стадія переходу катиону (I) в аніон (III). Властивості (Z)- і (E)-діазотат-аніонів відрізняються дуже істотно. Перший з них нестійкий, у той час як другий – стабільна сполука. Між діазоній-катионом і (Z)-діазотат-аніоном існує рівновага, яка встановлюється швидко. З цієї причини лужні розчини (Z)-діазотат-аніонів зберігають здатність до азосполучення. Але, такі ж розчини (E)-діазотат-аніонів вступають у реакцію азосполучення набагато повільніше (або взагалі не вступають). Це свідчить про існування повільної стадії на шляху переходу аніону (IV) у катион (I).

Дією слабких кислот на (E)-діазотат-аніон (IV) було виділено продукт, який за елементним складом відповідає діазогідроксиду. Але, якщо враховувати амбідентний характер аніона (IV), тут окрім (E)-

діазогідроксиду (V) можна очікувати утворення таутомерного йому N-нітрозаміну (VI). На користь нітрозамінної структури говорить утворення триазену  $\text{ArN=NNHAr}$  і нітритної кислоти під час розкладу діазосполук у нейтральному або слаболужному середовищі. За даними величини дипольних моментів і квантово хімічних розрахунків також підтримується думка про нітрозамінну структуру.

Основним напрямком утворення діазоній-катиону з (E)-діазотат-аніону у випадку його підкислення є протонування (E)-діазогідроксиду або N-нітрозаміну і утворення катиону нітрозамонію (VII) або таутомерних йому катіонних форм. Такий шлях утворення діазоній-катиону ( $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$  або  $\text{VI} \rightleftharpoons \text{VII} \rightleftharpoons \text{I}$ ), який дійсно реалізується в сильнокислому середовищі, завжди здавався найбільш реальним, так як він проходить через один і той же продукт (VII), що і діазотування ароматичного аміну. Але є і інший шлях утворення діазоній-катиону, який не каталізується кислотою. Мається на увазі шлях через ізомеризацію діазогідроксидів  $\text{V} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ , на якому лімітуючою стадією може бути як стадія  $k_{-2}$ , так і стадія  $k_{-1}$ . З невисокою швидкістю цих реакцій пов'язують відносно повільне утворення діазоній-катиону з (E)-діазотат-аніону в слаболужному розчинах.

Згідно з розглянутою схемою та частина перетворень, яка характеризується швидким встановленням рівноваги ( $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ ), зазвичай виділяється як кислотно-основні перетворення. Як виняток із загального ряду розглядають перетворення 4-нітробензендіазонію, який під дією луку за кімнатної температури дуже швидко утворює (E)-4-нітробензендіазотат-аніон. Це пов'язано з тим, що швидкість (Z)-(E)-ізомеризації для 4-нітробензендіазонію набагато вища, ніж у більшості інших випадків. Так, константа швидкості  $k_1$ , для (Z)-4-діазоніобензенсульфонату становить  $3,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  за  $40^\circ\text{C}$ , ентальпія активації (Z)-(E)-перетворення рівна  $105 \text{ кДж/моль}$ , а для (Z)-4-нітробензендіазотат-аніону – відповідно  $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  і  $59 \text{ кДж/моль}$  за  $20^\circ\text{C}$ . Аналогічна поведінка характерна для солей діазонію, в ароматичному ядрі яких є *орто*- і *пара*-електроноакцепторні замісники.

#### 3.1.4. Кислотність діазоній-катиону

Діазоній-катион – типова безпротонна кислота (кислота Льюїса). Знання льюїсівської кислотності діазонієвого катиону, однієї із його основних характеристик, не тільки дозволяє визначити його місце серед інших органічних катіонів, але і є необхідним критерієм при вивченні властивостей діазосполук залежно від їх будови. Проте питання, пов'язані з визначенням цієї величини і їх інтерпретації, виявилися дуже складними і значною мірою суперечливими, що обумовлено різноманіттям перетворень діазосполук.

Ароматичний діазоній-катіон є кислотою Льюїса, так як він під час додавання гідроксид-аніону утворює діазогідроксид. Сам діазогідроксид вже є кислотою Бренстеда і утворює діазотат-аніон у разі втрати протону. Така система формально відповідає класичним двоосновним кислотам. Згідно схеми кислотно-основних перетворень діазосполук діазоній-катіон знаходиться в рівновазі зі спряженою основою – діазогідроксидом, який, в свою чергу, як кислота знаходиться в рівновазі зі спряженою основою – діазотат-аніоном.

Для визначення кислотності використовують величину  $pK_c = pK_{R^+} + pK_a$ . Максимальна концентрація діазогідроксиду та діазоангідриду в такому випадку буде за  $pH = pK_c/2$ .

Розгляд отриманих значень константи кислотності бензендіазоній-катіону і деяких його заміщених показав, що константа  $K_{R^+}(Z)$  дійсно менша, ніж  $K_a(Z)$ , але відмінність не настільки суттєва як зазначалося. Знайдена співрозмірність констант кислотності діазоній-катіону і відповідного йому (Z)-діазогідроксиду передбачає, що всупереч встановленій думці рівновага концентрації (Z)-діазогідроксиду за певних умов може бути співрозмірна з концентраціями інших діазоформ.

Максимальна рівноважна концентрація (Z)-діазогідроксиду значною мірою залежить від характеру замісника в бензеновому кільці. Збільшення електроноакцепторної сили замісників збільшують кислотність як діазоній-катіону, так і діазогідроксиду. Але збільшення електронегативності більш суттєво підвищує кислотність діазоній-катіону.

### 3.2. Реакція азосполучення

#### 3.2.1. Механізм реакції азосполучення

Під азосполученням розуміють реакцію електрофільного заміщення у разі взаємодії діазоній-катіону (діазоскладової) з речовинами, що мають здатність заміщувати гідроген або іншу групу біля атому карбону (азоскладова). У результаті реакції утворюються сполуки, які мають азогрупу.



Це реакція електрофільного ароматичного заміщення, яку за системою IUPAC називають ще реакцією арилазо-де-гідрогенування. Терміни «діазоскладова» і «азоскладова» використовуються тільки в технології азобарвників.

У результаті багаточисельних досліджень однозначно встановлено, що в реакцію азосполучення з усіх рівноважних форм

вступає тільки діазоній-катіон, який характеризується пониженою електронною густиною біля крайнього атому нітрогену. З іншого боку об'єктом електрофільної атаки повинна бути сполука з підвищеною електронною густиною біля атому карбону. Для виконання цієї умови необхідна наявність електронодонорних замісників, зазвичай, аміно- або гідроксигрупи.

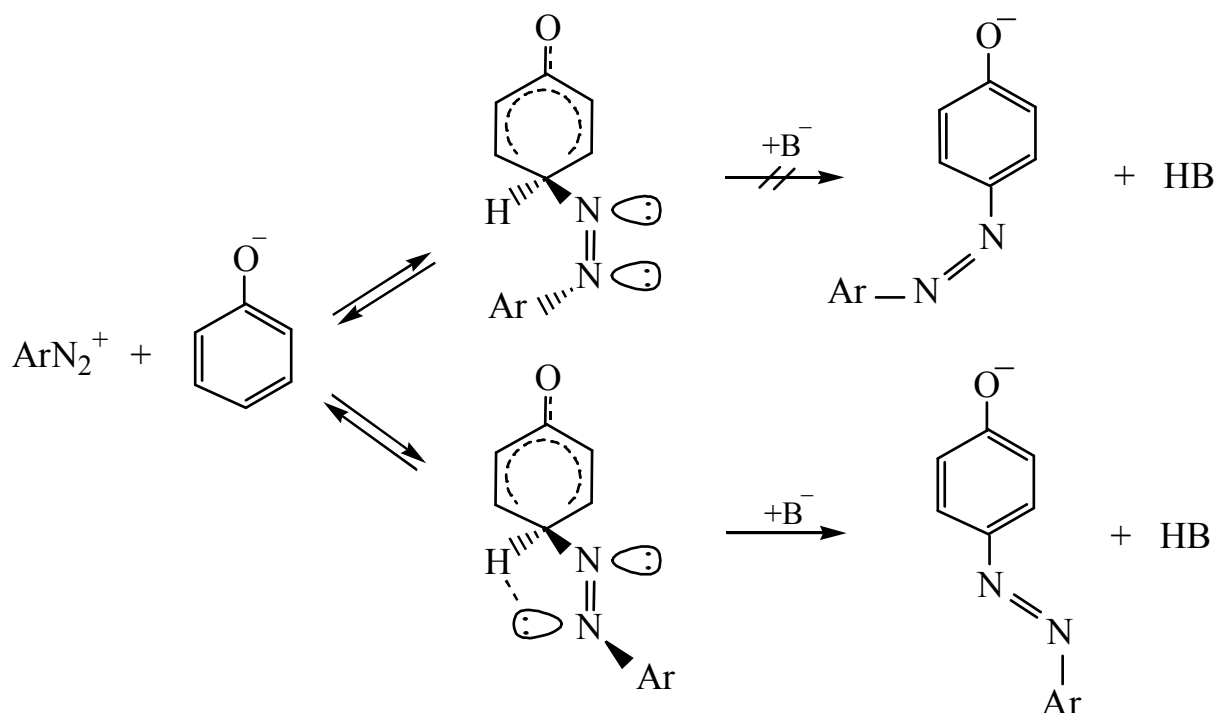
Азоскладові, які містять оксигрупу, можуть вступати в реакцію як в іонізованій, так і в неіонізованій формі. Однак активність в реакції азосполучення іонізованих форм на кілька порядків вища, тому в лужному і слабкокислих розчинах практично завжди реакція йде з цією формою. Але для високоосновних сполук, які легко вступають в азосполучення в нейтральному середовищі, швидкості реакцій для іонізованої та неіонізованої форм співрозмірні.

Похідні піразолону та арилідів  $\beta$ -кетокислот, теж мають практичне значення як азоскладові. Ці сполуки реагують з діазоній-катіоном у формі спряженого аніону, коли підвищена електронна густина створюється на атомі карбону активної метиленової групи. Умови енолізації досягаються в слабкокислому середовищі, а так як утворення О-азоестерів тут не спостерігалось, реакцію ведуть в цих умовах.

Азоскладові, які містять аміногрупу, вступають в реакцію тільки у формі вільного аміну. Тому реакцію азосполучення слід було б проводити в слабкокислому середовищі, де протонування аміногрупи мінімальне, а діазоній-катіон перебуває у активній формі – діазоній-катіону. Однак проведення реакції в таких умовах ускладнюється можливістю проходження паралельної реакції N-азосполучення з утворенням триазенів.

Грунтуючись на даних кінетики азосполучення солей діазонію різної активності за зміни природи розчинника, каталізаторів і температури встановлено, що механізм реакції значно складніший. Азосполучення проходить через утворення двох  $\sigma$ -комплексів, які знаходяться в різновазі один з одним і незалежно переходять у кінцевий продукт. За аналогією з ковалентними діазоформами їм було приписано будову (Z)- і (E)-ізомерів, останній із яких також за аналогією з перетворенням діазосполук приймався термодинамічно більш стабільним.

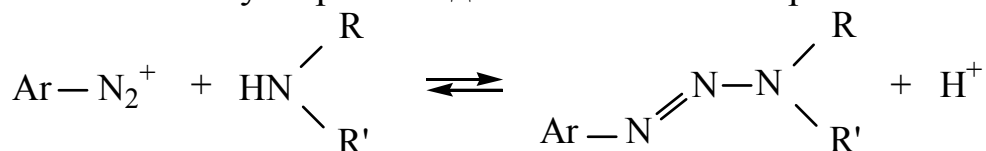
Додатковим фактором стабілізації (E)-ізомера є можливість утворення водневого зв'язку протону з неподіленою парою електронів  $\beta$ -нітрогену або більша доступність до нього акцептора протонів.



Реакцію взаємодії діазоній-катиону з нуклеофілами можна розглядати як реакцію нуклеофільного приєднання, що може привести до утворення O-, N- або S-етерів.

Утворення O-азоетерів може проходити за схемою реакції азосполучення або паралельно їй. Кінетичні дослідження показують, що O-азоетер утворюється паралельно з барвником і не є класичним  $\sigma$ -комплексом.

На відміну від гідроксильної групи, аміногрупа може взаємодіяти з діазоній-катионом з утворенням досить стабільних триазинів:



R = алкіл, арил або гетеро арил;

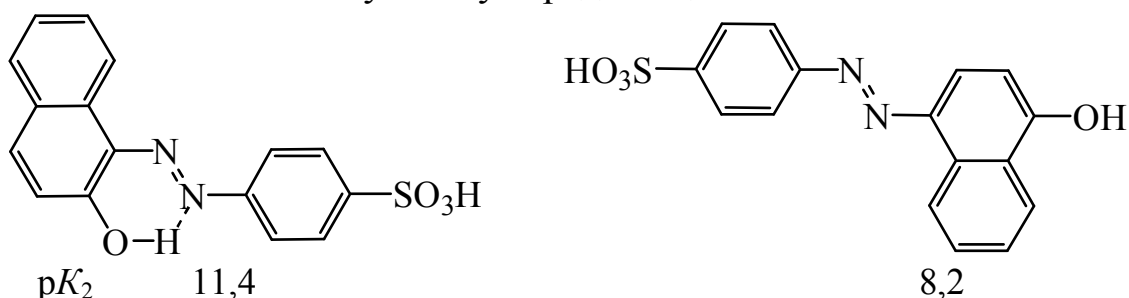
R' = H, алкіл, арил або гетеро арил.

В амінів бензенового ряду, нуклеофільна реакційна здатність ядра котрих підвищена введенням електроноакцепторних замісників, має перевагу C-азосполучення, тому триазени не вдається виділити. Аналогічна картина спостерігається і в нафталеновому ряді, де конденсоване ядро сприяє саме C-сполученню. Тут, як і в ряді гідроксизаміщених, для азосполучення у водному середовищі можна говорити про утворення N-азоетерів, як про нестабільний продукт, що не лежить на шляху реакції. У випадку інших ароматичних амінів, особливо коли *орто*- чи *пара*-положення зайняті, реакція у слабкокислому середовищі йде виключно шляхом утворення триазенів.

Співвідношення *орто*- і *пара*-ізомерів має практично важливе значення. *о*-Ізомери завдяки внутрішньомолекулярному зв'язку мають



понижені індикаторні властивості, що дуже важливо для барвників. У випадку *o*-гідроксиазопохідних протолітична рівновага зміщується в область високих значень рН ( $\text{pH} > 11$ ). Відтінок *n*-гідроксиазопохідних змінюється вже в слаболужному середовищі.



Крім того, якщо *o*-похідні легко дають комплекси з металами, *n*-заміщені на це не здатні. У випадку фенолу азосполучення майже повністю проходить у *пара*-положення (співвідношення *орто*- і *пара*-похідних - коефіцієнт селективності  $f > 0,02$ ). Для 2-гідрокси- або 2-амінопохідних нафталену реакція йде виключно в 1-положення.

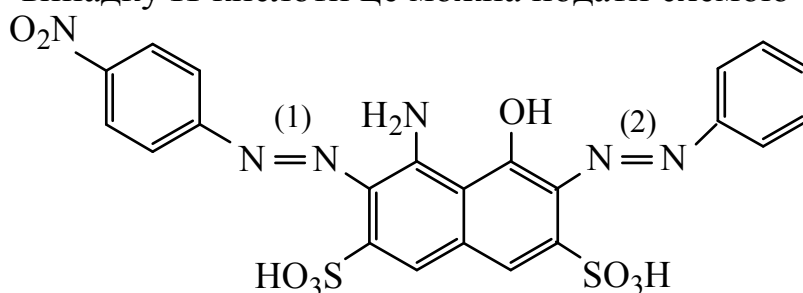
1-Нафтол, 1-нафтіламін та їх сульфопохідні реагують по різному. Коефіцієнт селективності в даному випадку залежить не тільки від структури азоскладової, а й від природи діазоскладової, каталізатора, характеру середовища (іонної сили, складу розчину, рН і т.д.). Питання селективності в реакції азосполучення вдало пояснюється за допомогою методу збурених молекулярних орбіталей. Діазоній-катион як м'який електрофіл за орбітального контролю приєднується до м'якого центру азоскладової, тобто в *пара*-положення. У випадку жорстких діазоній-похідних враховується електростатична складова енергії збурення, і приєднання проходить за атомом карбону з більшою електронною густиною, тобто, в *орто*-положення.

У разі порівняння незаміщеного бензендіазоній-катиону з заміщеними треба відзначити, що наявність електронодонорних замісників в *орто*- і *пара*-положеннях приводить до "пом'якшення" діазосполуки. Тобто у випадку підвищення значення константи кислотності діазоній-катиону слід сподіватись на зростання селективності реакції і, навпаки, зниження до зменшення.

У багатьох випадках реакція азосполучення йде з більшою швидкістю і з кращим виходом в присутності каталізаторів, особливо піридину. На практиці слід очікувати появи каталітичної дії піридину у випадку реакції з азоскладовими, у яких в *орто*- або *пері*-положеннях до місця азосполучення розташовані об'ємні замісники, наприклад, сульфогрупа. Виявилось, що піридин працює ефективніше як каталізатор у випадку *пара*-заміщення, тобто приводить до зниження селективності азосполучення. У тих же випадках, коли реакція без піридину йде незадовільно, але можливе заміщення в *орто*- і *пара*-

положеннях, намагаються користуватись різними концентраціями каталізатора.

Питання співвідношення ізомерів і методи впливу на реакцію азосполучення у випадку реакції з азоскладовими, які мають одночасно аміно- і оксигрупи, вивчені набагато краще. Це й не дивно, адже такі азоскладові і барвники на їх основі мають надзвичайно важливе значення. Особливо цінні біфункціональні похідні нафталенового ряду – амінафтолсульфонові кислоти. Вони здатні вступати в азосполучення в кислому середовищі як аміни, а в лужному середовищі як феноли. У випадку Н-кислоти це можна подати схемою



За необхідності отримати дисазобарвники треба пам'ятати, що у реакцію азосполучення здатний вступати тільки моноазобарвник (1). Друге азосполучення з моноазобарвником (2) йде тільки з дуже активними діазоскладовими, але і в цьому випадку вихід незадовільний. Пояснюється така ситуація тим, що крім нижчої активності азосполучення в кислому середовищі порівняно з лужним, ще й утворений моноазобарвник значно менш рухливий ніж вихідна Н-кислота. Аналогічна картина і для інших амінафтолсульфонових кислот. Деякі амінафтолсульфонові кислоти, на відміну від Н-кислоти, мають певні затруднення у випадку другого азосполучення в лужному середовищі. До них належить – М, І,  $\gamma$ -кислоти та деякі інші. Однак, вже діазоскладові середньої активності здатні вступати в реакцію азосполучення в лужному середовищі. Така ситуація пояснюється можливістю виникнення водневого зв'язку між оксигрупою і азогрупою, яка замістила *peri*-атом гідрогену.

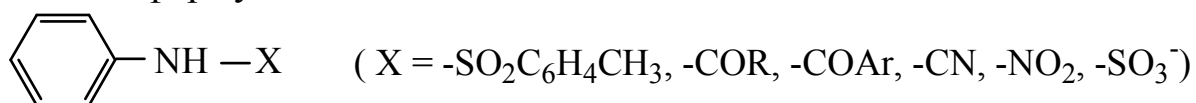
### 3.2.2. Кисотно-основна рівновага в реакціях азосполучення

Для реакцій, в яких приймають участь реагенти, що здатні змінювати свою ефективну концентрацію залежно від рН середовища, слід розрізняти істинну константу швидкості реакції  $k$  і фактичну константу швидкості  $k'$ . Константу швидкості  $k'$  обчислюють, виходячи з аналітичної концентрації реагентів. Для розрахунку істинної константи швидкості  $k$  слід враховувати концентрацію активних форм реагентів. Так, для реакції азосполучення 2-нафтолу і діазоскладової слід використовувати концентрацію нафтоксиду і діазоній-катіону,

тобто враховувати величину  $pK_a$  для азоскладової і  $pK_c/2$  для діазоскладової.

Наприклад, швидкість азосполучення 4-толуендіазоній-іону ( $pK_c$  23,9) з 2,6-нафтолсульфоною кислотою ( $pK_a$  8,94) змінюється під час зміни рН середовища. До рН~8,4 швидкість реакції азосполучення зростає пропорційно із зростанням концентрації гідроксид-аніону, оскільки має місце пропорційне зростання рівноважної концентрації нафтоксиду ( $Ar-O^-$ ). У межах рН від 9,5 до 11,5 швидкість буде залишатися незмінною. Але за рН $\geq$ 11,5 швидкість реакції починається зменшуватися через зниження рівноважної концентрації діазоній-катиону. Оскільки в даному випадку концентрація активної форми зменшується відповідно до двохступеневої рівноваги, то й зменшення швидкості реакції пропорційне  $[H^+]^2$ , або на кожну одиницю рН швидкість зменшується на 2 одиниці  $\log k'$ . Так як швидкість ізомеризації (Z)-діазотат-аніона в (E)-діазотат для 4-толуендіазонію незначна, то нею, у даному випадку, можна знехтувати.

Похідні аніліну, в яких атом нітрогену зв'язаний з електроноакцепторними групами, здавалося б, не повинні легко вступати в реакцію азосполучення. Але похідні аніліну і нафтіламіну загальної формули:

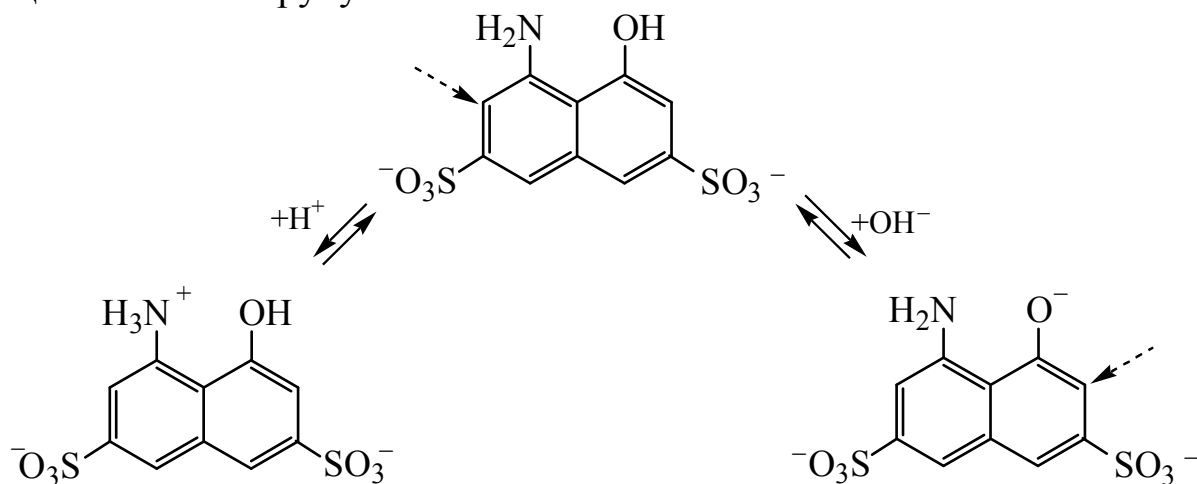


доволі легко азосполучаються. Це пов'язано з тим, що, з одного боку, введення електроноакцепторних замісників знижує нуклеофільність бензенового кільця, але, з другого боку, підвищує кислотність NH групи і, відповідно, концентрацію більш активного аніону, що виступає як реагент.

Аналогічно ведуть себе в реакції азосполучення і компоненти з активною метиленою групою. Так, висока реакційна здатність похідних маленової кислоти зумовлена саме високою кислотністю атомів гідрогену метиленої групи ( $pK_a \sim 10,2$ ), яка з'єднана з двома електроноакцепторними замісниками.

Незважаючи на те, що нафтоксид значно сильніший нуклеофіл ніж нафтіламін, швидкість азосполучення похідних амінонафтолів за низьких значень кислотності середовища (рН < 5), головним чином, проходить в ядро, яке містить  $NH_2$  групу. Так, для Н-кислоти ( $pK_a(NH_2) = 3,5$ ,  $pK_a(OH) = 8,6$ ) рівноважна концентрація амінонафтолу у кислому середовищі вища концентрації амінонафтоксиду більше, ніж у  $10^5$  разів. У нейтральному середовищі концентрація вільної аміногрупи ще значно більша за концентрацію нафтоксиду, але за рахунок вищої активності останнього швидкості азосполучення в два ядра стають співрозмірними.

За  $\text{pH} > 8$  співвідношення змінюється, і заміщення відбувається в ядро, що містить  $\text{O}^-$ -групу.



Але такий порядок зміни константи швидкості реакції не зовсім точно дає співвідношення азосполучення за  $\text{OH}^-$ - і за  $\text{NH}_2$ -групами. У даному випадку не враховане те, що зменшення швидкості реакції приводить до росту селективності реакції. Тому зменшення  $\text{pH} \leq 4$  приводить до збільшення виходу за  $\text{NH}_2$ -групою.

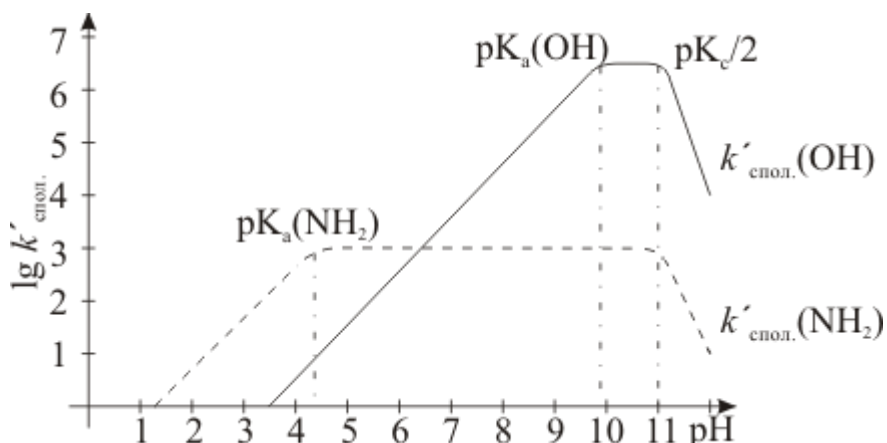


Рис.2. Залежність фактичної константи швидкості азосполучення амінонафтолів від  $\text{pH}$  середовища

Ефект кислотно-основної рівноваги діазо- і азоскладової в залежності від  $\text{pH}$  має важливе препаративне і технологічне значення. Реакцію азосполучення слід проводити в такому середовищі, коли рівновага діазо- і азоскладових зміщена в сторону діазоній-, енолят-аніону, вільного аміну. В такому випадку оптимальне значення  $\text{pH}$  різне для кожної комбінації складових. Це значення  $\text{pH}$  приблизно знаходиться для ароматичних амінів між 4 і 9, для енолів 7-9 і біля 9 для фенолів. Але для азосполучення хінондіазидів величина  $\text{pH} > 9$  не рекомендується через гомолітичний розклад діазоскладової (на практиці оптимальне  $\text{pH}$  10-11).

Підвищення температури азосполучення, у більшості випадків, не призводить до покращення результатів, оскільки реакція розкладу діазосполук має вищу енергію активації і вищий температурний

градієнт, ніж реакція азосполучення. Тоді як швидкість реакції має температурний градієнт 2,0-2,4 на кожні 10° С, реакція розкладу має фактор зростання 3,1-5,3. До того ж збільшення температури зміщує рівновагу (*Z*)-(*E*)-похідних в бік утворення більш стабільних (*E*)-ізомерів.

Кисотно-основних перетворень можуть зазнавати і вже готові азопродукти, але, якщо для азобарвників це вкрай небажане, для індикаторів це є необхідною умовою їх використання. Для гідроксивмісних азосполук можлива азо-гідразонна таутомерія, а для аміновмісних – аміно-імінова та азонієво-амонієва таутомерія.

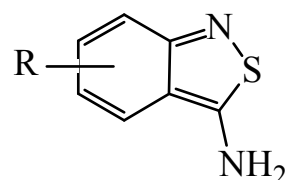
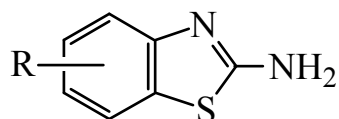
### 3.2.3. Ароматичні і гетероароматичні діазоскладові

В загальному всі ароматичні і гетероароматичні діазосолі можуть бути використані як електрофільні реагенти в реакції азосполучення, але їх активність суттєво залежить від наявності електроноакцепторних і електронодонорних замісників. Діазоскладові, які містять гідроксильну групу в *орто*- або *пара*-положеннях до діазогрупи ведуть себе, як діазоскладові, дещо по-іншому.

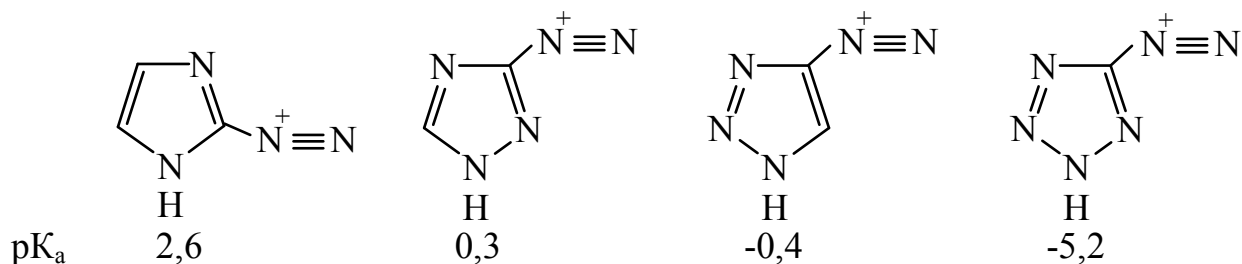
У більшості випадків як діазоскладові використовуються ароматичні діазосолі. Активність діазоскладової визначається кислотністю діазоній-катиону та його будовою. Електрофільність ароматичного іону діазонію буде збільшуватися з введенням електроноакцепторних груп і відповідно зростати швидкість азосполучення.

Гетероароматичні діазосполуки почали вивчатися з середини ХХ століття. Як виявилось азобарвники на їх основі придатні для фарбування синтетичних волокон і мають високу світлостійкість і фарбуючу здатність.

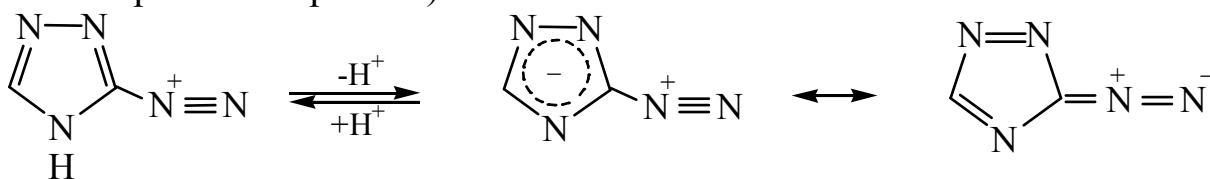
Амінотіазоли використовуються, в першу чергу, як діазоскладові, які дозволяють отримати барвники, що мають більш глибоке забарвлення (від червоного до синього), порівняно з похідними бензену. Використання амінобензотіазолів і аміноізотіазонілів дає можливість отримати барвники ще глибшого кольору.



Кількість гетероциклічних атомів нітрогену в азолдіазоній-катионі визначає кислотність N-H зв'язку в цих іонах. Величина  $pK_a$  у водних розчинах за 0°С вказує на те, що електрофільність діазогрупи зростає зі збільшенням числа атомів нітрогену в циклі.



Висока кислотність N-H зв'язку, як і у випадку високої кислотності OH зв'язку у хінондіазидах, зумовлює здатність азодіазоній іонів вступати в реакцію у вигляді катіона або цвітер-йона (після втрати NH протона):



Більшість діазотованих гетероароматичних амінів вступає в реакцію азосполучення з ароматичними азокомпонентами і зі сполуками з рухливим гідрогеном.

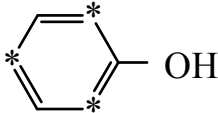
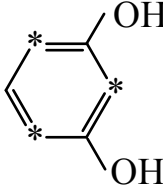
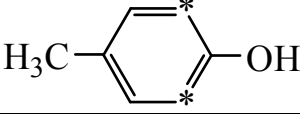
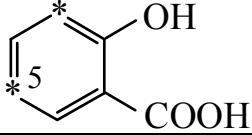
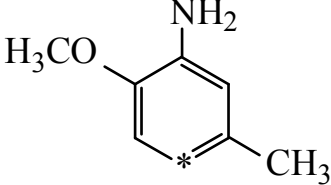
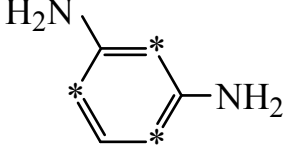
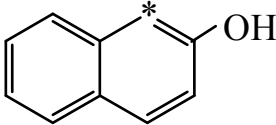
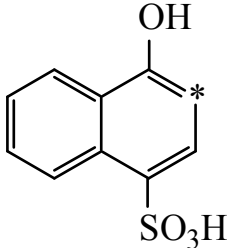
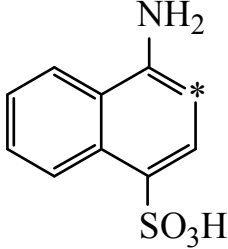
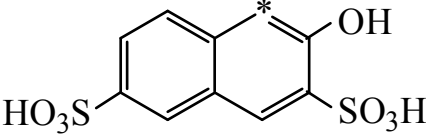
#### 3.2.4. Ароматичні і гетероароматичні азоскладові

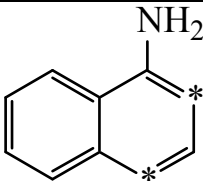
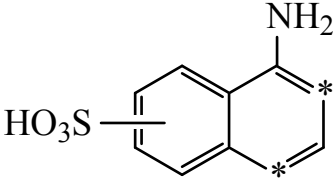
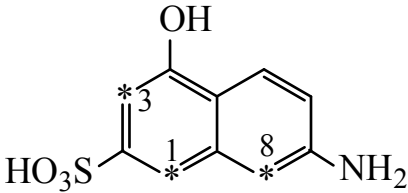
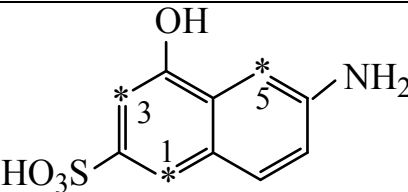
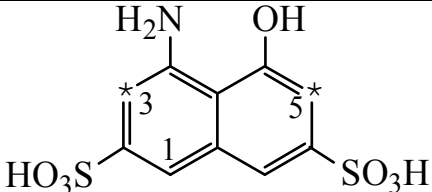
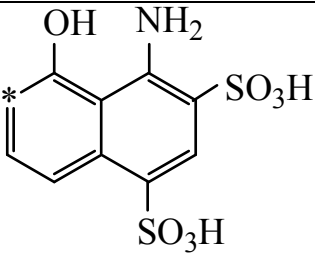

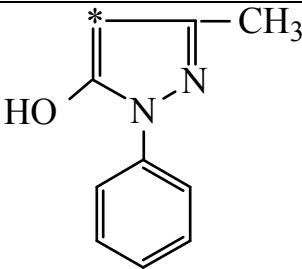
Термін «азоскладова» застосовується для ароматичних гідрокарбонів, в першу чергу, до похідних бензену і нафталену, які містять гідроксильну або аміногрупу. Присутність таких замісників зумовлює зростання С-нуклеофільності азоскладових, що є необхідним в більшості випадків через низьку електрофільність ароматичних діазоскладових. Активність заміщених бензену і нафталену зростає в послідовності  $O^- > NR_2 > NHR > OR \approx OH > CH_3$ .

Історично склалося, що із синтезом нових азоскладових їм давали різноманітні назви. Найбільш чисельною групою виявились кислоти нафталенового ряду. Було прийнято давати їм назви першовідкривачів або буквенні позначення. Всі спроби впровадити хімічні назви цих кислот наштовхувались на впертий супротив практиків. І не дивно, адже одна справа назвати хімічну назву – 4-гідрокси-5-аміно-2,7-нафталендисульфонова кислота, а інша Н (Аш) кислота.

Ароматичні похідні, які містять гідрокси- та аміногрупи з вільними *орто*- і *пара*-положеннями, можуть сполучатись у різні положення. Гідроксипохідні реагують, звичайно, у формі спряженої основи – феноксид-аніону. Ароматичні аміни реагують у формі вільного аміну. Тому контроль за рН середовища є надзвичайно важливим, оскільки концентрація активної форми діазосполуки швидко зменшується в лужному середовищі.

## Найважливіші азоскладові

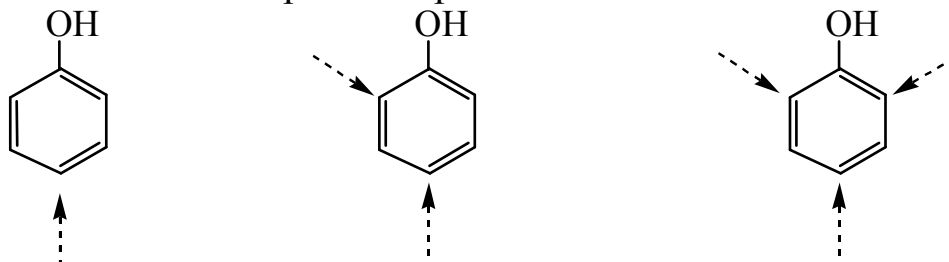
Азоскладові	Будова (зірочкою позначено місце азосполучення)	Примітки
Фенол		Може реагувати тричі: спочатку в 4 положення, потім у 2 і 6
Резорцинол		Може реагувати тричі: спочатку в 4 положення, потім в 6 і 2
<i>n</i> -Крезол		Може реагувати двічі, другий раз важко
Саліцилова кислота		Може реагувати двічі, спочатку в 5 положення, другий раз важко
Крезидин		
<i>m</i> -Фенілендімін		Може реагувати тричі: спочатку в положенні 4, потім в 2 і 6
2- Нафтол		
Невіль-Вінтера кислота		
Нафтіонова кислота		
P (R)-кислота		

$\alpha$ - Нафтиламін		Основна реакція в 4 положення 4, часткове сполучення в 2 положення
Клеве-кислоти		Те ж
I-кислота		У кислому середовищі в 8 положення, у лужному 3, і частково 1. Може реагувати 2 рази – спочатку в 8, потім у 3.
$\gamma$ (гамма)- кислота		У кислому середовищі в 5 положення, у лужному 1, частково - 3. Може реагувати спочатку - 5, потім - 1.
H (Аш)-кислота		У кислому середовищі в 3 положення, у лужному - 7. Може реагувати 2 рази, спочатку - 3, потім - 7.
СС (SS)-кислота		
Анілід ацетооцтової кислоти		
1-феніл-3-метил- піразолон-5		

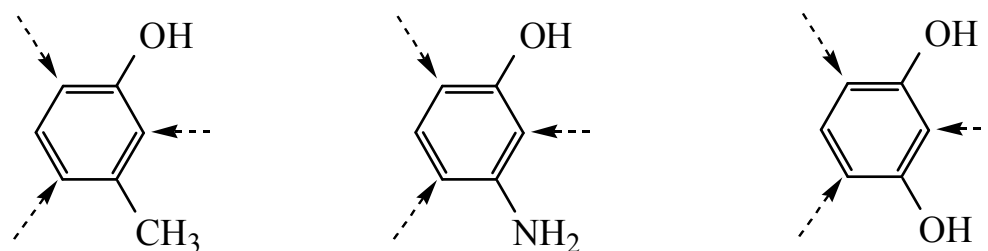


Для азосполучення з фенолом ( $pK_a$  9,98) максимальна швидкість реакції спостерігається за  $pH \approx 10$ . У більш кислому середовищі константа швидкості пропорційна  $[H^+]$  оскільки це пов'язано з концентрацією феноксид-аніона, а в лужному середовищі пропорційна  $[OH^-]^2$  відповідно до переходу діазоній-катиону в неактивний діазотат-аніон.

Як було вказано, фенол азосполучається в *пара*- і тільки частково в *орто*-положення. У лужному середовищі фенол може вступати в реакцію азосполучення двічі, утворюючи 2,4-заміщені. У випадку активних діазоскладових у сильнолужному середовищі можуть утворюватися навіть трисазобарвники.



Введення в *мета*-положення до оксигрупи електронодонорного замісника сприяє азосполученню. *м*-Крезол, *м*-амінофенол, резорцинол сполучаються енергійно і досить легко дають трисазобарвники.

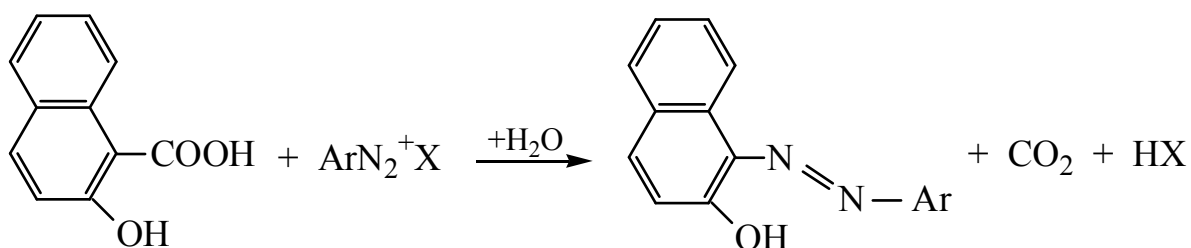


Введення електронодонорного замісника в *пара*-положення незначно зменшує активність азоскладової, наприклад, *п*-крезол вступає в азосполучення повільніше ніж фенол, що пов'язано зі стеричними факторами. У даному випадку утворюються *орто*-заміщені азобарвники. Дисазобарвники з *п*-крезолом утворюються тільки з активними діазоскладовими. За наявності у фенолі електроноакцепторних замісників реакція азосполучення йде важче. У випадку нітрогрупи в *орто*- і *пара*-положеннях реакція азосполучення проходить тільки з дуже активними діазоскладовими. Коли у фенолі в *пара*-положенні розташовані сульфо- або карбоксильна група азосполучення може проходити з відщепленням замісника. Коли ж сульфо- або карбоксильна група знаходиться в *орто*-положенні до гідроксигрупи, такі азоскладові здатні двічі вступати в реакцію двічі, перший раз в *пара*-положення, другий – в *орто*-положення.

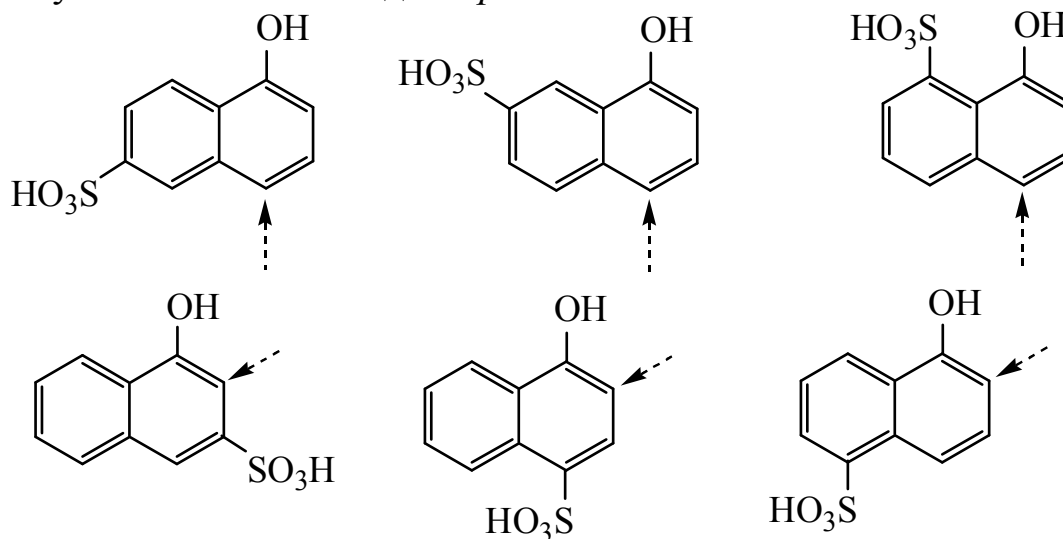
У реакцію азосполучення здатні вступати і етери фенолів, але швидкість такої реакції значно нижча, ніж у фенолу. Так, з достатньо

активним бензолдіазонієм реагує тільки триметилловий етер флороглюцину (1,3,5-триметоксибензену), тоді як анізол з задовільним виходом реагує тільки з 2,4-динітробензендіазонієм.

1-Нафтол перший раз сполучається в *пара*-положення, другий - в *орто*. Збільшення рН середовища призводить до збільшення кількості *орто*-заміщення. Хінондіазиди нафталенового ряду, наприклад, діазооксид і нітродіазоксид, з 1-нафтолом реагують тільки в *орто*-положення. 2-Нафтол сполучається енергійніше 1-похідного. Реакція йде виключно в 1-положення. У випадку ж, коли 1-положення зайняте карбоксильною або сульфогрупою реакція йде з витісненням цих замісників.



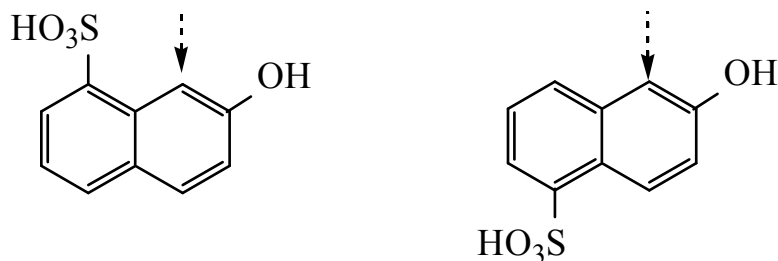
Введення однієї або кількох сульфогруп в молекулу нафтолу знижує активність її як азоскладової, тому в даному випадку утворюються тільки моноазобарвники. Якщо в 1-нафтолі сульфогрупа знаходиться в 6, 7 і 8 положеннях, азосполучення йде в *пара*-положення. Сульфогрупа в 3 і 5 положеннях сприяє переважно *орто*-сполученню. Зрозуміло, що у випадку сульфогрупи в 4 положенні азосполучення виключно йде в *орто*-положення.



Але 1-нафтол-3- і 1-нафтол-5-сульфонової кислоти можуть частково сполучатися і в положення 4, а з активними діазоскладовими в сильнолужному середовищі переважно в положення 4.

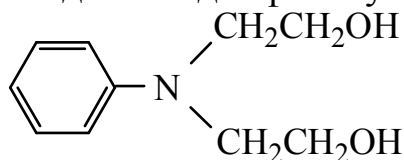
У разі введення другої сульфогрупи в 1-нафтолсульфову кислоту місце вступу азогрупи визначається взаємним розміщенням сульфогруп. Щоб отримати переважно *пара*-ізомери, у таких випадках до реакційної маси додають піридин.

2-Нафтолсульфокислоти сполучаються виключно в 1-положення незалежно від кількості сульфогруп і їх розміщення. Об'ємна сульфогрупа у випадку розташування в 8 положенні активно впливає на 1-положення. Так, низьке значення  $pK_a$  13,02 для 1-гідроксинафтален-8-сульфонової кислоти визначається саме цим впливом. Зрозуміло, що і у випадку азосполучення 2-нафтол-8-сульфокислоти або її похідних, реакція азосполучення затруднена. І якщо  $pK_a$  для 2-нафтол-5- і 8-сульфокислот практично однаковий, то швидкість азосполучення другої значно нижча.

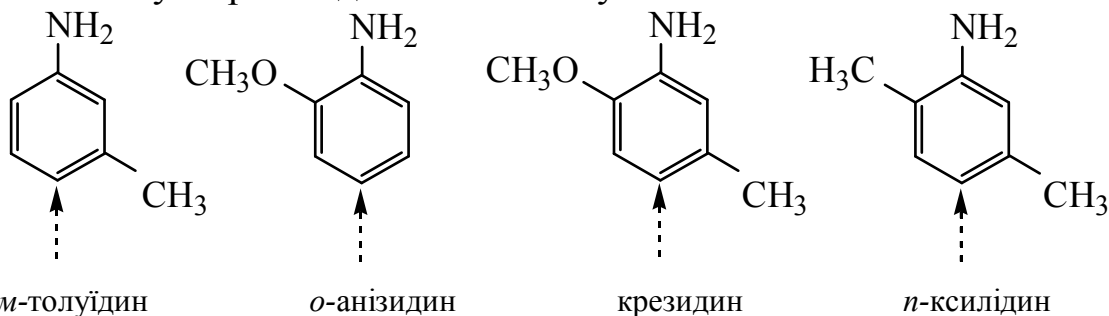


Слід нагадати, що промислові гідроксиазобарвники – *орто*-заміщені продукти, які не проявляють індикаторних властивостей.

Реакція азосполучення ароматичних амінів проходить дещо важче від фенолів. В іншому випадку все вказане для фенолу можна повторити і для аніліну. Остеронь стоять  $N,N$ -оксіетильовані похідні аніліну, які реагують легше, ніж відповідні похідні фенолу.



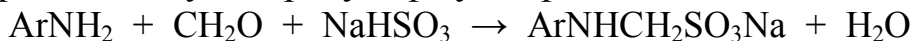
Така ситуація пояснюється неможливістю утворення в лужному середовищі активної фенолятної форми для похідних етерів фенолу. У випадку азосполучення похідних аніліну не можна нехтувати можливістю утворення діазоаміносполук.



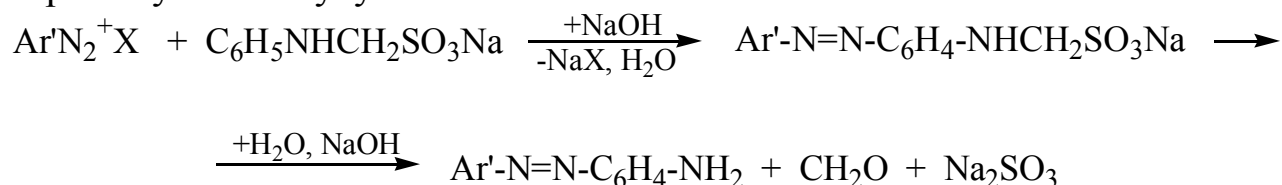
У такому випадку, особливо для аніліну, *орто*- і *пара*-толуїдінів, *орто*-анізидину, первинну аміногрупу захищають алкілюванням або ацилюванням.

Необхідно пам'ятати, що введення ацильного захисту, може дещо знижувати активність аміну в азосполучення, тому слід використовувати замісники з невеликим від'ємним індукційним ефектом. Оптимальною з точки зору простоти отримання, легкості

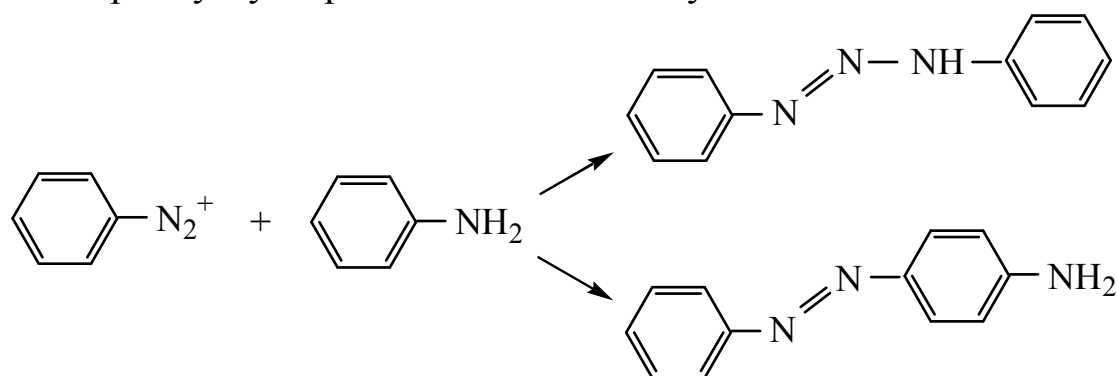
азосполучення і відщеплення є сульфометиленова група. Для отримання таких метансульфокислот достатньо нагріти еквімолярні кількості аміну, формальдегіду і гідросульфїту натрію.



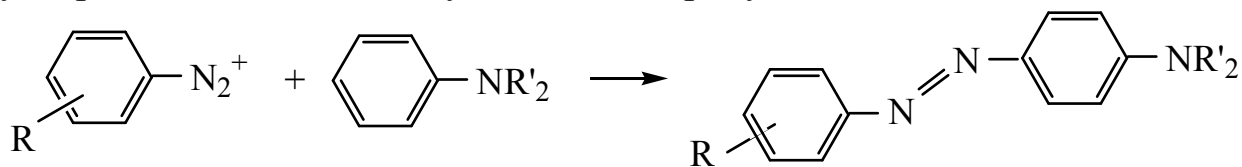
У результаті реакції утворюється розчин, який безпосередньо використовують для азосполучення. Для відщеплення метиленсульфогрупи необхідно злегка нагріти в лужному середовищі отриману азосполуку.



На відміну від гідроксиазобарвників, комерційне значення мають барвники на основі *n*-аміноазобензену, а не *o*-фенілазонафтіламініві барвники, що зумовлене легкістю їх отримання і вищою фарбуючою здатністю. Взаємодія солей діазонію з похідними аніліну проходить або за атомом нітрогену з утворенням триазенів, або в *пара*-положення за атомом карбону з утворенням аміноазосполук.

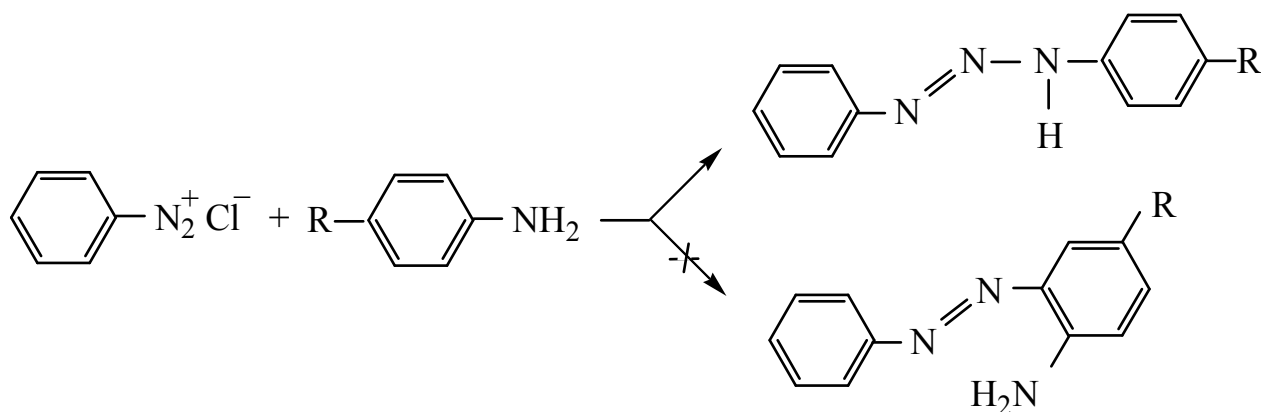


Використання похідних *N,N*-діалкіланіліну виключає можливість утворення діазоаміносполук, і єдиним продуктом є аміноазопохідне.



Такі барвники мають вищу фарбуючу здатність і більш глибоке забарвлення. Крім того, вони забезпечують тонку зміну їх властивостей зі зміною алкільних груп.

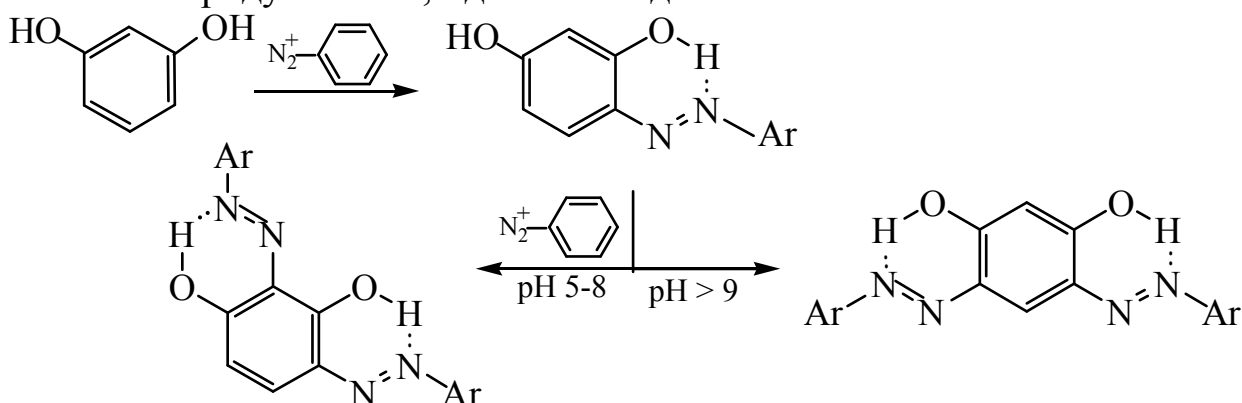
Сполучення в *орто*-положення до аміногрупи проходить, як правило, значно важче. Блокування *пара*-положення рідко дає результати – утворюються діазоаміносполуки.



Утворення продукту С-приєднання в більшості випадків є основною перепоною під час отримання чистих діазоаміносполук. Діазоаміносполуки безпосередньо не вступають в реакцію азосполучення, переведення в активну форму здійснюється обробкою мінеральними або органічними кислотами.

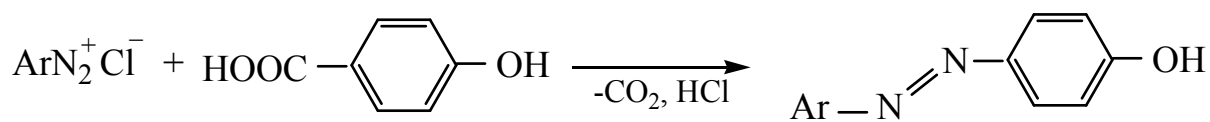
Нафтиламіни та їх сульфопохідні ведуть себе аналогічно нафтолам і їх похідним. 1,6-, 1,7- і 1,8-Нафтиламінсульфонові кислоти сполучаються в положення 4, але 1,6- і 1,7-ізомери одночасно сполучаються в положення 2. Утворення триазенів для похідних нафтиламінів не характерне.

Різноманітні дигідрокси похідні реагують з діазоній-катіоном по різному. Резорцинол приводить до утворення переважно 4-арилазопохідного, з надлишком діазоскладової за рН 5-8 друге сполучення йде в положення 2, але в більш лужному середовищі основним продуктом є 4,6-дисазопохідне.



Співвідношення 2,4/2,6 заміщення не є функцією від рН, а залежить від природи буфера. У присутності піридину переважно утворюється 4,6-похідне.

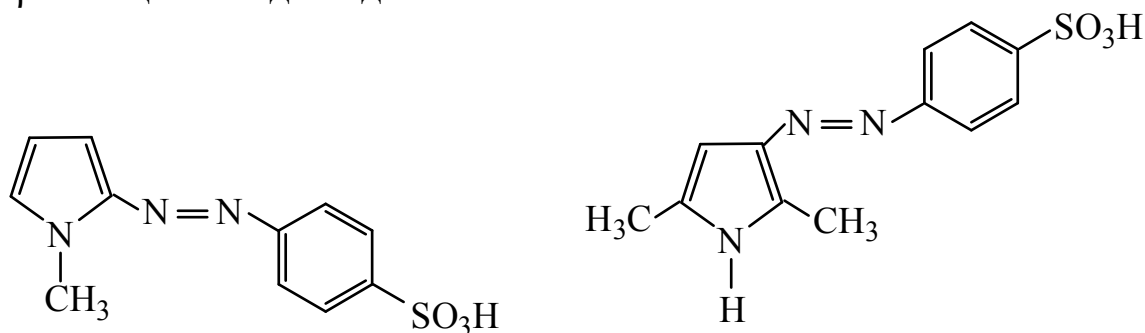
У присутності кислот діазогрупа може заміщати і атоми та групи відмінні від гідрогену. *inco*-Атака може привести до заміщення таких груп, як  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  тощо. Так, за наявності таких замісників в *пара*-положенні фенолу реакція може супроводжуватися їх витісненням. Механізм *inco*-заміщення не відрізняється від реакцій дегідрогенування.



Вперше гетероароматичну азоскладову – 1-феніл-4-метил-5-піразолон – було використано для синтезу жовтих азобарвників ще в XIX столітті. Гетероароматичні азосклади можна розділити на групи залежно від структури гетероароматичного ядра і від фарбуючих властивостей отриманих азопродуктів.

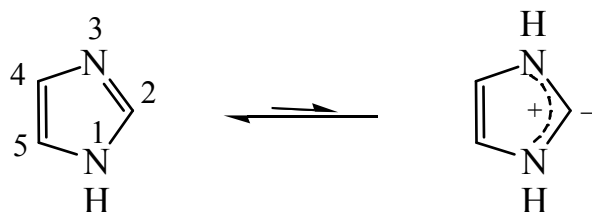
Перша група містить моноциклічні гетероароматичні сполуки з одним гетероатомом, які містять сильні електронодонорні замісники (OH, NH<sub>2</sub>). Пірол, фуран і тіофен проявляють значно сильніші електронодонорні властивості порівняно з бенzenом. Їх реакційна здатність в реакціях азосполучення зростає в послідовності: тіофен > пірол > фуран > бензен.

$\alpha$ -Положення в піролі більш реакційноздатне порівняно з  $\beta$ -положенням. Але коли в  $\alpha$ -положенні знаходиться метильна група, азосполучення проходить в  $\beta$ -положення. 1-Метил- і 2,5-диметилпірол реагує з діазотованою сульфаніловою кислотою з утворенням продуктів  $\alpha$ - і  $\beta$ -заміщення відповідно.

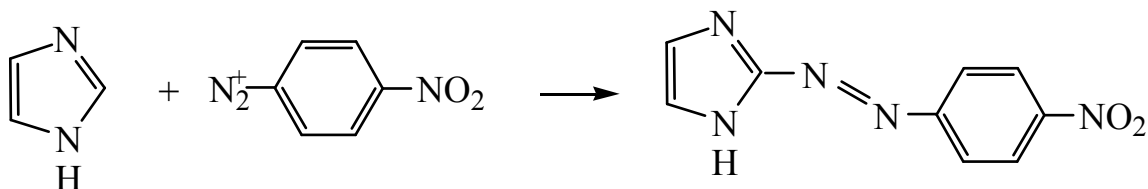


Шестичленні N-гетероароматичні сполуки без електронодонорних замісників (піридин) класифіковано як  $\pi$ -електронодефіцитні. Тому піридин практично не використовується як азоскладова.

До другої групи гетероароматичних сполук відносять сполуки, які містять два і більше гетероатоми, але не містять електронодонорних замісників. Так, для імідазолу характерна низька кислотність (pK<sub>a</sub> 14,2), і тому він здатний реагувати не у формі нейтральної молекули, а у формі аніону.

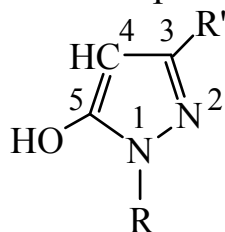


Азосполучення переважно проходить в положення 2, або, якщо воно зайняте, в положення 4 чи 5. Необхідною умовою є наявність вільної іміногрупи (з N-метилімідазолом реакція не проходить).

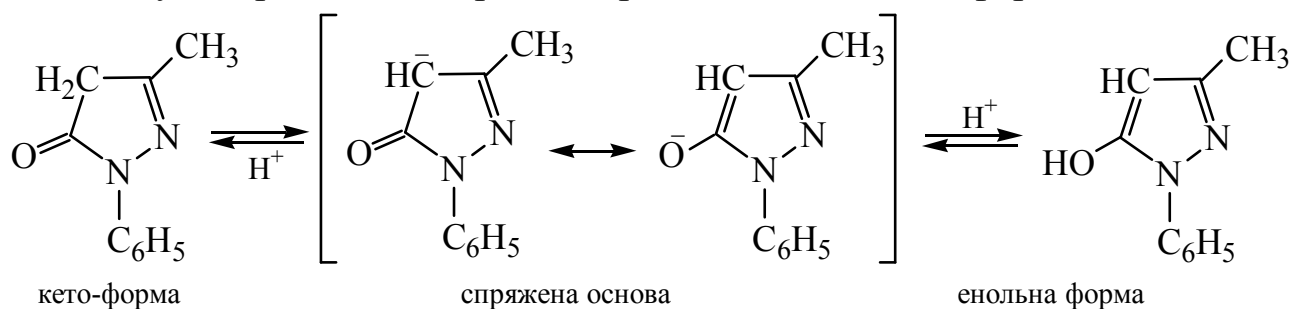


Імідазол-4-карбонова кислота легко вступає в реакцію азосполучення, але її естери і аніліди не реагують.

Третя група гетероароматичних азоскладових включає циклічні системи з електронодонорними замісниками. В принципі реакційна здатність таких гетероароматичних сполук аналогічна їх карбоароматичним аналогам – фенолам і анілінам. Класичним прикладом такої системи є 1-феніл-3-метил-5-піразолон. Піразолони, які використовують як азоскладові для отримання барвників жовтих і оранжевих кольорів, в лужному середовищі сполучаються в 4-положення. Використовуючи різноманітні похідні аніліну для синтезу відповідних гідразинів, можна змінювати замісники в положенні 1. Найбільш часто використовують піразолони, які містять сульфофенільну і хлорофенільну групи. Замісники в положенні 3 обмежені алкілами, арилами і карбоксигрупою, що зумовлено доступністю їх відповідних  $\beta$ -кетоестерів.



На сьогоднішній день питання відносно активної форми – енолу чи кетону – вирішено на користь спряженої основи цих форм.



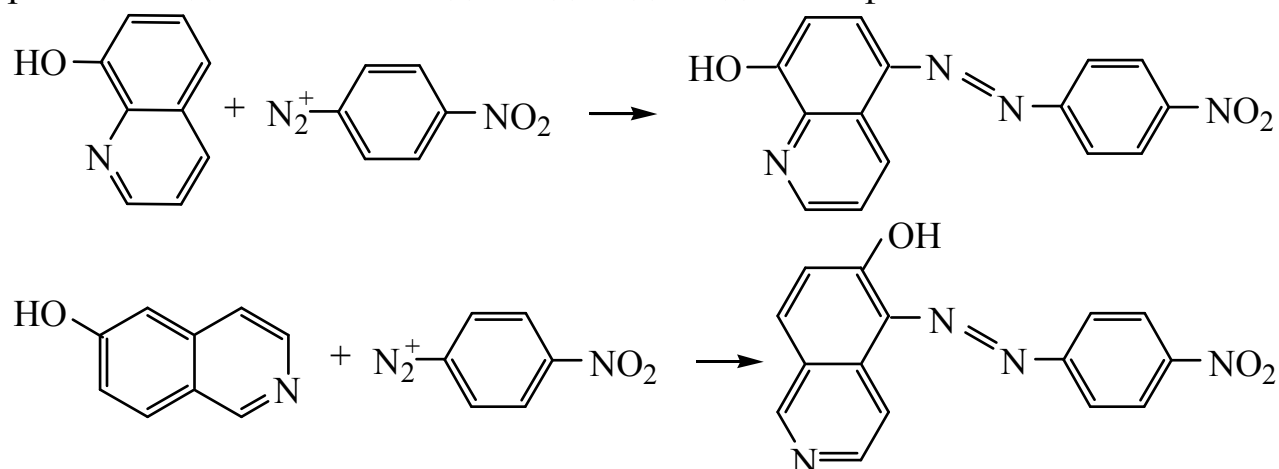
Серед інших п'ятичленних гетероциклічних азоскладових, які містять два гетероатоми, слід виділити амінопіразол і амінотіазол:



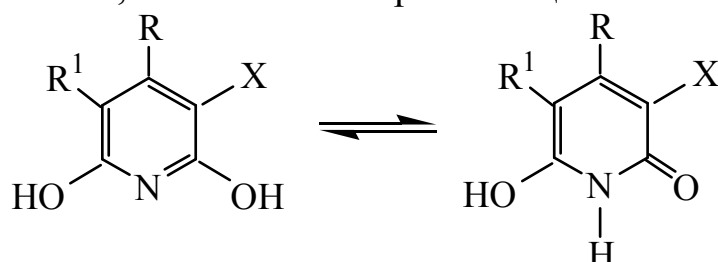
Похідні 2-амінопіридину реагують з діазосполуками в сильноокислому середовищі з утворенням азосполук. В оцтовокислому

розчині утворюються діазоаміносполуки, які під час нагрівання в хлоридній кислоті перегруповуються в азосполуки.

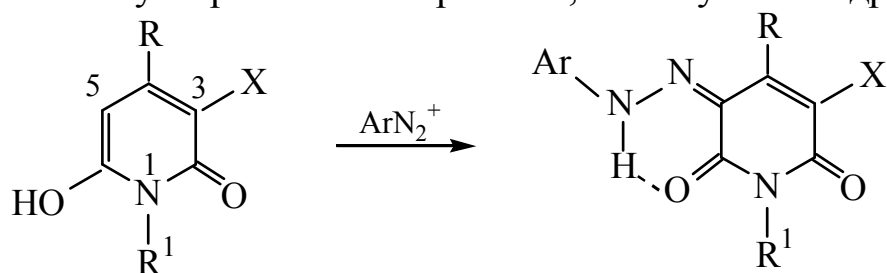
6- і 8-Гідооксихіноліни та 5-гідроксиізохіноліни ведуть себе в реакціях з діазосолями подібно до відповідних нафтолів.



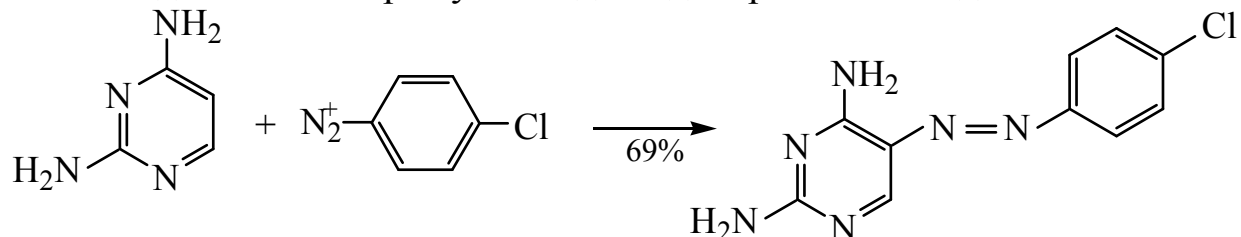
$\pi$ -Електронодефіцитні гетероароматичні сполуки також можуть бути використані як азоскладові, якщо вони містять електронодонорні замісники. Так, 2,6-дигідрокси- і 2,6-діамінопохідні піридину використовують для синтезу барвників жовтого і червоного кольору. У розчині 2,6-дигідроксипіридин і 6-гідрокси-2-піридон знаходяться в таутомерній рівновазі, яка значною мірою зміщена в бік останнього.



Такі похідні азосполучаються з діазосолями у вільне 5 (або 3) положення з утворенням азобарвників, які існують в гідразонній формі.

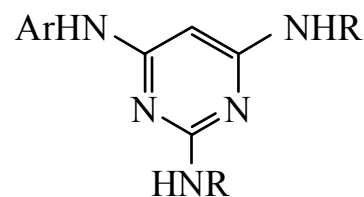
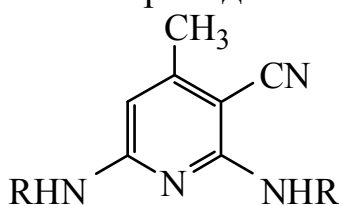
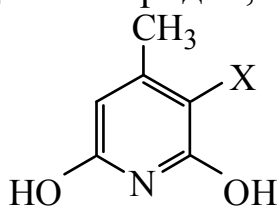


Діамінопіримідини теж легко вступають в реакцію азосполучення, а після відновлення отримують відповідні триамінопохідні.

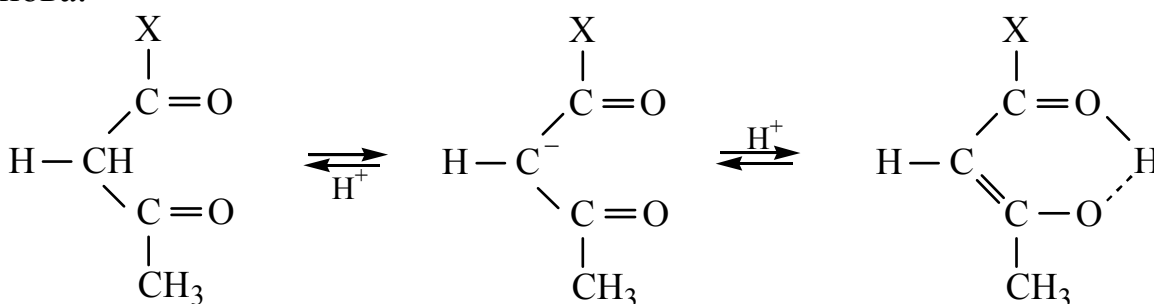




У промисловості використовують 2-гідроксипіридон, 2,6-діамінопіридин, 2,4,6-триамінопіримідін.



Ацетилацетооцтовий естер ( $X = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) і ацетилацетон ( $X = \text{CH}_3$ ) є класичним прикладом, коли метиленова група активована двома карбонільними замісниками. Кето-енольна таутомерія для цих продуктів характеризується високим вмістом енольної форми. Активною азоскладовою і в даному випадку виступає спільна спряжена основа.



Активована метиленова група з карбонільними замісниками в  $\alpha, \alpha'$ -положенні є дуже важливою особливо у випадку арилідів  $\beta$ -кетокислот (анідрид ацетооцтової кислоти) для виробництва яскравих жовтих моноазобарвників і пігментів.

### 3.3. Практика проведення реакції азосполучення

Як вказувалося раніше, в реакцію азосполучення вступає діазоній-катіон і феноксидна форма гідроксiazоскладової. У разі збільшення рН середовища концентрація активної форми азоскладової зростає, але падає концентрація активної форми діазоскладової. Тому існує оптимальне значення рН середовища, за якого швидкість азосполучення буде максимальною.

Концентрація діазоній-катіона залежно від кислотності середовища може бути визначена за допомогою співвідношення:

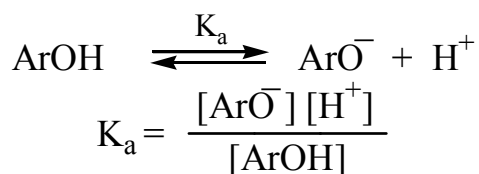
$$[\text{R}^+] = \frac{[\text{R}^+]_0}{1 + \frac{K_{\text{R}^+}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{R}^+} K_a}{[\text{H}^+]^2}}$$

Нижче для зручності наведена таблиця отриманих констант кислотності для деяких діазоній-катіонів.

## Константи кислотності бензендіазоній-катионів

Сполука	$pK_{R^+}(Z)$	$pK_a(Z)$
2-нітробензендіазоній	8,7	7,8
3-нітробензендіазоній	9,9	8,5
4-нітробензендіазоній	9,2	8,6
4-сульфобензендіазоній	10,5	9,9
бензендіазоній	12,2	11,7

Дисоціацію гідроксизоскладової можна представити рівнянням реакції:



Для прикладу наведемо константи кислотності деяких нафтолсульфонових кислот, які найчастіше використовуються в синтезі.

## Константи кислотності нафтолсульфонових кислот

Положення оксигрупи	Положення сульфогрупи	$pK_a$	Положення оксигрупи	Положення сульфогрупи	$pK_a$
1	2	9,5	2	8	9,3
1	3	8,7	1	3,6	8,1
1	4	8,2	1	4,7	7,6
1	5	9,0	1	4,8	10,5
1	6	9,2	2	3,6	9,3
1	8	13,0	2	4,8	8,7
2	1	11,0	2	6,8	8,7
2	5	9,2	1	-	9,3
2	6	8,9	2	-	9,5
2	7	9,2			

Значення  $pK_a$  для фенолу рівне 9,95, *n*-крезолу – 10,2, саліцилової кислоти – 13,4 (за гідроксильною групою).

Розглянемо, наприклад, випадок азосполучення, коли  $pK_c/2 \gg pK_a$ . Тоді у випадку зростання рН вище  $pK_a$ , азоскладова майже повністю перейде в феноксидну форму, а діазоній-катион залишиться переважаючою формою діазоскладової. У даному випадку оптимальне значення рН азосполучення визначається за формулою:

$$pH = \frac{pK_c/2 + pK_a}{2}$$

або, якщо концентрація діазогідроксиду значна:

$$pH = \frac{pK_{R^+} + pK_a}{2}$$

Звідси, наприклад, для випадку азосполучення бензендіазонію ( $pK_c$  23,9,  $pK_c/2$  12) з 1-нафтол-4-сульфою ( $pK_a$  8,2) отримуємо значення оптимального рН азосполучення  $pH \approx 8-12$ . Фактично, якщо враховувати й можливість утворення діазогідроксиду, доцільно вести азосполучення в межах рН від 9,5 (азоскладова, практично, повністю в фенолятній формі) до 10,5 (концентрація діазогідроксиду незначна, а діазоскладова повністю в формі діазоній-катиону).

Обґрунтуємо дану залежність графічно. Необхідно пам'ятати, що у разі досягнення величини  $pK_R+$  діазоній-катион не тільки приєднує йон гідроксилу, але й утворений діазогідрат відразу дисоціює з утворенням діазотат-аніону. Тому в лужному середовищі на кожен одиницю збільшення величини рН, концентрація діазоній-катиону зменшується в сто разів.

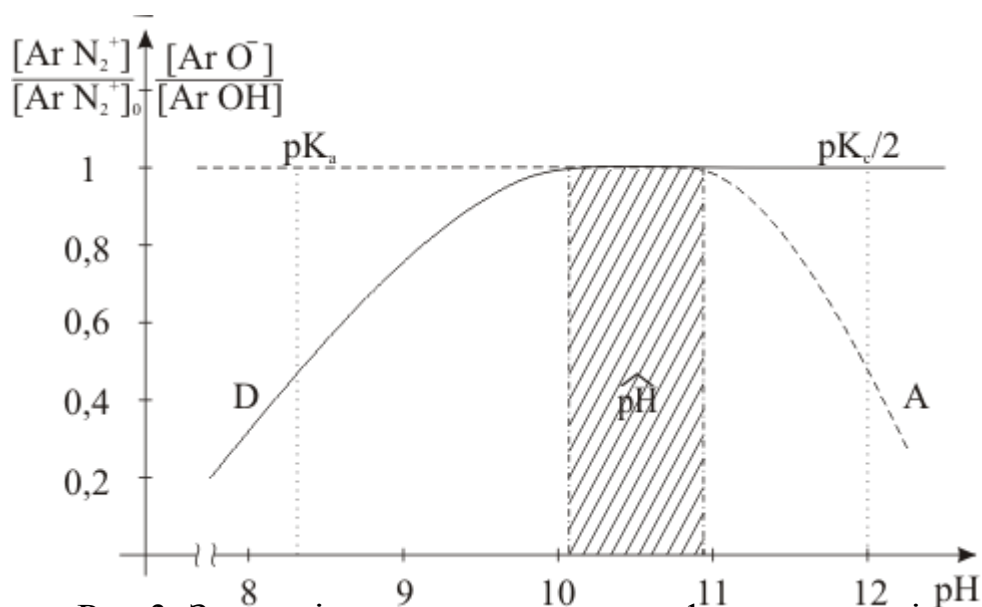


Рис.3. Залежність частки активних форм реагентів від рН середовища.

—— співвідношення концентрації феноксидної форми азоскладової до загальної концентрації азоскладової

----- співвідношення концентрації діазоній-катиону до загальної концентрації діазоскладової

За  $pH < pK_a$  діазоскладова повністю знаходиться у формі діазоній-катиону, а азоскладова перебуває у формі гідроксисполуки. За  $pK_c/2 < pH < pK_a$  азоскладова повністю знаходиться у феноксидній формі, діазоскладова - переважно у формі діазоній-катиону. За  $pH > pK_c/2$  діазоскладова переважно знаходиться в формі діазотат-аніону. Очевидно, що оптимальне значення рН азосполучення лежить в межах  $pK_a < pH < pK_R+$ .

У такому випадку логарифм константи швидкості реакції буде зростати на одиницю (константа швидкості збільшується в десять разів) у разі збільшення рН середовища на одиницю за  $pH < pK_a$  (нахил кривої

$\lg k'_{\text{спол.}}/\text{pH} = 1$ ), але буде зменшуватися на дві одиниці (константа швидкості в сто разів) у випадку збільшення pH середовища на одиницю за  $\text{pH} > \text{pK}_s/2$  (нахил кривої  $\lg k'_{\text{спол.}}/\text{pH} = -2$ ).

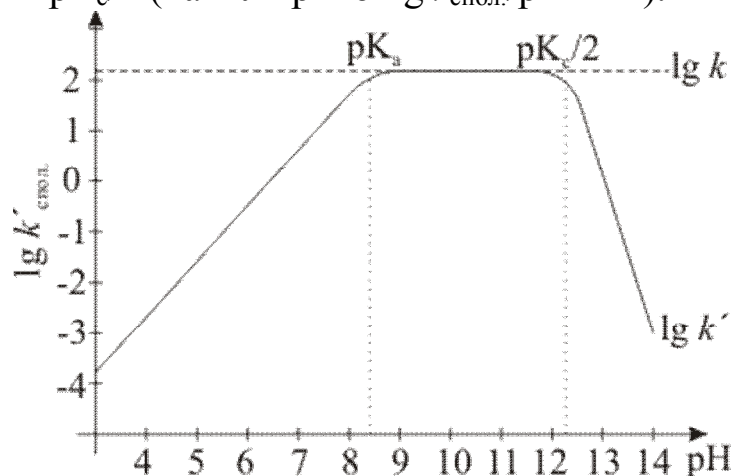


Рис.4. Залежність фактичної константи швидкості реакції азосполучення толуендіазонію ( $\text{pK}_s/2 = 12,59$ ) і 2-нафтол-6-сульфоїкислоти від pH середовища

— величина фактичної константи швидкості азосполучення

----- величина істинної константи швидкості азосполучення

Для інших варіантів залежностей  $\text{pK}_{R+}$  і  $\text{pK}_a$  визначення оптимального значення pH азосполучення більш складне. Загальна формула визначення pH в таких умовах досить складна, тому ми обмежимося графічним розглядом деяких варіантів. Розглянемо варіант  $0,5\text{pK}_s < \text{pK}_a$ , графічний варіант якого матиме вигляд:

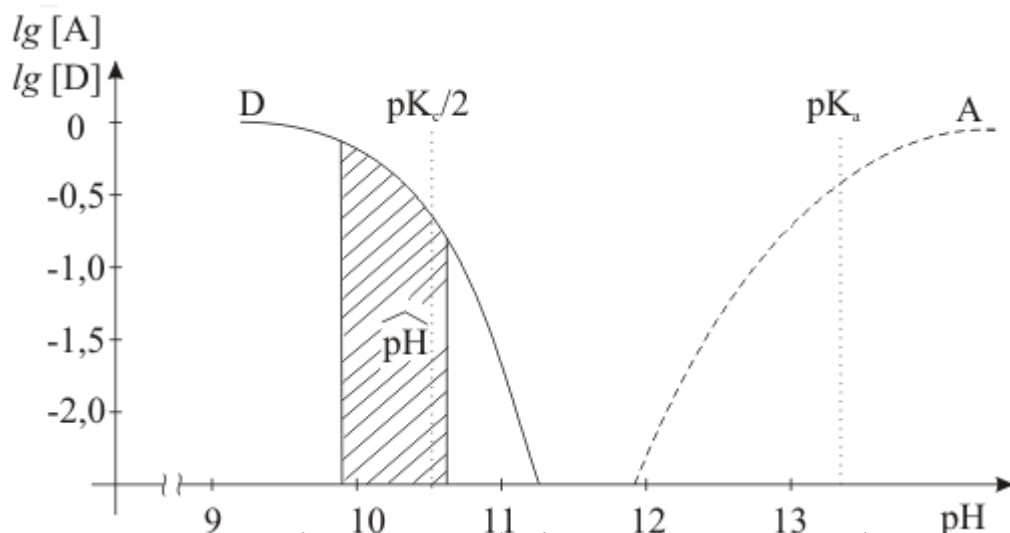


Рис.5. Залежність логарифмів частки активних форм реагентів від pH середовища

$$\text{A) } \lg[A] = \frac{[\text{Ar}\bar{\text{O}}]}{[\text{ArOH}]} \quad \text{D) } \lg[D] = \frac{[\text{ArN}_2^+]}{[\text{ArN}_2^+]_0}$$

Прикладом такого співвідношення констант кислотності може бути реакція азосполучення саліцилової кислоти ( $\text{pK}_a$  за гідроксильною групою 13,4) та 4-сульфонатобензендіазонію ( $\text{pK}_s/2 = 10,48$ ). У даному

випадку розглядаються логарифми часток, як більш зручна форма подачі залежностей. Бачимо, що у даному варіанті концентрація діазоній-катиону зменшується швидше, ніж зростає концентрація фенолят-аніону. Тому оптимальне значення рН розташоване в межах  $0,5pK_c$ .

У такому випадку фактична константа швидкості реакції азосполучення буде зростати до  $pH \approx 0,5pK_c$  (нахил  $lgk'_{\text{спол.}}/pH = 1$ ). Надалі концентрація активної форми азоскладової продовжуватиме зростати, але концентрація активної форми діазоскладової буде стрімко падати, що приведе до сумарного від'ємного значення  $lgk'_{\text{спол.}}/pH = -1$ . Отримані дані підтверджуються фактичними значеннями константи швидкості реакції азосполучення (рис. 6)

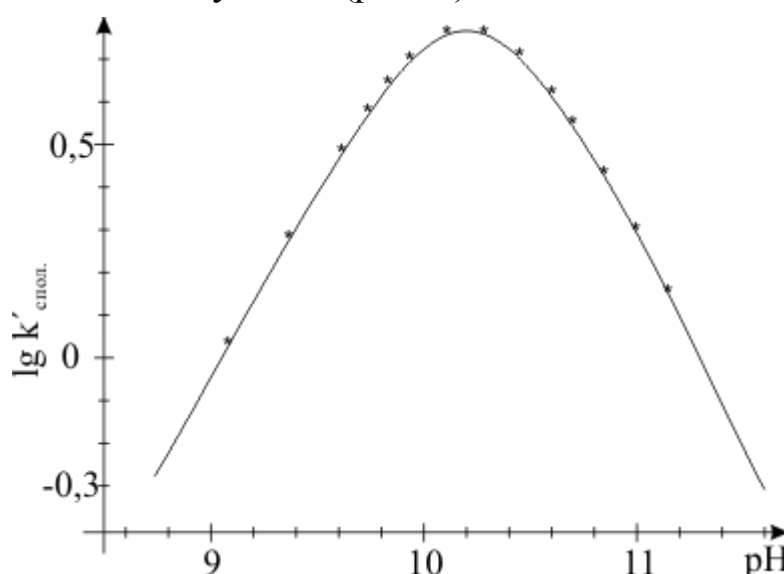


Рис. 6. Залежність фактичної константи швидкості реакції азосполучення саліцилової кислоти і 4-сульфобензендіазонію від рН середовища

Але метод визначення оптимального рН середовища у випадку 4-нітробензендіазонію або інших діазоскладових, які здатні до швидкої ізомеризації діазотат-аніонів, більш складний. У такому випадку слід враховувати не тільки перебування азо- і діазоскладових в активних формах, але і можливість незворотної, у даних умовах, ізомеризації і, як наслідок, зниження виходу цільового продукту. У разі проведення азосполучення з низькокислими азоскладовими параметри їх кислотно-основних перетворень на розрахунок оптимального рН середовища практично не впливають.

Як і у випадку діазотування, температура азосполучення теж досить важливий фактор. Оскільки у кислому середовищі діазоскладові більш стійкі, азосполучення проводять за кімнатної температури. У лужному середовищі діазосполуки менш стійкі, тому бажано азосполучення проводити за деякого охолодження. Хоча, як і у випадку діазотування, такі температурні умови проведення азосполучення

досить умовні. Все залежить від співвідношення швидкостей азосполучення і розкладу діазоскладової за різних температур. А, як правило, це співвідношення змінюється зі зміною температури незначно. Помітний дещо швидший ріст реакції розкладу з ростом температури для умов проведення реакції у великих об'ємах, коли не вдається з достатньою швидкістю змішувати реагенти. Якщо ж ця умова реалізується, азосполучення проводять і за підвищеної температури. Тут необхідно додати, що підвищення температури дозволяє проводити реакцію з використанням більш високих концентрацій реагентів. У такому випадку швидкість азосполучення, як реакції другого порядку, буде зростати швидше, ніж швидкість реакції розкладу діазоскладової, яка є реакцією першого порядку.

Також за нагрівання досить часто проводять азосполучення з малоактивними, але стійкими діазоскладовими. Так, оптимальна температура азосполучення для деяких діазотованих амінів антрахінонового ряду і хінондіазидів рівна 40-55°C.

Агрегатний стан реагентів має істотне значення для реакції азосполучення. Через низьку стабільність операції над діазоскладовою не проводять, обмежуються азоскладовою. Більшість азоскладових – це нафтолсульфокислоти, які добре розчиняються в лужному середовищі, але погано в кислому. Тому, за необхідності проведення реакції в кислому середовищі, азоскладову переосаджують. Також використовують методи аналогічні диспергуванню амінів перед діазотуванням.

Для практики проведення азосполучення у випадку амінонафтолів важливий порядок заправки реагентів. Діазоскладова має низьке значення рН, а азоскладова, як правило, нейтральне. Тому, якщо необхідно провести перше азосполучення за аміногрупою, азоскладову додають до діазоскладової. Якщо ж перше азосполучення – за гідроксигрупою, діазоскладову додають до азоскладової. Необхідне середовище, як правило, підтримують додованням соди, рідше луку. Із введенням у практику азосполучення постійного контролю за рН середовища за допомогою рН-метрів, замість низькоточних індикаторних папірців, проведення реакції в буферних розчинах використовується дуже рідко.

Важливим фактором успішного проведення реакції азосполучення є співвідношення кількості діазо- і азоскладової. Значний надлишок діазоскладової приводить до утворення смолистих продуктів у процесі отримання барвника і, як наслідок, до погіршення колористичних характеристик азосполуки. Крім того, наявність непрореагованої діазоскладової часто у стабільній формі може привести до загоряння отриманого барвника під час сушки або неправильному зберіганні.

Значний надлишок азоскладової, особливо у випадку дис-, трис- і поліазобарвників, приводить до утворення великої кількості побічних азопродуктів, і, як наслідок, теж погіршення колористичних характеристик, утворення значної кількості моноазобарвників. Для більшості барвників це небажано. Тому на практиці використовують еквімолярні кількості реагентів, беручи з незначним надлишком азоскладову. Однак за необхідності отримання глибокого тону – темно-коричневого, інтенсивно чорного – така практика широко використовується. Але і в цьому випадку мова йде про надлишок азоскладової, пам'ятаючи про її можливість вступати в азосполучення кілька разів.

Реакцію азосполучення проводять за таких умов, що хоч би один з реагентів перебував у розчині. Саме азосполучення проводять переважно в слабнокислому, нейтральному або слаболужному середовищі. Відповідно, якщо барвник містить групи, які надають йому розчинності у водному середовищі, після закінчення синтезу він частково або повністю знаходиться в розчині. Крім того в розчині перебуває значна кількість домішок. Тому заключний етап синтезу передбачає виділення барвника. Під час виділення знижують рН до 4-5 і, за необхідності, проводять операцію висолення. Для висолення використовують хлорид натрію, сульфат натрію або краще їх комбінацію. Для виділення активних вінілсульфонових барвників кращі результати дає висолення солями калію.

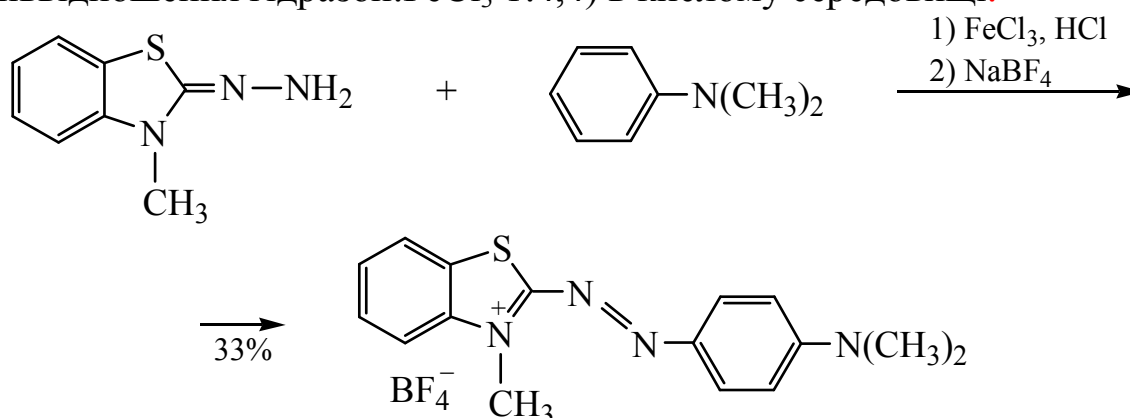
### 3.4. Інші методи отримання азосполук

Реакція азосполучення є основним, але не єдиним методом отримання азосполук. Інші методи отримання азосполук, залежно від знаходження атомів нітрогену, можна розділити на три групи. До першої групи слід віднести реакції, коли два атоми нітрогену, які надалі утворюють азогрупу, об'єднані між собою. Такі реакції реалізуються за участю похідних гідразонів. До другої групи можна віднести реакції, коли два атоми нітрогену знаходяться в різних молекулах. Це реакції конденсації ариламінів та N-фенілгідроксиламінів з нітро- і нітрозопохідними. До цієї групи реакцій можна віднести і реакції, які на першій стадії приводять до утворення азоксигрупи, яка надалі відновлюється до азогрупи. Для третьої групи реакцій характерна наявність аміно-, гідроксиламіно-, нітрито- та нітрогрупи, які дією відповідно окисників або відновників утворюють похідні, що здатні реагувати з вихідними сполуками з утворенням азогрупи.

Другим за значенням методом синтезу азобарвників є метод окислювального азосполучення. Метод передбачає взаємодію гідразонів з ароматичними азоскладовими у присутності окисників. Як окисник

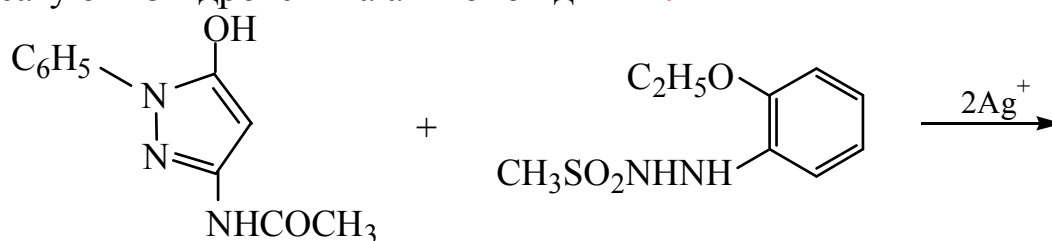
використовують гідроген пероксид у присутності солі  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{PbO}$  або  $\text{MnO}$ , солі феруму(III), купруму(II), меркурію(II), червоної кров'яної солі, перборати, персульфати, гіпохлорити тощо. Реакцію частіше всього проводять за кімнатної температури в середовищі розбавленої кислоти, буферному розчині або у водних розчинах з додаванням органічних розчинників, які змішуються з водою (метанолу, ацетону, диметилформаміду, оцтової кислоти). Як азоскладові звичайно використовують аміно- та гідроксипохідні або сполуки з активними метиленовими групами, тобто ті ж сполуки що і для звичайного азосполучення. Обмеженням методу є використання азоскладових, які легко окиснюються, та використання сильнолужного середовища, де гідразони розкладаються. Окислювальне азосполучення, в першу чергу, використовується для синтезу діазгеміціанінових барвників - катіонних азобарвників, які містять нітрогеновмісні гетероцикли.

Синтез тетрафлуороборату 2-(4-диметилфенілазо)-3-метилбензтіазолію реалізують окисненням ферум(III) хлоридом (співвідношення гідразон: $\text{FeCl}_3$  1:4,4) в кислому середовищі.

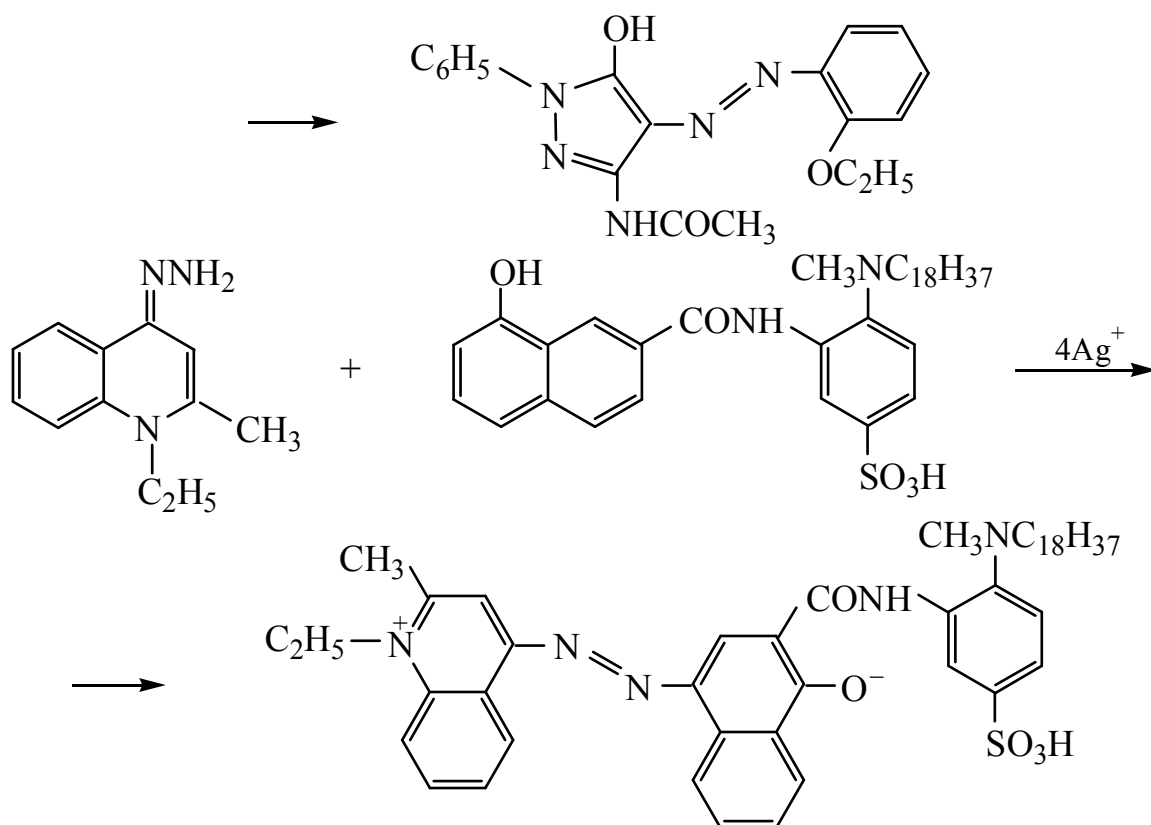


Діазгеміціанінові барвники можуть бути отримані з використанням різноманітних нітрогеновмісних гетероциклів, що дає можливість отримати забарвлення будь-якого кольору.

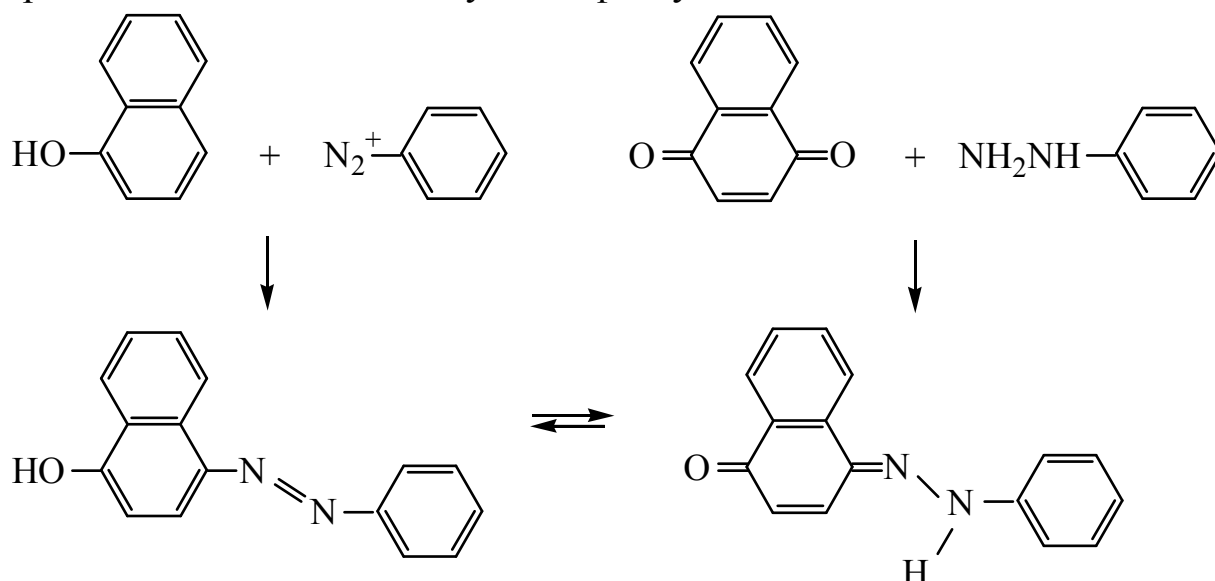
Азобарвники утворюються також у процесах проявлення кольорової фотографії. Як проявник використовують похідні гідразонів, які реагують з гідрокси- та амінопохідними.







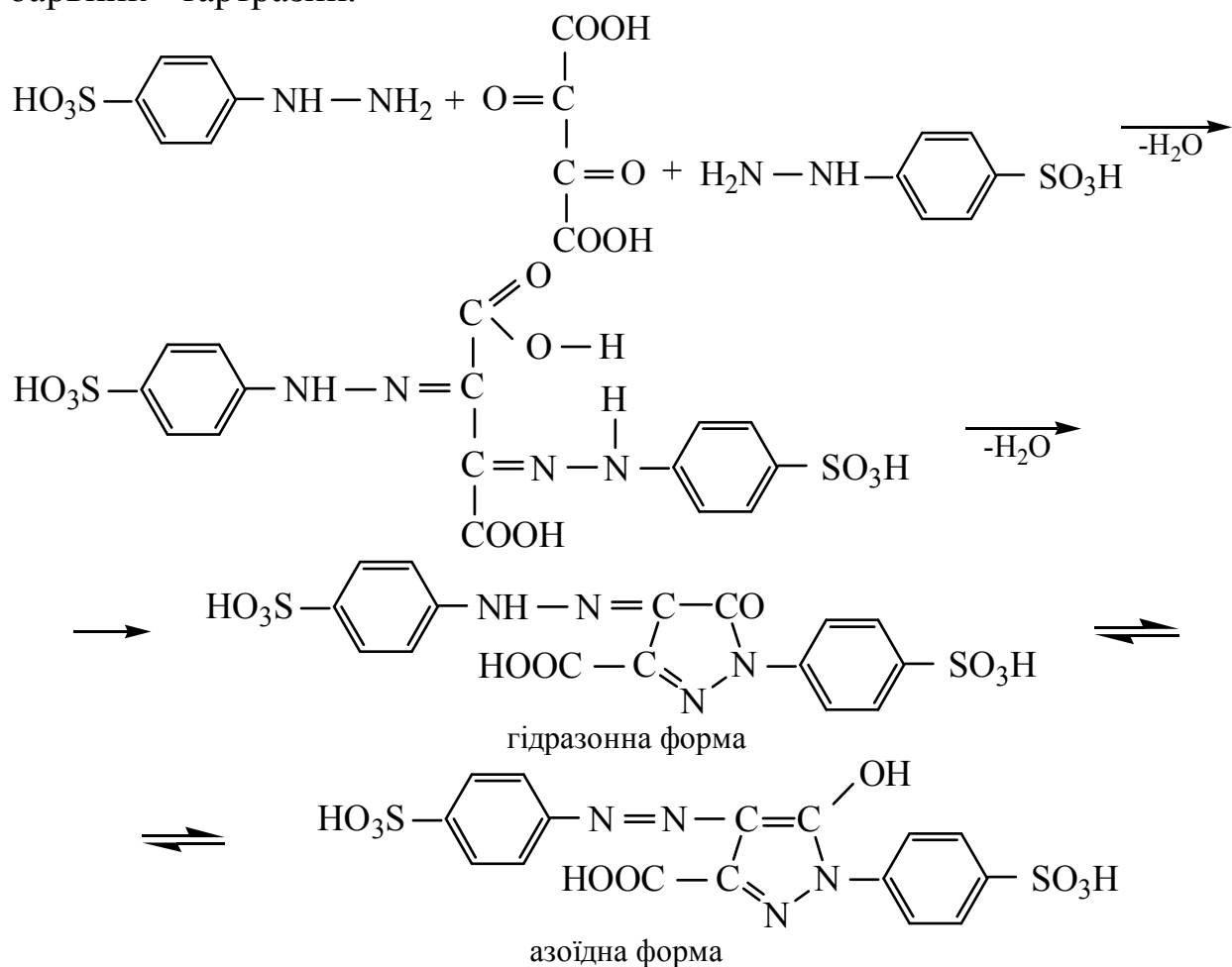
Похідні фенілгідразину легко вступають в реакцію конденсації з похідними нафтохінонів. Реакцію проводять з еквімолярними кількостями реагентів у водному, водно-спиртовому середовищі або в середовищі оцтової кислоти за кімнатної температури або незначного нагрівання. Так, під час взаємодії фенілгідразину з 1,4-нафтохіноном утворюється 4-бензолазонафтол-(1), аналогічний продукт утворюється і в разі взаємодії діазобензену і 1-нафтолу.



Зазвичай, гіdraзонна форма має більш глибоке та інтенсивне забарвлення.

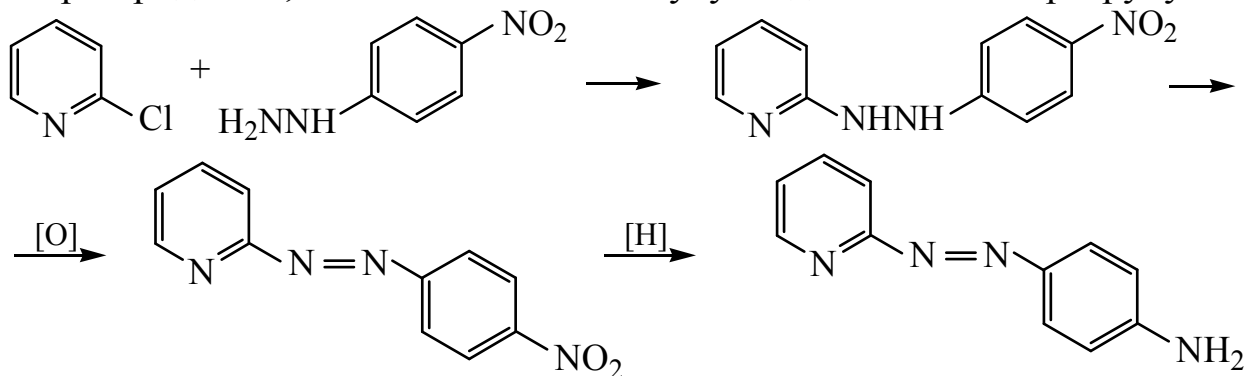
Арилгідразини взаємодіють з карбонільною групою з утворенням сполук, які можуть існувати як в гідразонній, так і азоформі. Так під час

взаємодії діоксивинної кислоти з *n*-сульфофенілгідразином утворюється барвник - тартразин.



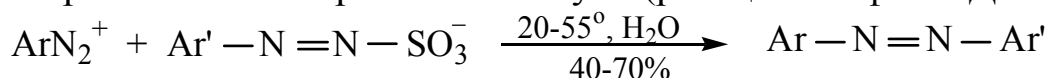
За даною реакцією проходить одночасне утворення азогрупи і похідного піразолону.

Активні похідні фенілгідразину здатні вступати в конденсацію зі сполуками, які мають активний атом галогену, а після окиснення утворюють відповідні азосполуки. Так для синтезу 2-(4-амінобензеназо)-піридину, який є промисловим напівпродуктом для синтезу катіонних барвників, *n*-нітрофенілгідразин конденсують з 2-хлоропіридином, окислюють в азосполуку і відновлюють нітрогрупу.



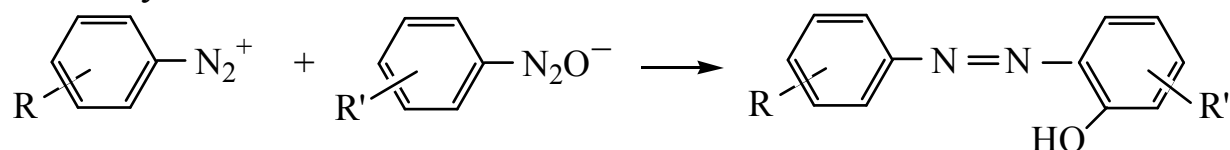
Якщо Ar – похідне бензену, а Ar' містить електронодонорні замісники або є похідним нафталену, під час взаємодії солей діазонію з

діазосульфонатами у водному середовищі за незначного нагрівання можна отримати несиметричні азосполуки (реакція Зюкфюля-Дітмера).

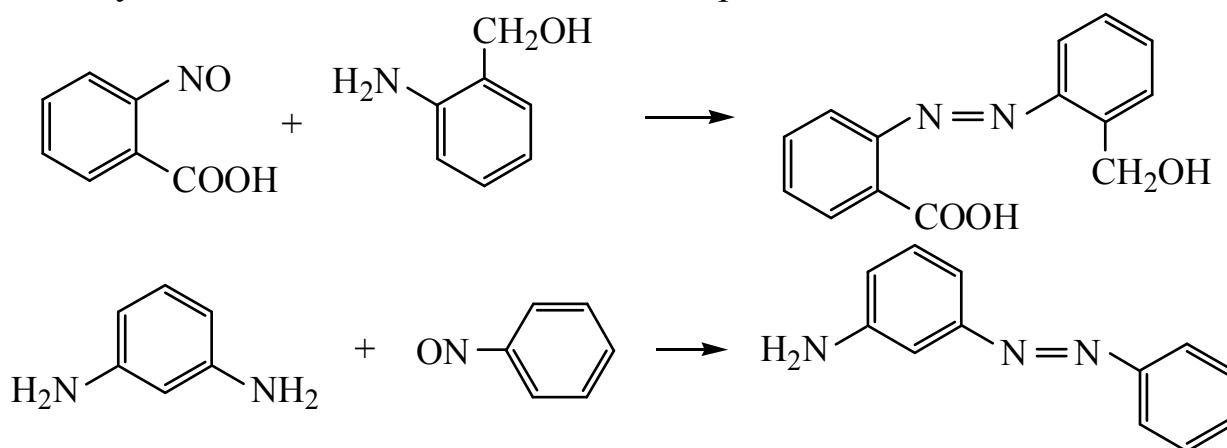


Використання мічених атомів нітрогену показало, що азогрупу утворюють тільки нітрогени діазогрупи, а діазосульфонати і діазотати реагують тільки у формі (Z)-ізомера.

Коли ж замість діазосульфонатів використовувати діазотати реакція проходить з утворенням несиметричних *о*-оксіязосполук. Ці реакції дозволяють отримати азосполуки, отримання яких азосполученням неможливе.

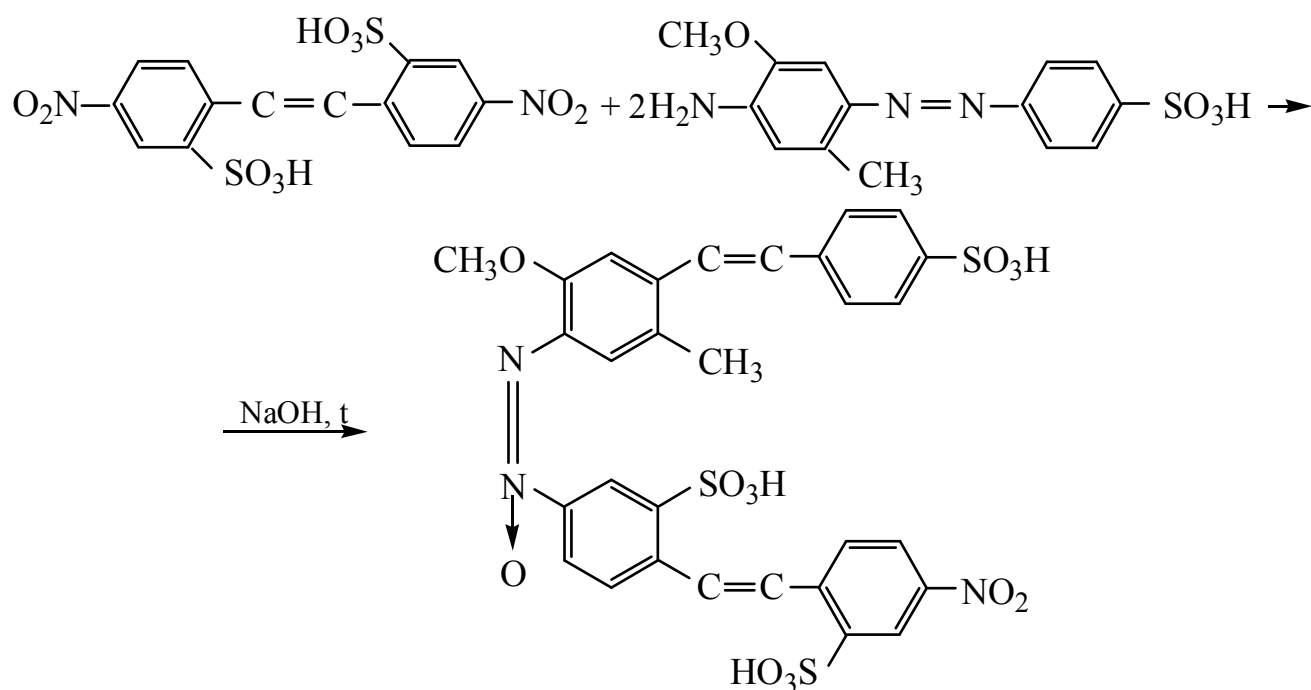


До другої групи реакцій відносять метод отримання азосполук за Бамбергером конденсацією ароматичних амінів з нітрозосполуками. Даний метод дозволяє отримати не тільки *орто*- і *пара*-похідні, але і недоступні для інших методів *мета*-ізомери.



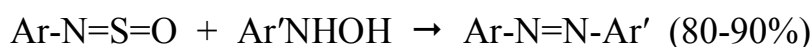
Реакція каталізується кислотами, краще оцтовою. Каталітична дія кислоти передбачає протонування нітрозогрупи, а лімітуючою стадією є атака протонованого нітрозбензену вільним аміном. Швидкість реакції пропорційна стехіометричній концентрації реагентів та кислоти. Реакція проходить за незначного нагрівання, а, у випадку наявності електронакцепторних замісників в молекулі нітрозопохідного – і за кімнатної температури.

Ароматичні аміни конденсуються з ароматичними нітросполуками за нагрівання в лужному середовищі з утворенням азоксисполук. Так, під час отримання Аніонного оранжевого проводять конденсацію 4,4'-динітrostильбендисульфонової кислоти і 4-(1-метил-5-метокси-4-амінобензол)азобензенсульфонової кислоти, яку отримують у разі азосполучення *n*-крезидину і діазотованої сульфанілової кислоти.

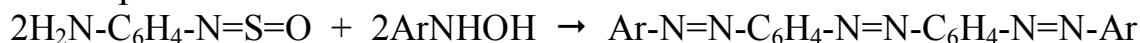


Конденсацію проводять на кипу в сильнолужному середовищі. У результаті реакції утворюється азоксипохідне.

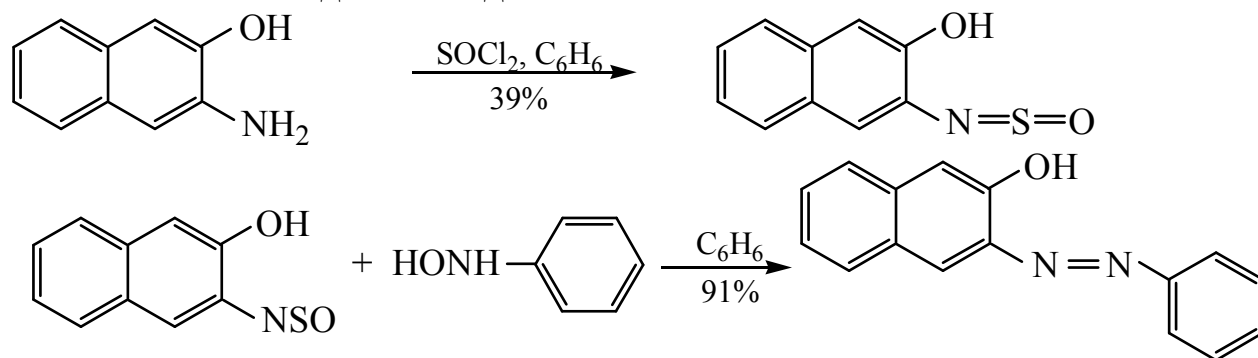
Ще один метод носить назву реакції Міхаеліса, згідно якого азосполуки отримують з арилізотіоціанатів і *N*-арилгідроксиламінів в бензені.



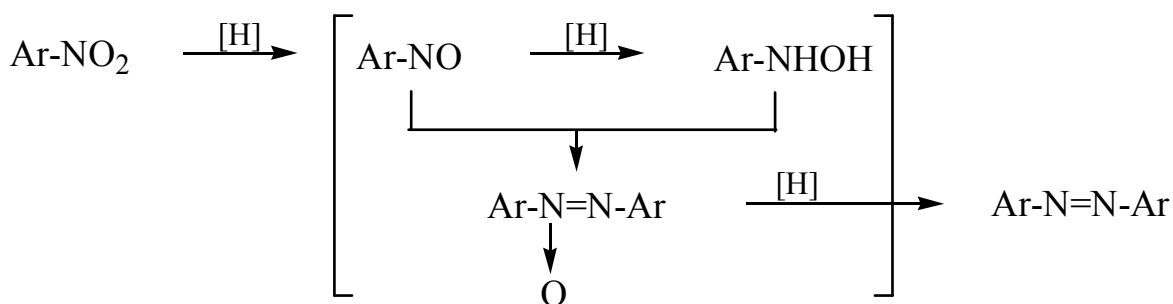
в бензені. У разі використання *n*-амінобензенізотіоціанату утворюється трисазобарвник:



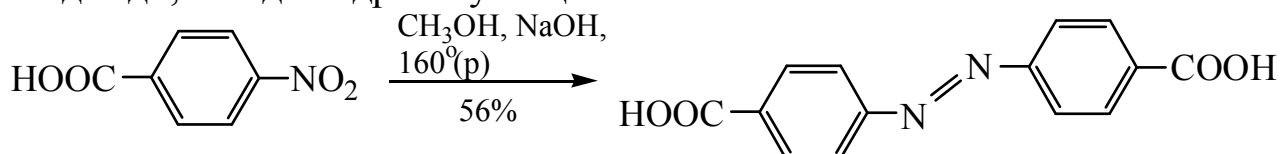
Цей метод придатний для синтезу 3-фенілазо-2-нафтолу, який отримати іншими методами не вдається.



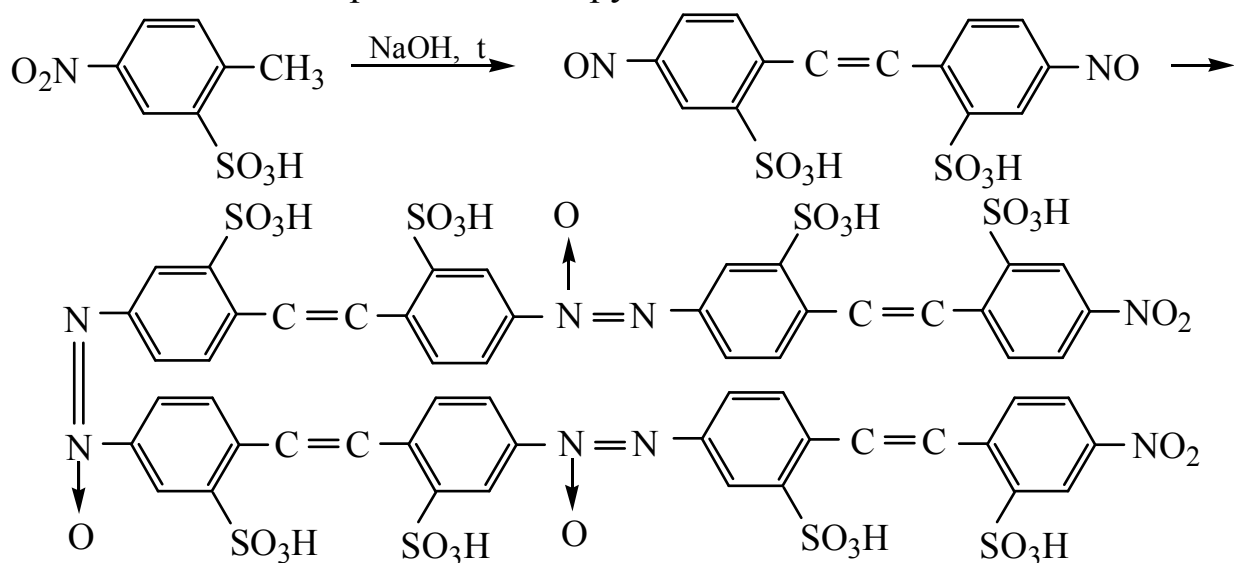
Під час відновлення нітросполук в м'яких умовах процес проходить через проміжне послідовне утворення нітросо- та гідроксиламінопохідного. Якщо швидкість перетворення арилгідроксиламіну в амін значно менша, ніж швидкість взаємодії арилгідроксиламіна з нітрозосполукою, утворюються азоксисполуки. Азоксисполука, яка утворюється в такому випадку, надалі відновлюється до азосполук.



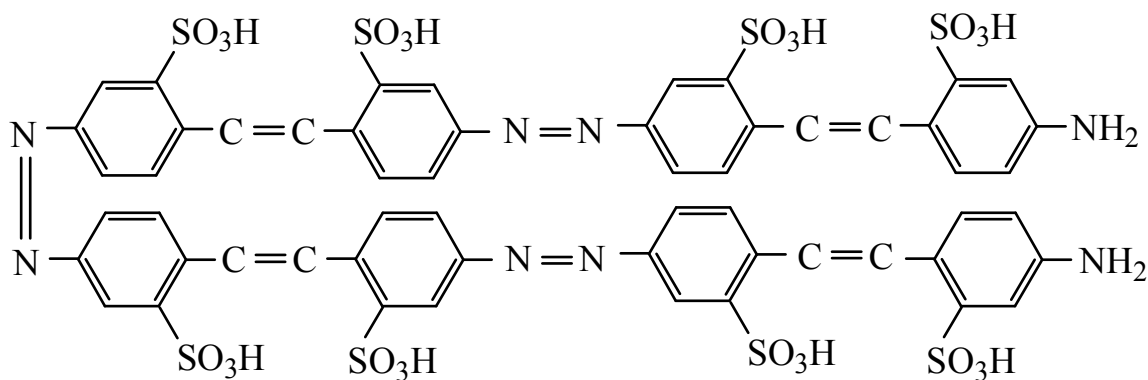
Як відновники використовують сульфіді, сульфіти, спирти, альдегіди, похідні гідразину тощо.



Якщо в молекулі нітросполуки є групи, які здатні легко окислюватися, може мати місце реакція диспропорціонування. Так у результаті реакції диспропорціонування 4-нітротолуол-2-сульфонової кислоти, яка проходить за нагрівання цієї кислоти у водному розчині лугу, утворюється Прямий жовтий Ч, в якому чотири стильбенових залишки зв'язані з трьома азоксигрупами.



У разі додавання до реакційної маси сульфіді або сульфіту натрію проходить відновлення азоксигруп до азогруп і нітрогрупи до аміногрупи.



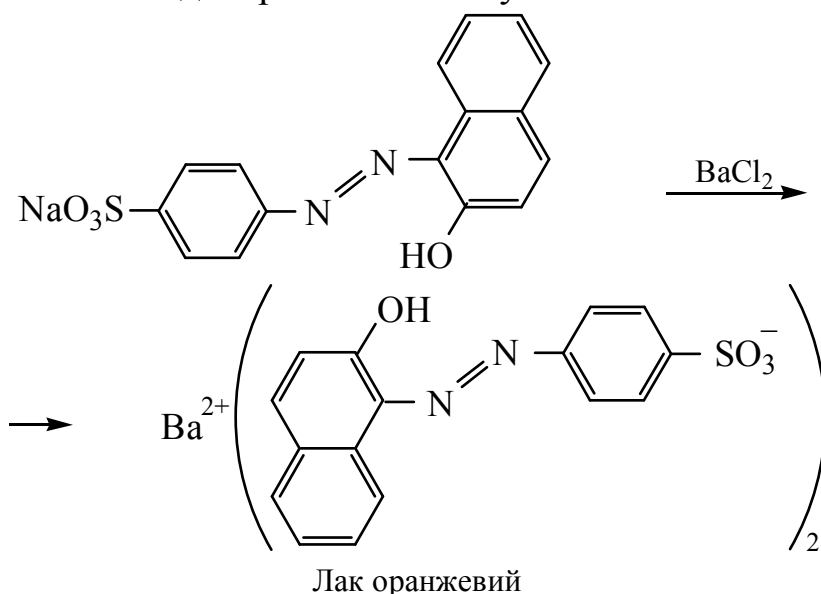
Якщо проводити реакцію не до кінця утворюється суміш барвників, яка випускається під назвою Прямий оранжевий стійкий.

### 3.5. Хімічні властивості азосполук

У випадку порівняння стану вивчення хімічних властивостей діазо- і азогруп необхідно відмітити, що коли перетвореннями діазогрупи займались різносторонньо, вивченням хімічних властивостей азогрупи займались з точки зору її збереження. Через це перелік реакцій, в які вступають азосполуки значно менший від переліку реакцій діазосполук. За аналогією з реакціями діазосполук розділимо реакції азосполук на дві групи: 1) реакції зі збереженням азогрупи; 2) реакції без збереження азогрупи. З першої групи реакцій відділимо кислотно-основні перетворення азосполук і металізацію азосполук, які розглянемо нижче у відповідних розділах.

Для початку розглянемо реакції зі збереженням азогрупи. В основному ці реакції використовуються для придання азосполукам певних специфічних властивостей. Усі ці методи ґрунтуються на тому, що азогрупа є доволі стійкою. Традиційні реакції методів синтезу органічних сполук, такі як хлорування, нітрування і сульфування, у випадку азобарвників використовують надзвичайно рідко. Звичайно намагаються ввести необхідні замісники у вихідну сировину. Методи проведення таких реакцій суттєво не відрізняються від традиційних методів.

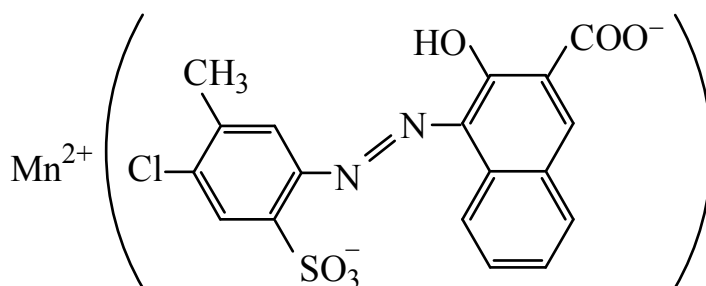
За аналогією з властивостями неорганічних сполук під час взаємодії азосполук, які містять сульфогрупи, з солями кальцію або барію утворюються водонерозчинні сполуки.



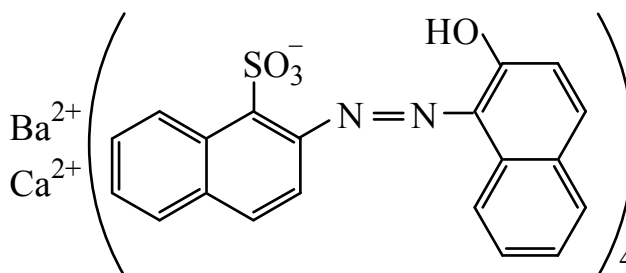
Такі кальцієві або барієві солі азобарвників отримали назву лаків. Лаки практично нерозчинні у воді і більшості органічних розчинників. Лаки утворюються як під час осадження натрієвої солі готового

барвника водорозчинними солями барію, так і у випадку введення сульфату барію в момент азосполучення.

У деяких випадках осадження проводять іншими металами або сумішшю металів.



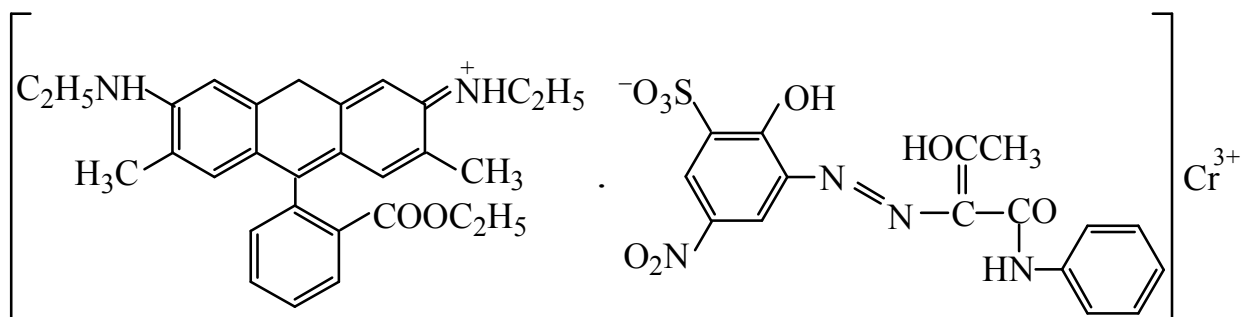
Лак червоний 2СМ



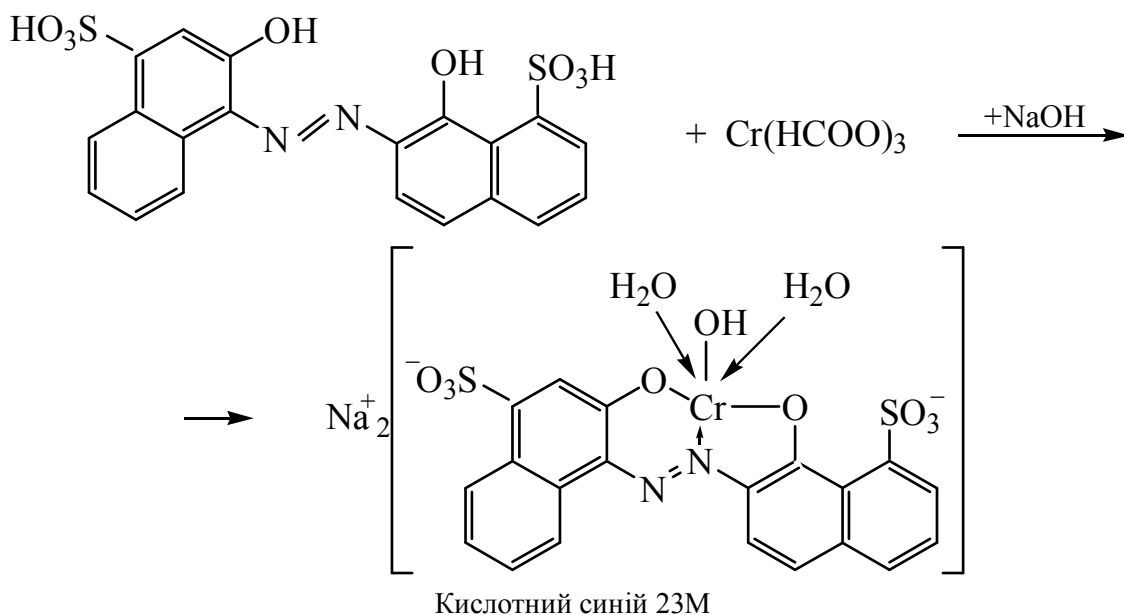
Лак червоний прозорий СБК

Водорозчинні азопродукти можна перевести у водонерозчинні, осаджуючи їх на нерозчинних субстратах, які мають підвищену спорідненість до азосполук.

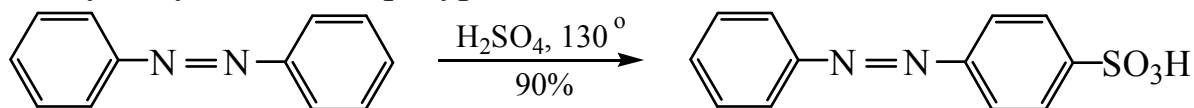
Для надання розчинності в органічних розчинниках водорозчинні азосполуки обробляють дифенілгуанідіном, циклогексиламіном, а також основними барвниками. При цьому в осад випадають малорозчинні у воді солі, які добре розчинні в органічних розчинниках. Так кислотні барвники можуть осаджуватися основними з утворенням малорозчинних у воді, але добре розчинних в органічних розчинниках, сполук. Наприклад, Сольвент червоний являє собою хромовий комплекс кислотного і основного барвників.



*o,o'*-Дигідроксиазобарвники здатні реагувати з металами з утворенням внутрішньокомплексних сполук за участю неподільної пари електронів нітрогену азогрупи.

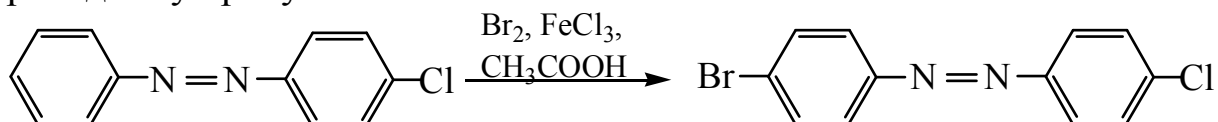


Азобензен сульфується важче бензену. Сульфування проводять в 20%-му олеумі за температури до 130°C.



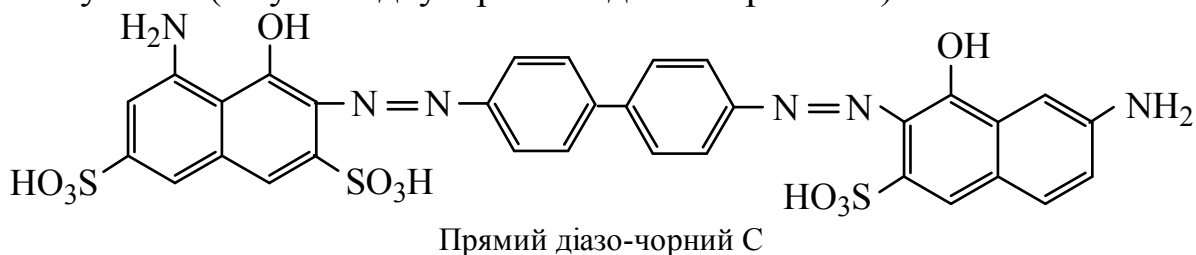
У разі використання хлорсульфонової кислоти за температури 125°C з виходом ~50% утворюється азобензен-4-сульфохлорид.

Хлорування та бромовання азобензену проводять в органічних розчинниках. У разі менш активного броду краще використовувати льодяну оцтову кислоту, для хлорування використовують тетрахлорометан. За наявності пасивуючих замісників реакцію проводять у присутності кислот Льюїса.



Нітрування азобензену проводять концентрованою нітратною кислотою (d 1,51) за температури до 6°C. Як побічні продукти утворюються 4,4'-динітроазобензен і 4-нітроазоксибензен.

Більшість інших реакцій відносяться до взаємодії з реакційноздатними центрами азосполук. За наявності в молекулі азосполуки аміногрупи, такий азобарвник здатний вступати в реакцію діазотування (як у випадку Прямого діазо-чорного С).

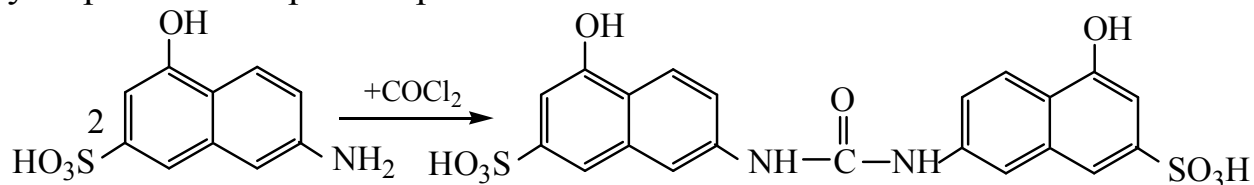


Барвник після нанесення на волокно дає синьо-чорне забарвлення, а після діазотування і проявлення *m*-фенілендіаміном дає глибоке чорне



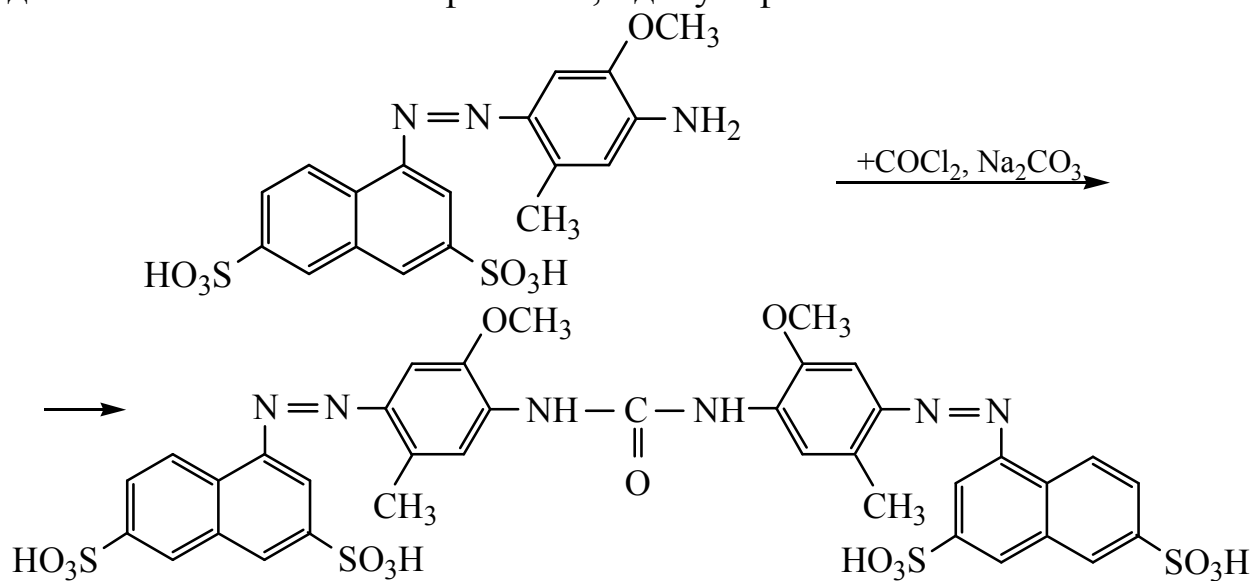
забарвлення. Такі барвники мають назву прямих барвників, які діазотуються. Використання такої обробки барвників приводить до суттєвого зростання стійкості забарвлення до мокрих обробок.

Аміногрупа може легко взаємодіяти з хлорангідрідами кислот, як у випадку реакції з фосгеном. Так у разі взаємодії І-кислоти з фосгеном утворюється яскраво-червона кислота.



Використання яскраво-червоної кислоти, як азоскладової приводить до значного збільшення спорідненості до целюлозного волокна і світлостійкості порівняно з барвниками похідними І-кислоти.

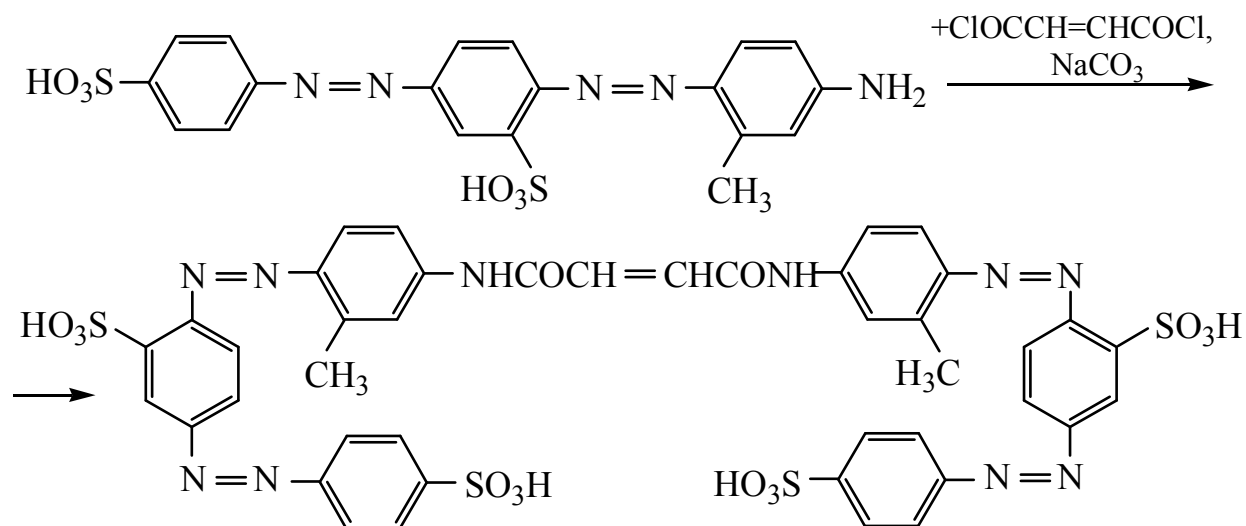
Аналогічна реакція має місце і під час взаємодії фосгену з амінопохідними барвниками. Прикладом такої реакції є фосгенування моноазобарвника, який отримують під час азосполучення крезидину з діазотованою 1-амінонафтален-3,6-дисульфоною кислотою.



Прямий оранжевий світлостійкий Ч.

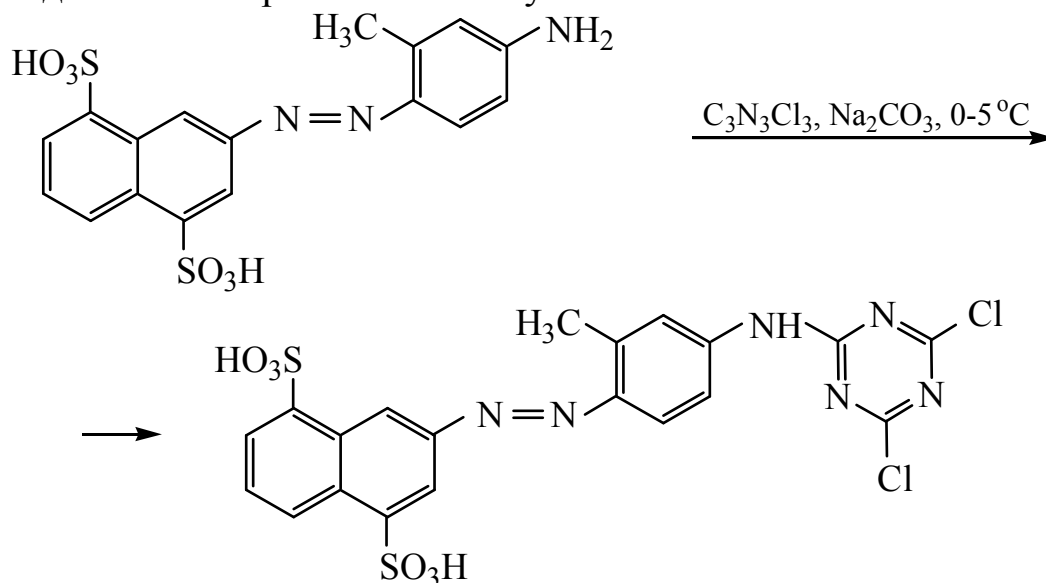
У результаті реакції утворюється барвник Прямий оранжевий світлостійкий Ч.

Амінопохідні азобарвників здатні взаємодіяти з дихлорангідрідом фумарової кислоти. Як і у випадку фосгенування реакція приводить до подвоєння молекули барвника, що значно збільшує спорідненість до бавовняних волокон. Прикладом такої реакції є утворення Прямого оранжевого світлостійкого 6Ж, який отримують реакцією фумароїлування кислотного оранжевого дисазобарвника:



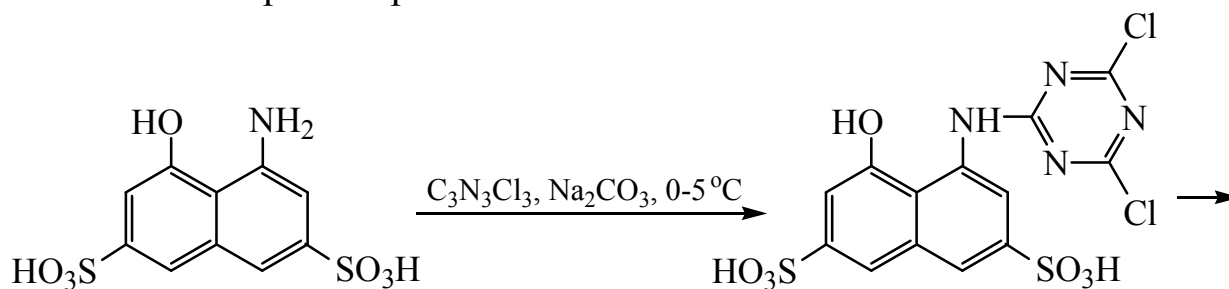
Прямий оранжевий світлостійкий 6Ж

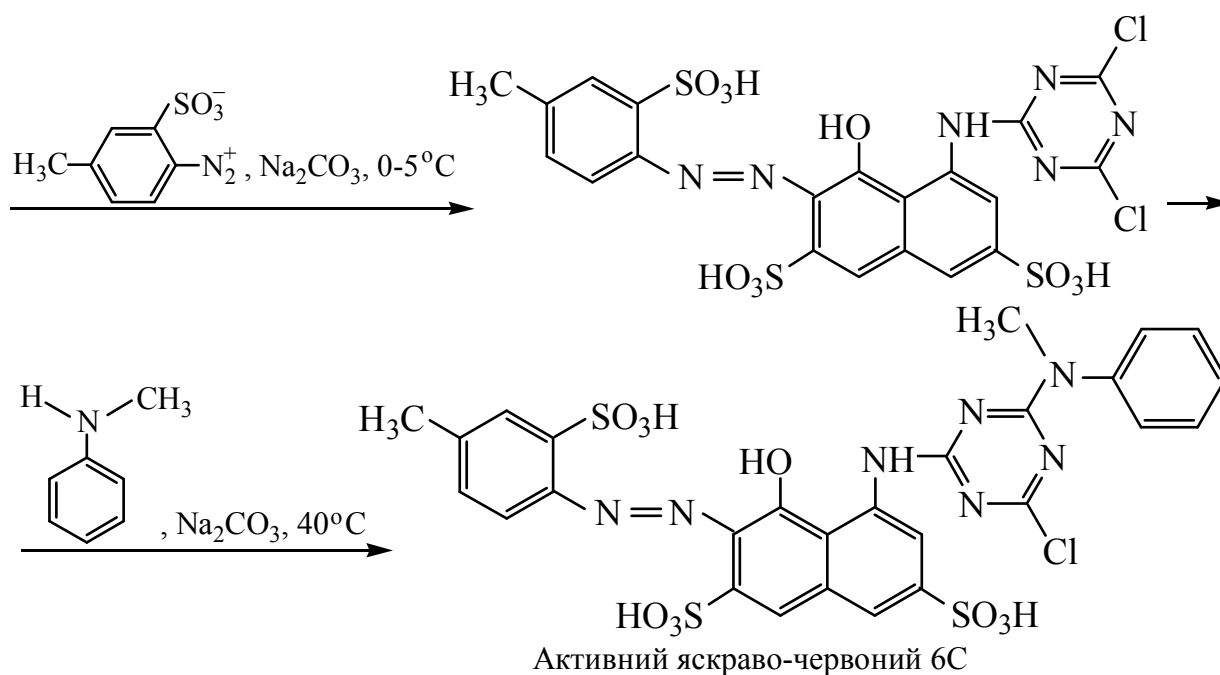
Взаємодією амінопохідних азобарвників з хлористим ціануром отримують відповідно дихлоро- і хлоротриазинові барвники, які знаходять застосування як активні барвники. Перший хлор заміщується легко - реакцію проводять за температури 0-5°C, рН підтримують близьким 6. Другий хлор заміщується за температури 20-40°C і рН 7-8. Прикладом таких барвників може бути Активний золотисто-жовтий X



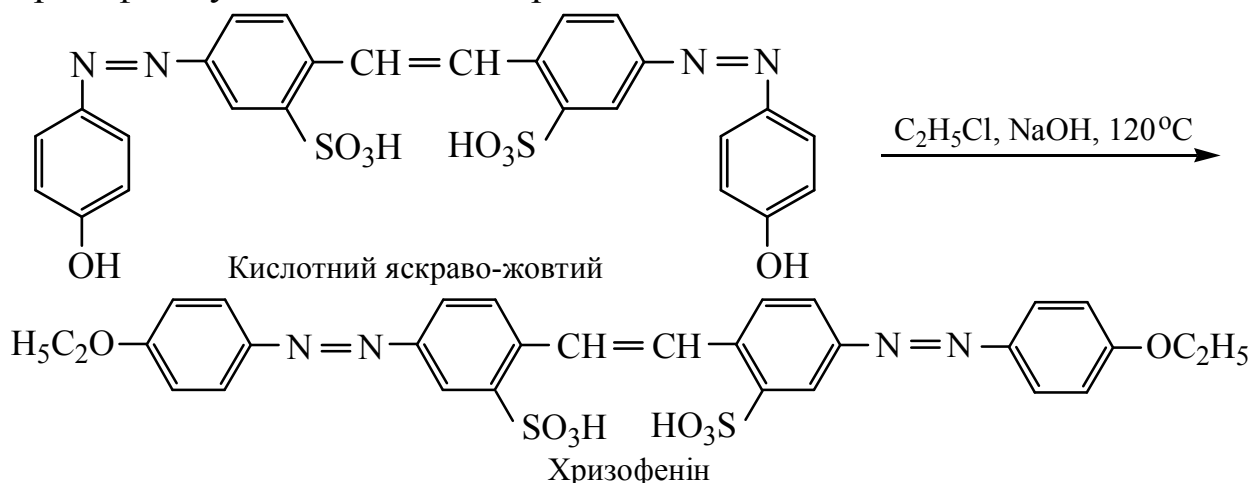
Активний золотисто-жовтий X

і Активний яскраво-червоний 6С.



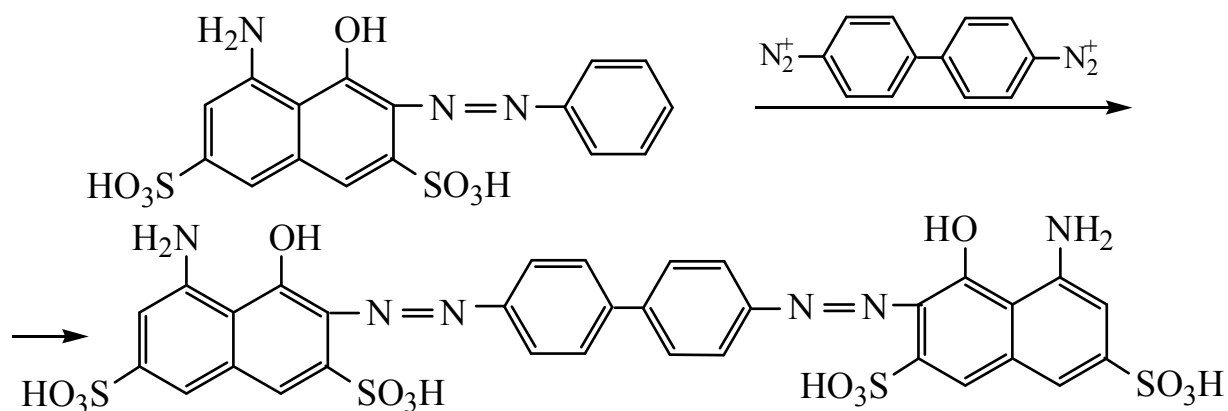


Гідроксигрупа в азобарвниках може вступати в реакцію алкілювання. Така реакція використовується для отримання Хризопеніну з Кислотного яскраво-жовтого.



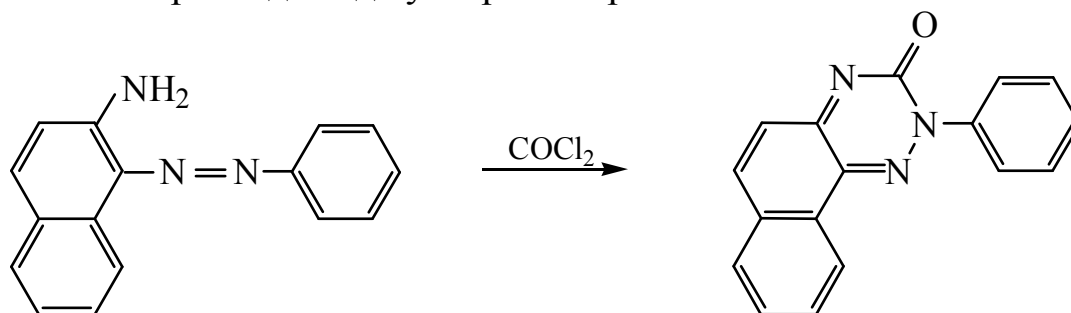
Реакцію проводять у спиртово-лужному розчині за 120-125°C дією на азобарвник етилхлоридом. І, якщо вихідний барвник – типовий індикатор (Діамантовий жовтий), то кінцевий продукт є достатньо стійким до дії кислот і лугів.

Реакція витіснення одної азогрупи іншою серед похідних азофенолів не проходить, але для азонaftолів може мати місце. Прикладом реакції заміщення одної азогрупи іншою є взаємодія 5-аміно-4-гідрокси-3-азобензен-2,7-нафтаденисульфонові кислоти з діазотованим бензидином, в результаті якої утворюється дисазосполука та гідроксиазобензен.

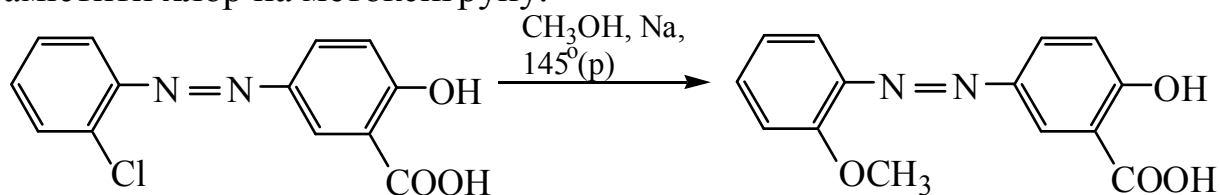


Наявність активних функціональних груп в *орто*-положенні до азогрупи зумовлює ряд специфічних реакцій, у тому числі реакцій циклізації.

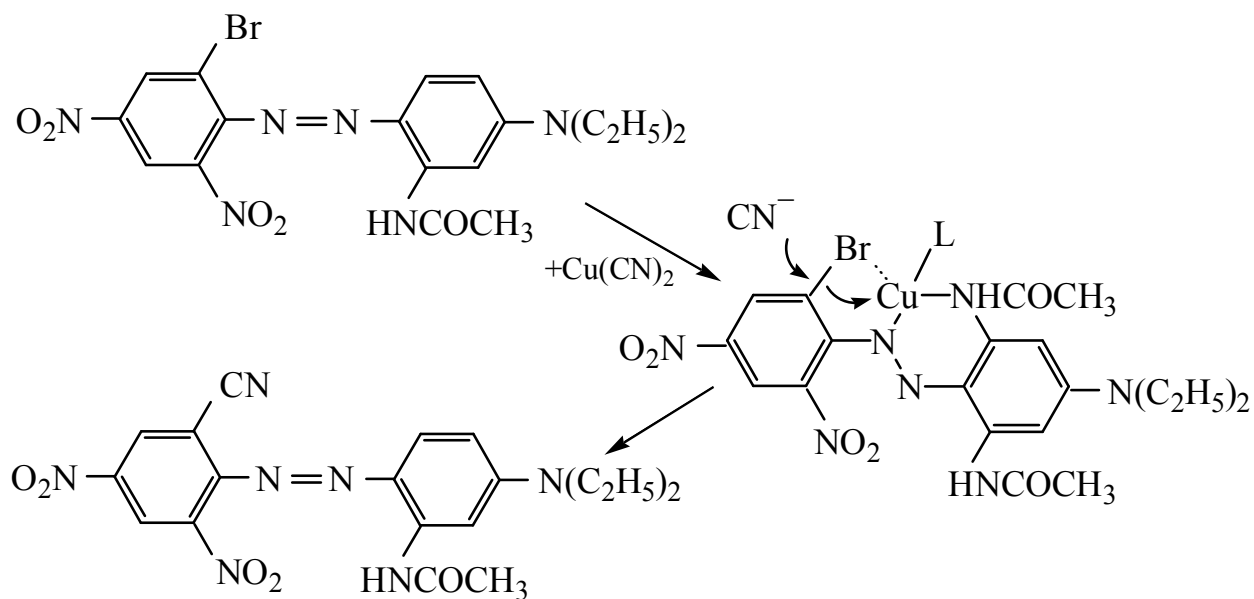
Ацилювання *о*-аміноазосполук фосгеном в інертних органічних розчинниках призводить до утворення триазенонів.



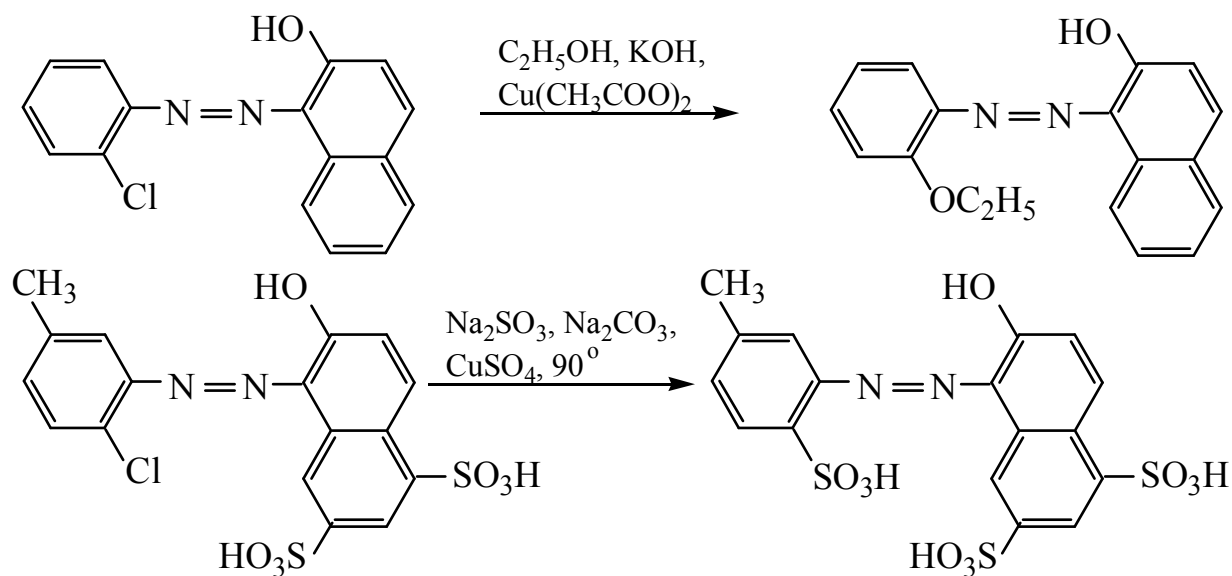
Галогени в *орто*- і *пара*-положенні до азогрупи вдається замінити на інші замісники. Так, у випадку проведення реакції у розчині метилового спирту за присутності металічного натрію вдається замінити хлор на метоксигрупу.



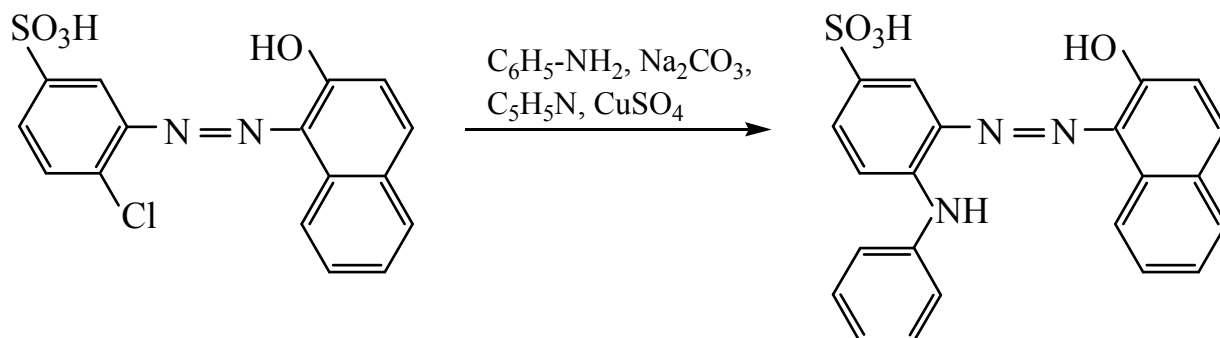
Використання солей купруму(II) дозволяє провести реакцію заміщення в м'яких умовах. Проміжною стадією є утворення металокомплексу за участю солей купруму(II). Наприклад, рухливий атом бром у вдається замінити на ціан-групу.



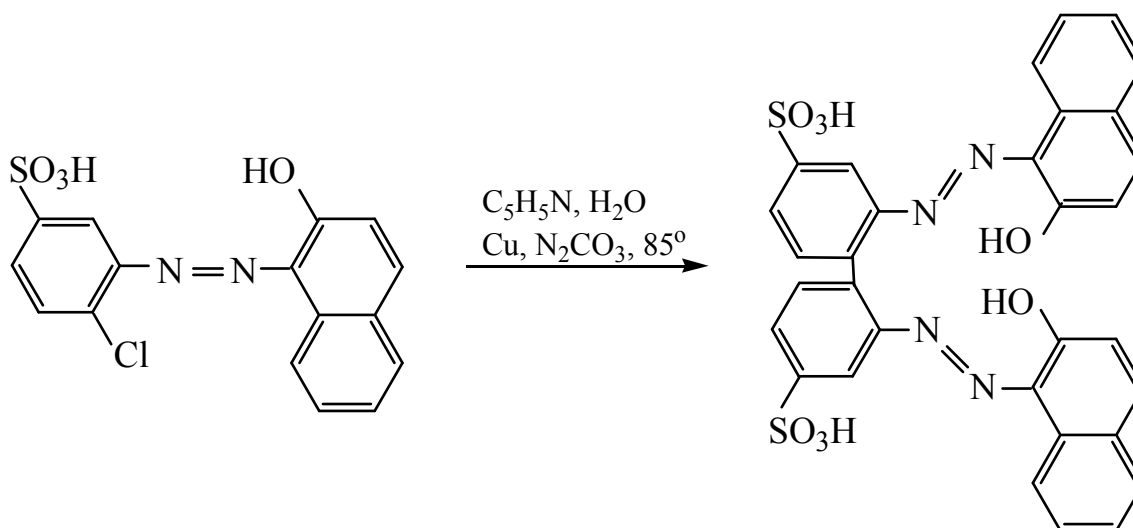
Реакцію проводять в лужному середовищі.



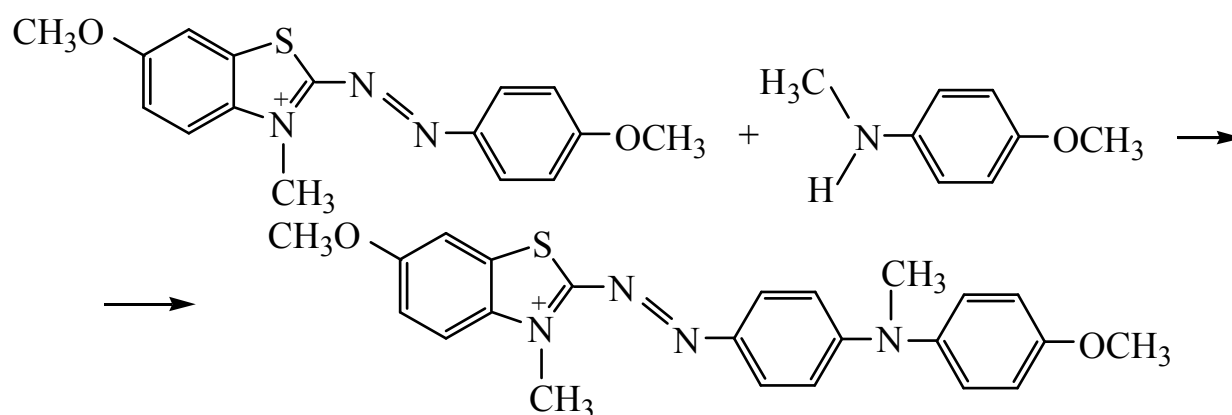
У разі проведення реакції в середовищі піридину вдається замістити галоген на ариламіногрупу.



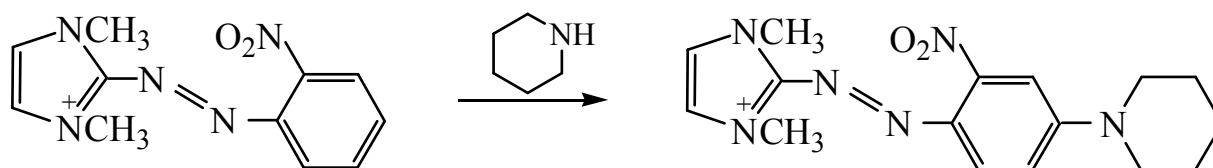
Якщо як каталізатор використовують мідний порошок або солі купруму(I), реакція заміщення галогену призводить до димеризації молекули азосполуки.



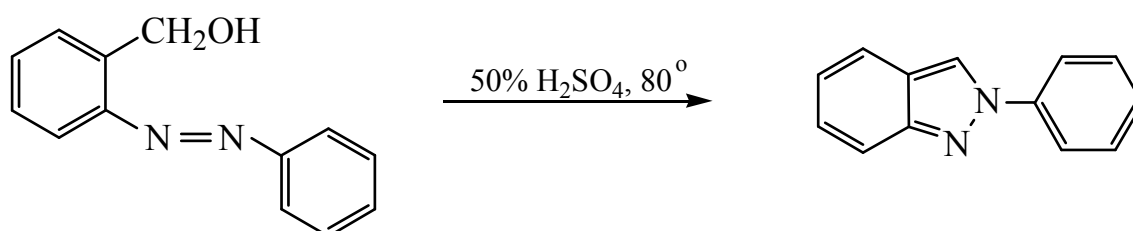
У кватернізованих гетероциклічних сполуках вдається легко замінити замісник (галоген, алкоксигрупу, сульфогрупу), який знаходиться в *para*-положенні бензенового фрагменту, на первинну, вторинну або третинну аміногрупу.

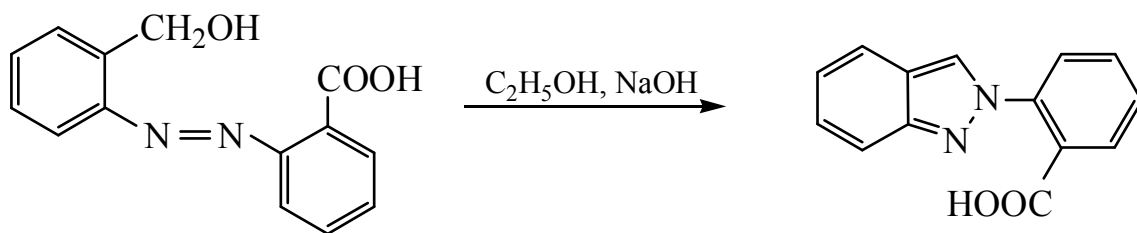


У присутності м'якого окисника ( $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ) вдається замінити в *para*-положенні до азогрупи навіть атом гідрогену.

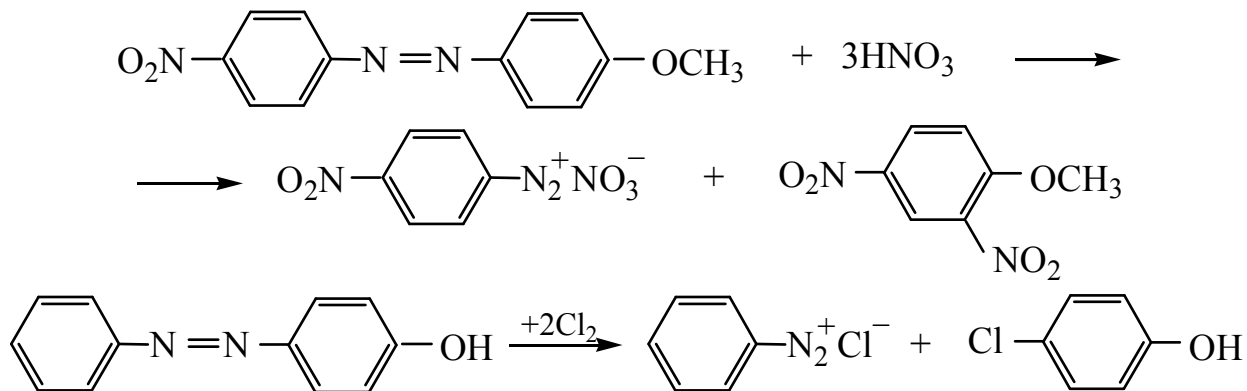


Під час нагрівання азобензену, який містить в *ortho*-положенні карбонільні, альдегідні або карбоксильні групи, має місце циклізація з утворенням 2-ариліндазолів.

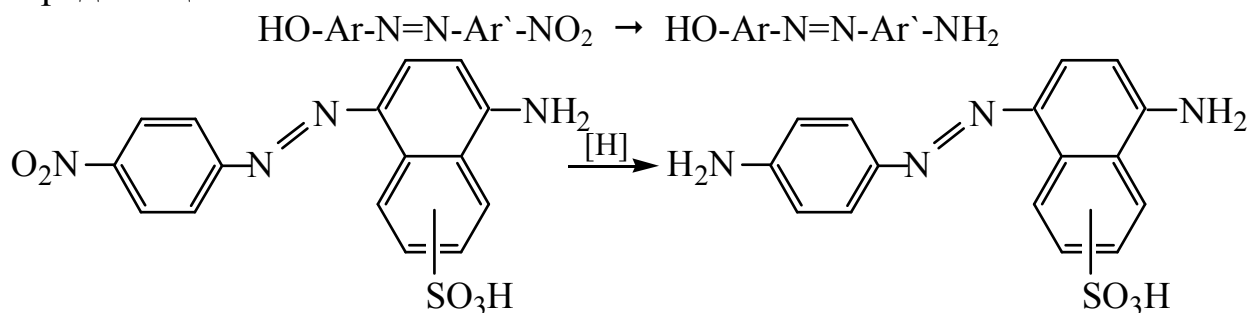




Під дією на азобарвники концентрованої нітратної кислоти на холоді, хлору або бром барвник розщеплюється на вихідну діазосполуку і продукти відповідно нітрування або галогенування азоскладової.



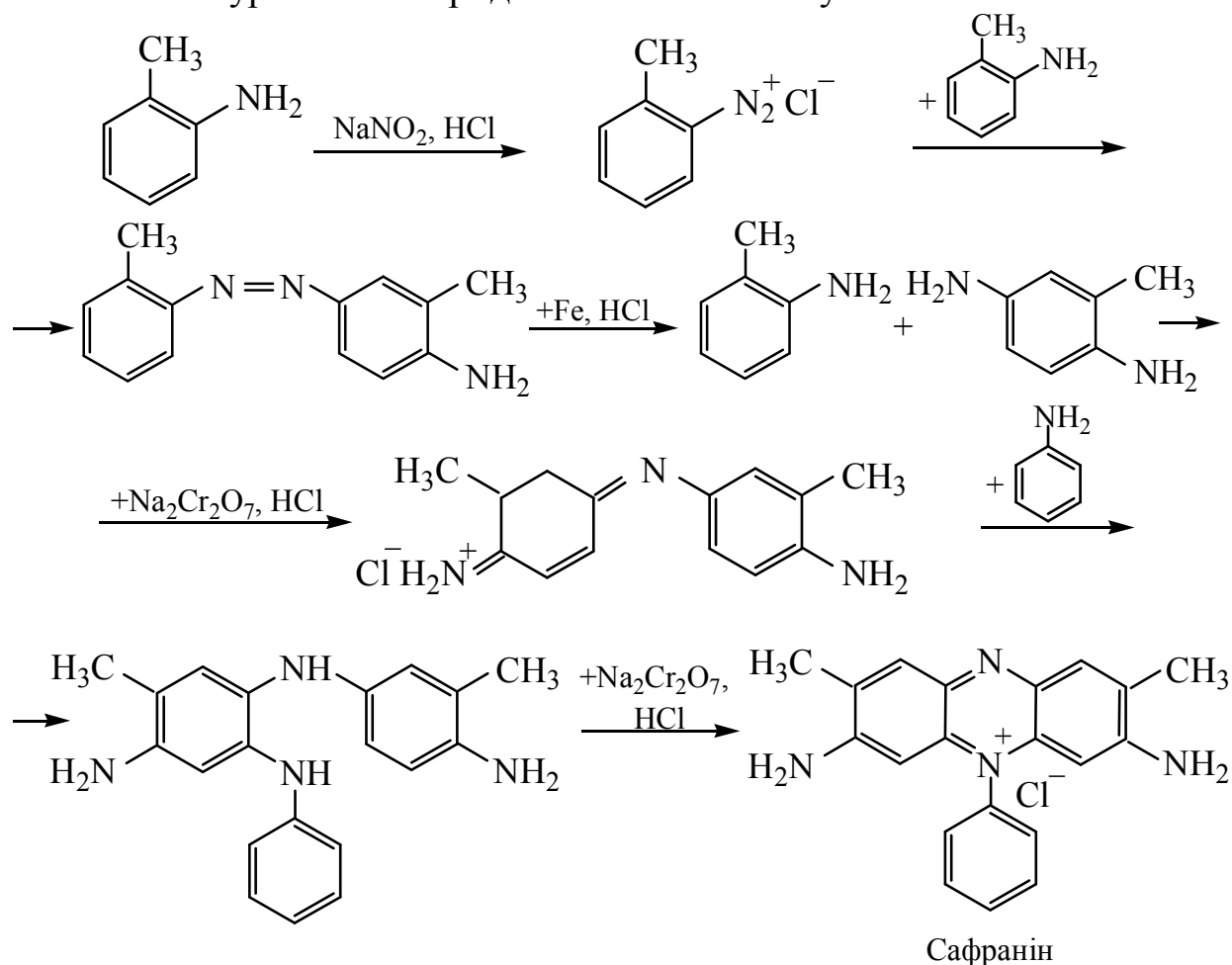
Реакція відновлення азопродуктів проходить легко. Складність полягає в тому, щоб провести роздільне відновлення, не зруйнувавши азогрупу. Реакцію відновлення використовують, в основному, для відновлення нітросполук або часткового відновлення полінітросполук до амінопохідних. М'які відновники, такі як гідрогенсульфід натрію, сульфід натрію, дисульфід і полісульфіди лужних металів, солі Fe(II), відновлюють нітрогрупу без відновлення азогрупи. Відновлююча дія ґрунтується на здатності сульфідів натрію окиснюватись з утворенням тіосульфатів Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Відновлення проходить у сильнолужному середовищі.



У разі використання більш активних відновників проходить реакція з розкладом азогрупи. Такі відновники, як станум, цинк або чавунні ошурки в хлоридній кислоті, тіосульфат у лужному розчині, полісульфіди, розщеплюють азогрупу. Процес відновлення проходить через стадію утворення гідразосполук і закінчується утворенням аміносполук.

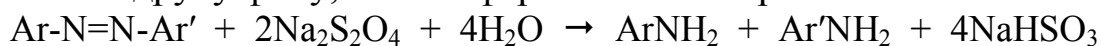


Відновлення з розчепленням використовують для отримання деяких амінів, отримання яких іншими методами неможливо. Так, під час отримання Сафраніну проводять відновлення моноазобарвника залізними ошурками в хлоридній кислоті на кипу.



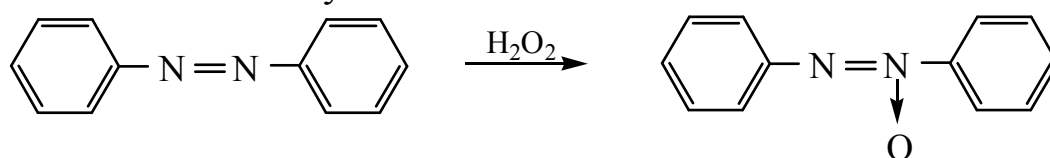
Суміш отриманих амінів використовують у подальшому синтезі без розділення.

Руйнування азогрупи під дією дитіоніту натрію в лужному середовищі використовується в текстильній промисловості - для витравного друку фону, який зафарбовано азобарвниками.



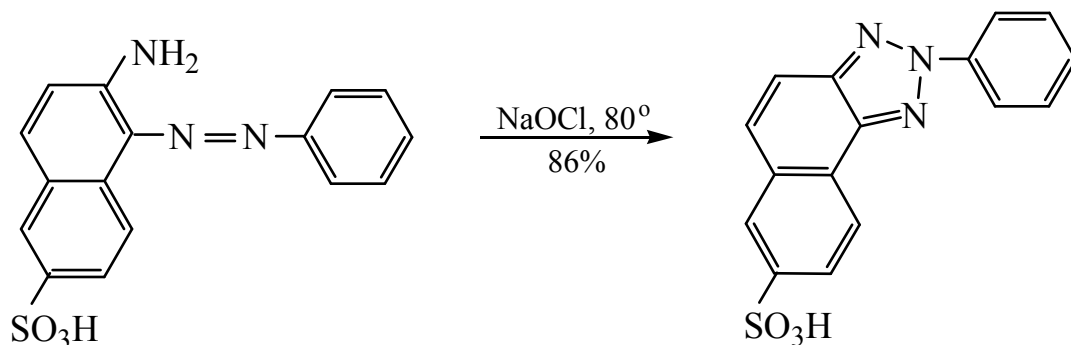
Відновлення азогрупи солями трихлориду титану або хрому, сульфату ванадію(II) використовується в аналітичних цілях для визначення будови і вмісту азогруп.

Окислення азобензену пероксидом гідрогену приводить до утворення азоксибензолу:

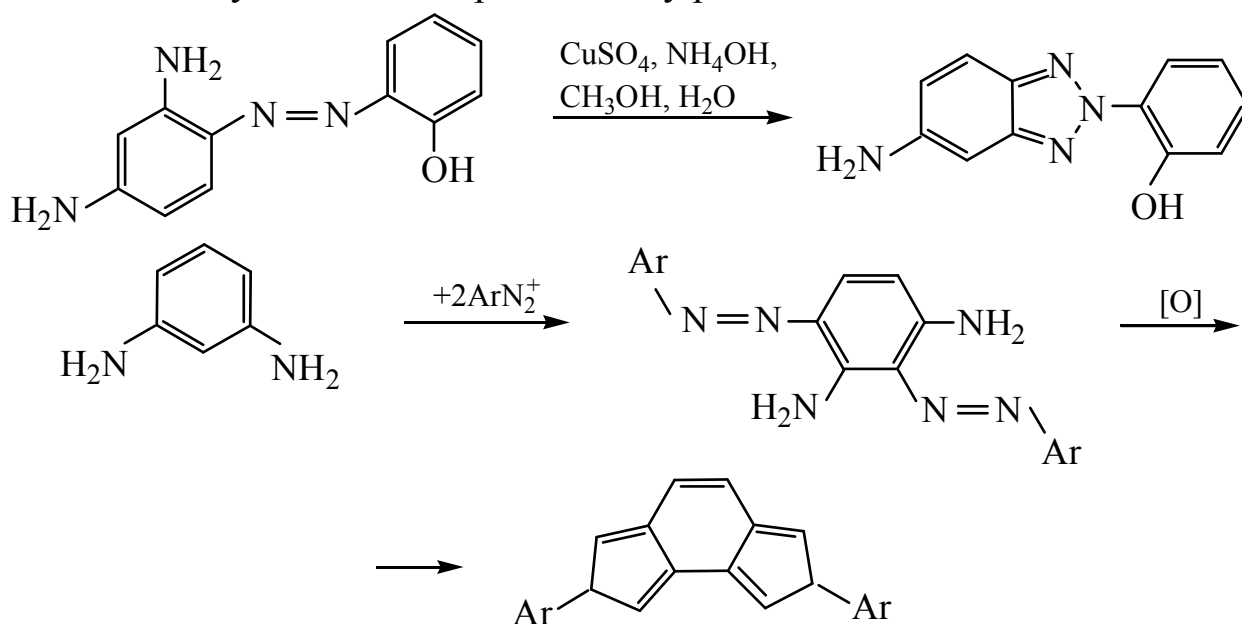


У випадку окиснення в лужному середовищі *o*-аміноазосполук гіпохлоритом натрію вдається отримати триазили.



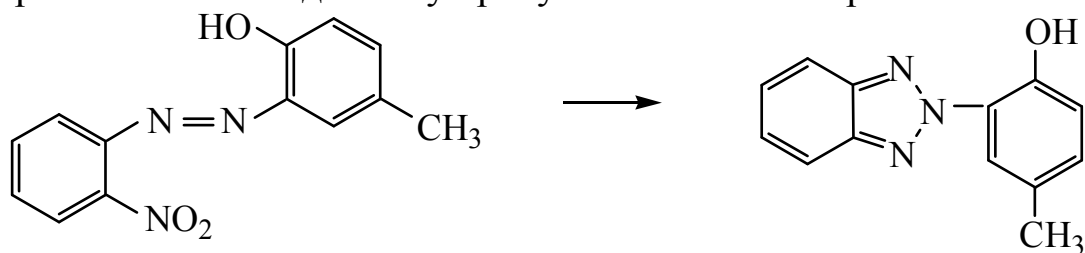


Окиснення вдається провести солями купруму(II) у водно-метанольному або водно-піридиновому розчині.



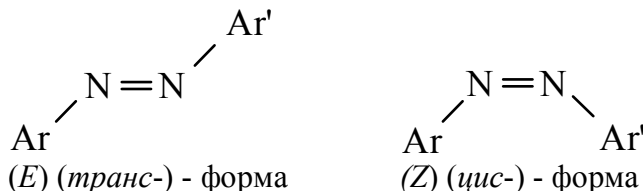
Триазоли також можна отримати у випадку окиснення азосполук перманганатом калію, гідрогенпероксидом у присутності солей купруму(II) або іншими активними окисниками.

Відновлення *орто*-нітроазосполук приводить до утворення бензотриазолів. Метод використовується у промисловості для отримання цінного класу стабілізаторів – Тінувінів (Беназолів). Для синтезу використовують реакцію діазотування *о*-нітроаніліну (зрідка його похідні), реакцію азосполучення з алкілпохідними фенолів, та відновлення азосполуки. Відновлення проводять цинком в амоніачному розчині, ронгалітом, дитіонітом – у лужному середовищі, електрохімічно або воднем – у присутності каталізатора.



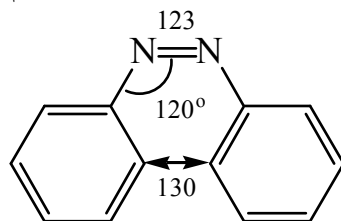
### 3.6. Будова і таутомерія азосполук

Всі азобарвники мають два і більше ароматичних фрагменти, які зв'язані азогрупою. Як і вихідним діазосполукам, азобарвникам властива  $(Z)$ – $(E)$  (*цис-транс*) ізомерія. Більш стабільна  $(E)$ -форма і в цій формі переважно перебувають азосполуки. Атоми нітрогену знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації, кут зв'язку C-N-N близький до  $120^\circ$ .



$(E)$ -азобензен має плоску структуру в твердому стані і в розчинах.

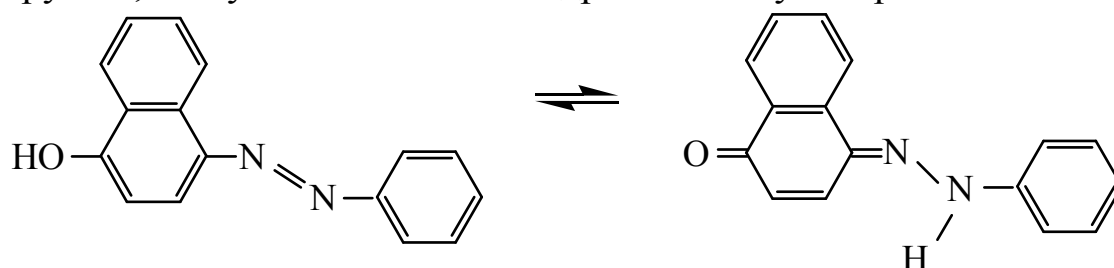
Молекула  $(Z)$ -азобензену є прикладом сполук з обмеженим вільним обертанням. Величина валентного кута робить неможливою компланарну структуру молекули через стеричні причини. Наявність компланарної структури не дає можливості розміщення *орто*-гідрогенів в одній площині, так як віддаль між двома атомами карбону буде становити тільки 130 пм (довжина C-H 107 пм).



Відсутність компланарності зумовлює відсутність взаємодії  $\pi$ -електронів кратного N=N зв'язку з  $\pi$ -елекtrонами ароматичного ядра. Якби така взаємодія мала б місце, це б привело до зменшення довжини C-N зв'язку, порівняно з фактичною довжиною 145 пм. Скорочення довжини C-N зв'язку (141 пм) спостерігається у випадку *транс*-азобензену, коли спряження має місце.

Існування барвника в двох формах таутомерних форм підтверджується шляхом зустрічного синтезу. Як вже вказувалося раніше, азобарвник, отриманий азосполученням фенілдіазонію з  $\alpha$ -нафтолом, ідентичний продукту конденсації основи фенілгідазину з 1,4-нафтохіноном.

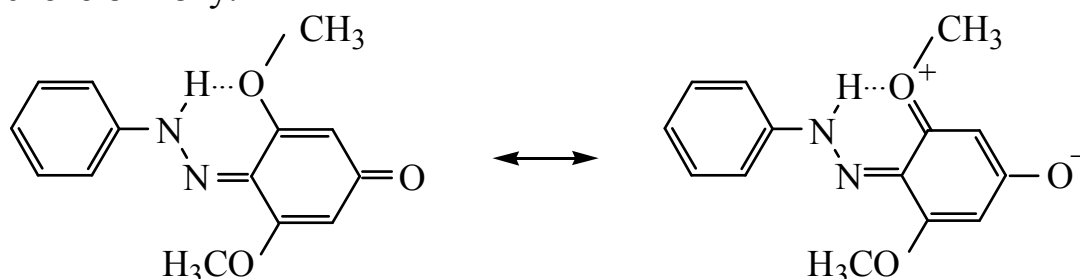
Гідроксiazосполуки, в яких гідроксигрупа спряжена з аміногрупою, можуть зазнавати азо-гіdraзонної таутомерії.



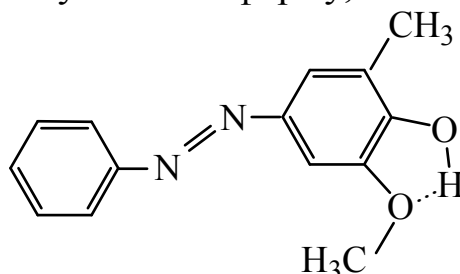
Таутомерні форми відрізняються не тільки кольором, але володіють різною фарбуючою здатністю і різними колористичними властивостями. Звичайно гіdraзонна форма має більш глибоке та інтенсивне забарвлення порівняно з азоформою. Так, 4-амінобензен-1-гідроксинафтален жовтого кольору, а гіdraзонна форма оранжевого.

Можливість існування барвника у двох таутомерних формах має велике теоретичне і практичне значення. Таутомерні форми суттєво відрізняються за кольором, інтенсивністю забарвлення та хімічними властивостями. Хіноїдна форма має більш інтенсивне забарвлення і глибший колір ніж відповідна азо-форма. Так для азоформи вказаного барвника максимум поглинання лежить в області  $\lambda_{\text{макс.}}$  410 нм (жовтий колір) і мольний коефіцієнт поглинання  $\lg \epsilon$  4,4, а для гіdraзональної форми  $\lambda_{\text{макс.}}$  480 нм (оранжевий) і  $\lg \epsilon$  4,5. Зрозуміло, що для практичного використання барвника бажаною є саме азо-гіdraзонна форма. Необхідно відмітити, що азо-гіdraзонна таутомерія можлива тільки для *орто*- і *пара*-гідроксизаміщених азобарвників.

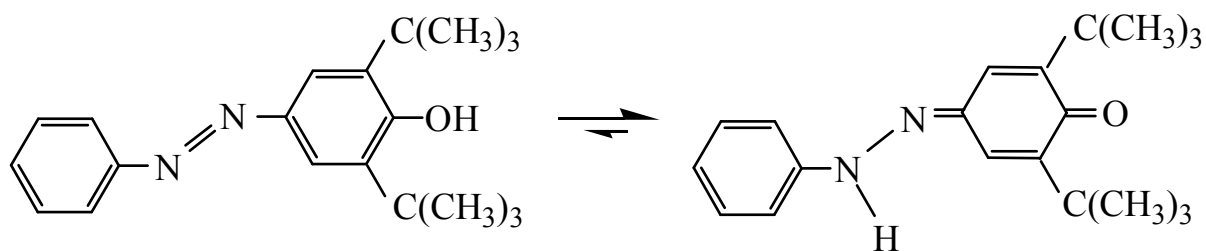
Введення замісників і просторові фактори можуть суттєво впливати на стабільність гіdraзональної форми. Особливо ефективним є введення в *орто*-положення до азогрупи гідроксильної або алкоксигруп. Так, введення двох метоксигруп стабілізує гіdraзонний таутомер, завдячуючи утворенню сильного внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.



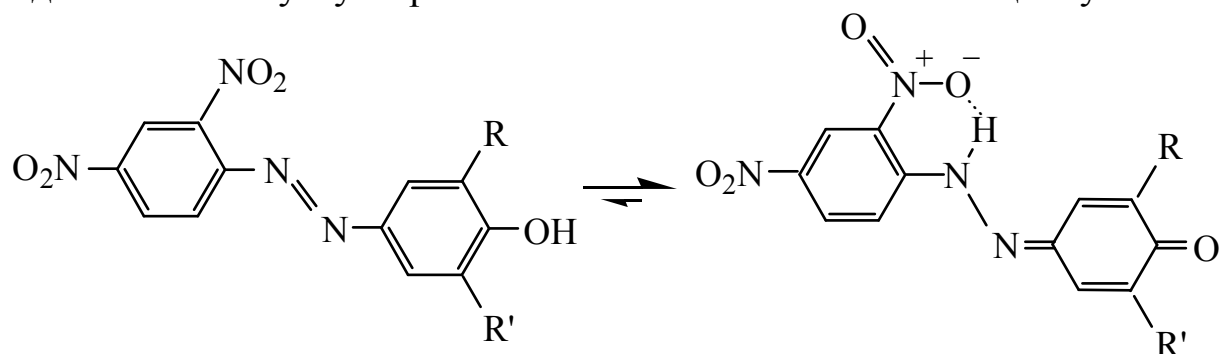
Навпаки, введення метоксигрупи в *орто*-положення до гідроксигрупи (мета-положення до азогрупи) за рахунок утворення водневого зв'язку стабілізує вже азоформу, яка і буде домінувати.



Іншим фактором, що впливає на стабільність гіdraзональної форми є наявність об'ємних груп, для яких вигіднішою є менш об'ємна кето-форма.

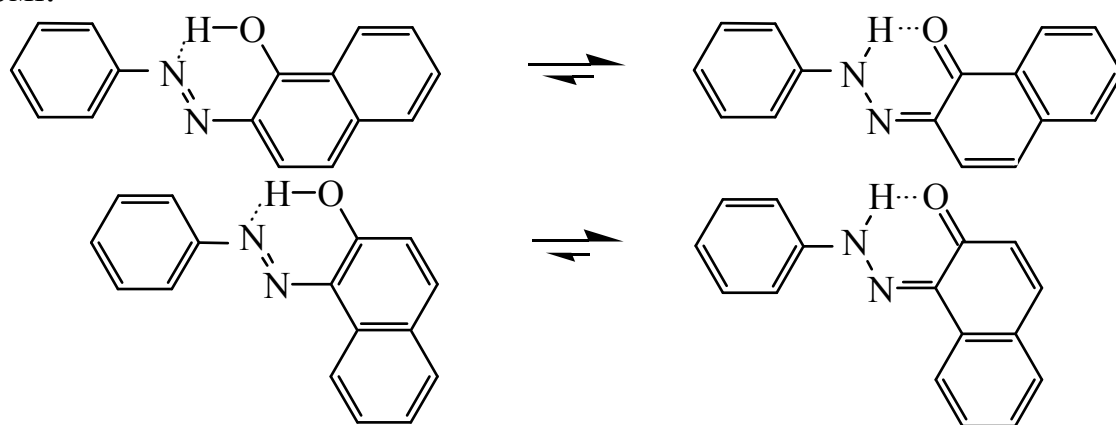


Третім фактором стабілізації гіdraзонної форми є введення в *орто*-положення молекули бензенового фрагмента нітрогрупи. У даному випадку теж має місце утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з утворенням шестичленного хелатного циклу.

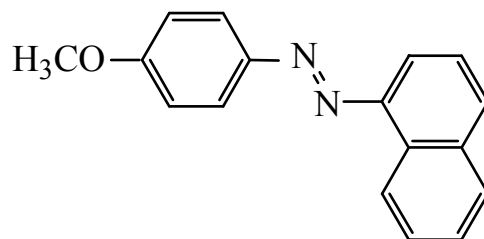
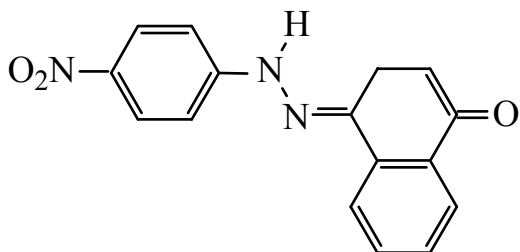


У загальному можна сказати, що введення електродонорних замісників в молекулу фенольного фрагмента і електроноакцепторних замісників в бензеновий фрагмент збільшує можливість існування барвника в гіdraзонній формі.

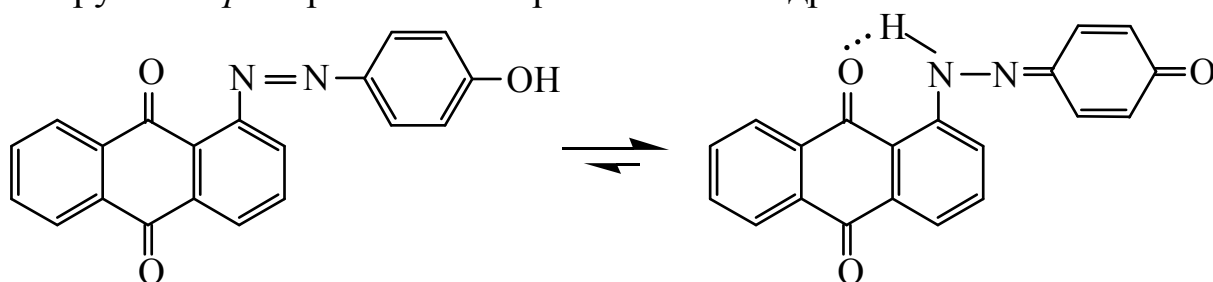
Для фенілазонафтолів більш стабільною є гіdraзонна форма. Як і для фенілазофенолів утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку стабілізує гіdraзонну форму. Так промислово важливі 2-фенілазо-1-нафтол, 1-фенілазо-2-нафтол і їх похідні перебувають в гіdraзонній формі.



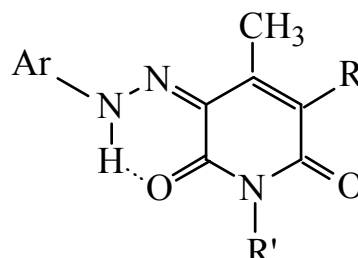
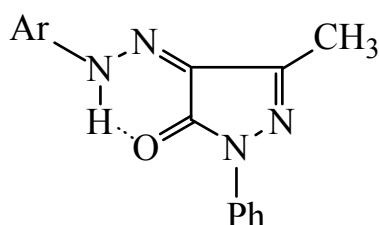
Утворення міцного водневого зв'язку приводить до того, що такі барвники важко йонізуються і є стабільними до дії луку і органічних розчинників. Введення електродонорних замісників в бензенове кільце збільшує частку азоформи, а електроноакцепторні замісники зміщують рівновагу в сторону хінонгіdraзонної форми. Зрозуміло, що більш активно такі замісники діють у разі введення їх в *орто*- чи *пара*-положення.



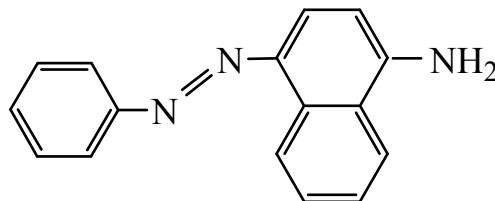
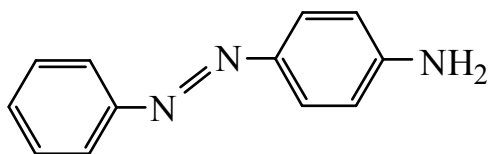
Хінонгідразонна форма переважає і у випадку поліконденсованих систем. Так *para*-гідроксiazосполуки антраценового ряду існують переважно в хінонгідразонній формі. Азо-гідразонна таутомерія характерна і для азопохідних 1-гідрокси-9,10-антрахінонів. Фактором додаткової стабілізації хінонгідразонної форми в малополярних розчинниках є можливість утворення водневого зв'язку між гідрогеном NH-групи і *peri*-карбонілом антрахінонового ядра.



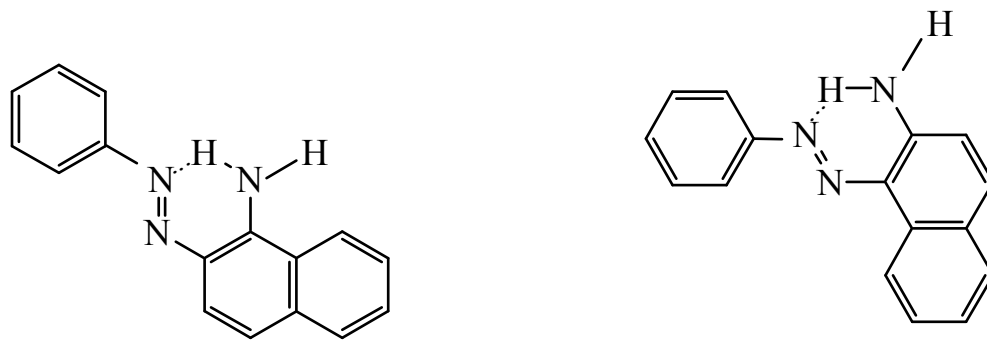
Гідроксипохідні гетероциклічних сполук достатньо широко використовуються в якості азоскладових у процесі синтезу барвників. Найбільш важливі з них азопіразолонові і азогідроксипіридонові, які існують в гідразонній формі.



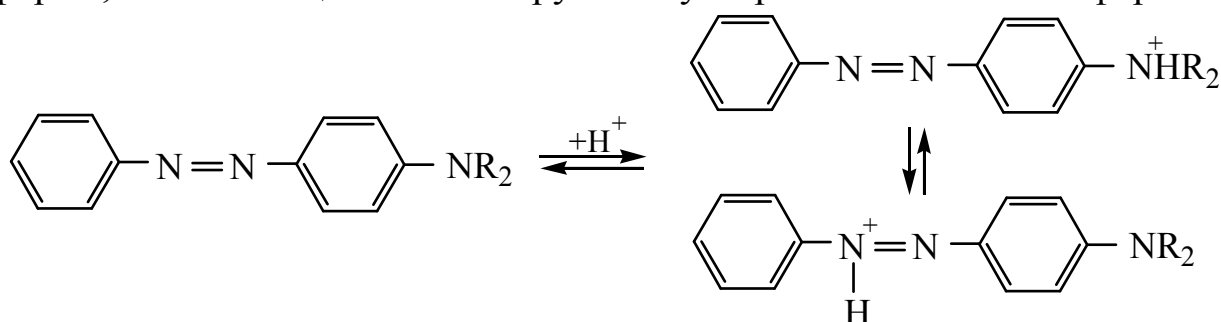
Аміноазобарвники на відміну від гідроксiazобарвників існують виключно в аміноазоформі.



Це властиво, як для фенілазоаніліну, так і для 1-фенілазо-2-нафтіламіну та 2-фенілазо-1-нафтіламіну.



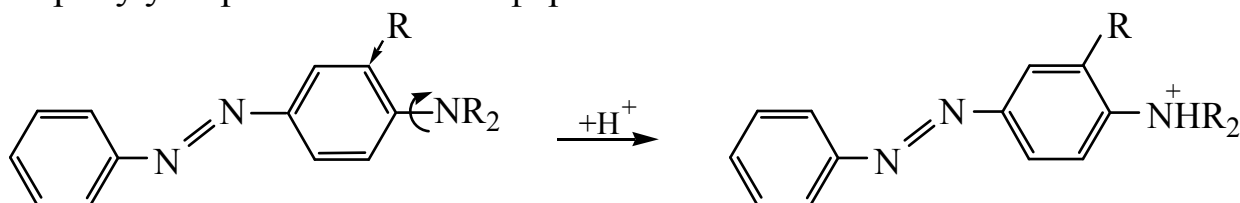
Важливою характеристикою барвників є їх здатність змінювати колір залежно від рН середовища. Протонування аміноазобензену та його аналогів може проходити як за азогрупою з утворенням азонієвої форми, так і за кінцевою аміногрупою з утворенням аммонієвої форми.



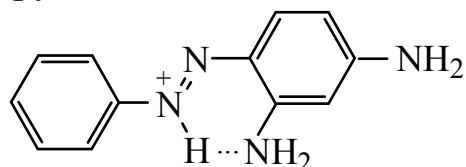
Як виявилось під час дії мінеральних кислот на *n*-диметилазобензен  $H^+$  взаємодіє не з атомом нітрогену диметиламіногрупи, а з значно менш основним нітрогеном азогрупи.

У випадку амонієвого таутомера, де в атома нітрогену вже немає вільної пари електронів, азосполука за своїми характеристиками схожа на азобензен заміщений в *пара*-положенні електроноакцепторною групою. Якщо нейтральний барвник має максимум поглинання  $\lambda_{\text{макс.}}$  450 нм, то амонієвий таутомер поглинає вже у УФ-області  $\lambda_{\text{макс.}}$  325 нм. Азонієвий таутомер містить нелокалізований позитивний заряд і тому схожий на ціанінові барвники, для яких характерний глибокий колір, максимум поглинання  $\lambda_{\text{макс.}}$  520 нм.

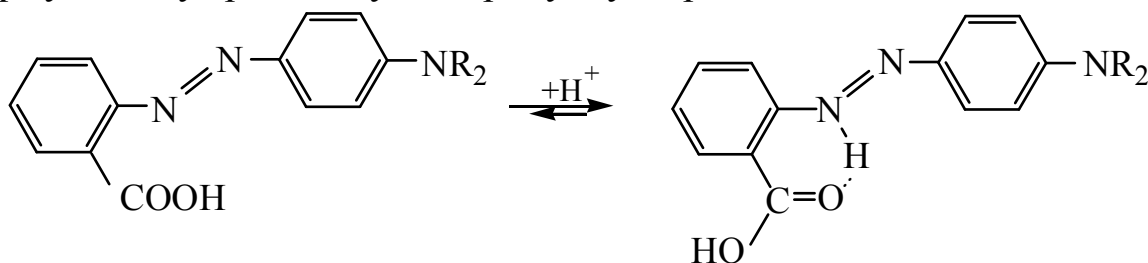
На зміщення рівноваги у випадку азонієво-амонієвої таутомерії впливає введення замісників, їх електронні і просторові характеристики. Введення об'ємних замісників в *орто*-положення до діалкіламіногрупи виводить її з площини молекули і, як наслідок, збільшується електронна густина на атомі нітрогену діалкіламіногрупи і зменшується на атомі нітрогену азогрупи. Це приводить до зміщення рівноваги таутомерів в сторону утворення амонієвої форми.



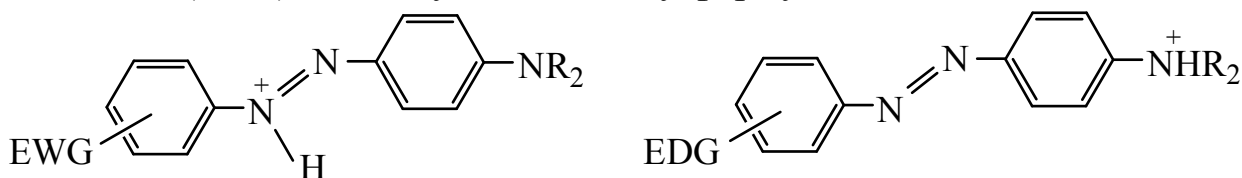
Електронодонорні замісники в *орто*-положенні до азогрупи стабілізують азонієву форму. Особливо це спостерігається у випадку аміно-, гідрокси- і метоксигруп, які можуть утворювати водневий зв'язок з протоном азогрупи.



Введення замісників в *орто*-положення до азогрупи іншого бензенового кільця навпаки приводить до зміщення рівноваги в сторону амонієвої форми, що пов'язується з просторовим затрудненням протонування атома нітрогену. Однак і в цьому випадку введення замісників, які можуть утворювати водневі зв'язки, стабілізує азонієву форму і зміщує рівновагу в сторону її утворення.



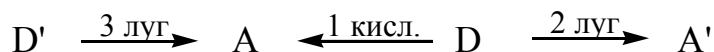
Введення електроноакцепторних замісників (EMG) в *мета*- і *пара*-положення стабілізує азонієву форму і, навпаки, електронодонорні замісники (EDG) стабілізують амонієву форму.



### 3.7. Класифікація азобарвників

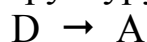
Раціональна номенклатура барвників має один суттєвий недолік. Вона характеризує в першу чергу споживацькі властивості барвників. Для синтетика така номенклатура несе незначну кількість інформації, адже для нього набагато важливішим є інформація про структуру барвника, сировину яка використовується для синтезу, порядок проведення реакції.

Для спрощення системи позначення азобарвників використовують метод, який вказує не тільки на структуру барвника, але й інформує про напівпродукти та порядок проведення синтезу. За цією системою діазоскладова позначається - D, а азоскладова - A. Напівпродукти з'єднуються стрілкою, яка вказує на напрямок реакції азосполучення. Цифра і напис над стрілкою вказують на черговість сполучення і кислотність середовища. Тоді напис

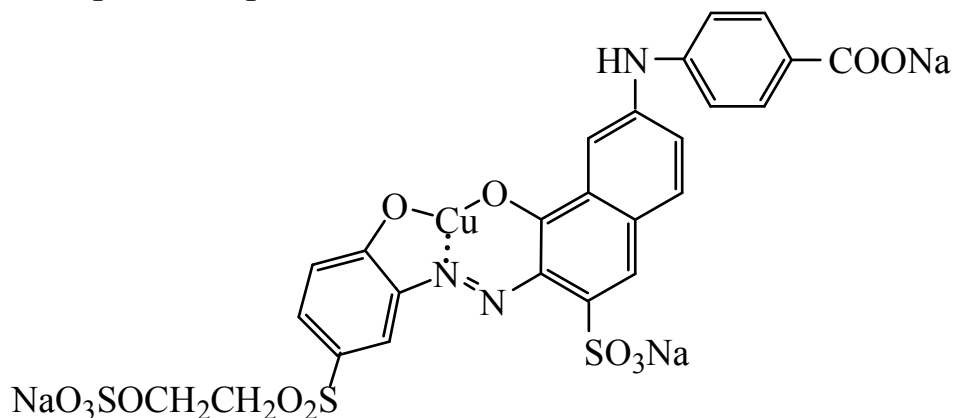


говорить, що перед нами трисазобарвник, першим проводять азосполучення діазоскладової D з азоскладовою A в кислому середовищі, другим - діазоскладової D' з азоскладовою A' в лужному середовищі, і, накінець, третє - діазоскладової D' з дисазобарвником у лужному середовищі. За таким методом позначення структури барвника доцільно розділити барвники на моно-, дис-, трис- і поліазобарвники.

Моноазобарвники мають структуру:



Як діазоскладову використовують амін, який має тільки одну аміногрупу. Як азоскладову використовують сполуку, що вступає в азосполучення або тільки один раз, або азоскладову, що може вступати в азосполучення кілька разів, але швидкість першого та наступного азосполучення в даних умовах суттєво відрізняється. Як приклад Аактивний червоно-коричневий 2ЧТ

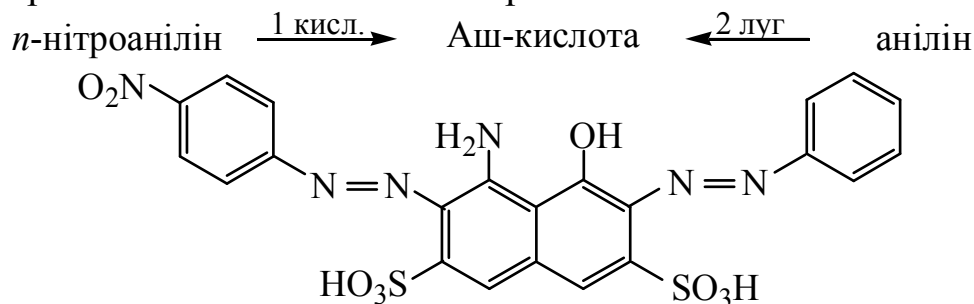


Дисазобарвники поділяються на:

1. Первинні дисазобарвники. Як азоскладова виступає напівпродукт, який здатний двічі вступати в реакцію азосполучення,



а діазоскладові можуть бути однаковими або різними. Як приклад такого барвника Кислотний синьо-чорний:



2. Вторинні симетричні дисазобарвники. В якості діазоскладової виступає напівпродукт, до складу якого входять дві аміногрупи здатні діазотуватися і двічі вступати в реакцію азосполучення.

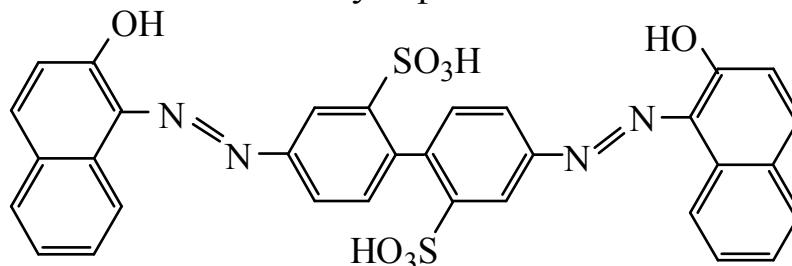




Селективно провести азосполучення з двома різними азоскладовими практично не вдається, тому у більшості випадків використовують одну азоскладову. Але за необхідності отримати барвник з певними колористичними характеристиками в деяких випадках використовують суміш азоскладових у певному мольному співвідношенні.

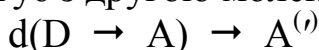
Як приклад такого барвника Кислотний червоний:

2-нафтол  $\leftarrow$  бензидиндисульфонова кислота  $\rightarrow$  2-нафтол



Даний барвник отримують бісдіазотуванням бензидиндисульфонової кислоти і сполученням в лужному середовищі з двома моль 2-нафтолу.

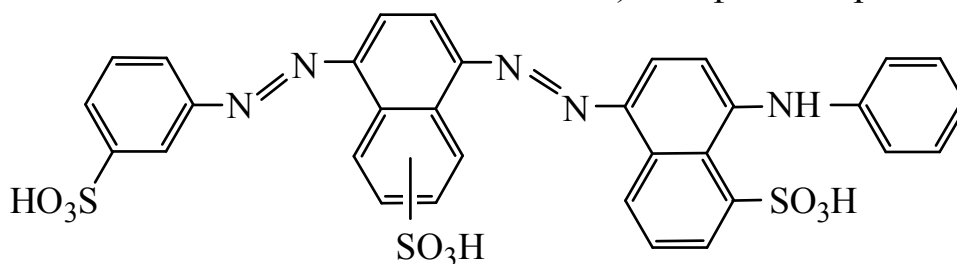
3. Вторинні несиметричні дисазобарвники (ланцюгові дисазобарвники). Як перша азоскладова виступає напівпродукт здатний до азосполучення і наступного діазотування моно азобарвника, а утворене діазо похідне реагує з другою молекулою азоскладової.



тут d - діазоскладова, яку отримують під час діазування моноазобарвника, що містить вільну аміногрупу. Азоскладові можуть бути як різні так і однакові.

Як приклад такого барвника Кислотний синій стійкий:

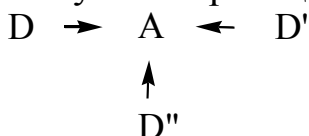
(метанілова кислота  $\rightarrow$  Клеве кислота)  $\rightarrow$  феніл-пері кислота



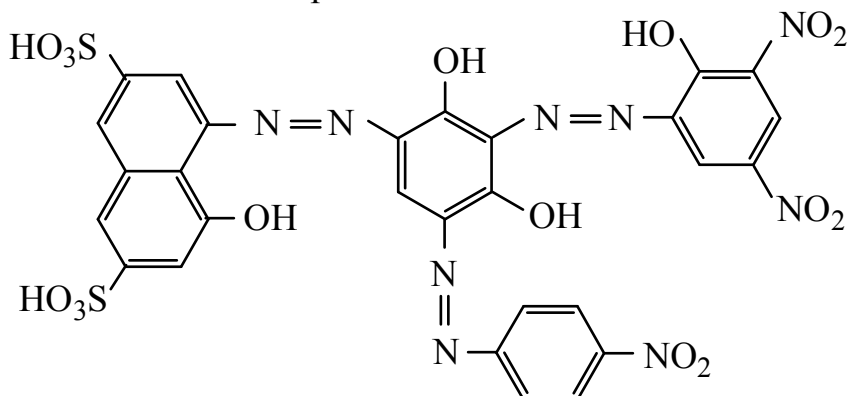
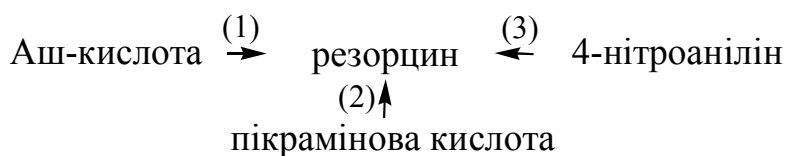
Іноді моноазосполука може не містити вільної аміногрупи, але її отримують відновленням нітрогрупи.

Трисазобарвники можуть бути розділені наступним чином:

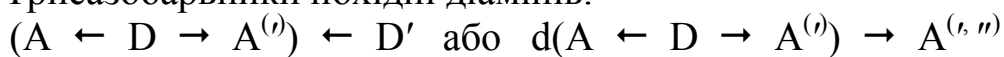
1. Первинні трисазобарвники. В якості азоскладової виступає напівпродукт здатний тричі вступати в реакцію азосполучення.



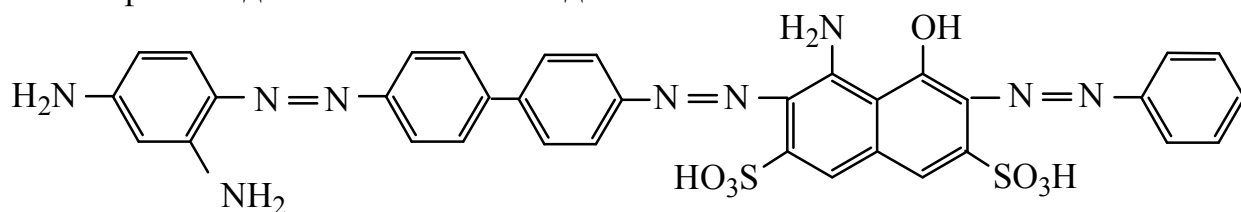
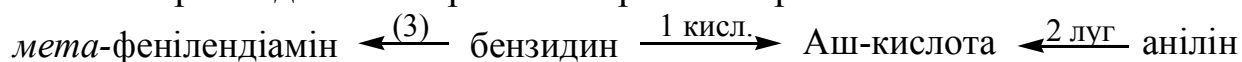
Як приклад такого барвника Кислотний коричневий К для шкіри:



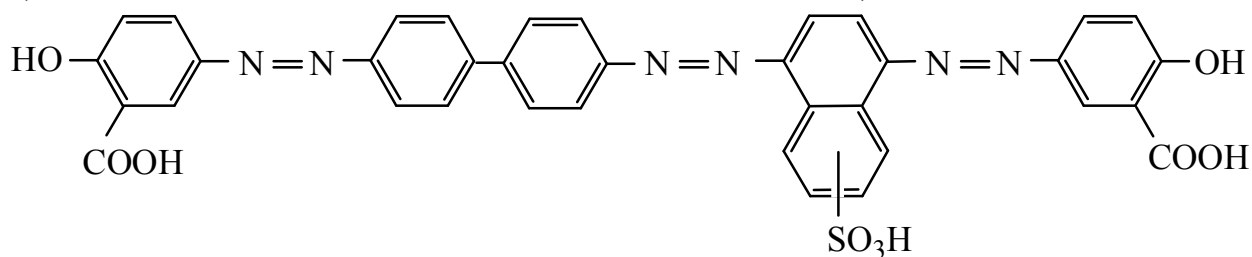
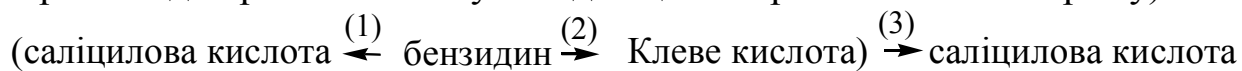
## 2. Трисазобарвники похідні діамінів.



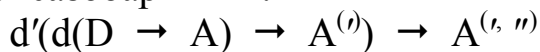
Як приклад таких барвників Прямий чорний 3:



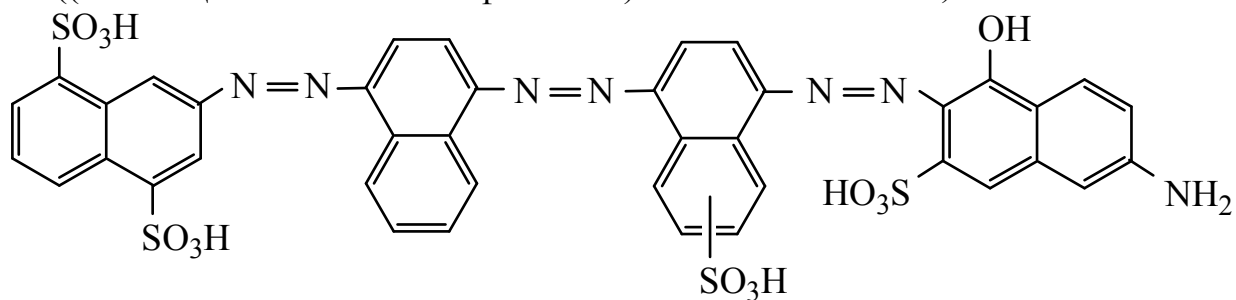
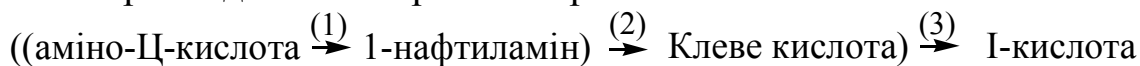
або Прямий коричневий світлостійкий ЖХ (буква Х вказує, що стійкість барвника до прання може бути підвищена обробкою солями хрому):



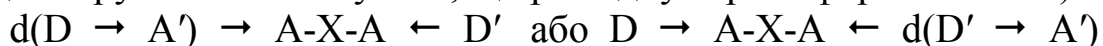
## 3. Ланцюгові трисазобарвники.



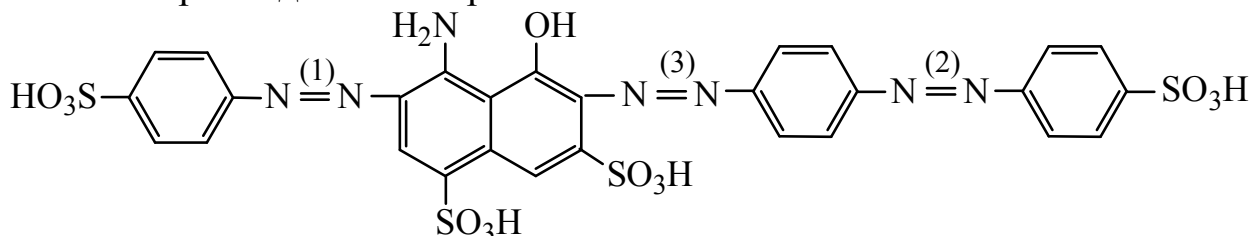
Як приклад такого барвника Прямий синій світлостійкий:



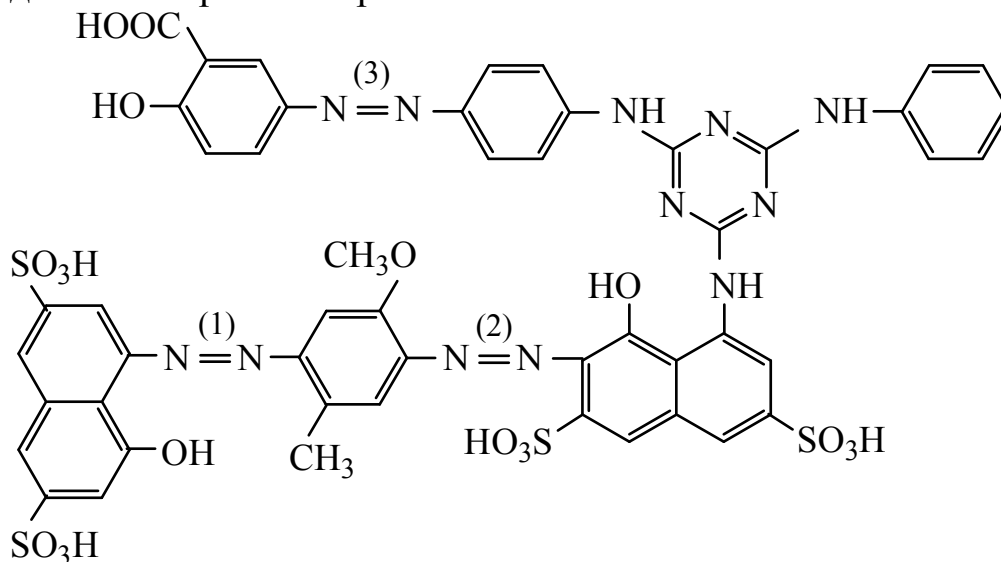
4. Ланцюгово-первинні трисазобарвники (як правило це барвники з роз'єднаними хромофорними системами). До складу таких барвників входить група або молекула X, що роз'єднує хромофорні системи).



Як приклад такого барвника Кислотний зелений:



Формально за структурою до цієї групи азобарвників можна віднести і барвники з триазиновим кільцем або його аналогами. Як приклад такого барвника Прямий зелений світлостійкий:



Хімічна структура поліазобарвників ще складніша. Чітко розділити барвники за їх структурою важко, адже в одному барвнику можуть бути присутні різні способи азосполучень. Тому для класифікації поліазобарвників умовно використовують класифікацію трисазобарвників.

### Моноазобарвники

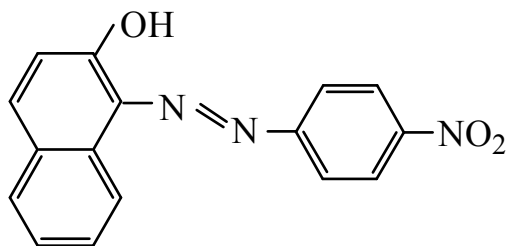
Перейдемо до розгляду конкретних представників азобарвників. Розгляд барвників будемо проводити за їх хімічною структурою, вказуючи на особливості синтезу барвників за їх технічною класифікацією.

### Азогени

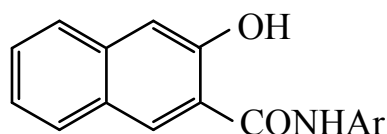
Розгляд технічних азобарвників почнемо зі сполук, які тільки формально можна віднести до азосполук. До цього класу продуктів відносять сполуки, які утворюють нерозчинні азобарвники

безпосередньо на волокні. Фактично на хімічних підприємствах випускаються азоскладові і діазоскладові або стійкі діазопрепарати.

Такий метод фарбування носить назву льодяного фарбування, коли тканину послідовно оброблюють розчином азоскладової і діазоскладової за охолодження, часто з використанням льоду, що і дало назву методу. Вперше такий спосіб фарбування 1880 року використали Холідей і Зон для фарбування тканини в червоний колір. Для цього бавовняну тканину замочили в лужному розчині 2-нафтолу, тканину просушили і обробили на холоді розчином діазотованого 4-нітроаніліну. У результаті було отримано на тканині барвник Парачервоний:

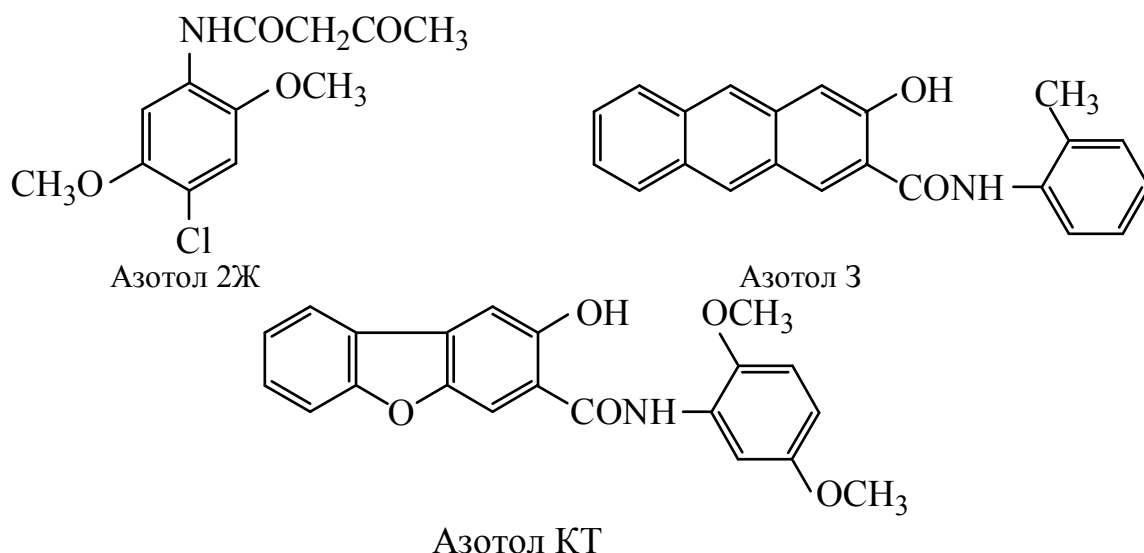


який давав інтенсивне червоне забарвлення, не розчинявся у воді, а за міцностями не поступався дорогим алізариновим барвникам. Слідом було синтезовано і інші аналогічні барвники з 2-нафтолу і різних діазоскладових - Парабордо з 1-діазонафталену, оранжеві з *орто*- і *мета*-анілінів, сині з двічі діазотованого діанізидину. Однак, як виявилось, 2-нафтол, через низьку спорідненість до бавовняної тканини, мало вибирався з розчину, що затруднювало фарбування. Для усунення цього недоліку було запропоновано в якості азоскладової використовувати ариліди 2-окси-3-нафтоїної кислоти (BON-кислоти), які отримали назву нафтолів AS або азотолів:



Для одержання різних азотолів 2-окси-3-нафтоїну кислоту арилюють похідними аніліну, для позначення яких використовують букви, перша вказує на положення замісника, інші на природу замісника, наприклад: анілін – азотол А, *м*-нітроанілін – азотол МНА, *о*-толуїдин – азотол ОТ, *о*-анізидин – азотол ОА.

Азосполучення з BON-кислотою проходить в *орто*-положення до гідроксильної групи, при цьому отримують барвники від оранжевого до синього кольорів. Для отримання жовтого кольору використовують головним чином похідні ацетооцтової кислоти (Азотол 2Ж), зеленого кольору – ариліди 2-гідроксиантраценової кислоти (Азотол 3), коричневих – 2-гідроксикарбазонової-3-кислоти (Азотол КТ).



Для отримання діазоскладової використовують аміни, які в даному випадку носять назву азоамінів або основ. Для позначення цих амінів до групової назви додають слова і букви, що характеризують забарвлення і відтінок найбільш цінного для цього азоаміну барвника. Наприклад, *o*-нітроанілін – Азоамін оранжевий О, *n*-нітроанілін – Азоамін червоний Ж, *o*-хлоранілін – Азоамін жовтий О і т.д. В якості азоаміна може виступати будь-який ароматичний амін, що легко діазотується, азосполучається і не містить груп, які надають барвнику розчинності у воді (у першу чергу сульфогрупи). Введення в молекулу аміну сульфогрупи приводить до збільшення розчинності барвника і, як наслідок, до різкого зниження міцності забарвлення.

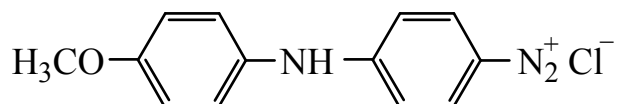
Використання різних азотолів і азоамінів дозволяє отримати на тканині практично всю гаму забарвлення і вибрати з них барвники з найвищою стійкістю до сухого і мокрого тертя, прання і світла.

Проведення реакції дізотування на текстильних підприємствах має певні труднощі, які пов'язані з використанням чисто хімічного процесу. Тому наступним кроком у використанні азогенів було впровадження у виробництво стійких діазосполук, які за методом використання можна розділити на активні і пасивні. До активних стійких діазосполук відносять продукти, що здатні вступати в азосполучення після простого розчинення, відповідно пасивні вимагають спеціальної обробки.

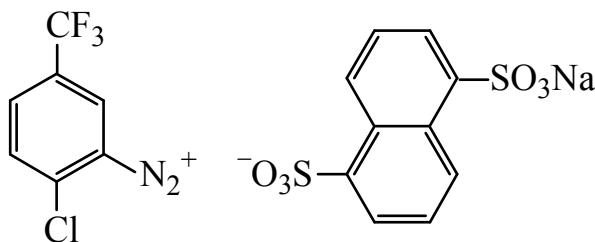
Активні стійкі діазопрепарати випускаються під назвою діазолі. В назвах таких діазосполук слово діазоамін у вихідному аміні замінено на слово діазоль, уточнююче слово і букви залишаються без змін. Так діазотований *n*-нітроанілін (Азоамін червоний Ж) випускається під назвою Діазоль червоний Ж і т.п.

Сухі діазосолі, як правило нестійкі, і під час тривалого зберігання можуть спалахувати або навіть вибухати. Діазолі, як вибрані діазосполуки з певними властивостями, хоч і відносно стійкіші, але і їх випускають у вигляді пасти або порошку з неорганічними

наповнювачами. Через відсутність у молекулі діазосполуки кислотних груп утворення внутрішніх солей неможливе. Як протианіон використовують неорганічні, органічні кислоти і деякі кислоти Льюїса. У випадку деяких діазосполук вже хлориди і сульфати діазоній-катиона стабільні. У першу чергу це відноситься до діазосполук ряду дифеніламіна. Так Діазоль синій О являє собою водну пасту гідрохлориду діазоній-катиона:



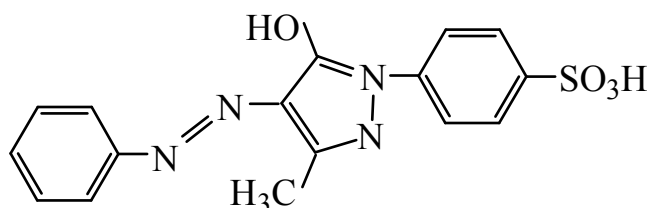
Більш стабільними і відповідно більш широко використовуються солі діазоній-катиона з органічними сульфоокислотами. В якості кислот використовують 1,5-нафталендисульфонатну кислоту, ацетилсульфанілову кислоту та інші. Такі діазосолі отримують на холоді під час дії сульфоокислоти на солянокислий розчин діазосполуки в присутності їдкого натру. Солі діазоній-катиона випадають в осад, їх фільтрують і сушать. Арилсульфонати досить стабільні і витримують температуру під час сушки до 60°C. Наприклад, Діазоль яскраво-оранжевий Ч висушують за 55°C.



Діазоль яскраво-оранжевий Ч

### 3.8. Кислотні моноазобарвники

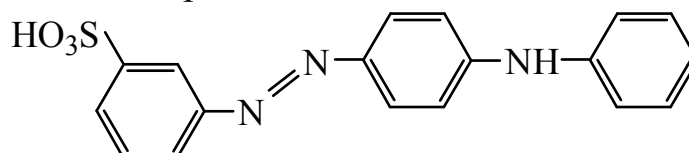
Найпростішим представником кислотних барвників є Кислотний жовтий світлостійкий:



Для отримання барвника на стадії діазотування використовують 8-10%-ий розчин анілінової солі. Анілінова сіль добре розчиняється у воді до концентрації 25-30%. Однак під час діазотування розчину з великою концентрацією відбувається значний розігрів реакційної маси і робочу концентрацію аміну доводиться значно знижувати. *пара*-Сульфофенілметилпіразолон розчиняють за рН 6,5-6,8, при цьому утворюються розчини з концентрацією 9-9,5%. Діазотування проводять за температури від 2°C на початку реакції до 8-10°C у кінці. Тривалість процесу до 30 хв. Реакція діазотування йде швидко і фактично

закінчується впродовж 5 хв. Азосполучення проводять за рН 7,5-7,7 і температури до 10°C. На виробництві після закінчення придачі діазоскладової дають витримку впродовж 1,5-2 годин, хоча реакція і закінчується за 3-5 хв. Вихід барвника складає не менше 96%. Барвник дає на вовні інтенсивне жовте забарвлення з достатньо високою світлостійкістю. Завдячуючи невеликій молекулі барвник спроможний зафарбовувати хутро в чистий інтенсивний жовтий колір і також випускається під назвою Кислотний жовтий для хутра.

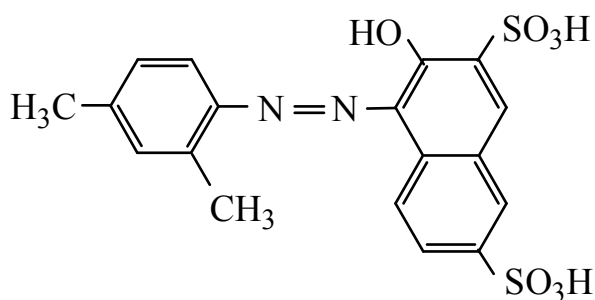
Дещо складніший барвник Кислотний жовтий метаніловий:



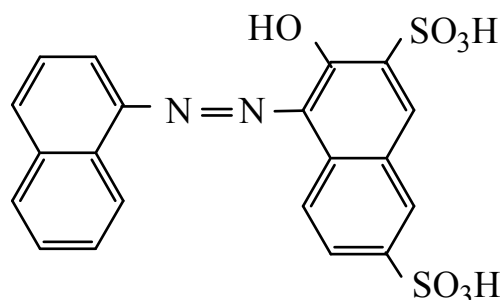
Так як діазоскладовою є метанілова кислота на діазотування не потрібна велика кількість хлоридної кислоти. Співвідношення метанілова кислота : хлоридна кислота складає 1:1,2. Метанілова кислота погано розчинна в кислому середовищі, але її розчинності достатньо для безпосереднього діазотування без попереднього розчинення. Правда доводиться збільшувати час придачі нітриту натрію, швидкість придачі визначається швидкістю розчинення метанілової кислоти. Збільшення швидкості придачі нітриту натрію може призвести до виділення оксидів нітрогену. Так як дифеніламін малорозчинний у воді його доводиться попередньо емульгувати з нагріванням до 80-85°C. Азосполучення проводиться додаванням гарячої емульсії азоскладової до заохолодженої суспензії діазоскладової. Температура під час азосполучення 10-14°C, рН 3,5-4. Барвник використовується для фарбування вовни, шкіри, мила.

Залежно від співвідношення молярної маси і кількості сульфогруп кислотні азобарвники поділяють на такі, що вирівнюються під час фарбування добре ("сильнокислотні"), посередньо та погано ("слабокислотні"). Барвники, які мають високе співвідношення молярної маси до кількості сульфогруп, менш розчинні у воді, швидко вибираються під час фарбування, міцно фіксуються, але погано вирівнюються. Міцна фіксація таких барвників на вовні робить такі барвники більш цінними, але фарбування ними вимагає додаткових процедур. За умов високої розчинності барвники вибираються повільніше і, відповідно, рівномірно розподіляються на волокні, але утримуються дещо гірше.

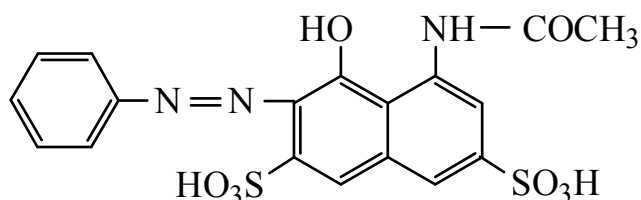
До групи сильнокислотних азобарвників входять прості моноазобарвники: вже згаданий Кислотний жовтий світлостійкий, Кислотний червоний, Кислотний бордо, Кислотний яскраво-червоний, а з дисазобарвників – Кислотний синьо-чорний:



Кислотний червоний



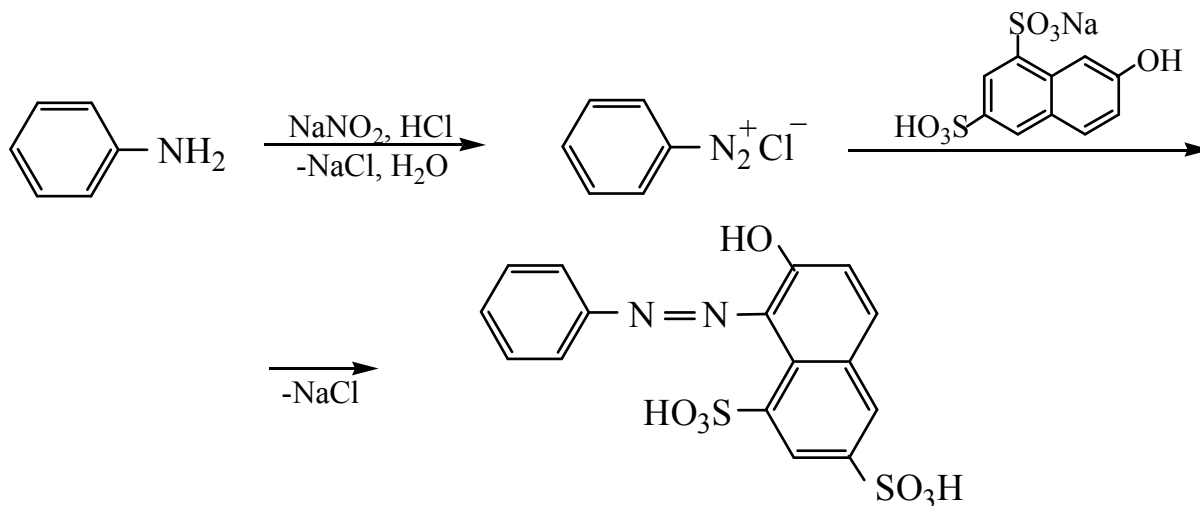
Кислотний бордовий



Кислотний яскраво-червоний

Для всіх сильнокислотних азобарвників характерна наявність в молекулі двох і більш сульфогруп, які додають сполукам властивості сильних кислот.

Одержують моноазобарвники цієї групи діазотуванням аміну і сполученням одержаної діазосполуки з азоскладовими. Наприклад, синтез Кислотного оранжевого світлостійкого барвника полягає в діазотуванні аніліну і сполученні одержаного бензендіазонію з натрієвою сіллю 2-нафтол-6,8-дисульфокислоти (G-сіллю):

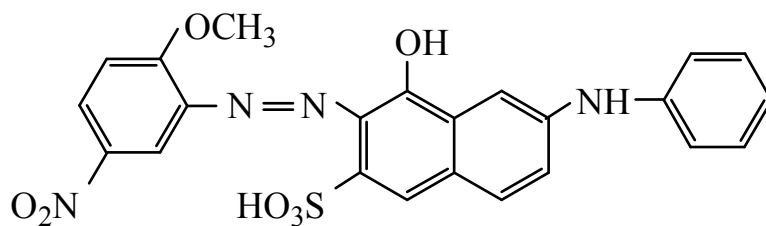


Кислотний оранжевий світлостійкий

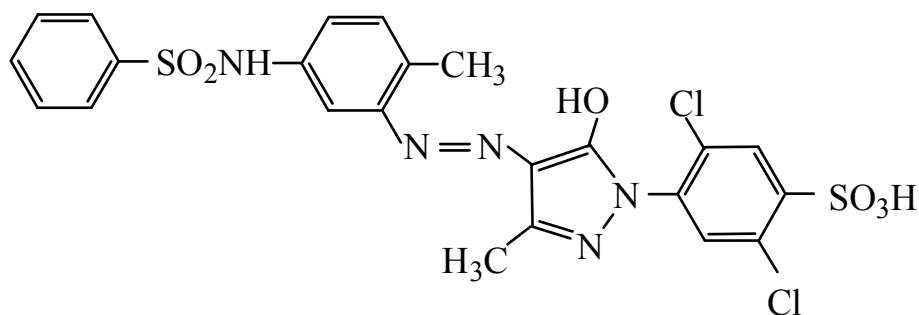
Підвищена світлостійкість цього барвника і його жовтуватий відтінок пов'язані з наявністю в *peri*-положенні (1,8) до азогрупи об'ємної сульфогрупи, що заважає розташуванню азогрупи в одній площині з сильною електронодонорною -ОН- групою і спряженню з нею.

Типовим представником слабокислотних моноазобарвників є Кислотний коричневий і Новоаміновий жовтий 2GP:



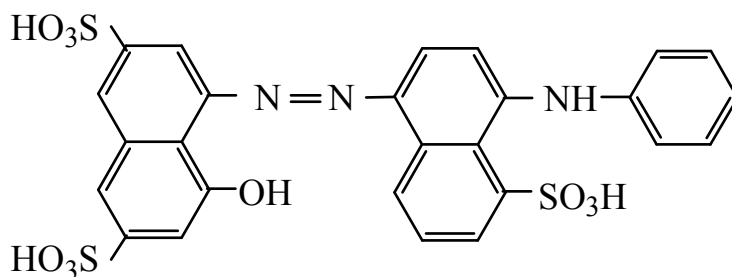


Кислотний коричневий



Новоаміновий жовтий 2GP

Ряд кислотних барвників за властивостями займає проміжне положення між сильно- і слабокислотними: до таких середньокислотних барвників належать Кислотний синій 2Ч: Кислотний яскраво-червоний 2Ж і деякі інші:



Кислотний синій 2Ч

Виробництво кислотних моноазобарвників звичайно нескладне, і виходи близькі до 100%.

### 3.9. Протравні барвники

У випадку використання протравних барвників волокно попередньо обробляють (“протравляють”) солями металів. Під час фарбування барвник фіксується на волокні за протравою. У разі фарбування прямими барвниками (як правило це поліазобарвники) використовують переважно солі купруму і значно менше хрому. Для фарбування вовни використовують солі хрому, стануму, алюмінію, купруму і феруму. Солі стануму і алюмінію дають більш яскраве забарвлення, тоді як солі купруму і феруму стійкі до дії світла. Солі хрому дають забарвлення стійке до багатьох видів агресивних чинників. Тому саме для фарбування вовни практично завжди використовують хромову протраву, а клас відповідно називають хромовими барвниками.

Як хромові барвники використовуються, в основному, саме моноазобарвники. Під час розгляду індикаторів для комплексонометрії ми вже мали приклади утворення комплексів металів з азобарвниками. Це

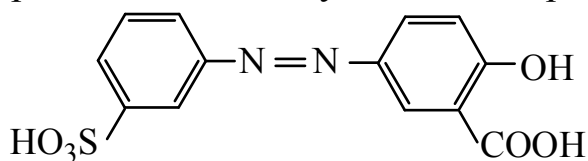
явище широко використовується під час фарбування. Отримання хромових барвників не викликає особливих труднощів, барвники відносно дешеві, а забарвлення на волокні має високу світлостійкість і стійкість до мокрих обробок, особливо порівняно з кислотними барвниками. Висока стійкість до мокрих обробок зумовлена утворенням під час хромування барвника на волокні містка з атома хрому, який вступає в комплексоутворення з молекулою барвника і молекулою волокна. Додатково утворення хромових комплексів з найбільш активними групами значно підвищує світлостійкість барвника. Крім того хромовий місток забезпечує швидку передачу надлишкової енергії від молекули барвника до молекули волокна, що теж сприяє підвищенню світлостійкості.

Хромування на волокні в одних випадках призводить до зміни кольору забарвлення, в інших – колір барвника не змінюється. Характер поведінки барвника визначається місцезнаходженням груп у барвнику, які здатні вступати в комплексоутворення. За характером активних груп, що вступають в комплексоутворення, розрізняють кілька груп барвників:

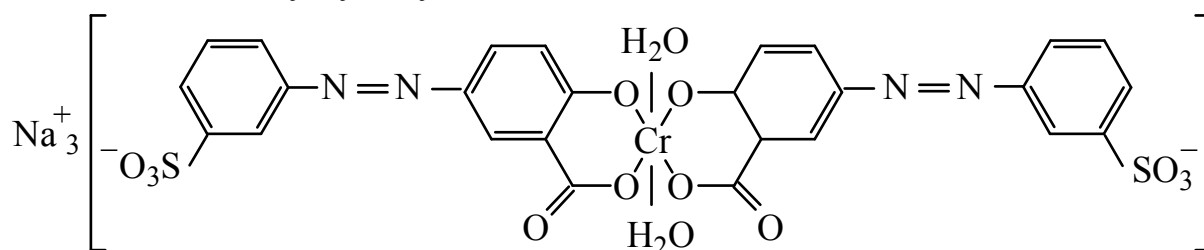
1. Барвники, що не змінюють колір під час фарбування з хромуванням.

А. Похідні *орто*-гідроксикарбонової кислоти (саліцилової кислоти). До цієї групи належать барвники, які отримують у разі азосполучення різноманітних діазоскладових з саліциловою кислотою. Для цієї групи характерна незначна зміна забарвлення під час фарбування ними як кислотними і хромовими барвниками. Причому чим менший вплив гідроксигрупи на хромофорну систему тим менше змінюється відтінок забарвлення.

До хромових барвників цього типу належать Хромовий жовтий 3:



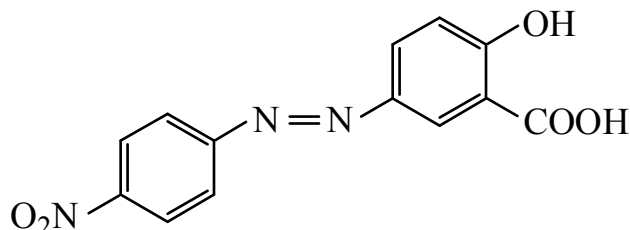
Такі барвники утворюють у процесі фарбування комплекси 1:2 з участю груп -OH і -COOH, які знаходяться в *орто*-положенні один до одного, а азогрупа в комплексоутворенні участі не приймає (термінально-металізовані барвники). Для Хромового жовтого 3 комплекс має таку будову :



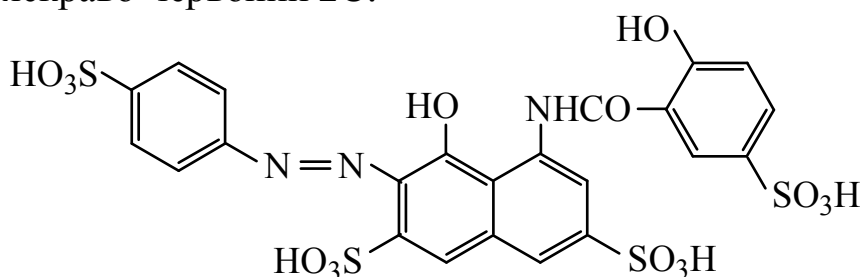
Дві молекули моноазобарвника насичують 4 із 6 координаційних зв'язки хрому; два останні зв'язують  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-OH}$  і інші групи кератину вовни, підвищуючи стійкість забарвлення.

У барвниках цього типу нітроген азогрупи не бере участі в утворенні комплексу, тому колір барвників під час комплексоутворення змінюється незначно.

Серед моноазопохідних саліцилової кислоти, в основному, зустрічаються жовті барвники. Як приклад оранжевого барвника Хромовий оранжевий:

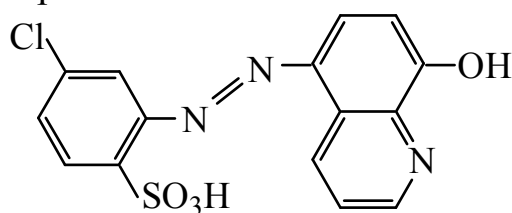


Необхідно відмітити, що, через низьку активність саліцилової кислоти, для азосполучення використовують тільки достатньо реакційноздатні діазоскладові. Тому для отримання глибоких кольорів доводиться використовувати “комбіновані” азо- або діазоскладові, які включають залишок саліцилової кислоти. Прикладом такого барвника є Хромовий яскраво-червоний 2С:



який утворюється під час азосполучення діазотованої сульфанілової кислоти з Н-кислотою, в якій аміногрупа ацильована сульфосаліциловою кислотою. Використання такої азоскладової з одного боку забезпечує чистоту і яскравість забарвлення (азосполучення проходить виключно за гідроксигрупою), а з другого боку забарвлення не змінюється після хромування (комплексоутворення проходить без зміни хромофорної системи).

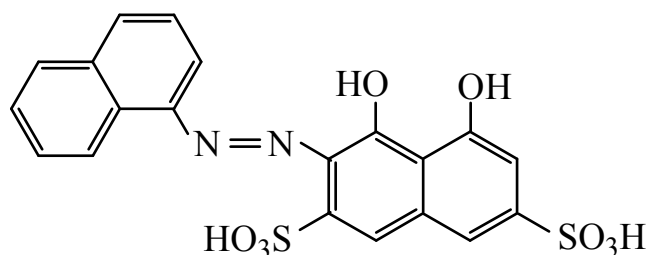
Б. Похідні 8-гідроксихіноліну. До цієї групи відносять барвники, в яких азоскладовою виступає 8-гідроксихінолін. Прикладом такого барвника є Хромовий оранжевий стійкий Ж:



Барвники цієї групи малочисельні і для нас викликають зацікавлення, в основному, з пізнавальної точки зору, як приклад утворення специфічного комплексу.

2. Барвники, що змінюють колір під час фарбування з хромуванням.

А. Похідні хромотропової кислоти. До цієї групи відносять барвники, в яких в якості азоскладової виступає хромотропова кислота. Барвники цієї групи останнім часом теж не мають особливого практичного значення. У комплексоутренні під час фарбування вступають дві *пері*-гідроксигрупи, які входять в хромофорну систему. Зрозуміло, що слід очікувати значної зміни кольору барвника. Так Хромотроповий 10С



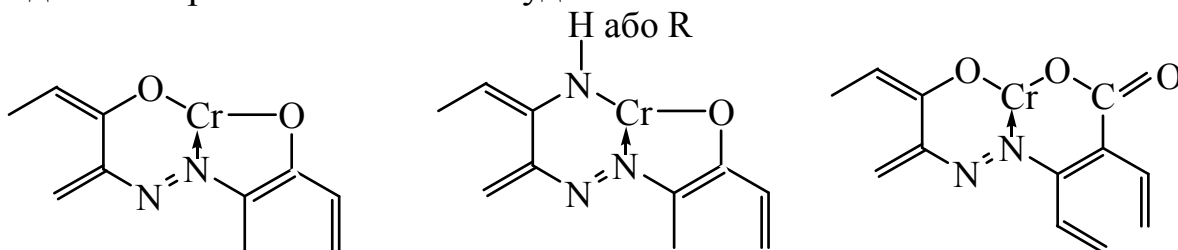
утворюється під час азосполучення діазотованого 1-нафтиламіну і хромотропової кислоти. Під час фарбування як кислотним барвником дає червоне забарвлення, а після хромування - глибоке чорне забарвлення з синім відтінком.

Б. Барвники, що містять в *орто*-положенні групи здатні до комплексоутворення. Це найбільша група хромових барвників як за кількістю представників, так і за різноманітністю забарвлення. У разі отримання хромових барвників цього типу використовують діазоскладові, які мають в *орто*-положенні до аміногрупи -ОН або -COOH групи, частіше всього *о*-амінофеноли і 1,2-амінонафтоли, які мають замісники -Cl, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, а також антранілову кислоту. Азоскладовими використовують гідрокси- або аміносполуки, що сполучаються в *орто*-положенні до -ОН або -NH<sub>2</sub> групи.

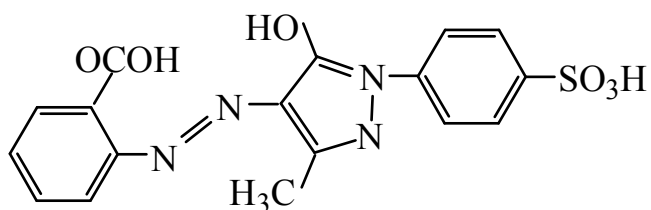
У свою чергу цю групу барвників можна розбити на три підгрупи:

- а) похідні *о,о*-дигідроксіазобарвників;
- б) похідні *о,о*-аміногідроксіазобарвників;
- в) похідні *о*-гідроксі-*о*-карбоксіазобарвників,

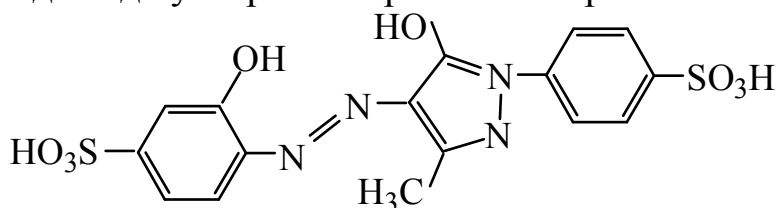
які дають з хромом комплекси будови:



Для отримання барвників жовтого кольору використовують як азоскладову похідні піразолону. Так у разі взаємодії діазотованої антранілової кислоти з сульфофенілметилпіразолоном утворюється Хромовий жовтий 5Ч:

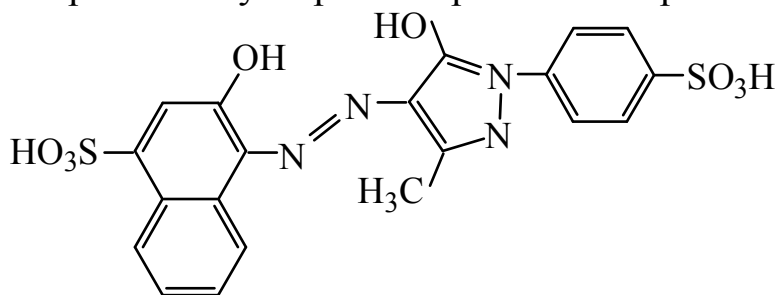


Азосполучення проводять за рН середовища 8,0-8,5, яке визначається розчинністю барвника. У випадку проведення азосполучення за нижчого значення кислотності середовища утворюється малорухома реакційна маса. Під час фарбування вовни як кислотним барвником дає чисте яскраво-жовте забарвлення. Після хромування забарвлення дещо поглиблюється, стає менш яскравим – жовте з червоним відтінком. Заміна діазоскладової на діазотовану 2-амінофенол-4-сульфонову кислоту призводить до утворення Хромового оранжевого 2Ч.

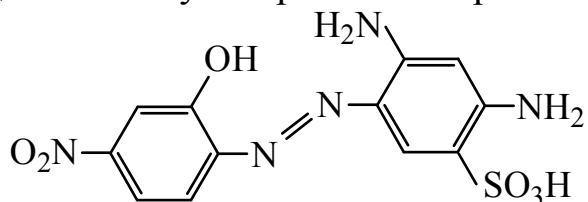


Використання більш стабільної діазоскладової дозволяє проводити азосполучення за дещо вищого значення рН - 8,5-8,8.

Наступна заміна діазоскладової на діазооксид приводить до поглиблення забарвлення і утворення Хромового червоного С:

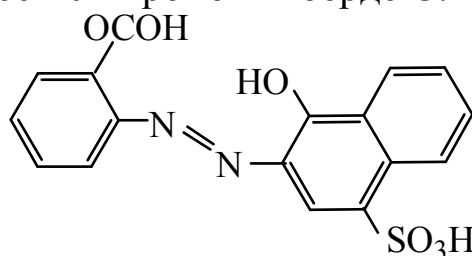


Як бачимо в ряду похідних піразолону вдається синтезувати від жовтого до червоного барвника залежно від природи діазоскладової. У випадку переходу до інших азоскладових вдається поглибити колір барвника. Похідні бензену як азоскладові використовуються не часто. Як правило їх використовують у разі необхідності отримати коричневі барвники. Прикладом може бути Хромовий коричневий 2Ч:



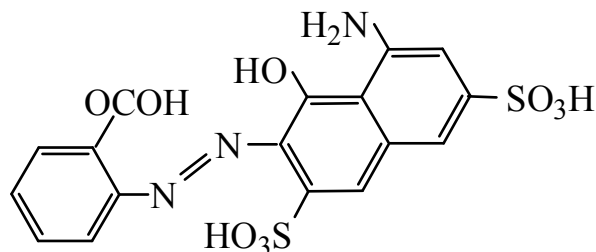
який отримують під час азосполучення діазотованого 4-нітро-2-амінофенолу з 1,3-фенілендіамін-4-сульфонатною кислотою. У зв'язку з тим, що азоскладова недостатньо активна, а діазоскладова стабільна, азосполучення доводиться проводити за нагрівання реакційної маси до 40-45°C і рН 4,0-4,5.

Використання в якості азоскладової похідних нафталіну дає можливість отримати барвники від бордового до зеленого. Так у випадку азосполучення діазотованої антранілової кислоти з кислотою Невіль-Вінтера утворюється Хромовий бордо С:



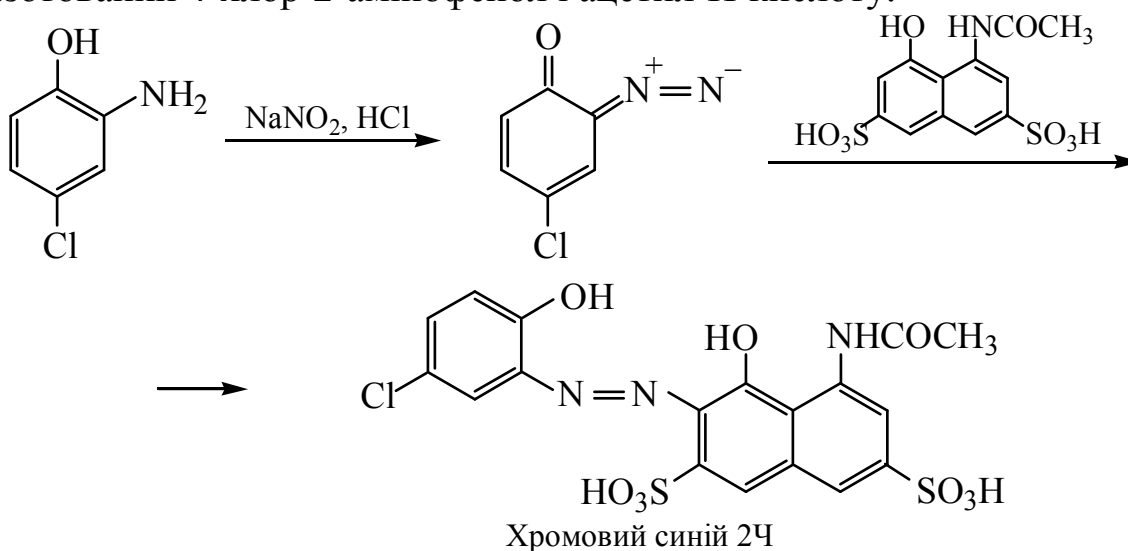
Барвник без хромування дає оранжево-червоне забарвлення, після хромування бордове з синім відтінком. Антранілову кислоту діазотують за рН до 2 і температури 5-10°C.

У разі заміни азоскладової на Н-кислоту утворюється Хромовий фіолетовий Ч:



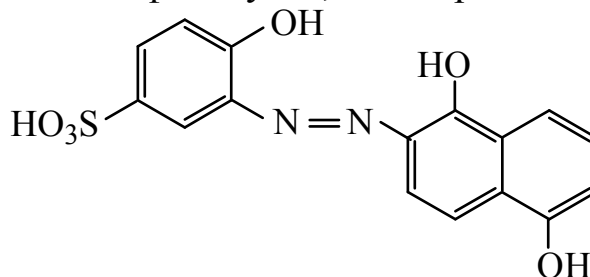
До хромування барвник червоний з синім відтінком, після хромування фіолетовий.

Під час синтезу Хромового синього 2Ч використовують діазотований 4-хлор-2-амінофенол і ацетил-Н-кислоту:



Отримують барвник азосполученням ацетил-Н-кислоти з діазотованим 4-хлор-2-амінофенолом. Діазотування 4-хлор-2-амінофенолу проводять за температури до 10°C і рН до 1,5. Азосполучення проводять за рН 7,5-8 і температури до 20°C впродовж 5-6 годин.

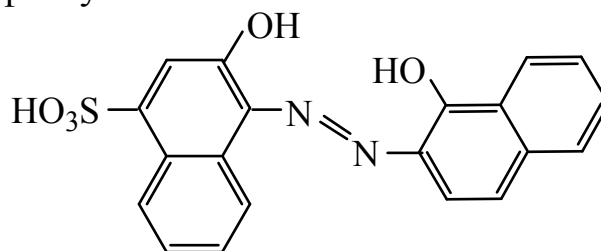
Хромовий чорний стійкий отримують азосполученням діазотованого 4-сульфо-2-амінофенолу з 1,5-дигідроксинафталеном:



Хромовий чорний стійкий

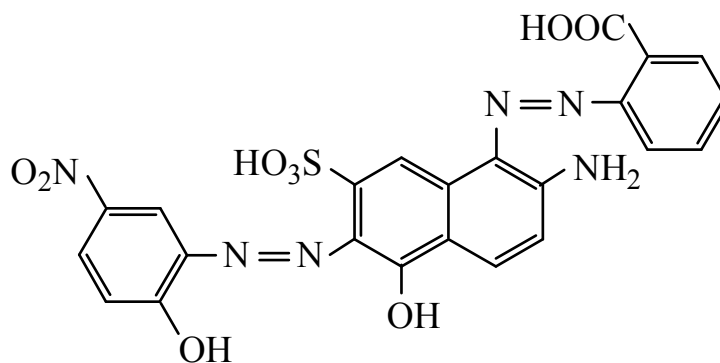
4-Сульфо-2-амінофенол діазотують за рН 4,2-4,5 і температури до 10°C. Азосполучення проводять за рН 13-13,5, температури до 10°C та присутності тіосульфату натрію, який запобігає окисненню 1,5-дигідроксинафталену.

Хромовий синьо-чорний отримують у разі азосполучення діазооксиду і 2-нафтолу:



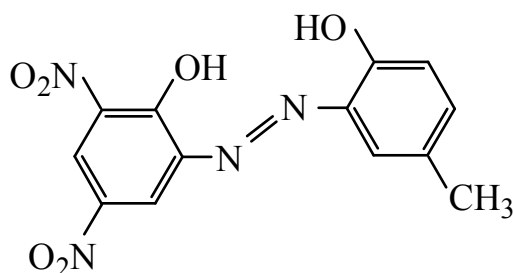
Для проведення синтезу таких сполук часто використовують специфічний метод підтримування рН, коли в реакційну масу завантажують суху соду. Такий метод дозволяє чітко у вузьких межах підтримувати величину рН середовища, що не завжди вдається під час контролю за рН-метром з догрузкою луку.

Більша частина хромових азобарвників належать до моноазобарвників, є серед них і дисазобарвники; важливим з яких є Хромовий чорний О:



Хромовий чорний О

За будовою однохромові барвники відрізняються від хромових тим, що містять не більше одної сульфогрупи або взагалі її не містять, тобто є слабокислотними барвниками. Прикладом однохромового барвника є оливковий Ж:



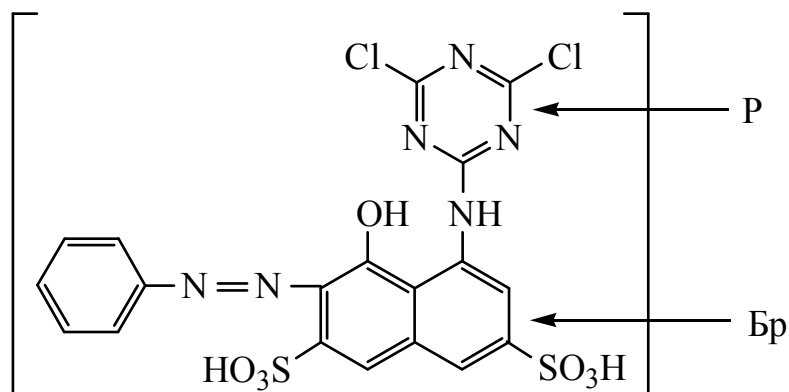
Однохромовий оливковий Ж

### 3.10. Активні барвники

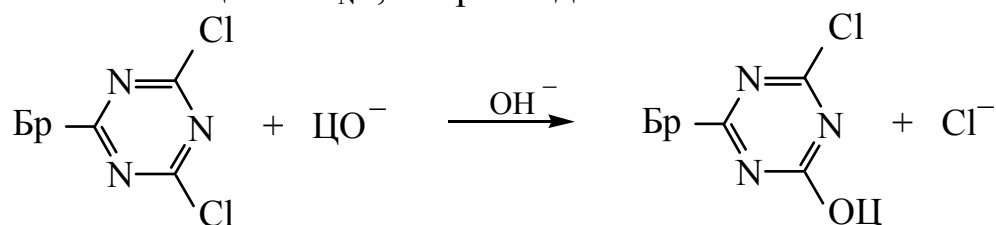
У випадку порівняння кислотних і хромових барвників видно, що утворення координаційного зв'язку барвник-метал-волокно на додачу до йонного зв'язку приводить до значного зростання міцності утримування барвника на волокні. Як наслідок барвник менше линяє під час прання, стійкіший до тертя, менше вимивається під дією органічних розчинників. Зрозуміло, що наступним кроком під час розробки нових барвників стали пошуки зміцнення зв'язку барвник-волокно. Такими барвниками виявились активні барвники, які фіксуються на волокні за допомогою ковалентного зв'язку. Бажаний ефект досягається введенням в молекулу барвника атома або замісника, які здатні легко взаємодіяти з активними центрами волокна з утворенням ковалентного зв'язку. Під час такої взаємодії утворюється сполука, властивості і ступінь стабільності якої визначаються хімічними властивостями активної групи. Завдяки хімічному зв'язку, при якому барвник стає частиною макромолекул волокна, забарвлення активними барвниками стійкі до прання і інших мокрих обробок, а також до тертя і дії розчинників, які вживають в процесі хімічного чищення одягу. У більшості випадків активні барвники використовуються для фарбування целюлозних волокон, значно рідше для поліамідних волокон.

Для активних барвників характерна присутність особливих реакційних груп, за допомогою яких вони в процесі фарбування вступають в реакцію з -ОН, -NH<sub>2</sub> і іншими групами волокон. Одним з перших активних барвників був Проціон яскраво-червоний М2Б:





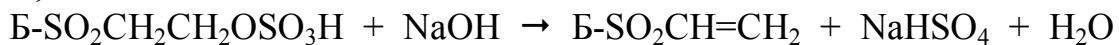
У молекулах активних барвників розрізняють дві головні частини, узяті у формулі Проціона яскраво-червоного М2Б в квадратні дужки і відмічені буквами Бр і Р. Бр – частина молекули від якої залежить колір барвника; її називають хромофорною системою, а Р – реакційна група, завдяки якій активний барвник зв'язується з волокном за механізмом нуклеофільного заміщення  $S_N2$ , наприклад:



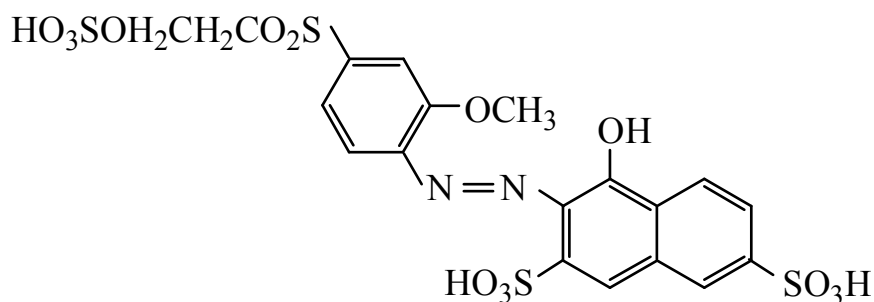
Тут  $ЦО^-$  целюлоза в іонізованій формі, в якій вона реагує з активними барвниками.

Розроблено кілька сотень типів активних атомів і груп, але практичне застосування знайшла обмежена кількість активних барвників. Основу асортименту активних барвників складають вінілсульфонові, триазинові і піримідинові барвники. Основним напрямком розробки нових активних барвників є введення в молекулу барвника одразу двох активних груп, які дають можливість значно збільшити ступінь фіксації барвника на волокні.

Вінілсульфонові барвники містять вінілсульфову групу –  $SO_2CH=CH_2$ , або частіше групи, які здатні під час фарбування продукувати, наприклад,  $\beta$ -сульфатоетилсульфонільну групу (сульфоестери оксіетилсульфонілів) –  $SO_2(CH_2)OSO_3Na$ . В умовах фарбування целюлозних волокон у лужному середовищі залишок сульфатної кислоти відщеплюється і утворюється вінілсульфонільна група, яка і взаємодіє з волокном.

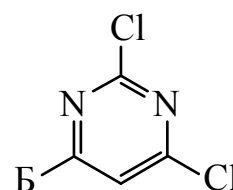
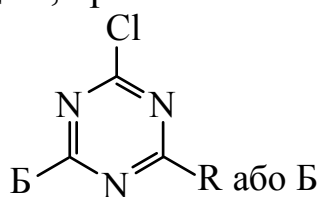
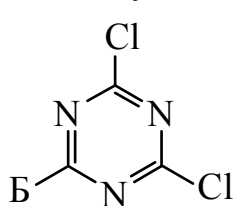


Процес фарбування проходить за температури 40-60°C і барвники випускаються з індексом "Т" – тепле фарбування. Прикладом такого барвника є Активний ясно-червоний 4ЖТ:



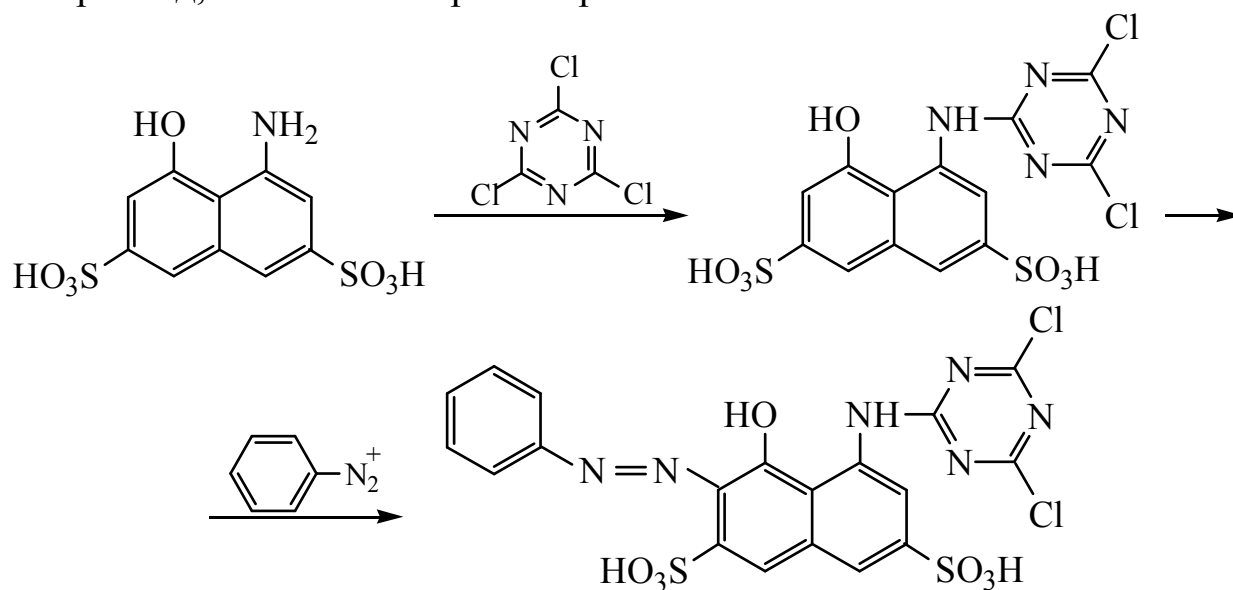
Активний ясно-червоний 4ЖТ

Триазинові і піримідинові активні барвники в основі мають відповідно триазинове або піримідинове кільце, в якості активного атома виступає хлор або, рідше, бром.



У похідних триазину – ціанурхлориду – перший атом хлору заміщується за температури 20-40°C і такі барвники випускаються з індексом "Х" – холодне фарбування. Другий атом у похідних триазину і перший атом в похідних піримідину заміщується за температури понад 60°C і такі барвники випускаються без індекса, що вказує на гаряче фарбування.

Існує три шляхи отримання активних трихлорціанурових барвників. За першими двома шляхами хлористий ціанур конденсують з азоскладовою і, а після азосполучення отримують активні барвники. Наприклад, Активний яскраво-червоний Х:

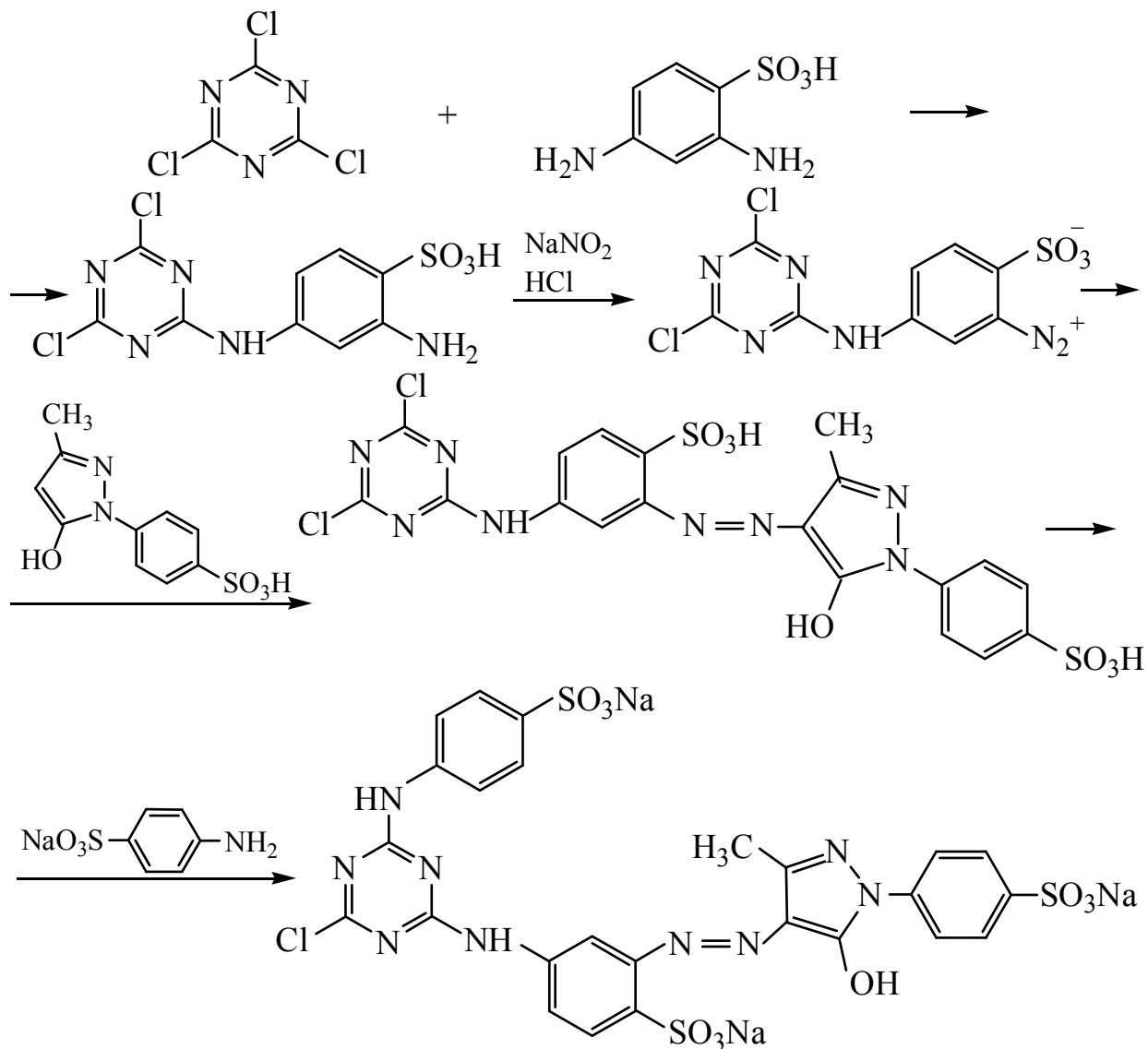


Активний яскраво-червоний Х

Важливим під час синтезу активних барвників таким методом є збереження активних груп, адже і азосполучення і конденсація проходить в слаболужному середовищі. Але реакція азосполучення

проходить за температури до 5°C, а заміщення другого атома хлору вимагає підняття температури до 40°C.

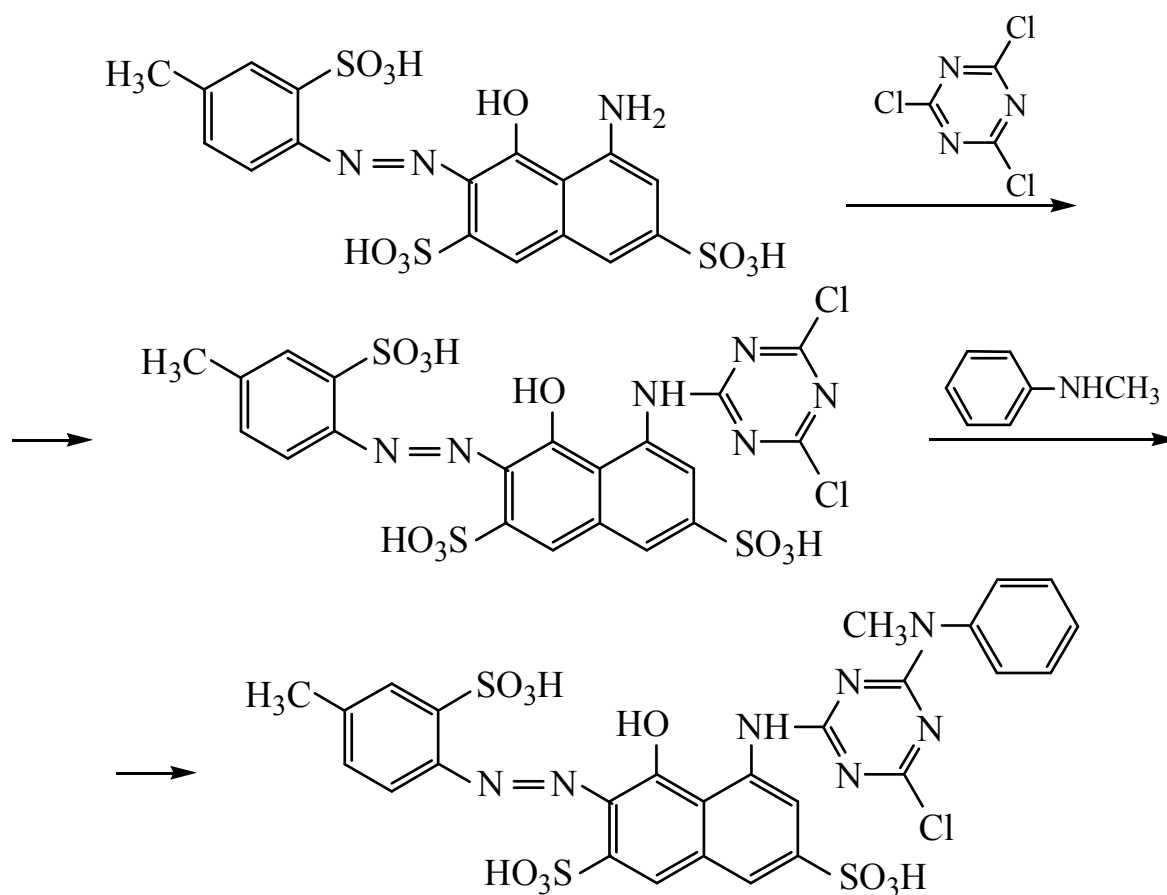
За другим методом хлористий ціанур конденсують з діазо складовою, продукт конденсації азотують і азосполучають. Наприклад, Активний жовтий:



Активний жовтий

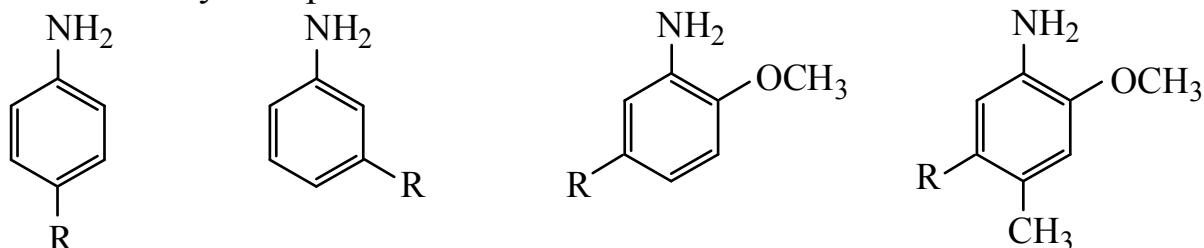
Діазотування продукту конденсації трихлорціануру і 2,4-діамінобензенсульфонатної кислоти проводять оберненим зворотнім методом додаючи хлоридну кислоту до розчину аміну та нітриту натрію за 0-5°C. Азосполучення проводять за рН 6,4-6,5 та температури 0-5°C.

Третій шлях синтезу – використання вже готової азосполуки, до складу якої входить вільна аміногрупа. Тобто носій забарвлення отримують в стандартних умовах, а приєднання до носія активних груп відбувається в умовах, коли в реакцію вступає тільки одна активна група (для триазинових і піримідинових моноазобарвників).



Активний яскраво-червоний 6С

Під час синтезу вінілсульфонових барвників найчастіше, використовують активні групи, що введені в барвник через діазоскладову. Наприклад:



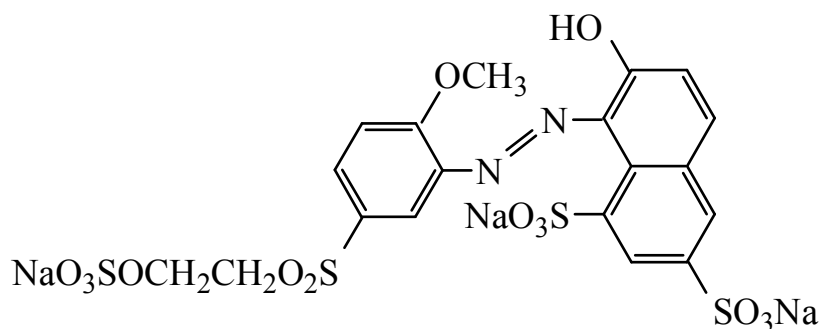
де:  $R - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$

На стадії азосполучення використовують як індивідуальні, так і сумішні азоскладові. Реакцію діазотування і азосполучення проводяться в умовах, коли ці реакції проходять достатньо активно, але активна група залишається без змін. Для збільшення світлостійкості та отримання барвників глибоких кольорів часто використовують мідні комплекси азосполук.

Для активних вінілсульфонових барвників, які використовуються для фарбування целюлозних волокон, важливим є низька субстантивність і висока розчинність. Це пов'язано з тим, що для досягнення високих показників міцності забарвлення необхідно щоб увесь барвник, який не вступив у реакцію з волокном, був відмитий. Для досягнення високої розчинності барвника як азоскладові

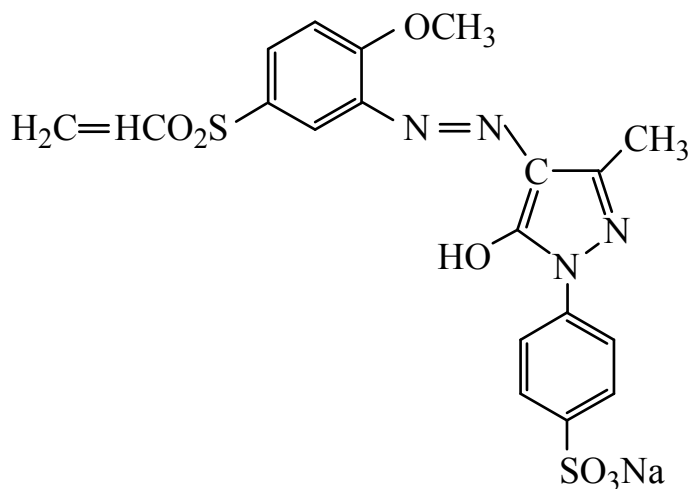
використовують сполуки, які мають щонайменше одну, а краще дві, сульфогрупи.

Для синтезу барвника Активного оранжевого ЖТ



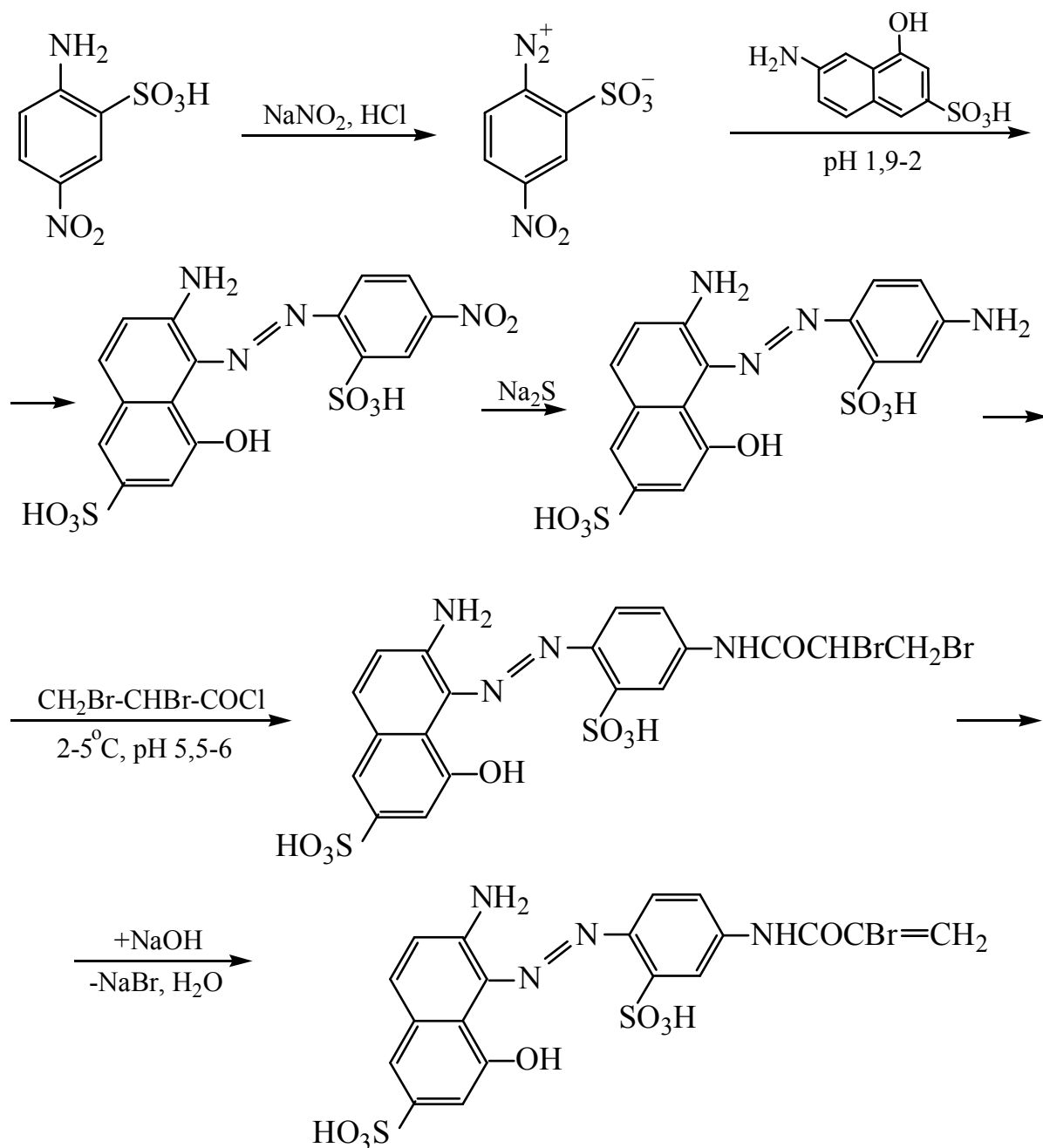
використовують як діазоскладову сірчаноокислий ефір 4-β-оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолу, як азоскладову – G-сіль. Так як отримана діазосполука слабокисла, а азоскладова слабоосновна (рК 8,7) слід очікувати оптимального значення рН азосполучення понад 9,5. Однак за рН вище 8,5 швидкість гідролізу активної групи стає значною. Виходячи з цього оптимальним значення рН азосполучення за кімнатної температури є величина 8,1-8,5.

Для фарбування вовни активні вінілсульфонові барвники, які містять сульфоестерну групу, на пряму використовувати не вдається. Але активну вінілсульфонову групу  $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  можна легко отримати гідролізом в лужному середовищі сульфоестерної групи. Аміни, які містять такі групи, діазотують і використовують для синтезу активних барвників для фарбування вовни з індексом «Ш».



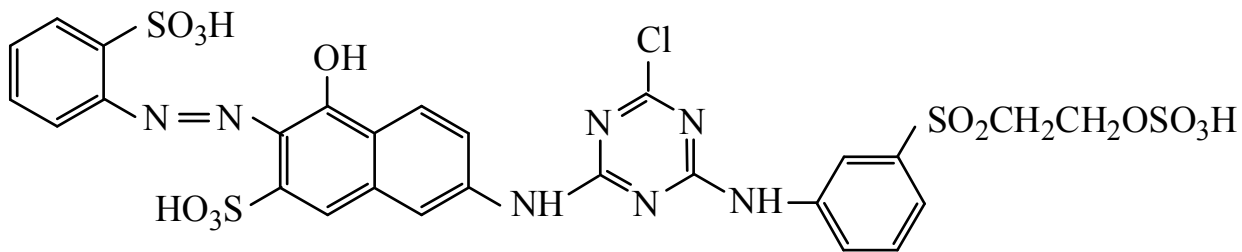
Активний жовтий 2ЧШ

Активну групу можна вводити і на заключній стадії синтезу. Наприклад, Лазазоль червоний В, який отримують за схемою:



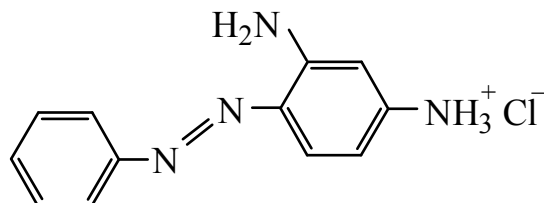
Заключну стадію дегідробромування проводять додаванням NaOH за температури 10-15°C та pH до 12.

Для збільшення ступеня фіксації активних барвників у молекулу барвника вводять кілька активних груп, як правило, різної природи, які відповідно фіксуються на волокні за різних умов. Прикладом таких барвників можуть бути похідні трихлорціануру, в яких один хлор заміщений на молекулу барвника, а другий, наприклад, на залишок аміну з вінілсульфоною групою.



### 3.11. Основні та катіонні азобарвники

Основні азобарвники малочисленні; практичне значення має Хризоїдин:



Хризоїдин отримують азосполученням бензендіазонію з *m*-фенілендіаміном.

Більшість катіонних барвників містять четвертинну амонієву групу  $\text{NR}_3^+$ , рідко високоосновні первинні, вторинні або третинні аміногрупи, які в умовах фарбування за  $\text{pH} \sim 4$  утворюють розчинні у воді солі. Молекула катіонного барвника не повинна містити кислотних груп, так як вони можуть утворювати внутрішні солі, що різко знижує її розчинність.

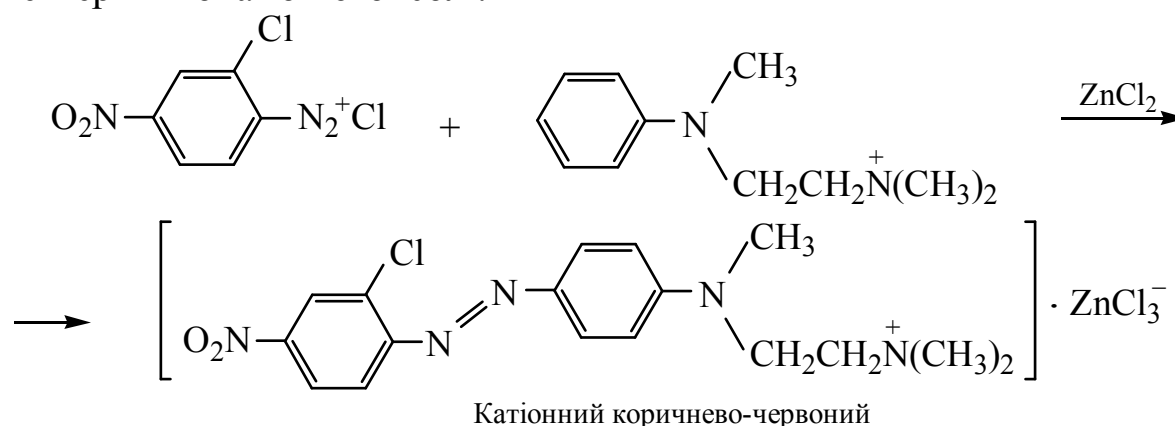
Катіонні азобарвники отримують за реакцією азосполучення та окислювального азосполучення. При цьому четвертинний нітроген отримують у процесі синтезу азосполуки, після синтезу азосполуки або вводять до складу діазо- або азоскладової. Катіонне угруповання може бути спряжене з хромофорною системою або входити до складу бічного ланцюга.

Як основний алкілюючий агент використовують диметилсульфат, зрідка диетилсульфат, алкільні естери ароматичних сульфокислот або алкілгалогеніди. Алкільний замісник, який вводиться для утворення четвертинної амонійної солі, незначно впливає на колір барвника. Аніон взагалі не впливає на забарвлення, але від нього залежить розчинність, гігроскопічність, здатність до кристалізації та інші фізичні властивості.

Ізоляція замісника основного характеру з хромофорною системою досягається за рахунок введення між ними метиленових груп. З четвертинною амонієвою групою найчастіше зв'язані алкільні замісники, іноді два з них утворюють циклічну систему неароматичного характеру. У деяких випадках три з чотирьох замісників біля атому нітрогену є гетероциклічною системою, наприклад залишок піридину. Бічний ланцюг в ароматичні азосполуки вводять через аміно- або моноалкіламіногрупу, ациламіногрупу, карбонільну групу,

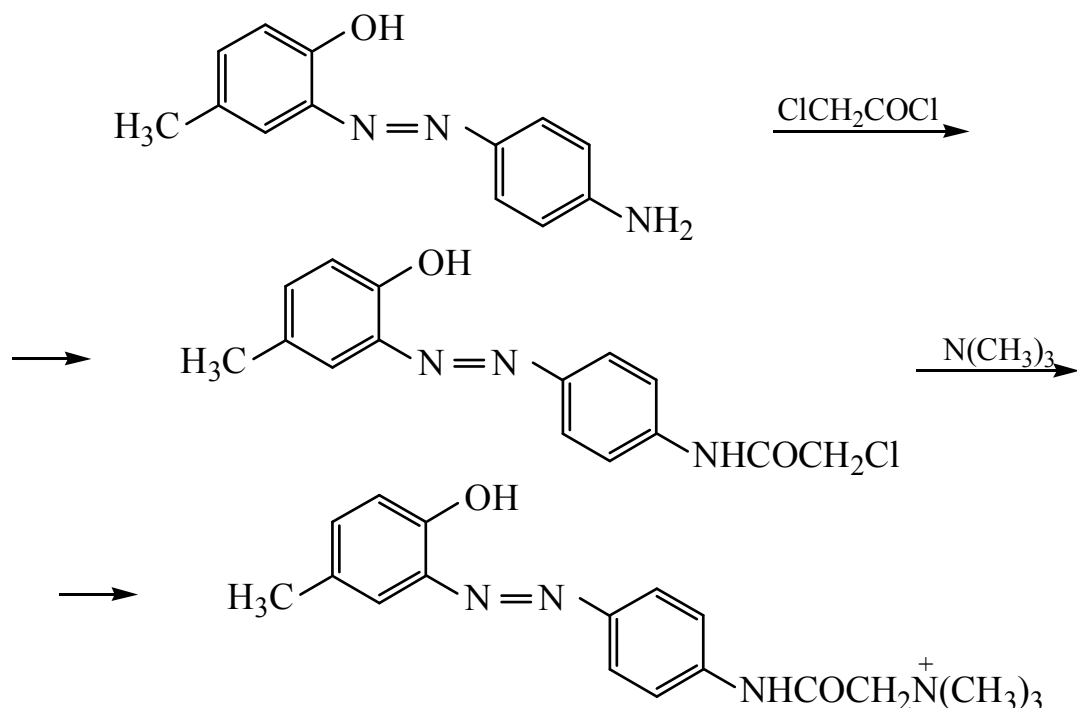
сульфонільну або сульфамідну групу. Цей ланцюг зв'язаний з ароматичним ядром через групи -NH-, -NR-, -O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>NH- і деякі інші.

Введення алкільного ланцюга в аміногрупу викликає поглиблення кольору, тому такі похідні азобензену дають яскраве оранжеве або червоне забарвлення. Так Катіонний коричнево-червоний отримують азосполученням 4-нітро-2-хлоробензендіазонію з похідним діалкіланіліну, що містить в аліфатичному залишку угруповання четвертинної амонієвої солі.



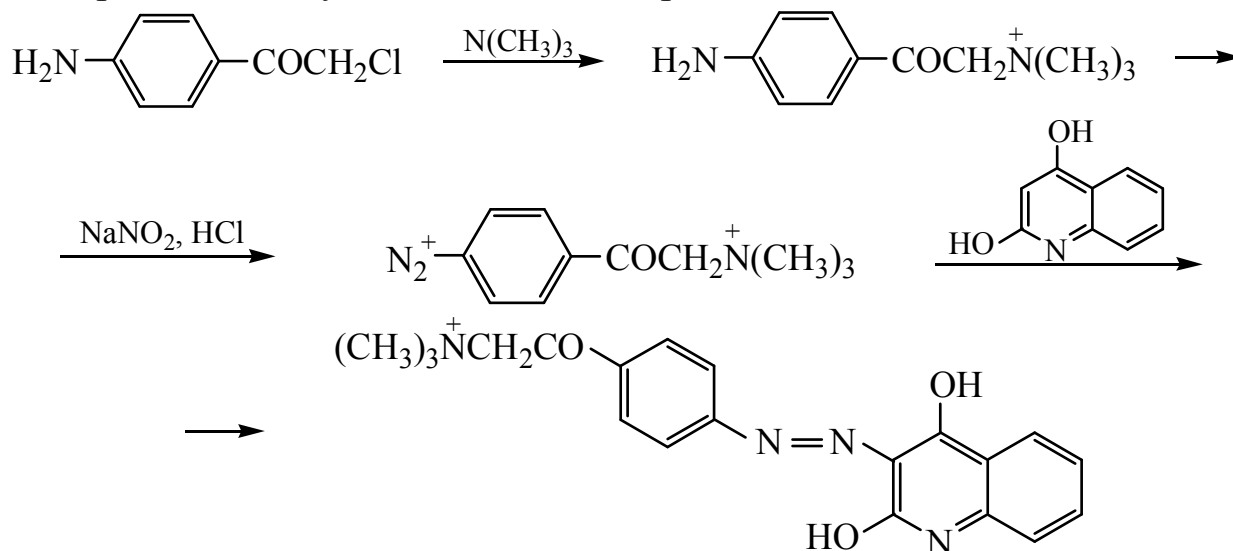
Продукт азосполучення добре розчинний у воді, тому для виділення його осаджують ZnCl<sub>2</sub>.

Введення ацильного залишку в аміногрупу викликає підвищення кольору, тому, у даному випадку, цінними є барвники жовтого кольору. Так жовтий барвник отримують ацилюванням хлорацетилхлоридом 4-аміно-2'-гідрокси-5'-метилазобензену з наступною обробкою триметиламіном.

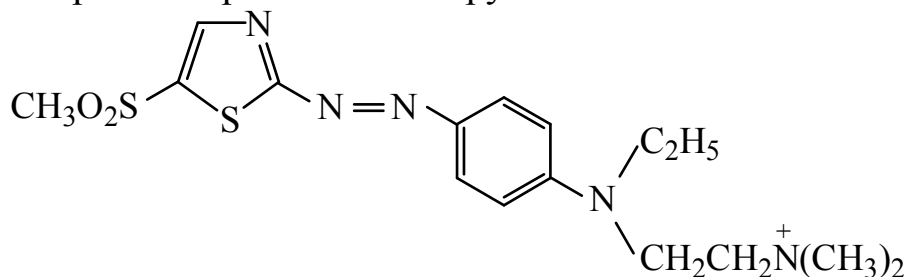




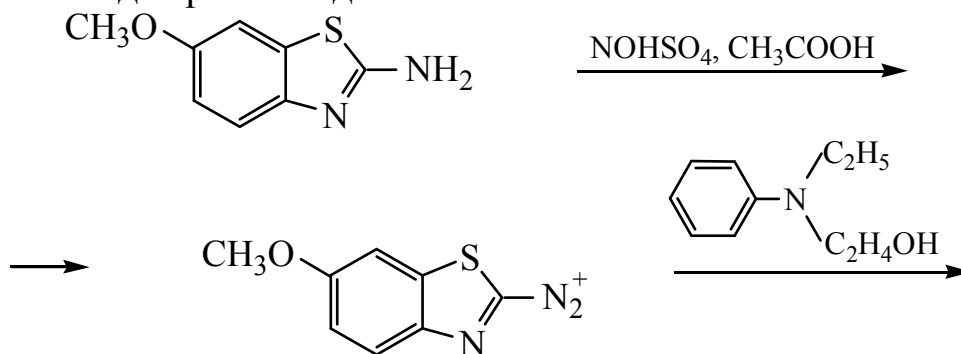
Прикладом ароматичних азобарвників, у яких основна група введена в діазоскладову через карбонільну групу, є похідні 4-амінофенацилтриметиламонію. Такі похідні у разі азосполучення 2,4-дигідроксихіноліну дають жовті азобарвники:

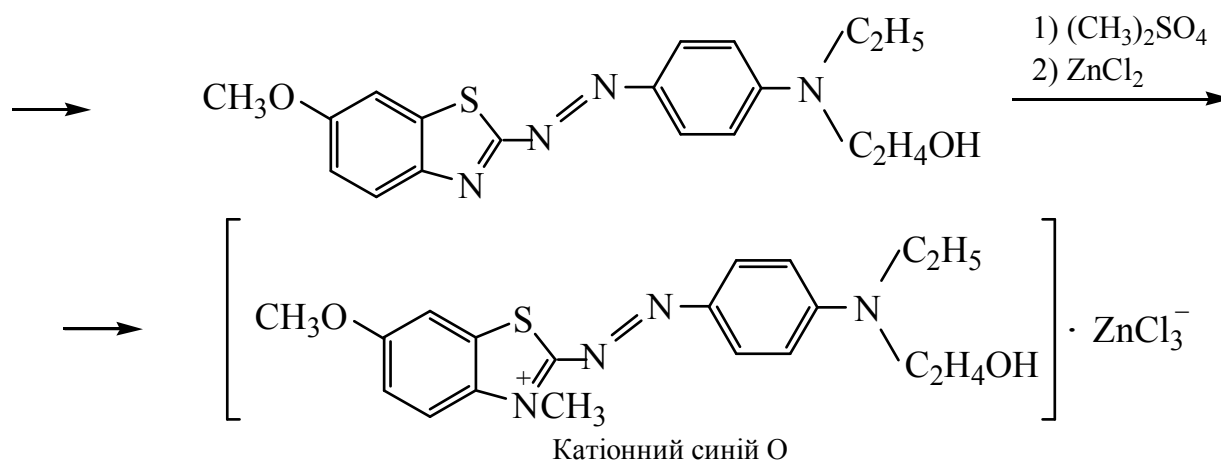


У разі використання гетероциклічних похідних вдається отримати азобарвники з більш глибоким забарвленням. Так, азосполучення діазотованого 2-аміно-5-метилсульфонілітіазолу з N-етил-N-(β-диметиламіноетил)-аніліном і наступною обробкою диметилсульфатом отримують барвник червоного кольору.



Для отримання більш глибоких кольорів четвертинна амонієва група має входити до складу гетероциклічного фрагмента. Так кватернізація нітрогену в похідних бензеназобензтіазах поглиблює забарвлення від червоного до синього.

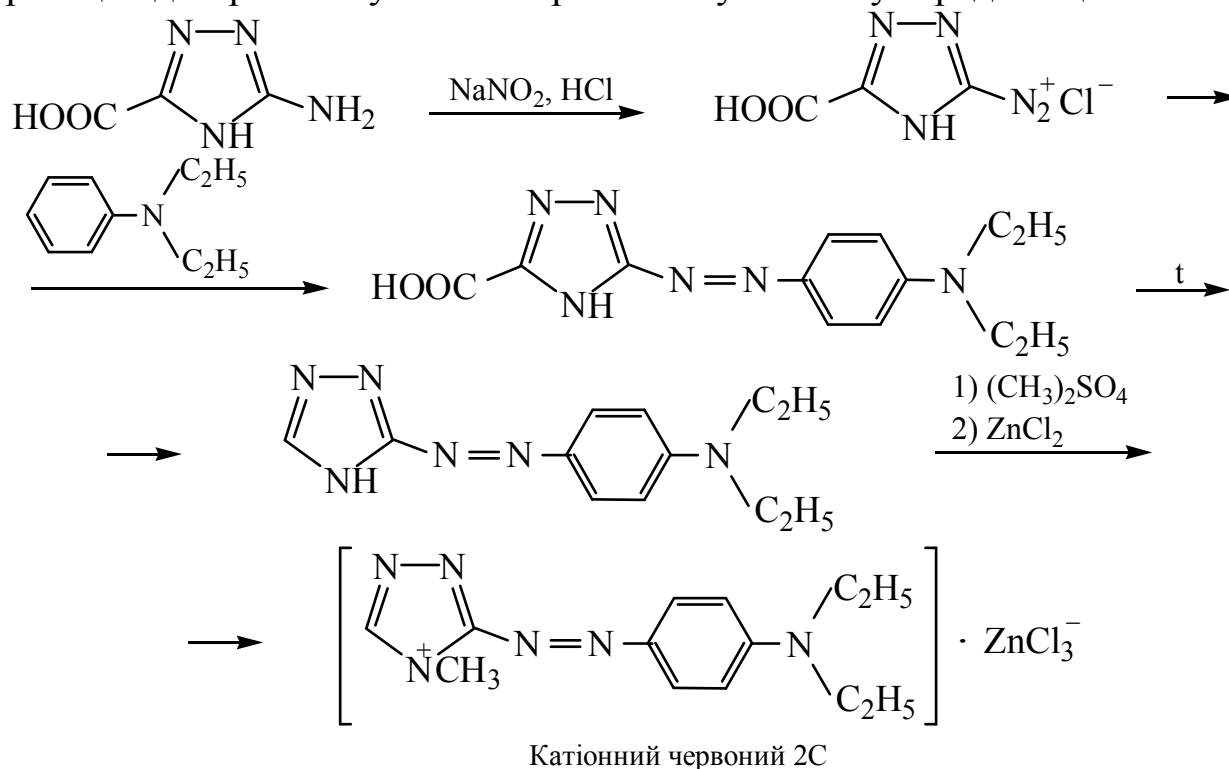




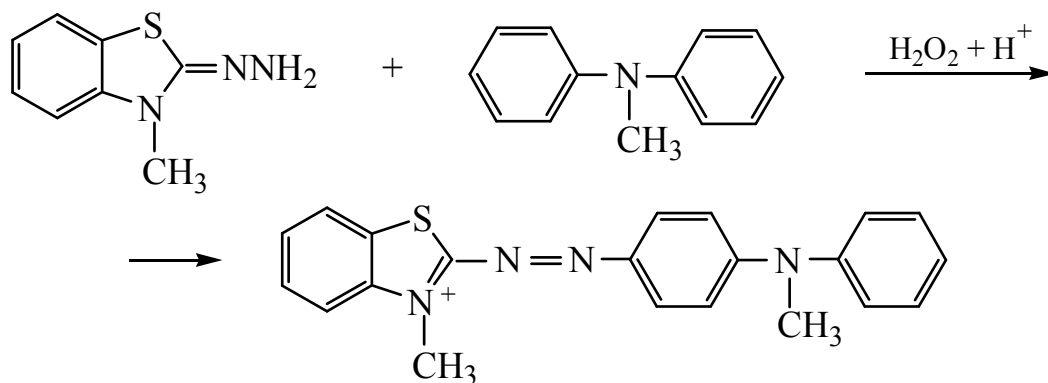
Метилування нітрогену проводять диметилсульфатом в органічному розчиннику.

Гетероциклічні аміни після діазотування, азосполучення та кватернізації дають наступне забарвлення: похідні 3-аміно-1,2,4-триазолу і 3-амінопіридину – оранжеве і червоне; похідні 2-амінобензтіазолу від червоного до синього; похідні 2-амінопіридину, 2-амінохіноліну і 2-амінобензімідазолу від червоного до синього.

Діазотування 3-аміно-1,2,4-триазол-5-карбонової кислоти і азосполучення з N,N-діетиланіліном проходить у звичайних умовах. Тому для синтезу Катіонного червоного 2С додатково проводять реакцію декарбоксилювання нагріванням у кислому середовищі.



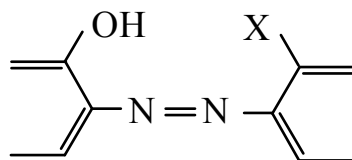
Прикладом окиснювального сполучення є утворення Астразона синього ГЛ під час взаємодії 2-гідразоно-3-метилбензотіазолу з N-метилдифеніламіном у кислому середовищі. Як окисник в даному випадку використовують пероксид гідрогену.



### 3.12. Металокомплексні барвники

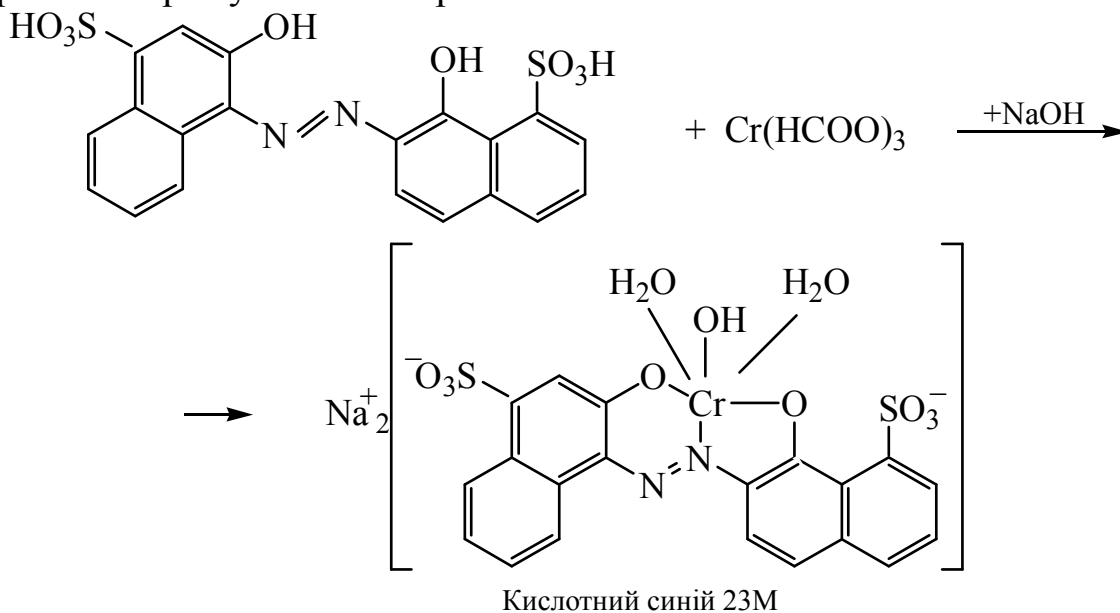
Азосполуки здатні давати комплексні сполуки з металами під час фарбування за протравою солями металу. Але часто використовують азобарвники, до складу яких вже входять йони металів, як центрального атома, а азосполуки виступають як ліганди.

Металовмісними називають азобарвники, що є комплексними сполуками металів, а введення металу називають металізацією. Кислотні металокомплексні азобарвники були випущені вперше в 1924 р., їх одержували дією солей хрому(III) на моноазобарвники, що містять в сусідніх ароматичних ядрах в *орто*-положеннях до азогрупи дві гідроксильні групи або одну -OH і одну -NH<sub>2</sub> або -COOH, тобто містять угруповання:



де: X = -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH

Зокрема, барвник Кислотний синій 23М отримують металізацією форміатом хрому моноазобарвника:



Кислотний синій 23М містить один йон металу на одну молекулу моноазобарвника. Такі барвники називають комплексами складу 1:1. Використовують також комплекси де на один йон металу припадає дві молекули барвника (комплекси складу 1:2) та змішані комплекси складу 2:3.

Технологія отримання металокомплексних азобарвників полягає в отриманні барвника і його подальшій металізації. У деяких випадках металізацію проводять після першого азосполучення, моноазобарвник металізують, а потім використовують отриманий металізований моноазобарвник як азо- або діазоскладову.

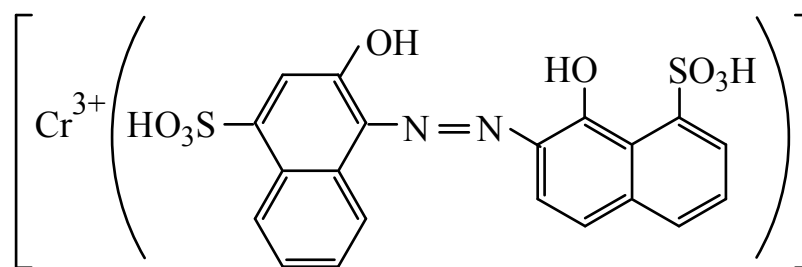
#### *Будова і властивості металокомплексних азобарвників*

Створюючи комплекс, центральні йони металів-комплексоутворювачів – можуть вступати у зв'язок з певним числом йонів або молекул - лігандів. Це число називають координаційним. Для найважливіших у хімії азобарвників металів координаційні числа рівні: Cu(II) – 4, Cr(III) – 6, Co(III) – 6, Ni(III) – 6, Fe(III) – 6.

Ліганди можуть бути йонами або нейтральними молекулами (молекула барвника,  $H_2O$ ,  $NH_3$  і ін.). Ліганди розділяють на монодентатні (наприклад  $Cl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ) і полідентатні. До останніх належать молекули азобарвників певної будови. Полідентатні ліганди можуть створювати хелатні (циклічні) комплекси. Особливо стійкі п'яти- і шестичленні кільця. Металовмісні азобарвники мають саме хелатну будову.

У Кислотному синьому 23М і інших барвниках цього типу в комплексоутворенні беруть участь йонізовані гідроксигрупи азобарвника і один з атомів нітрогену азогрупи. Оскільки координаційне число хрому 6, він може приєднати ще 3 різних ліганди. Це можуть бути молекули води, інші нейтральні частки або аніони кислотних залишків, а за  $pH > 7$  частина або всі молекули води замінені гідроксид-іонами. Комплексний йон частіше всього є аніоном, але може бути і катіоном або нейтральною молекулою.

Необхідно відзначити також, що зв'язки в комплексах з лігандами – як з йонами, так і з нейтральними молекулами, – часто міцніші звичайних хімічних зв'язків. Зображення одних зв'язків в комплексі суцільною стрілкою говорить тільки про походження цих зв'язків, а не про істинний стан валентних електронів. Тому в сучасних роботах вважають за краще зображати комплексні зв'язки звичайною рисою. У комплексах типу Кислотного синього 23М лігандами є молекула моноазобарвника і, умовно, молекули води і гідроксид-іони (точні аналітичні дані в більшості випадків відсутні). У процесі фарбування, молекули води заміщаються на  $-NH_2$ - й  $-OH$  групи кератину вовни і інших

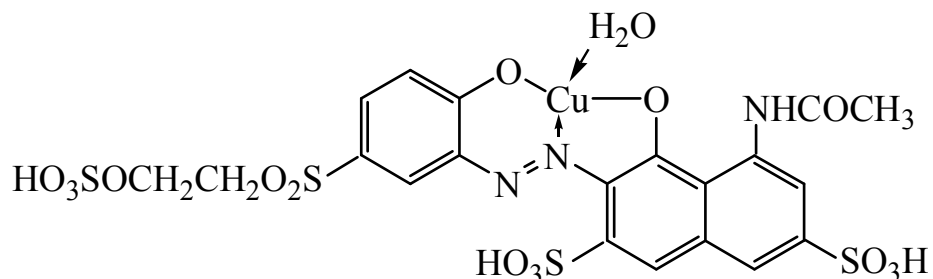
$$\left[ \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Cr}(\text{L})_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} \right]_{\text{a60}}$$


Комплексоутворювання різко змінює властивості азобарвників даного типу, а саме: колір значно поглиблюється; стійкість до дії світла, хімічних реагентів на нагрівання (здатні витримувати температуру до 250°C без розкладу) значно зростає, що пояснюється участю в утворенні комплексу (зв'язуванням) рухливих електронодонорних -ОН або -NH<sub>2</sub> груп, а також атома нітрогену азогрупи. Вихідні *o,o'*-дигідроксиазобарвники є індикаторами, а їх комплекси стійкі до зміни рН.

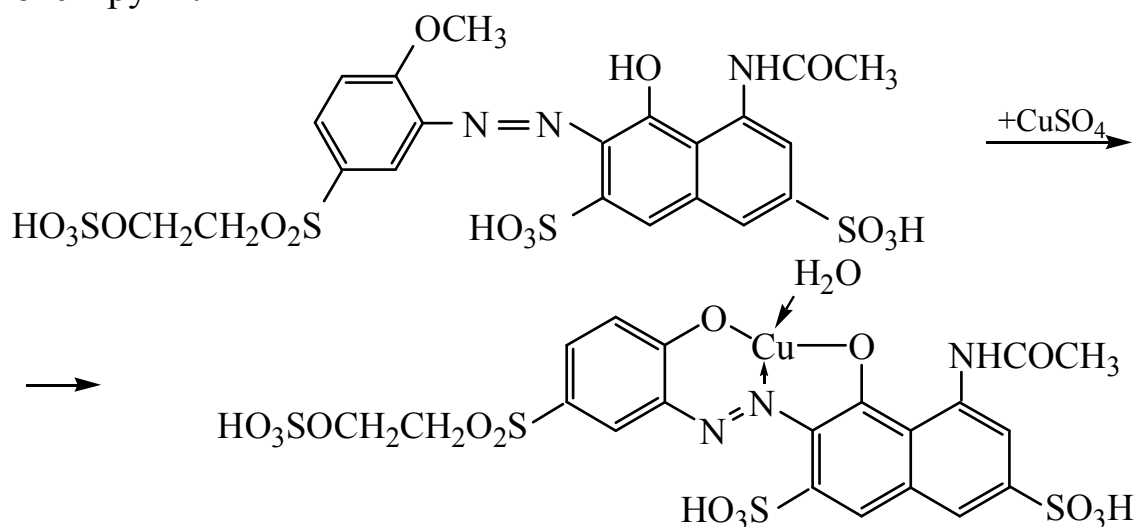
Оміднення найчастіше використовують для збільшення світлостійкості барвників для целюлозних волокон. Слід відмітити, що обробку солями купруму часто проводять і після фарбування. У таких випадках зафарбовану тканину обробляють, звичайно, сульфатом купруму (у кількості 1-3% від ваги тканини) у присутності оцтової або мурашиної кислоти (0,6%) впродовж 30 хв. за 60°C. Такий спосіб дозволяє збільшити світлостійкість на 3-4 одиниці. Одночасно підвищується і стійкість до прання.

Як виявилось стійкість до прання у випадку оброблених солями купруму тканин зменшується після кількаразового прання, що вказує на недостатню міцність зв'язку купруму з барвником. Кращі результати отримують у разі оміднення барвника в процесі виробництва.

До класу оміднених барвників відносять Активний червоно-фіолетовий 2ЧТ:

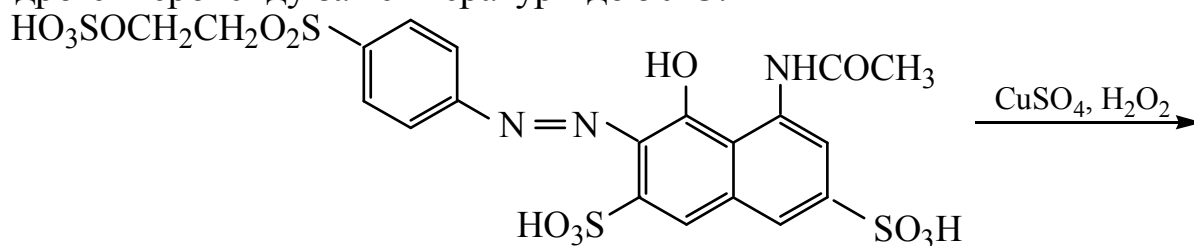


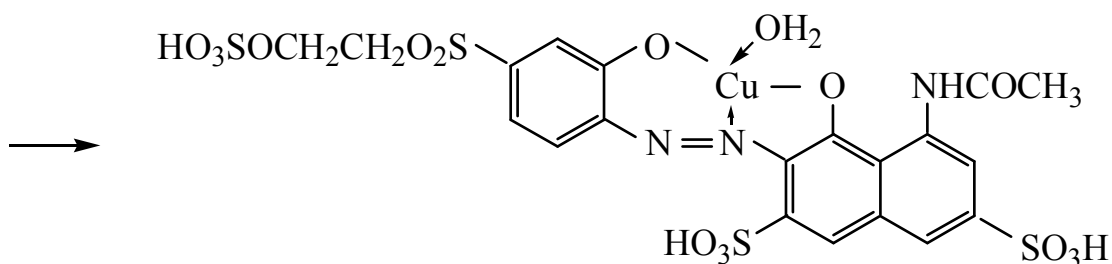
Моноазобарвник отримують азосполученням діазотованого сірчаноокислого естеру 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізола з ацильованою Н-кислотою. Азосполучення проводять за рН 5,5-5,9. Оміднення проводять на кипу з невеликим надлишком сульфату купруму за рН 4-5. Оміднення проходить з одночасним деалкілюванням метоксигрупи:



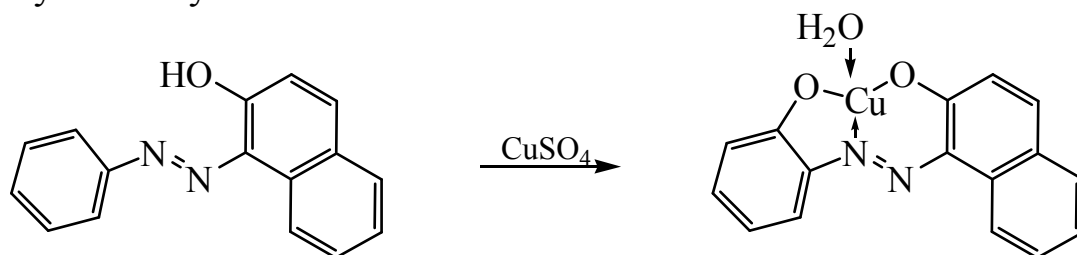
Активний червоно-фіолетовий 2ЧТ

У деяких випадках оміднення супроводжується окисненням з введенням в *орто*-положення до азогрупи гідроксигрупи, як у барвнику Активному яскраво-фіолетовому 4ЧТ. Барвник отримують азосполученням сірчаноокислого естеру 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну з наступним омідненням сульфатом купруму в присутності гідрогенпероксиду за температури до 50°C:





Як окисник може використовуватися пероксид натрію, солі надкислот сульфуру. За присутності солей купруму проходить заміна *орто*-хлору на гідроксигрупу з утворенням мідного комплексу *о,о'*-дигідроксиазобарвників. Реакція проходить легко за нагрівання до 50°C у присутності лужних агентів:



### Комплекси, що містять хром

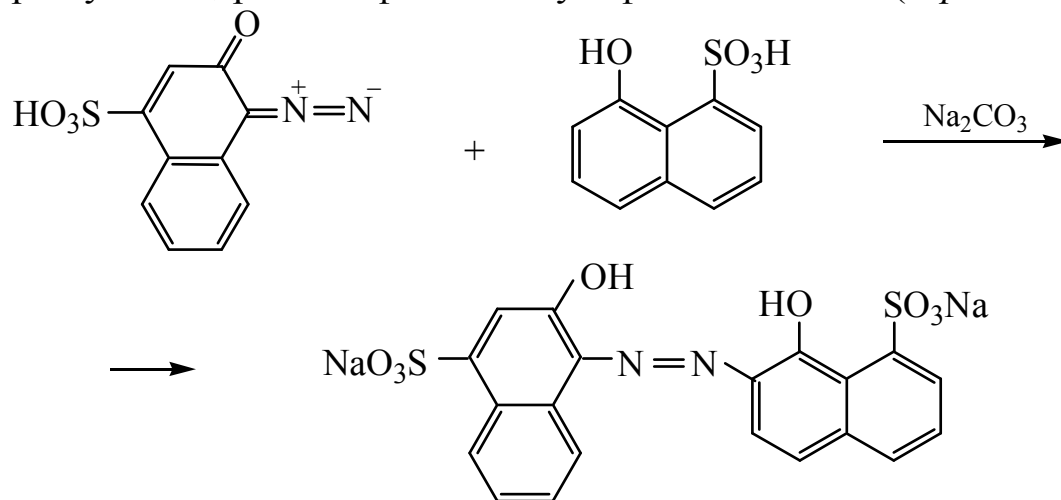
Однієї гідроксигрупи недостатньо для утворення стійкого координаційного комплексу з хромом. Хромові комплекси *о,о'*-дигідроксиазобарвників володіють значно вищою стійкістю до дії кислот і лугів, ніж відповідні мідні комплекси. Особливі властивості таких хромових комплексів пояснюють причини значно ширшого використання хрому для кислотних протравних барвників. Порівняння фарбованих зразків протравними і барвниками, які містять хром, показує, що останні за стійкостями забарвлення практично не поступаються першим, а за чистотою забарвлення дещо чистіші.

Під час хромування азобарвників залежно від умов проведення реакції утворюються комплекси двох типів: барвники в яких на одну молекулу азопродукту припадає одна молекула хрому – комплекси 1:1; барвники в яких на дві молекули азосполуки припадає одна молекула хрому – комплекси 1:2.

*Хромові металкомплексні барвники складу 1:1.* Синтез металкомплексних барвників складається з отримання початкових моноазобарвників і комплексоутворення, у разі хромових комплексів — хромування. Для отримання моноазобарвників такої будови застосовують діазоскладові, що містять в *орто*-положенні до аміногрупи  $\text{OH}$ - або  $\text{COOH}$ -групи, звичайно *о*-амінофеноли і *о*-амінонафтоли із замісниками  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  і іншими, а також антранілову кислоту і її похідні.

Азоскладові, що використовують для синтезу металовмісних барвників, повинні сполучатися в *орто*-положення до груп  $\text{-OH}$  або  $\text{-COOH}$ .

NH<sub>2</sub>. Найчастіше використовують 1-феніл-3-метилпіразолон-5 та його 3'-, 4'-сульфоїкислоти, а також  $\alpha$ - і  $\beta$ -нафтоли і їх сульфоїкислоти.  $\alpha$ -Нафтол сполучається з хинондіазидами переважно не в *пара*-, а в *орто*-положення до OH-групи, утворюючи барвники необхідної будови; так само реагує і 8-гідроксинафтален-1-сульфонова кислота (*пері*-кислота):

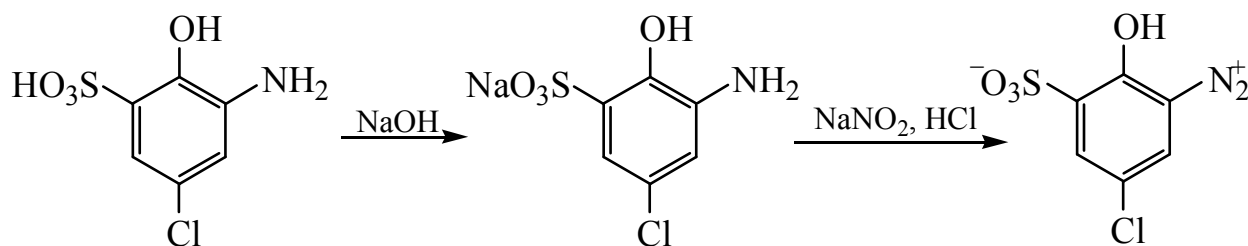


моноазобарвник для Кислотного синього 23М

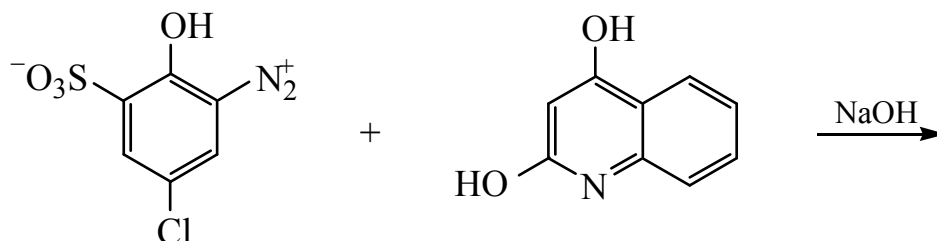
Перетворення моноазобарвників вказаної вище будови в хромові комплекси 1:1 (хромування) досягається нагріванням водних розчинів моноазобарвників з солями Cr<sup>3+</sup>, найчастіше Cr(HCOO)<sub>3</sub>, Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> або CrCl<sub>3</sub>, за температури 100-150°C, тиску 1-3 ат і рН 2÷4.

Після закінчення хромування звичайно реакційну масу нейтралізують їдким натром для отримання добре розчинних у воді натрієвих солей барвників.

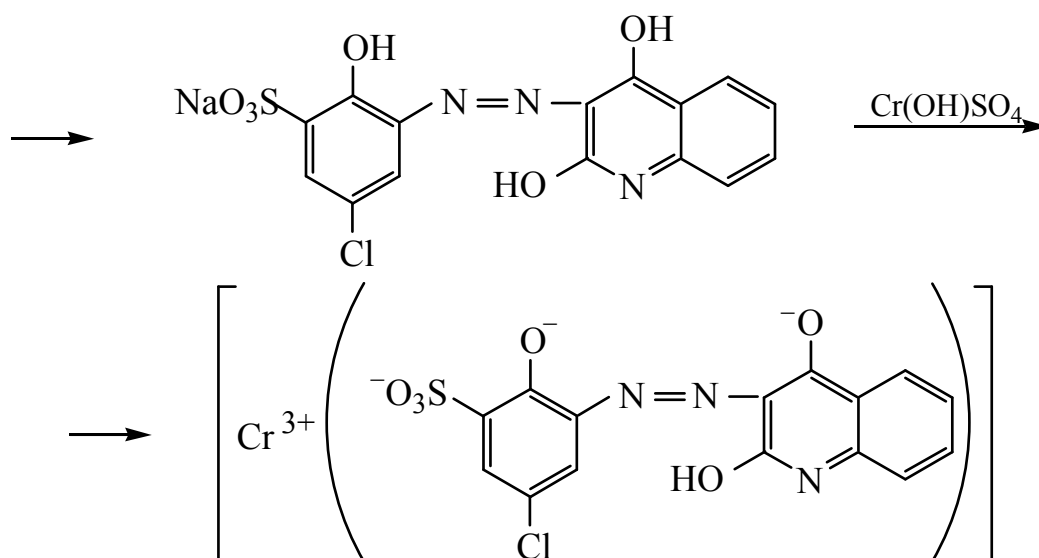
Хромовий комплекс 1:1 – Аніонний бордо СМ отримують діазотуванням 3-аміно-2-гідрокси-5-хлоробензесульфонатної кислоти:



Азосполучення з 2,4-дигідроксихіноліном проходить за температури 18°C і рН 9-10:



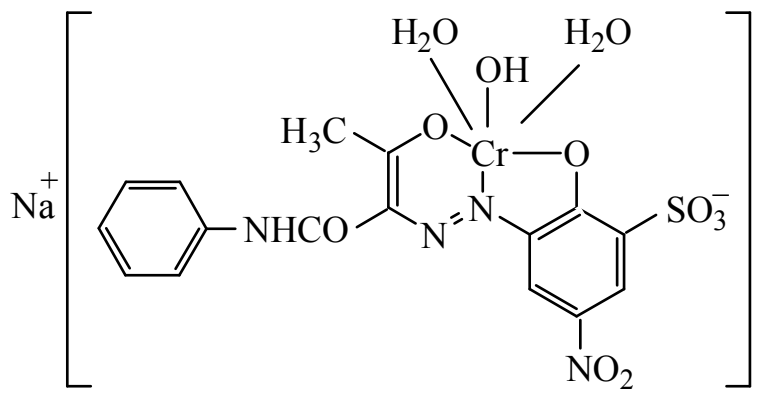




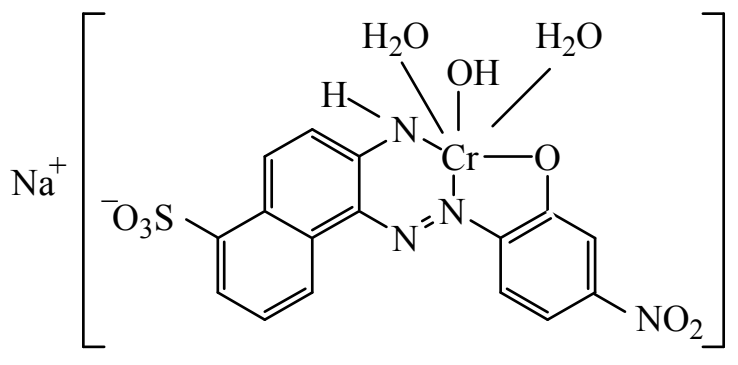
Аніонний бордо СМ

Хромування проходить на кипу за рН 0,5-1,0.

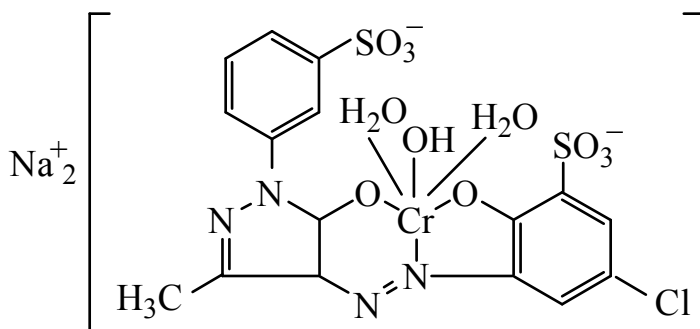
Хромовмісні барвники складу 1:1 є всіх кольорів. Вони застосовуються переважно для фарбування чистої вовни і натурального шовку; одержувані забарвлення стійкі до світла, прання і інших дій. Такі барвники також застосовуються для фарбування шкіри, кожушини, анодованого алюмінію тощо. Типовими представниками, окрім Кислотного синього 23М, є Кислотний жовтий 4ЧМ, Кислотний червоний 4ЖМ, Кислотний зелений ЖМ:



Кислотний жовтий 4ЧМ



Кислотний зелений ЖМ

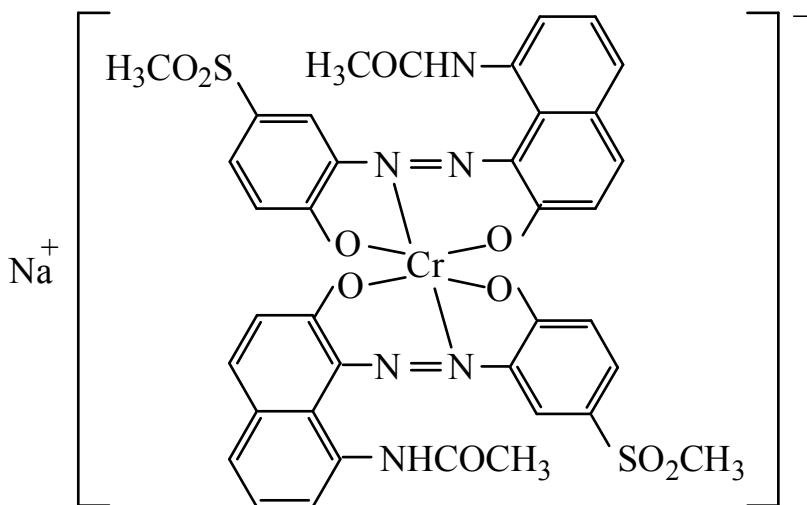


Кислотний червоний 4ЖМ

Хромові металкомплексні барвники складу 1:1 містять одну або дві сульфогрупи. Вони належать до сильнокислотних барвників і для фарбування такими барвниками у ванну вводять до 10% глауберової солі і 6-8% концентрованої сульфатної кислоти (рН ~ 2) від ваги вовни. Отримані фарбовані зразки мають високі показники стійкості до кип'ятіння з мінеральною кислотою, але чутливі до дії багатоосновних кислот, таких як лимонна, винна, щавелева. Фарбування в сильнокислому середовищі приводить у деяких випадках до зменшення міцності вовняного волокна.

Хромові металкомплексні барвники складу 1:2. З 1949 р. почали випускати кислотні металовмісні азобарвники нового типу, що містять один атом металу, зазвичай Cr або Co, на дві молекули азобарвника — металокомплексні дисазобарвники. На відміну від комплексів 1:1 в комплексах 1:2 звичайно немає сульфогруп, але є сульфамідні групи, найчастіше  $\text{SO}_2\text{NH}_2$  або  $\text{SO}_2\text{NHAlk}$ , або алкілсульфонільні, наприклад  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ . Ці групи утворюють водневі зв'язки з молекулами води, сприяючи розчиненню барвників.

Типовим представником кислотних металкомплексних дисазобарвників є Іргалан сірий БЛ:



Іргалан сірий БЛ

У комплексах 1:2 хром і кобальт, що мають координаційне число 6, міцно зв'язані з 6 лігандами, тобто насичені. Тому ці барвники, на відміну від комплексів 1:1, не утворюють з протеїновими волокнами

координаційних зв'язків. Вони міцно утримуються волокном силами Ван-дер-Ваальса. Можливе також утворення йонного зв'язку між комплексом 1:2, що є досить сильною кислотою, і основними групами вовни.

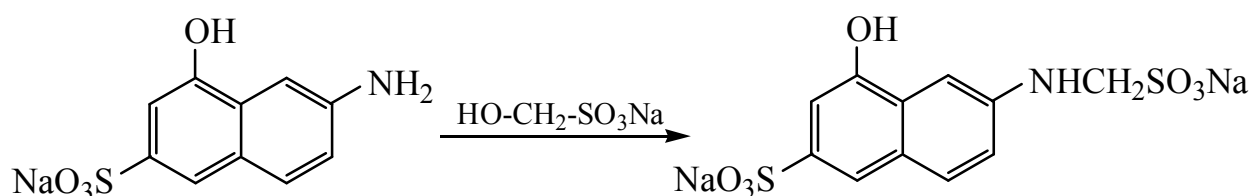
Для отримання металокомплексних дисазобарвників застосовуються діазо- і азоскладові, що містять сульфамідні або алкілсульфонільні групи. Як діазоскладові часто використовуються *o*-амінофеноли, що містять у положеннях 4 і 5 групи  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ , а також  $-\text{Cl}$  і  $-\text{NO}_2$ . Як азоскладові для барвників жовтого кольору застосовують аніліди ацетооцтової кислоти, що містять у фенільному залишку  $-\text{Cl}$  і інші замісники; для оранжевих, яскраво-червоних і червоних барвників 1-феніл-3-метилпіразолон-5, незаміщений або з  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  і іншими замісниками у фенільному залишку; для бордових, фіолетових і синіх – 1- або 2-нафтол, що містять замісники, які перешкоджають азосполученню в 4 положення –  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  і ін.

Для отримання барвників сірого кольору часто застосовують в якості азоскладових 1-ацетиламіно-7-нафтол. Коричневі, оливкові, зелені, чорні і деякі інші барвники є змішаними комплексами, вони містять дві різні молекули моноазобарвників.

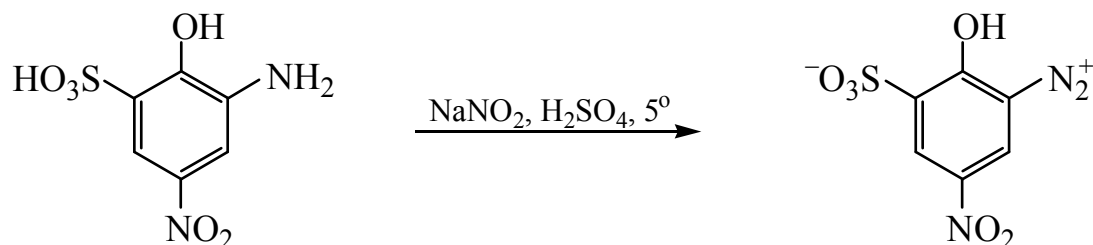
Взаємодію барвників з солями хрому, звичайно, проводять у водному середовищі. У випадку водонерозчинних барвників найкращі результати під час металізації отримують з розчинів в етиленгліколі або диметилформаміді. Для отримання комплексів 1:1 металізацію проводять за рН менше 1, для комплексів 1:2 рН повинне бути вище 4. Температуру під час металізації підтримують на рівні кипіння реакційної маси, у деяких випадках для збільшення швидкості реакції металізацію здійснюють під тиском за температури до  $140^\circ\text{C}$ . Лімітуючою стадією під час металізації є утворення комплексу 1:1, зупинити реакцію в слабнокислому середовищі на утворенні комплексу 1:1 не вдається. У деяких випадках спочатку отримують комплекс 1:2, особливо в тих випадках, коли металізація йде повільно, а потім з нього придачею еквімолярно-кількості барвника отримують в сильнокислому середовищі комплекс 1:1.

За необхідності отримати несиметричний комплекс 1:2 спочатку в сильнокислому середовищі отримують комплекс 1:1, а потім у слабнокислому середовищі додають інший азопродукт, який вступає в реакцію з утворенням цільового продукту.

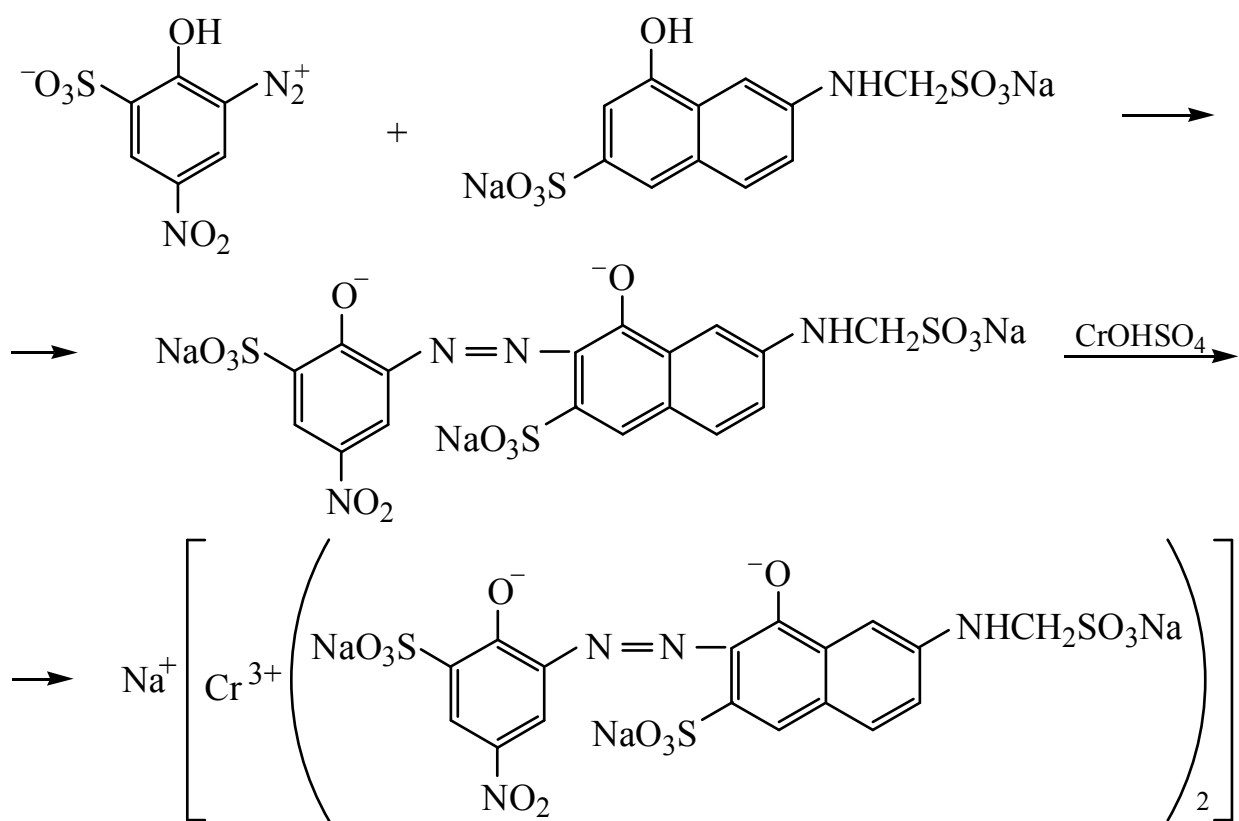
Під час синтезу Аніонного сірого М попередньо в  $\gamma$ -кислоті аміногрупу захищають оксиметансульфонатною кислотою за рН  $\sim 6$  і температури  $45^\circ\text{C}$ :



Діазотування 2-аміно-1-гідрокси-5-нітробензенсульфонатної кислоти проходить за рН 1,5-3:



Азосполучення проводять за рН ~ 9 і температури до 5°C, хромування на кипу за рН 4,5-6:



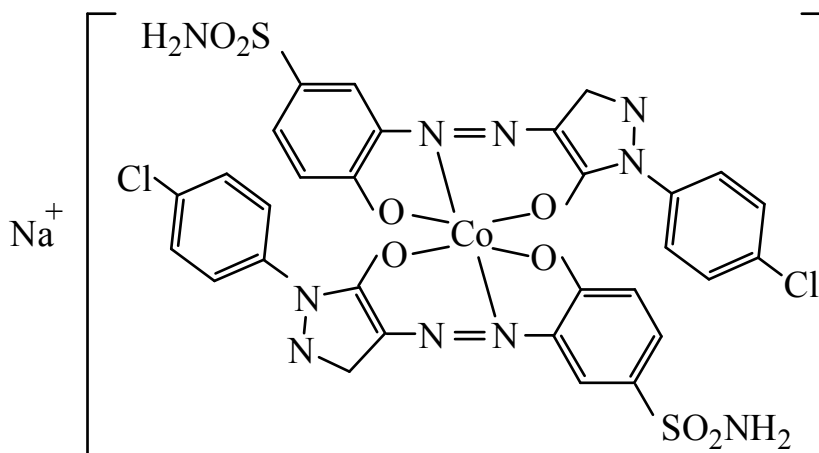
Аніонний сірий М

У деяких випадках замість другого азобарвника може бути використаний замісник, який заповнює координаційну сферу металу. Такий замісник носить назву безбарвної компоненти, в якості якої можуть виступати нітрогеновмісні сполуки, такі як 8-гідроксихінолін, етилендіамін, 1,3-діамінопропан, дигуанідин і т.д.

Хромові комплекси 1:2 зафарбовують вовну з нейтральної або слабокислої ванни.

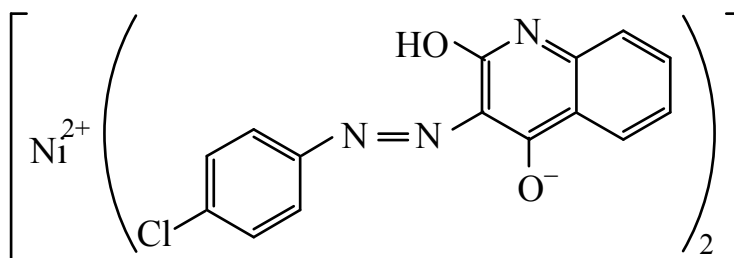
### Комплекси, що містять кобальт і нікол

На відміну від хромових комплексів барвників 1:1, кобальтові комплекси недостатньо стабільні для практичного використання як барвники. Але такі комплекси легко реагують з еквімолярною кількістю протравного азобарвника з утворенням симетричного або несиметричного комплексу 1:2. Звичайно комплекси трьохвалентного кобальту отримують окисненням комплексу двохвалентного кобальту. Пряме використання тривалентного кобальту небажане через його силькі окиснювальні властивості і низьку швидкість реакції. Більша частина методів отримання кобальтових комплексів полягає у взаємодії азосполуки з сіллю двохвалентного кобальту за відносно великих значеннях рН середовища в присутності окисника. Прикладом кобальтовмісного барвника є Цибалан червоний ГЛ:



Цибалан червоний ГЛ

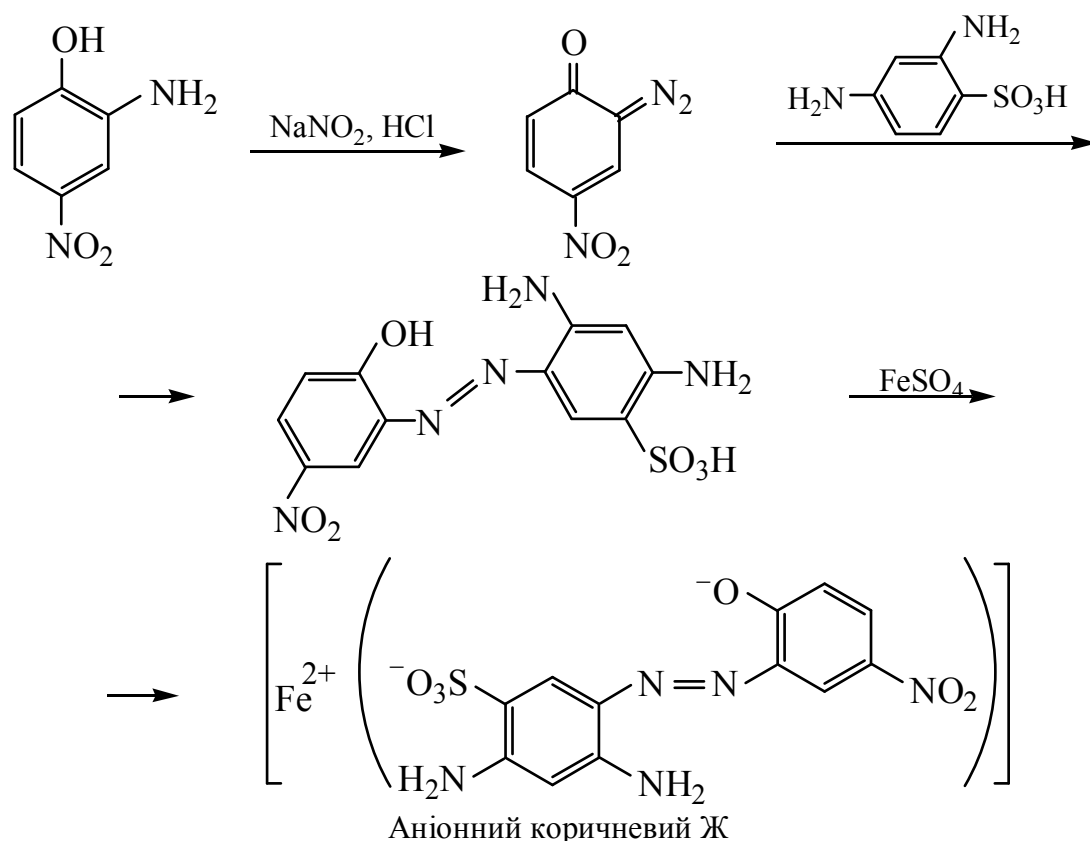
Рідко, але використовують комплекси з ніколем:



Пігмент жовтий 123

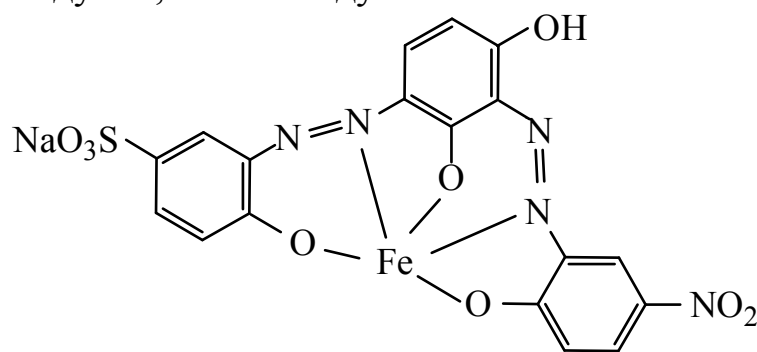
### Комплекси, що містять ферум

Комплекси з ферумом знаходять застосування для фарбування шкіри. Прикладом комплексу 1:1 є Аніонний коричневий Ж, який отримують діазотуванням 2-аміно-4-нітрофенолу (за температури 15°C і рН 0,5-1) та азосполучення з 2,4-діамінобензенсульфонатною кислотою (рН 2,5-3,5, температура 40-45°C):



Металізацію проводять сульфатом феруму(II) спочатку у лужному середовищі (pH 10,5) за температури 50°C, а потім у кислому (pH 2,5) за температури 70°C. Співвідношення 2-аміно-4-нітрофенол : 2,4-діамінобензенсульфонатна кислота : FeSO<sub>4</sub> 1:1:0,8.

Аніонний коричневий 53М формально можна вважати як комплексом складу 1:1, так і складу 1:2



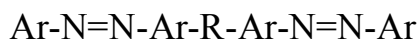
Барвник отримують послідовним азосполучення резорцинову з діазотованими 4-сульфо-2-амінофенолом та 4-нітро-2-амінофенолом. Металізацію проводять FeCl<sub>3</sub> за pH 1,8-2,8 на кипу.

Комплекси з титаном, станумом, бором, алюмінієм за колористичними характеристиками переважають хромові комплекси, але за стійкостями значно їм поступаються і як промислові барвники не знайшли застосування.

### 3.13. Дис- і поліазобарвники

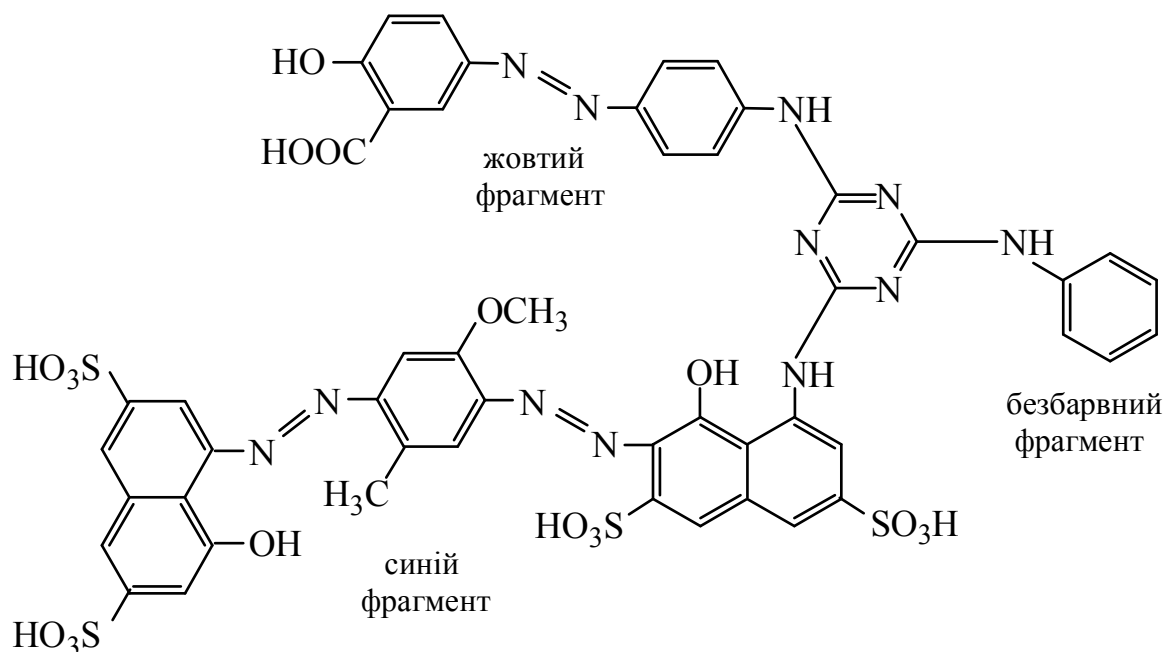
Як видно з попереднього розділу маніпулюванням різноманітними замісниками і їх кількістю вдається охопити практично всю кольорову гаму для моноазобарвників. Складність синтезу таких барвників меншою мірою залежить від частого ускладнення проведення реакцій діазотування і азосполучення, більш важким є введення в молекулу азо- і діазоскладових одночасно багатьох замісників. Якщо у випадку дисперсних барвників йти на таке ускладнення необхідно (що показано нижче), то у випадку, наприклад, прямих або аніонних барвників це зайве. Більш простим і дешевим способом поглиблення забарвлення барвника є синтез дис-, трис- і поліазобарвників на основі доступних складових.

Збільшення кількості азогруп і ароматичних фрагментів призводить до аналогічного результату, що і введення додаткових електроноакцепторних і електронодонорних груп в моноазобарвниках. Перехідним варіантом у цьому випадку є азобарвники з ізольованими азогрупами:

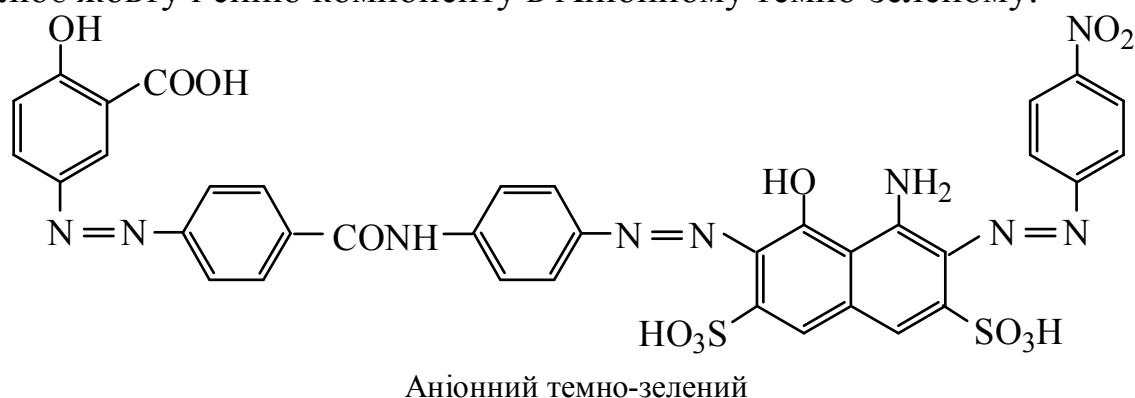


де: R – метиленова або етиленова група, іміногрупа, амідна група, карбамідна група, атом оксигену, сульфур, триазинове кільце, біарильний зв'язок і т.д.

Для барвників з неспряженими азогрупами характерним є ефект внутрішньомолекулярного змішування кольору. Класичним є змішування жовтого і синього кольорів з метою отримання зеленого забарвлення. Тоді якщо в одній молекулі є два фрагменти, які між собою не перебувають у спряженні і мають жовтий та синій колір, можна очікувати, що барвник буде мати зелений колір. Так зелений колір Прямого зеленого світлостійкого є результатом внутрішньомолекулярного змішування кольору, що забезпечується поєднанням жовтого і синього фрагментів, а роз'єднучим фрагментом виступає триазин:



Розділення спряження може відбуватися і в межах певної молекули. Так, карбамід на група 4,4'-діамінодіфенілкарбаміду теж ізолює жовту і синю компоненту в Аніонному темно-зеленому:

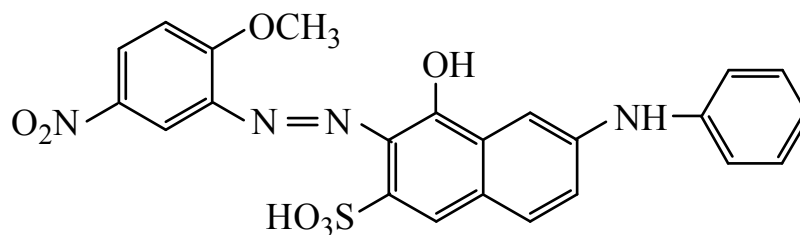


але порівняно з попереднім барвником можна говорити про чистоту відтінку. Для другого барвника колористична оцінка буде іншою – дещо тупіший. Тобто, чим більш ізольованіші дві колористичні системи або ефективніший розрив спряження, тим більш можна очікувати чистішого відтінку результуючого кольору. Зрозуміло, що за необхідності отримання чистого відтінку необхідно досягнути більш ефективного розриву спряження.

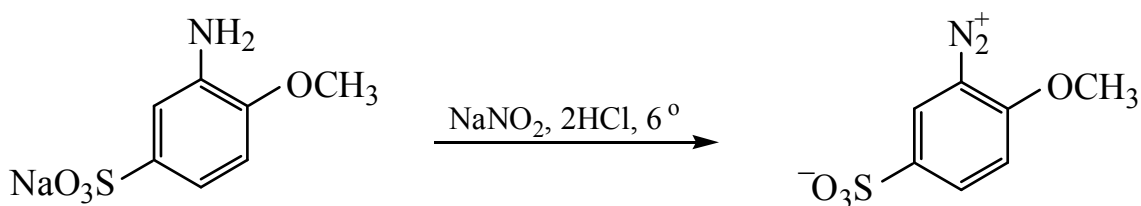
Протилежним випадком є необхідність отримання “нечистих” кольорів – коричневого, чорного, сірого. У цьому випадку завдання полягає в тому, щоб досягнути більш повного спряження хромофорних систем, а краще їх перехреснування (тобто крос-спряження).

Найпростіший варіант крос-спряження реалізується за участю азоскладової, як наприклад у випадку Кислотного коричневого:

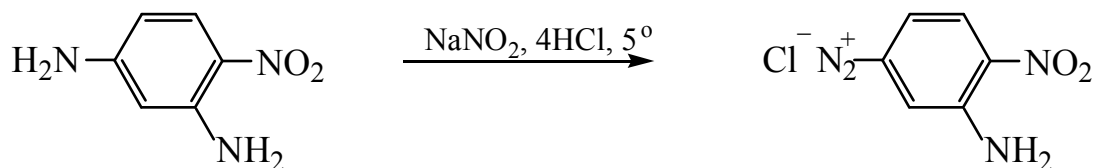
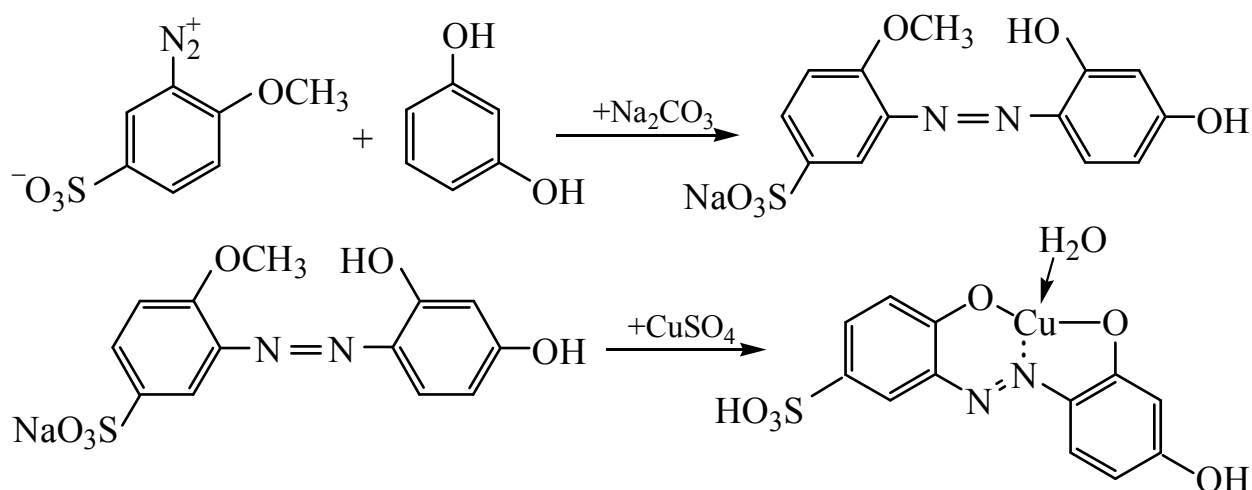




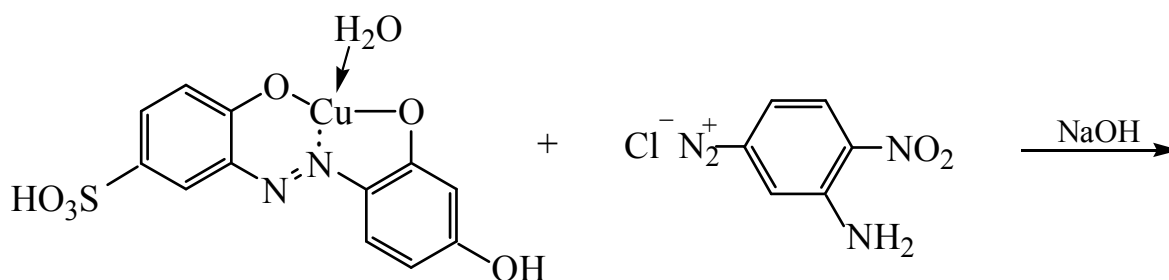
За необхідності синтезу барвників темно-коричневого кольору або коричневих з високою молярною масою йдуть шляхом приєднання різних діазоскладових до одної азоскладової. Так для отримання Кислотного коричневого як азоскладову використовують резорцинол:



Перше азосполучення проходить за рН 8,0-8,6.



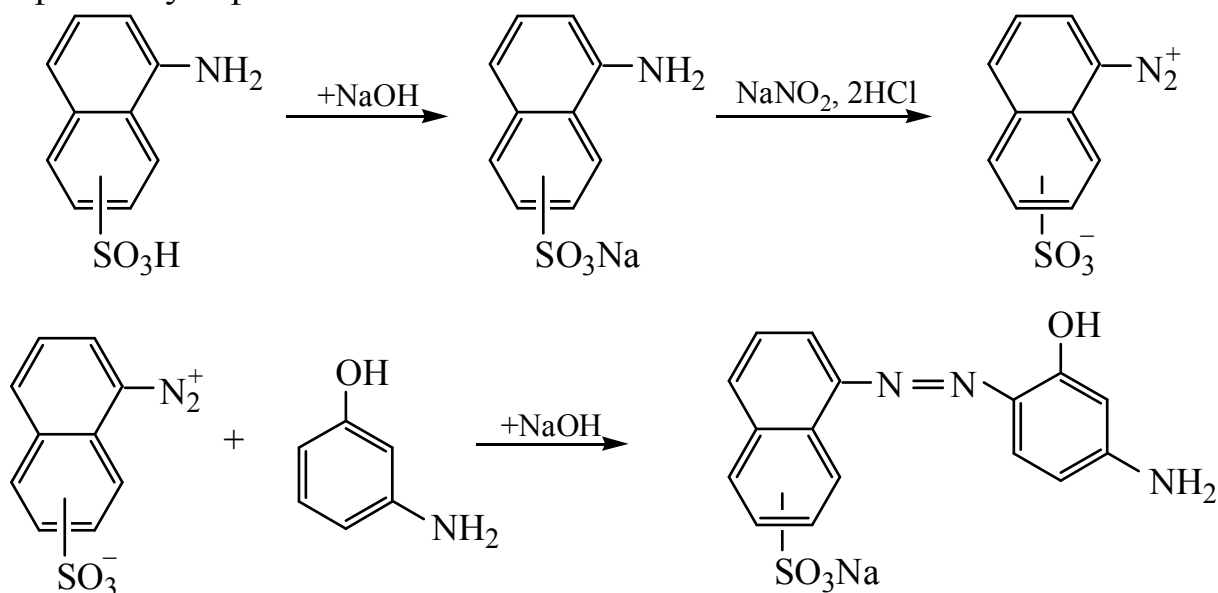
Друге азосполучення проходить за рН 8,0-9,0. Через значний об'єм реакційної маси для нейтралізації використовують розчин лугу:



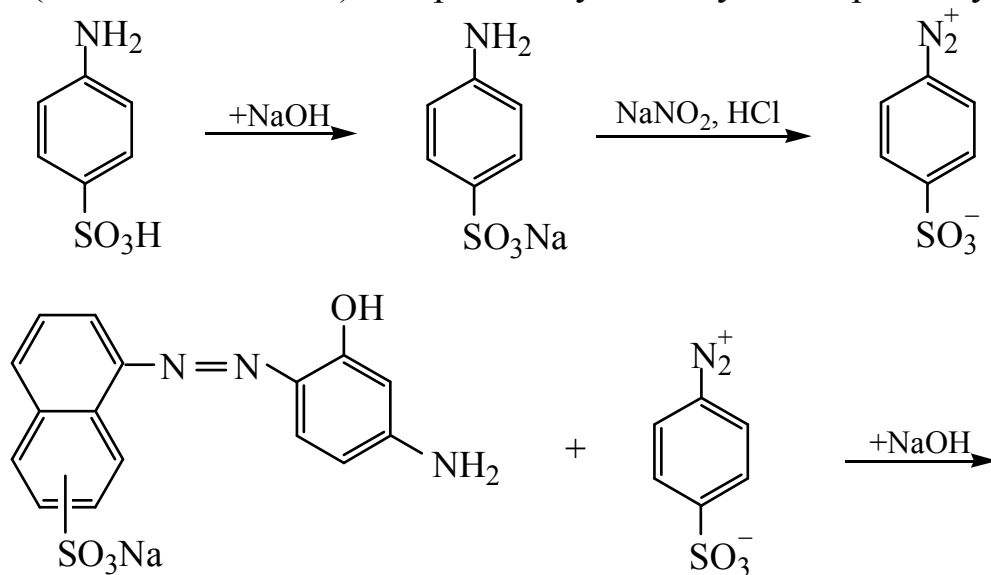


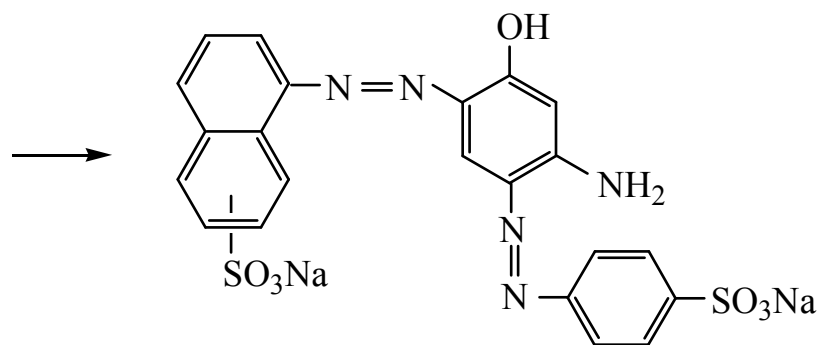
Крім комплексів з купрумом використовують також комплекси з хромом та ферумом.

Для синтезу Кислотного темно-коричневого три діазоскладові послідовно приєднуються до однієї азоскладової – 3-амінофенолу. Для забезпечення проходження реакцій азосполучення першою використовують найслабшу діазоскладову – 5-діазонію-2(3)-нафталенсульфонат.

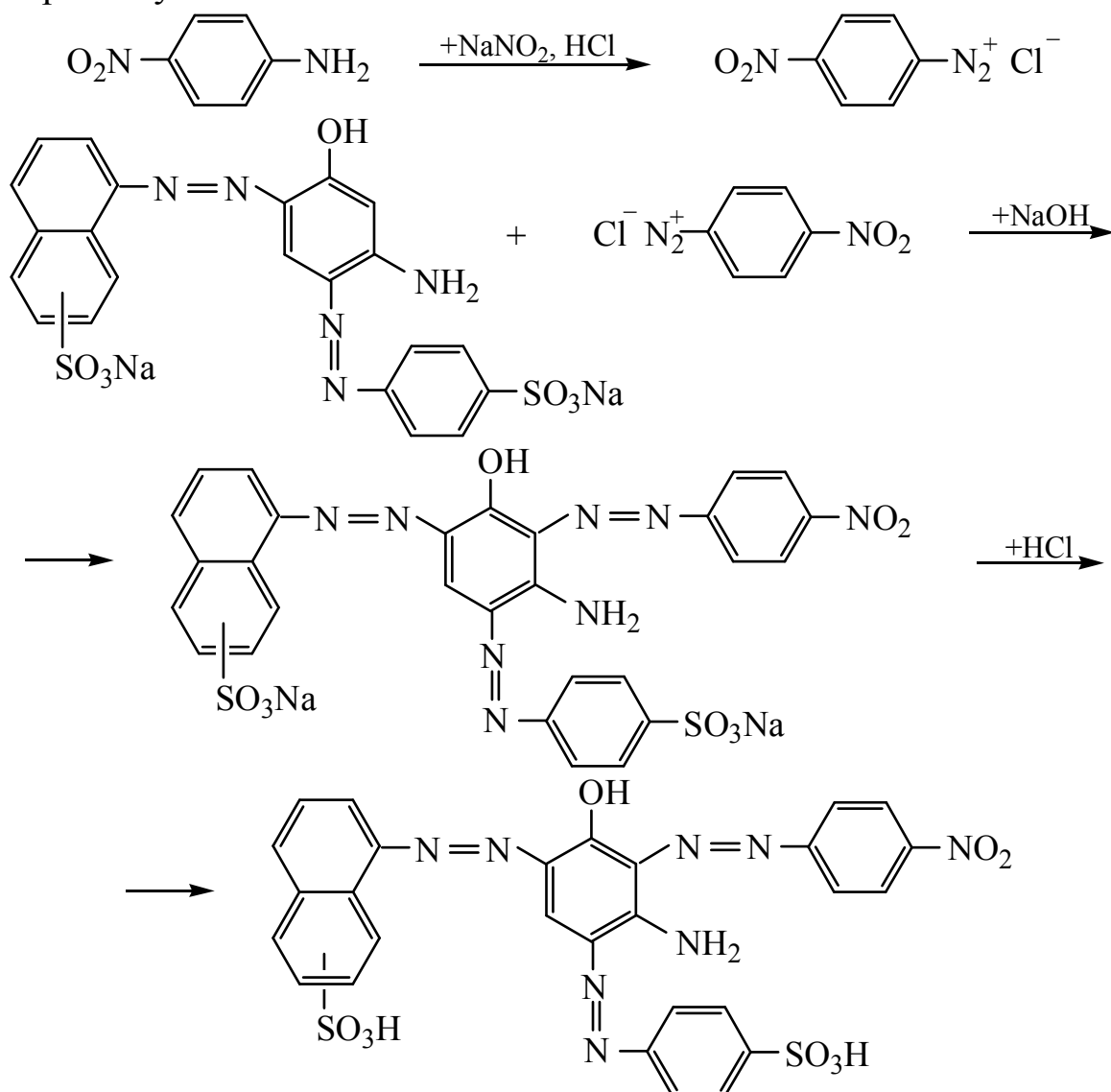


Для успішного проходження реакції діазотування сульфанілової кислоти (як і кислот Клеве) її переосаджують з лужного розчину:





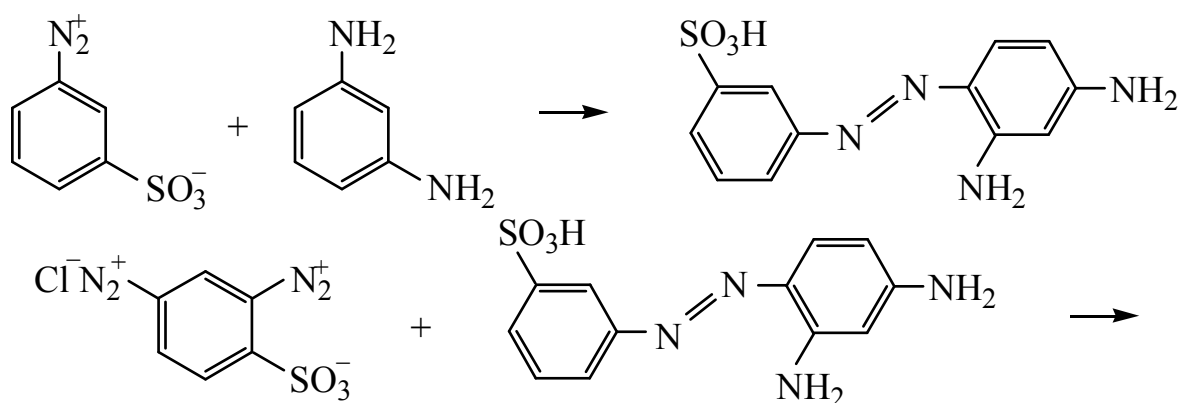
4-Нітробензендіазоній, як найсильнішу діазоскладову, використовують останньою:



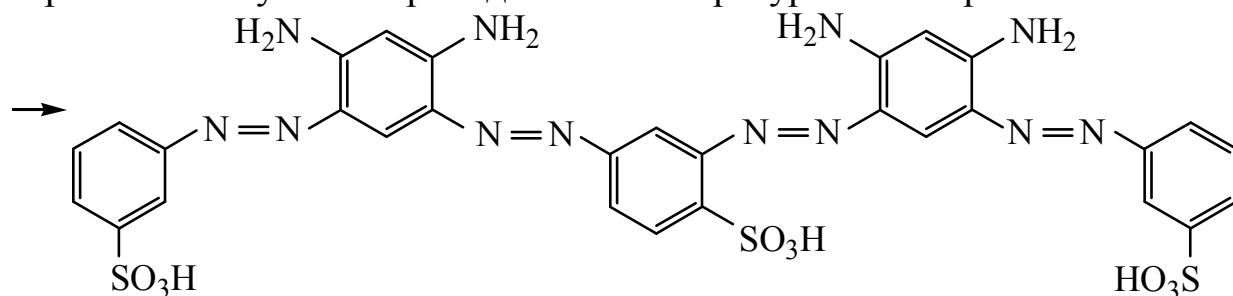
Кислотний темно-коричневий

Усі три азосполучення проводять за pH 7-8.

Під час синтезу Аніонного коричневого для шкіри крос-спряження досягається використанням тетразотованої 2,4-діамінобензенсульфонатної кислоти, яка з активними азоскладовими відповідно сполучається два рази.

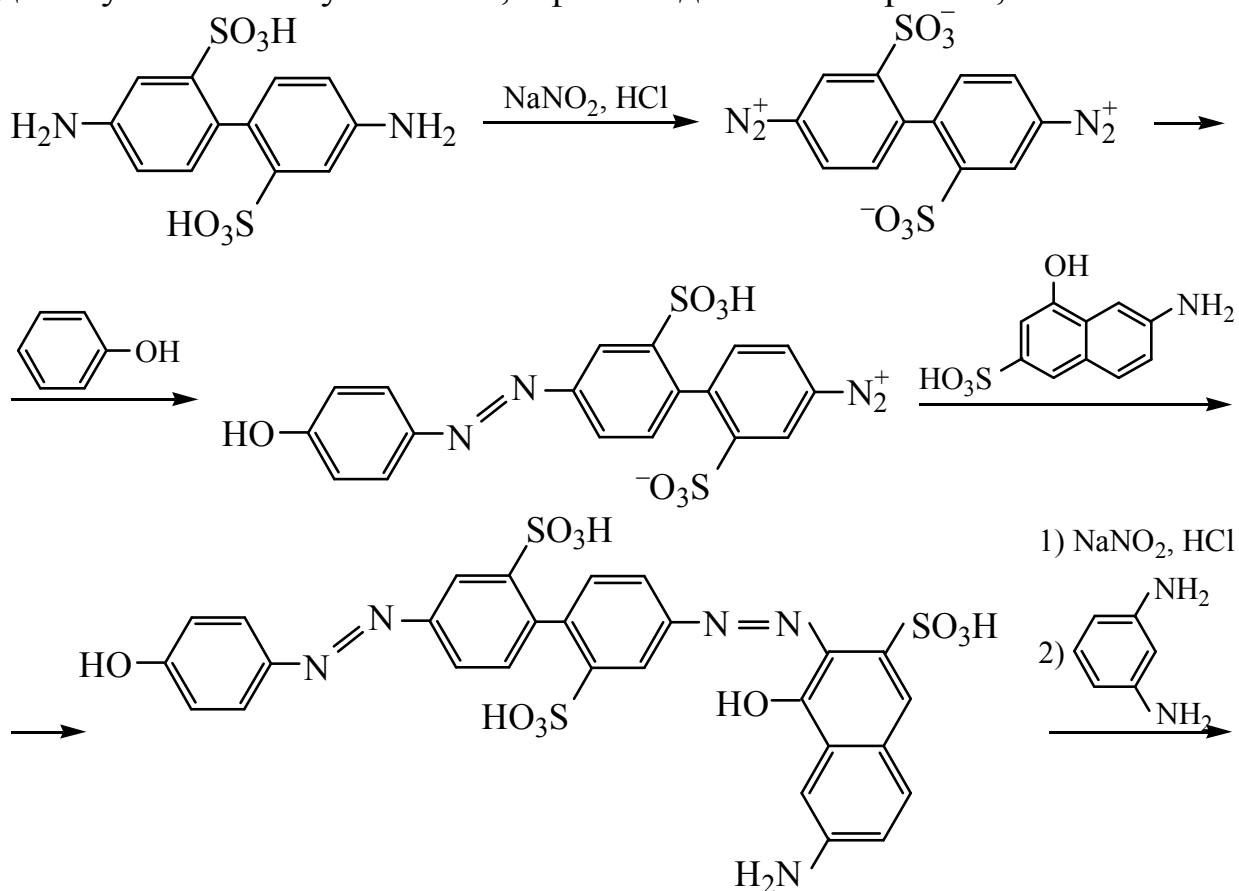


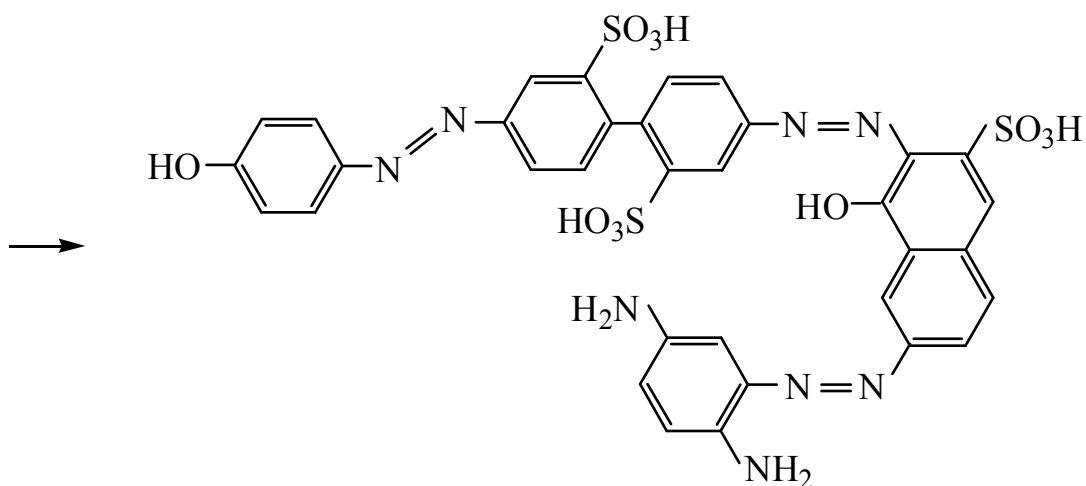
Перше азосполучення проводять за температури 3-5°C і pH 1-4.



Друге азосполучення проводять за температури 6-10°C і pH 8,5-9,5.

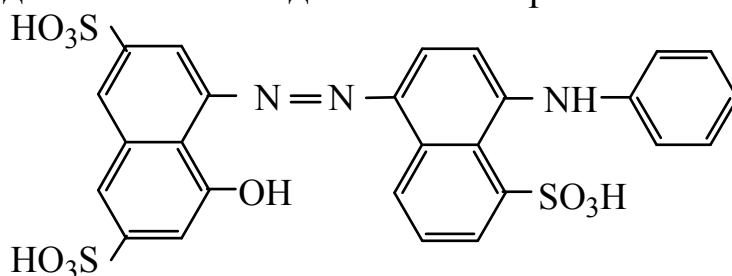
Під час синтезу Аніонного коричневого 5Ч використовують метод послідовного діазотування та азосполучення. Спочатку тетразотують 4,4'-діамінодифеніл-2,2'-дисульфову кислоту і послідовно сполучають з фенолом за pH ~ 5 та  $\gamma$ -кислотою за pH ~ 9. Отриману дисазосполуку діазотують та сполучають з 1,4-фенілендіаміном за pH ~ 9,5.



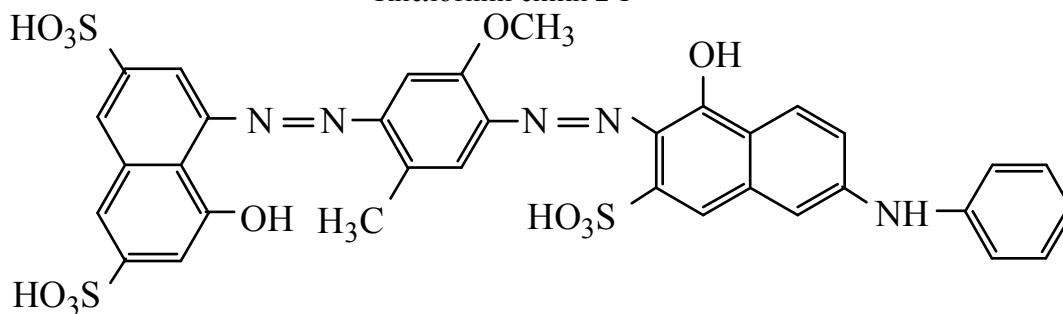


Аніонний коричневий 5Ч

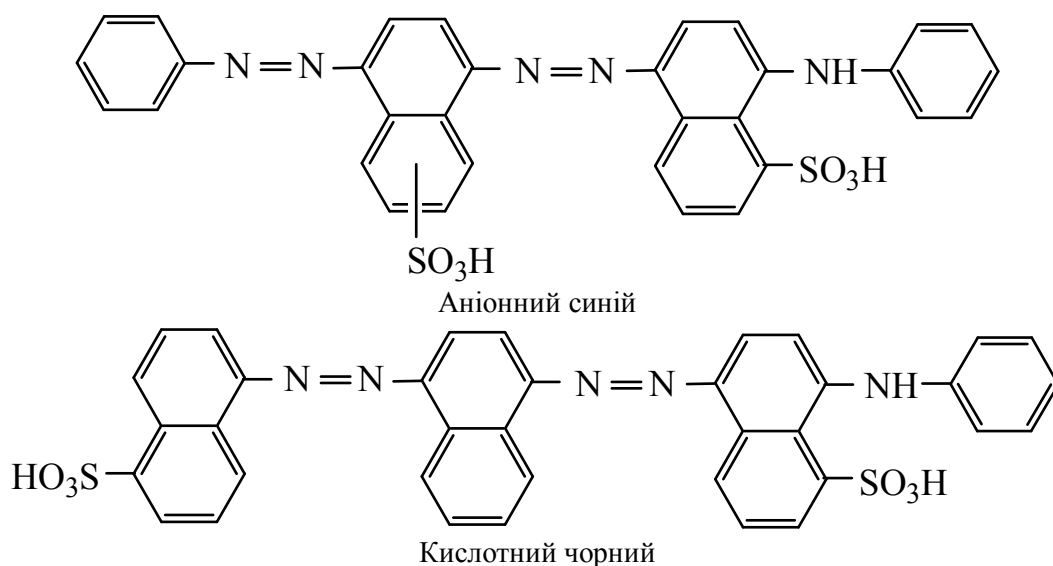
Для отримання колористично складного чорного кольору необхідно досягнути максимально повного поглинання світла по всьому видимому спектру. Тобто барвник повинен інтенсивно поглинати світло в колористично близькій синій частині спектру і найбільш візуально сприйнятливій червоній. Для отримання глибокого чорного кольору використовують кілька основних шляхів. За першим збільшують число азогруп, які перебувають у спряженні, та хромофорну здатність, змінюючи похідні бензену на похідні нафталену. Так під час переходу від Кислотного синього 2Ч, Прямого синього світлостійкого 2Ч до Аніонного синього та Кислотного чорного спостерігається поглиблення забарвлення від чисто-синього до глибоко-чорного:



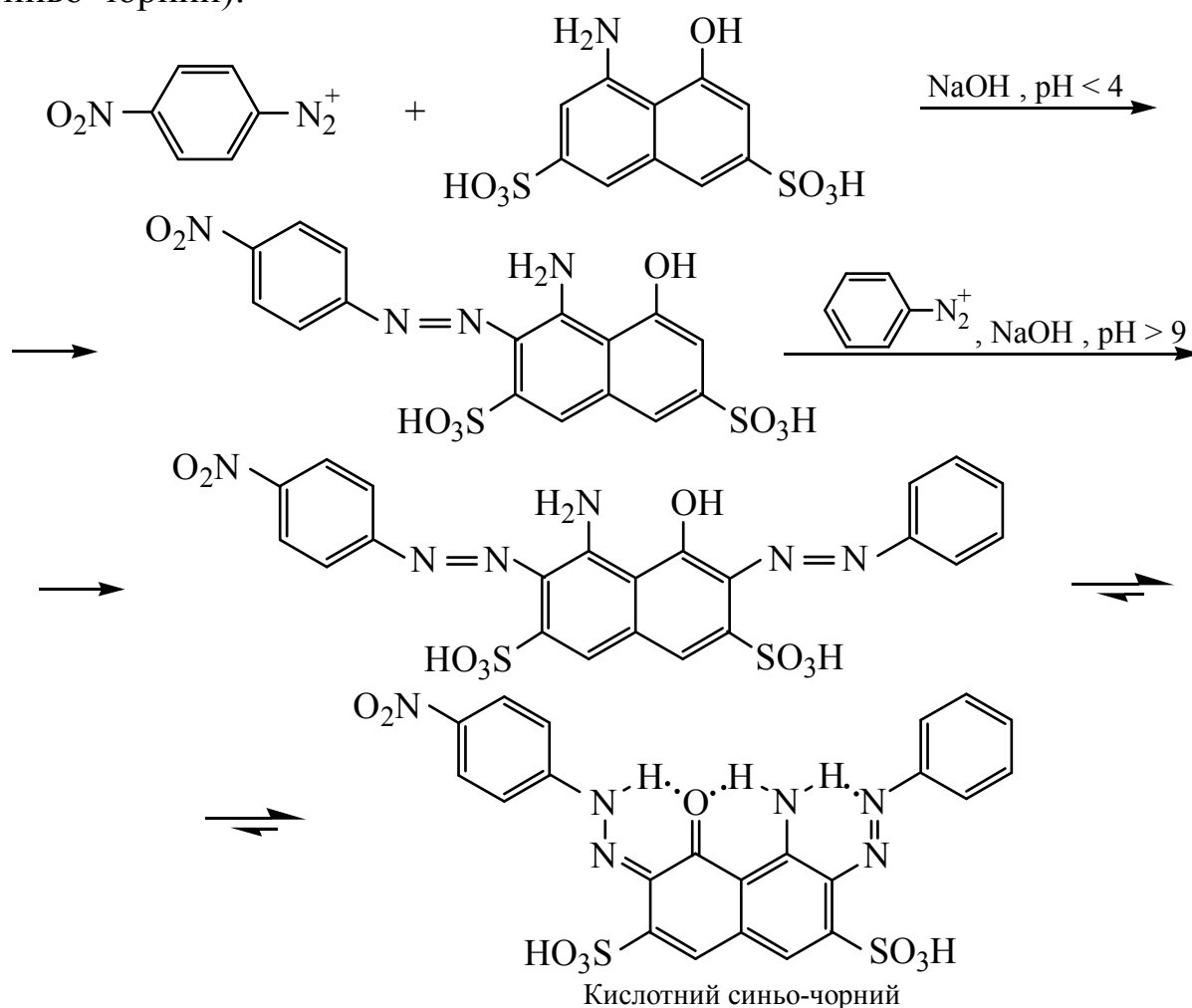
Кислотний синій 2Ч



Прямий синій світлостійкий 2Ч

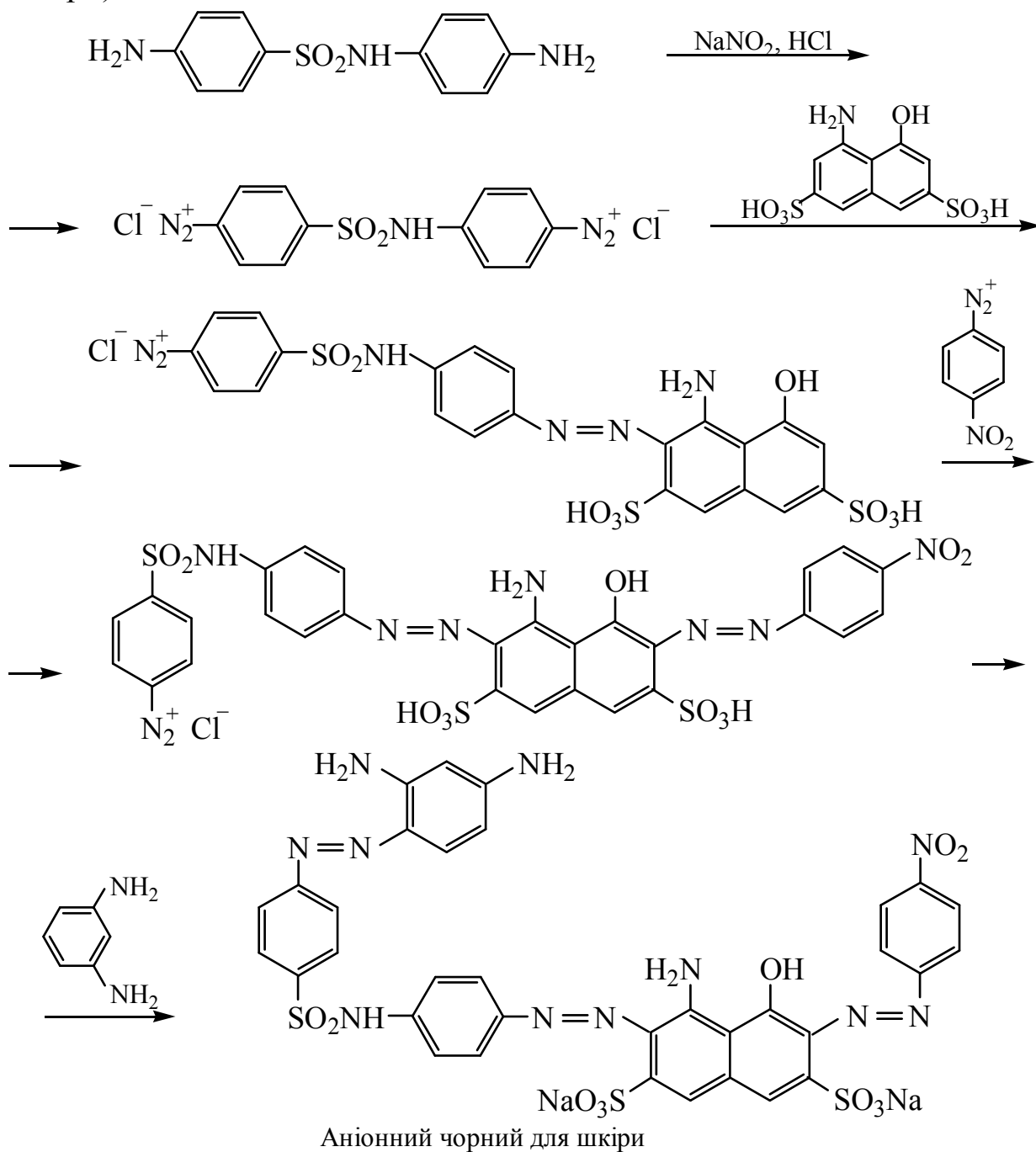


За другим шляхом для крос-спряження використовують похідні нафталену, які містять в різних кільцях гідроксильну та аміногрупу і здатні двічі вступати в реакцію азосполучення. Найкраще для таких цілей використовувати Н-кислоту, яка вже під час утворення дисазобарвників дає темно-синє забарвлення (наприклад, Кислотний синьо-чорний):



Спектри таких азосполук мають максимуми поглинання в синій та червоній частині спектру, а у разі забезпечення поглинання і в жовтій

частині утворює глибокий чорний колір (наприклад, Аніонний чорний для шкіри).



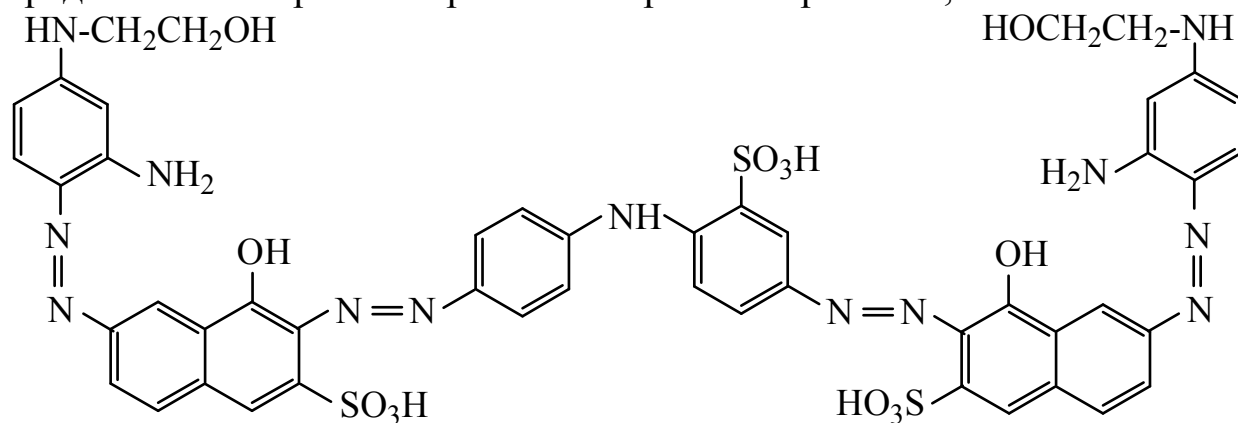
### 3.14. Прямі азобарвники

Серед водорозчинних похідних виділяють в окрему групу барвники, що володіють здатністю інтенсивно адсорбуватися і достатньо міцно утримуватися целюлозними волокнами. Такі барвники називають прямими; а їх властивість – спорідненістю до волокна або субстантивністю.

Рослинні волокна і віскоза не мають активних катіонних або аніонних центрів, які здатні утворювати йонний зв'язок з молекулою барвника. Високою субстантивністю, що необхідна для практичних

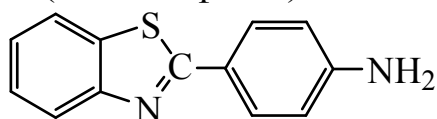
цілей, володіють тільки азобарвники визначеної будови. Молекула прямого барвника повинна мати форму близьку до форми молекули целюлози, що сприяє утворенню міжмолекулярних водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваалса. Молекула прямого барвника характеризується: достатньо великою молекулою; відносно довгим ланцюгом спряження, який містить не менше восьми спряжених подвійних зв'язків; розміщенням атомів молекули в одній площині – копланарністю (або - близько до одної площини); наявністю певних замісників, що збільшують субстантивність.

Групи  $-NR_2$ , де R- атоми гідрогену, алкіл, арил або ацил, OR (R – гідроген або алкіл),  $-N=N-$ , які входять в склад прямих барвників, можуть утворювати з гідроксигрупами целюлози водневі зв'язки, які сприяють фіксації барвників на волокні. Завдяки кислотним групам (зазвичай  $-SO_3H$ ) прямі барвники добре розчинні у воді. Типовим представником прямих барвників є Прямий чорний 2С;

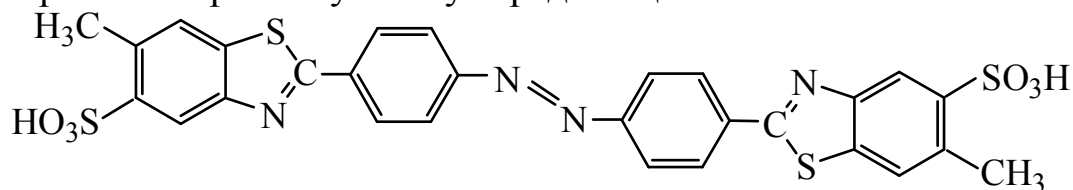


Прямий чорний 2С

Серед моноазобарвників дуже мало представників класу прямих барвників. Це і не дивно, адже для досягнення високої субстантивності необхідна достатньо велика молекула. Як прямі знаходять деяке застосування барвники, які отримують у разі використання в якості напівпродукту похідних 2-(4'-амінофеніл)-бензтіазолу:



Прикладом таких барвників є Хлорофенін, який отримують окисненням 2-(4'-амінофеніл)-6-метилбензтіазол-5-сульфонової кислоти гіпохлоритом натрію в лужному середовищі за 70-80°C.

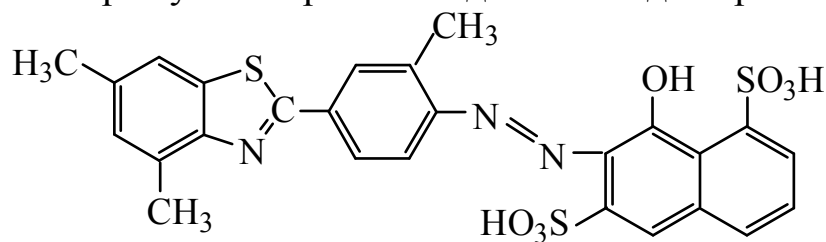


Хлорофенін

Барвник зафарбовує бавовну в жовтий колір.



У випадку використання похідних 2(4'-амінофеніл)-бензтіазолу як діазоскладових отримують барвники від жовтого до червоного кольору.

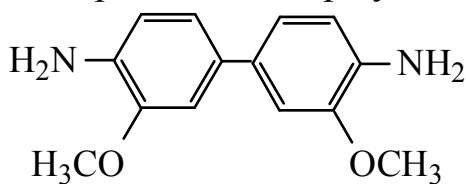


Еріка В екстра

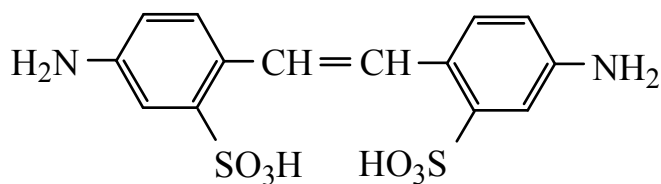
Більшість прямих барвників – дис- і полі азобарвники. Прямі азобарвники (в залежності від вихідних проміжних продуктів і схем синтезу) розділяють на такі головні підгрупи: похідні *n,n'*-діамінів; похідні карбаміду і симетричного триазину; вторинні азобарвники; стильбенові барвники; виділяють також дисазобарвники і металкомплексні барвники.

#### Похідні 4,4'-діамінів

Найбільш поширеними прямими азобарвниками є похідні *n,n'*-діамінів, діанізидин, 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-діамінобензанілід і 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфокислота (остання, по суті, є триаміном, проте група NH в реакції синтезу азобарвників не бере участі):



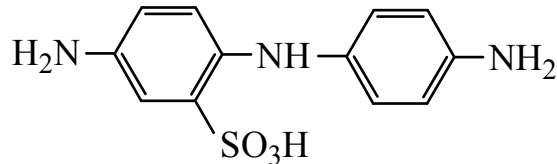
діанізидин



4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфокислота



4,4'-діамінобензанілід

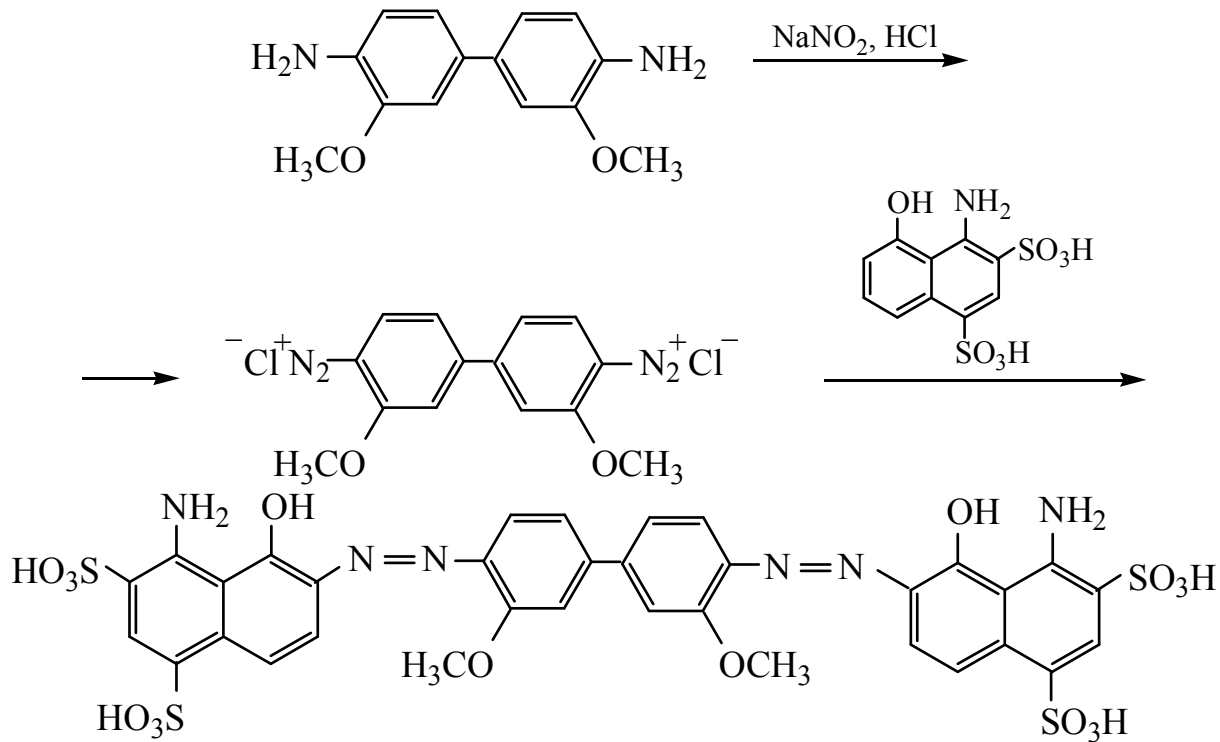


4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфокислота

4,4'-Діамінодифеніл-2,2'-дисульфонову кислоту, діанізидин і 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфонову кислоту, які забезпечують ефективний розрив ланцюга спряження, використовують для синтезу чистих і яскравих барвників. 4,4'-Діамінобензанілід і 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфонову кислоту використовують за необхідності отримання забарвлення глибоких та темних тонів.

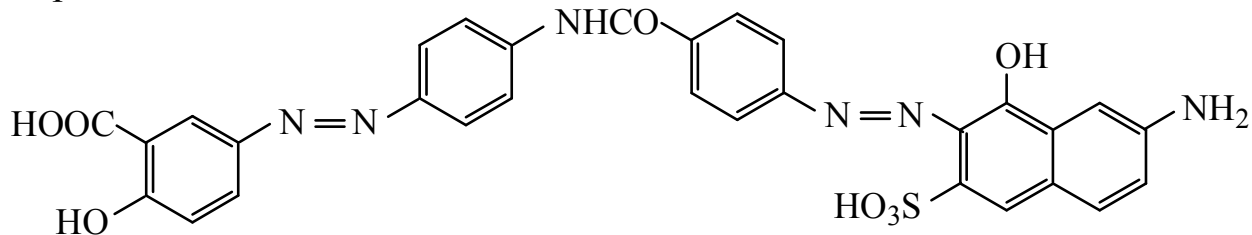
Використовуючи азоскладові, які здатні двічі вступати в реакцію азосполучення, отримують поліазобарвники. Отримані дис- і поліазобарвники містять азогрупи в *para*-положенні один до одного, завдяки чому за плоского розміщення атомів молекули можливе утворення ланцюга спряження, загального для цілої молекули барвника.

Найбільш простим є спосіб отримання симетричних дисазобарвників цієї групи. Так, Прямий чисто-блакитний отримують діазотуванням діанізіну і сполученням отриманої бісдіазосполуки з двома молекулами 4-аміно-5-гідроксинафтален-1,3-дисульфонової кислоти (SS-кислота).



Прямий чисто-блакитний

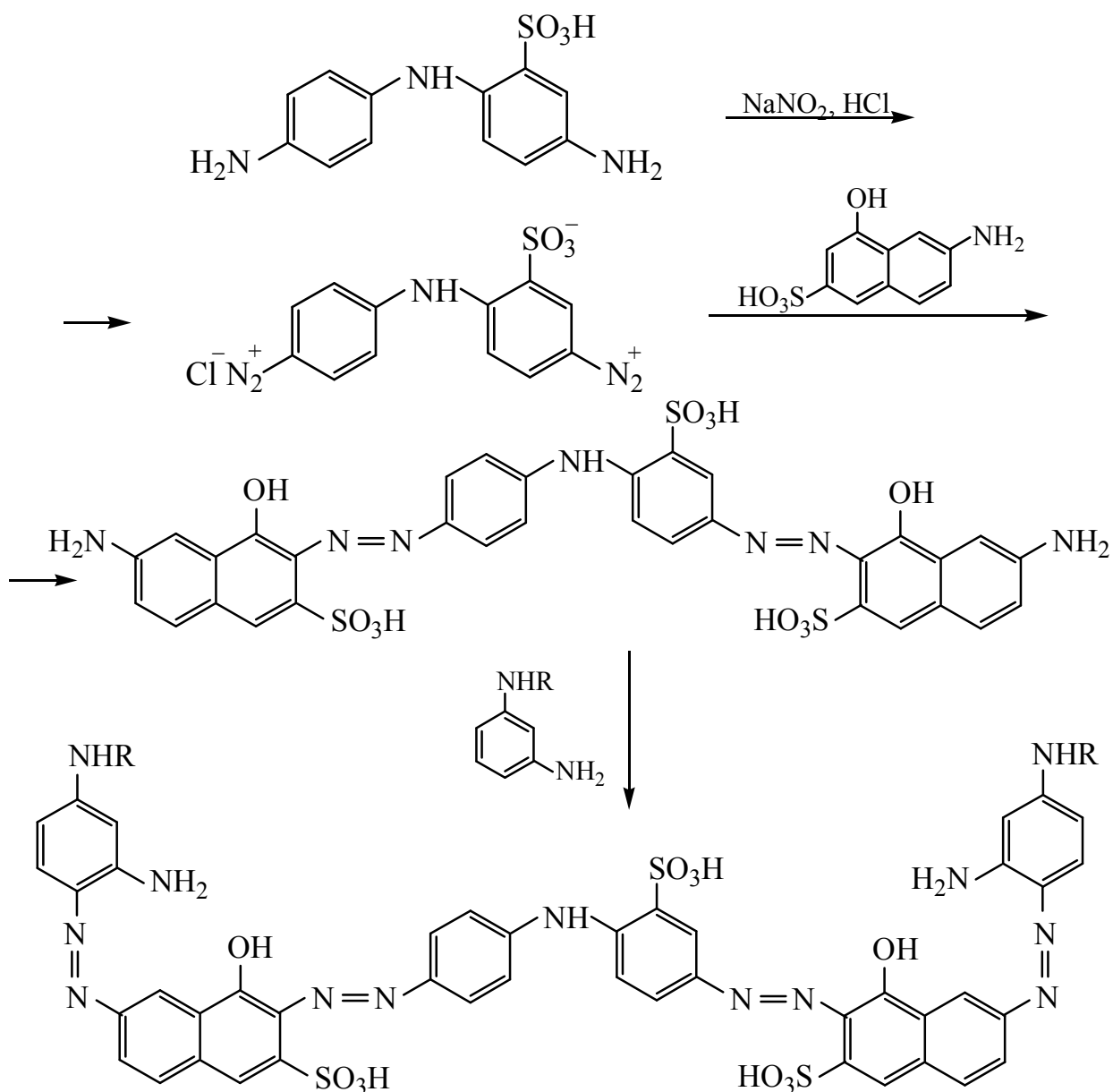
Дещо складнішими є несиметричні дисазобарвники, наприклад Коричневий світлостійкий 2ЧХ,



Коричневий світлостійкий 2ЧХ

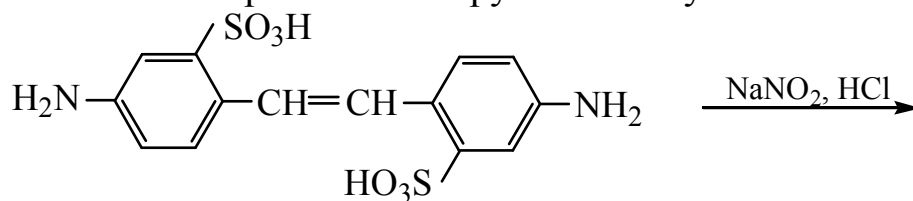
Який отримують послідовним азосполучення з саліциловою кислотою за рН  $9 \pm 0,2$  та  $\gamma$ -кислотою за рН  $8,5 \pm 0,2$ .

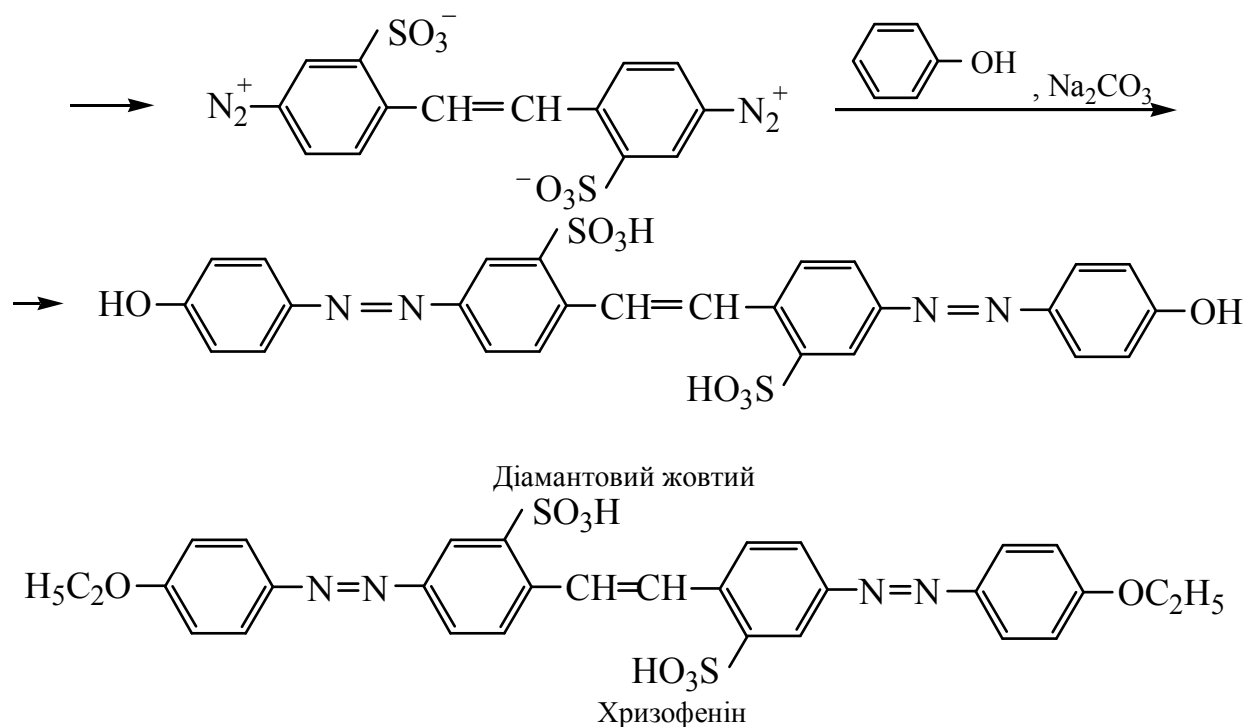
На основі 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфо кислоти отримують цінні азобарвники чорного кольору, наприклад Прямий чорний 2С і Прямий чорний 2Ч. Для отримання цього барвника діазотують 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфо кислоту і отриману бісдіазосполуку сполучають в кислому середовищі з  $\gamma$ -кислотою. Утворюється дисазобарвник, який далі діазотується і сполучається з похідними *m*-фенілендіаміну. Якщо використовувати сам *m*-фенілендіамін утворюється Прямий чорний 2Ч, у разі використання монооксиетильованого *m*-фенілендіаміну – Прямий чорний 2С:



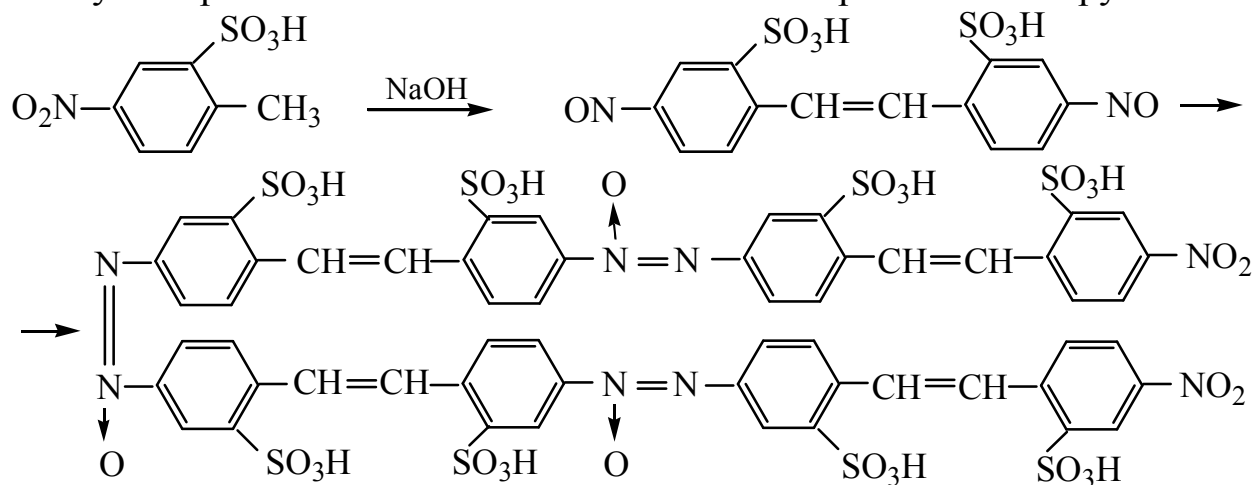
де:  $\text{R}=\text{H}$  – Прямий чорний 2Ч;  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  – Прямий чорний 2Ч.

Розповсюджений жовтий барвник Хризофенін отримують із 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфоїкислоти, яку діазотують і потім сполучають з 2 моль фенолу. Утворюється барвник Діамантовий жовтий, який є індикатором, і для фарбування текстилю непридатний. Етилюючи оксигрупи Діамантового жовтого хлористим етилом, отримують Хризофенін, який володіє задовільною стійкістю забарвлення. Синтез барвника ілюструється наступною схемою:



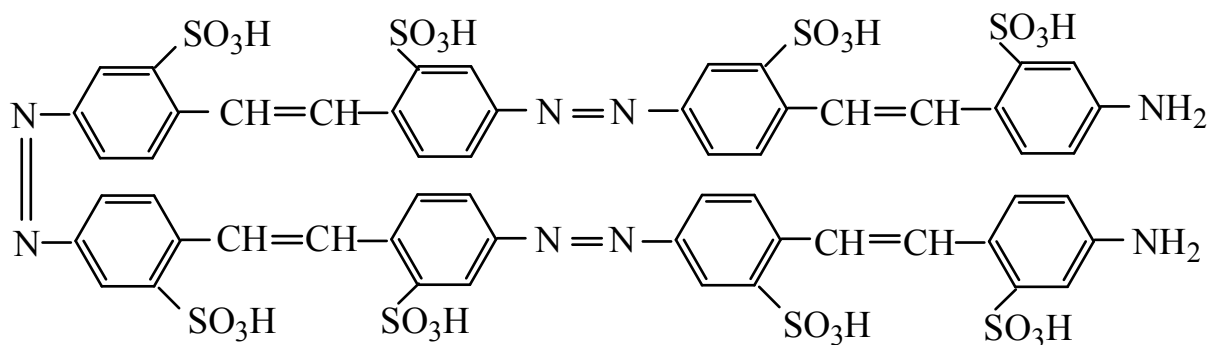


Деякі похідні стильбендисульфо кислоти отримують реакцією конденсації. Так, у результаті реакції окиснення-відновлення 4-нітротолуол-2-сульфонової кислоти, яка проходить за нагрівання цієї кислоти у водному розчині лугу, утворюється Прямий жовтий Ч, в якому чотири стильбенових залишки зв'язані з трьома азоксигрупами.



Прямий жовтий Ч

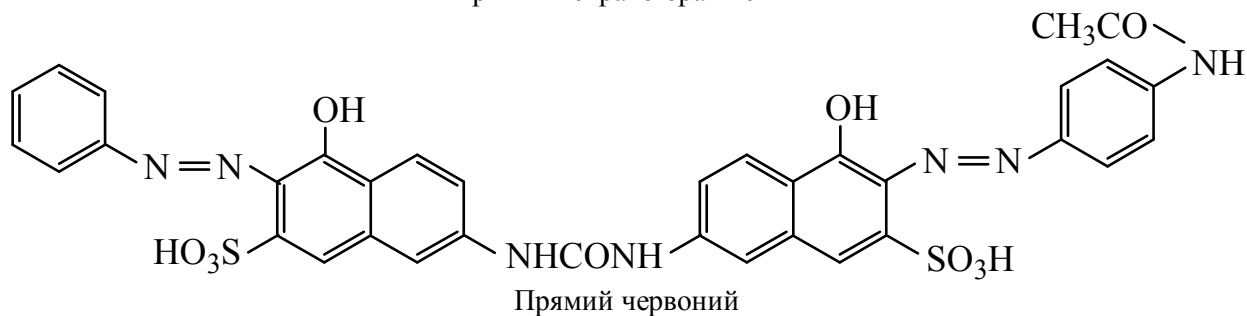
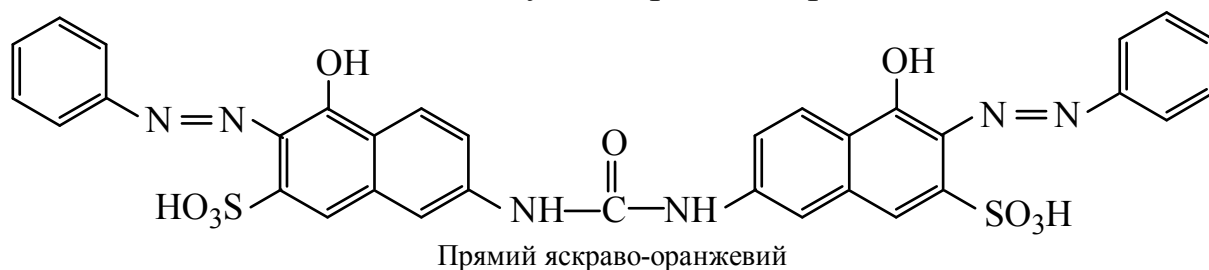
У разі додавання до реакційної маси сульфідіду або сульфідіту натрію проходить відновлення азоксигруп до азогруп і нітрогрупи до аміногрупи.



Якщо проводити реакцію не до кінця утворюється суміш барвників, яка випускається під назвою Прямий оранжевий стійкий.

### Похідні карбаміду

Барвники цієї групи отримують з застосуванням фосгену. Найбільше значення мають дві схеми синтезу. Перша полягає в отриманні ясно-червоної кислоти дією фосгену на І-кислоту і поєднанні її з двома молекулами однакових або різних діазосполук. Проводячи азосполучення з двома молекулами бензендіазонію, отримують Прямий яскраво-оранжевий, а замінюючи одну молекулу бензендіазонію його *n*-ацетиламінопохідним, синтезують Прямий-червоний:



За другим методом отримання барвників цієї групи діють фосгеном на лужні розчини азобарвників, які містять в *n*-положенні до азогрупи аміногрупи, наприклад:

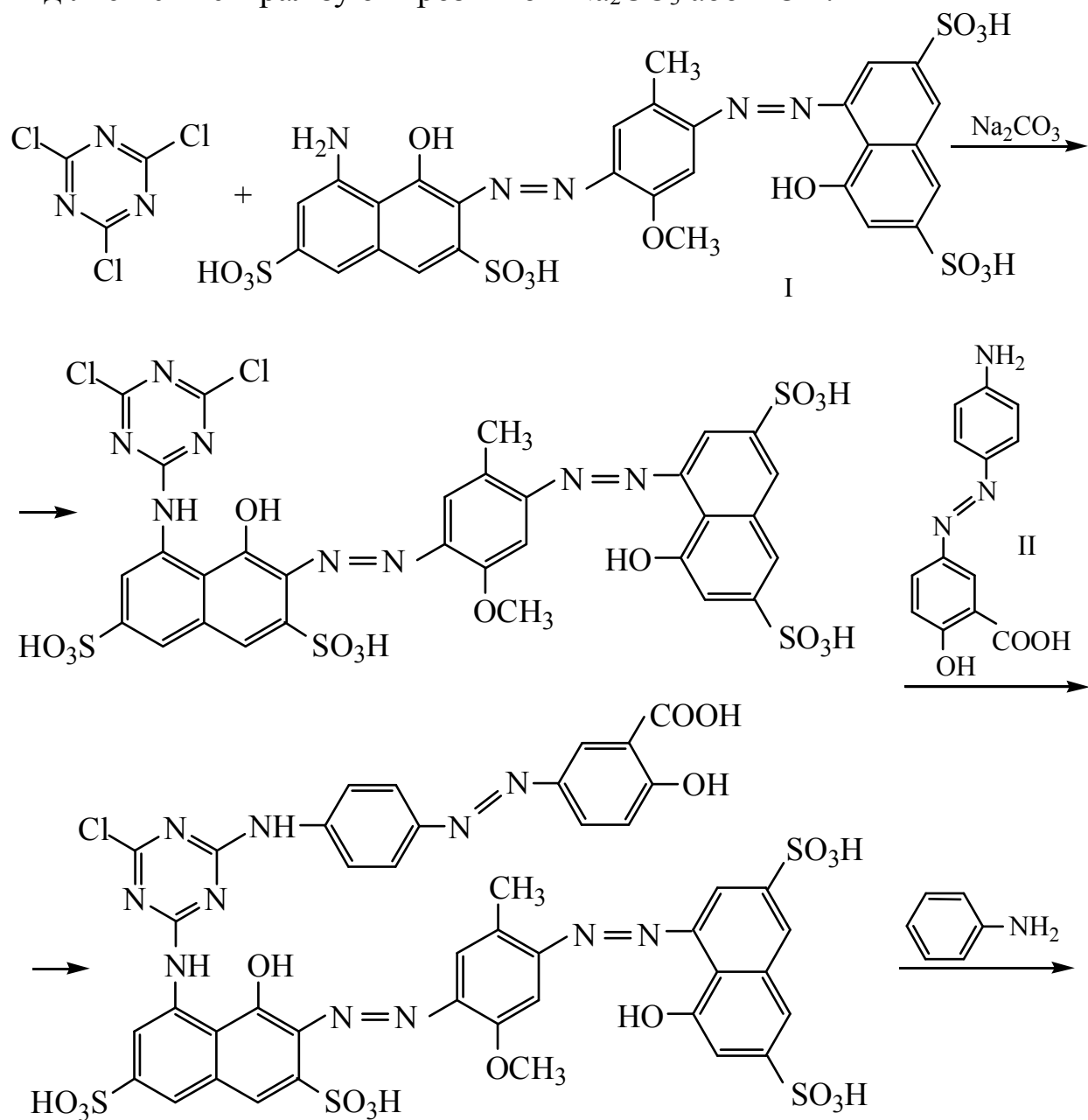


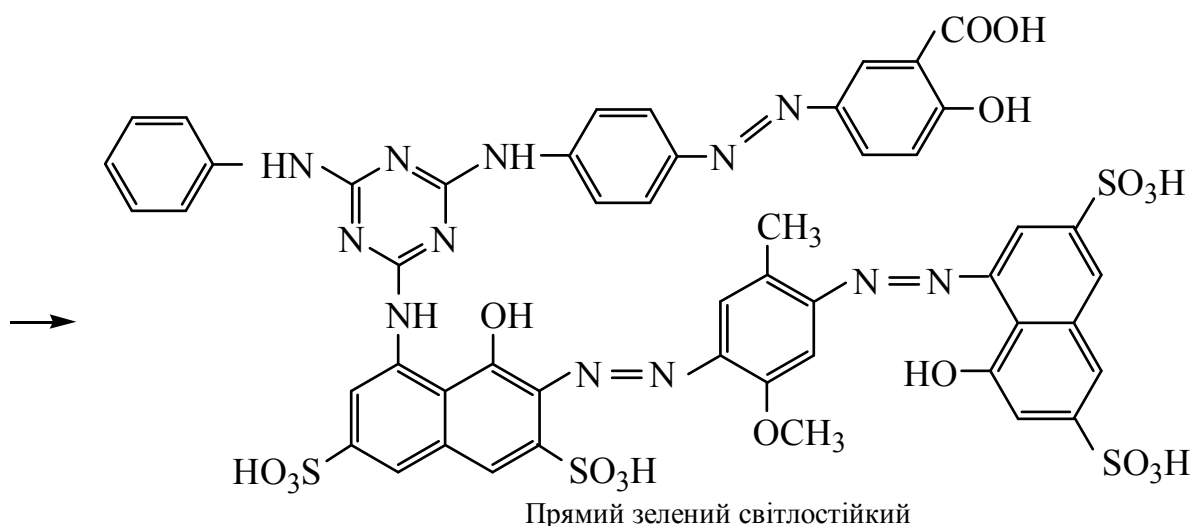
За аналогічною схемою отримують ряд прямих світлостійких барвників жовтого, червоного, рожевого і фіолетового кольорів.

### Похідні симм-триазину

Для синтезу прямих барвників використовують хлористий ціанурхлорид, атоми хлору в якому легко заміщуються на  $\text{NH}_2$ - і  $\text{OH}$ -групи, залишки аліфатичних і ароматичних аміно- і гідроксисполук і інші нуклеофільні замісники.

Заміщення 1-го, 2-го і 3-го атомів галогену проходить з різною швидкістю, що дозволяє виконувати цей процес ступінчасто. Так, Прямий зелений світлостійкий отримують, поступово вводячи в реакцію з ціанурхлоридом синій дисазобарвник (I), жовтий моноазобарвник (II) і анілін. Заміщення першого хлору проводять при  $\sim 5^\circ\text{C}$ , другого при  $30\text{--}60^\circ\text{C}$  і третього при  $100^\circ\text{C}$ . Реакції проводять в водному розчині;  $\text{HCl}$  який виділяється нейтралізують розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{KOH}$ :





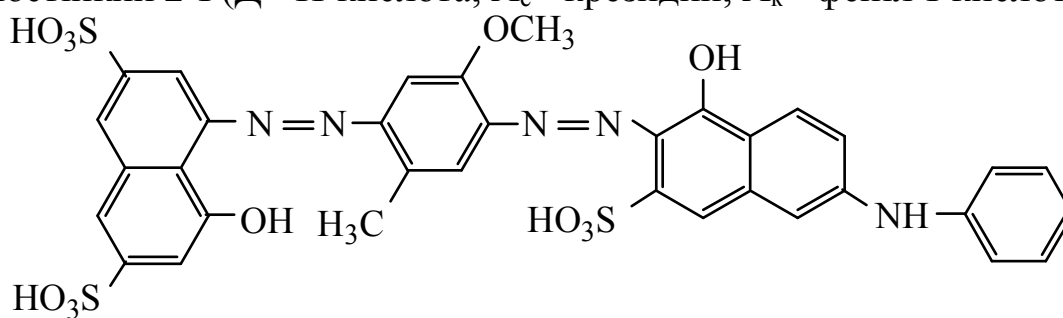
### Вторинні азобарвники

У цій групі мають значення декілька дисазобарвників, проте найбільш важливі трисазобарвники; рідше використовується тетраказобарвники.

Для отримання дисазобарвників першу діазоскладову Д сполучають з середньою азоскладовою А<sub>с</sub>, зазвичай в *пара*-положенні до аміногрупи. Отриманий моноазобарвник діазотують і поєднують з кінцевою азоскладовою А<sub>к</sub>.

Таким чином, схема синтезу вторинних дисазобарвників:  $d(D \rightarrow A_c) \rightarrow A_k$ . Як середні азоскладові зазвичай використовують  $\alpha$ -нафтиламін, 1,6- і 1,7-нафтиламінсульфо кислоти, крезидин, *м*-толуїдин, *п*-ксилідин і деякі інші азоскладові, що містять аміногрупи, які після азосполучення можна продіазотувати.

Прикладом вторинних дисазобарвників є Прямий синій світлостійкий 2Ч (Д - Н-кислота, А<sub>с</sub> - крезидин, А<sub>к</sub> - феніл-І-кислота):

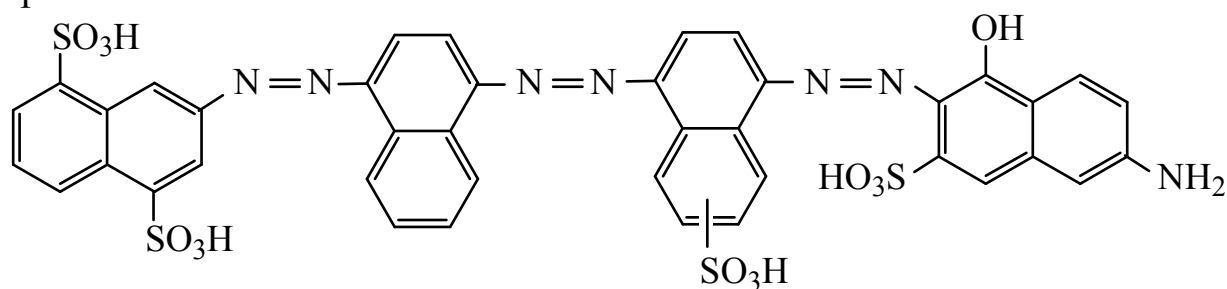


Прямий синій світлостійкий 2Ч

У випадку синтезу вторинних трисазобарвників сполучення з середньою азоскладовою і подальше діазотування проміжного аміноазобарвника проводять двічі, за схемою:  $d(d(D \rightarrow A_1) \rightarrow A_2) \rightarrow A_k$ . В цьому випадку азоскладові А<sub>1</sub> і А<sub>2</sub> можуть бути однакові або різні.

Кінцевою азоскладовою вторинних прямих барвників часто служить І-кислота (незаміщена або *N*-феніл-І-кислота). Наявність в молекулі азобарвників І-кислоти або її похідних підвищує спорідненість

азобарвників до целюлози. Широко вживаним трисазобарвником є Прямий синій світлостійкий:



Прямий синій світлостійкий

### 3.15. Азобарвники розчинні в органічних розчинниках (органозолі)

Всі попередньо розглянуті азобарвники були водорозчинними сполуками, до складу яких входили сульфо- і карбоксильні групи. Асортимент азобарвників включає і продукти без груп, які надають здатність розчинятися у воді. До таких відносять азопігменти, дисперсні барвники і барвники, які розчиняються в органічних розчинниках. Такий розподіл досить умовний, адже один і той же азопродукт може бути залежно від випускної форми пігментом, дисперсним барвником або барвником розчинним в органічному розчиннику. Основна відмінність полягає в тому, які речовини використовують для розбавлення барвника.

Концентрацію барвників, які розчинні в органічних розчинниках, понижують незначно з використанням продуктів, які теж розчинні у відповідному розчиннику.

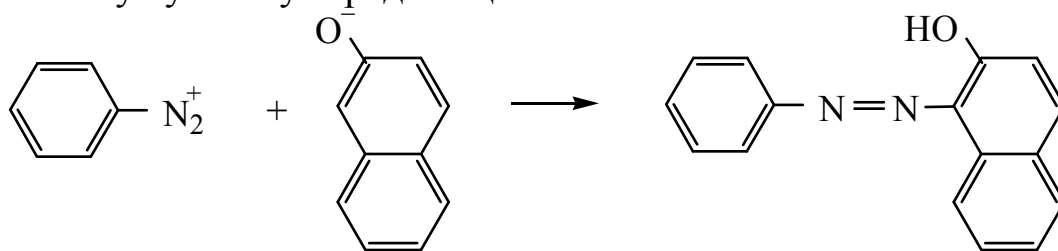
Барвники цієї групи, які скорочено називають органозолі, розділяють за їх застосуванням: жиророзчинні, спирторозчинні, ацетонорозчинні і розчинні в розплавленому поліаміді (капрозолі). Природно, що ці барвники більш менш добре розчиняються і в інших органічних розчинниках.

Такі барвники містять алкільні, гідровані арильні і аналогічні замісники, що підвищують розчинність в органічних розчинниках. У деяких випадках спирторозчинні барвники містять полярні групи. Жиророзчинні барвники використовують для надання забарвлення гідрокарбонам, воскам і жирам. Ацетонорозчинні барвники використовують головним чином для фарбування ацетатного волокна в масі або для нанесення на поверхню з розчину в ацетоні. Спирторозчинні барвники використовують для надання забарвлення нітролакам і спиртовим лакам, пастам для кулькових ручок, пластмасам і т.п.

З точки зору хімічних процесів отримання таких барвників суттєво не відрізняється від інших азобарвників. Так, наприклад,

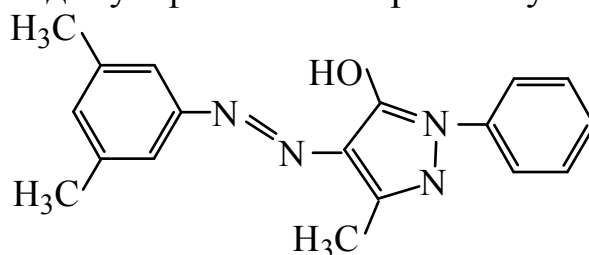


Жиророзчинний оранжевий отримують азосполучення бензенадіазонію з 2-нафтолом у лужному середовищі.



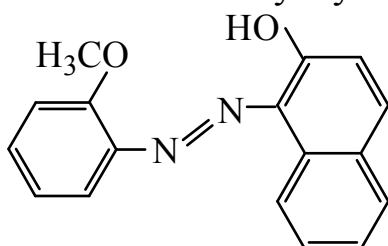
Жиророзчинний оранжевий

Жиророзчинний жовтий Ж отримують під час азосполучення діазотованого *m*-ксілідину і фенілметилпіразолону.

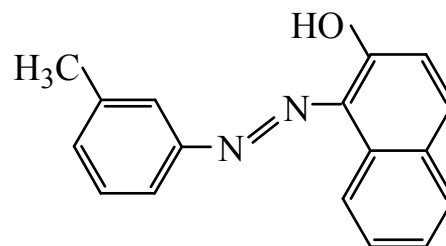


Жиророзчинний жовтий Ж

Жиророзчинний червоний С отримують азосполученням діазотованого *o*-анізидину з 2-нафтолом, а Жиророзчинний темно-червоний з *m*-амінотолуену і 2-нафтолу.

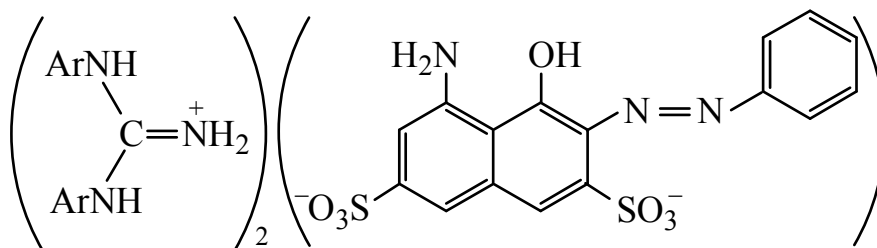


Жиророзчинний червоний С



Жиророзчинний темно-червоний

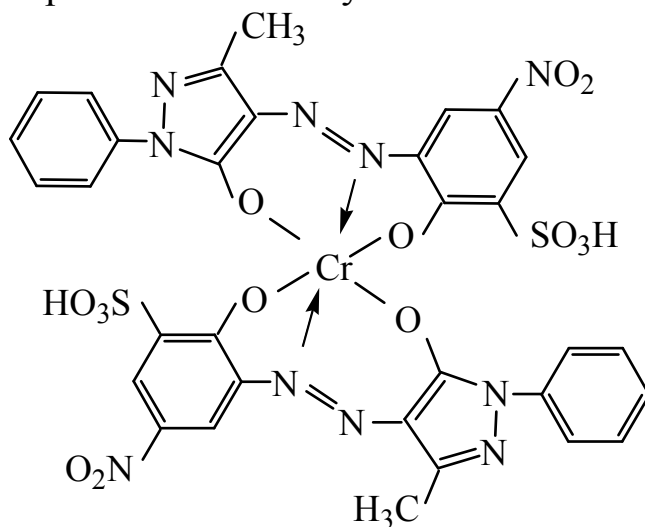
Простіші спирторозчинні барвники практично не відрізняються від інших барвників, які розчинні в органічних розчинниках. Специфічним методом отримання спирторозчинних барвників є осадження кислотних барвників органічними основами, типу дифенілгуанідину, циклогексиламіну або 3-аміногептану. Так Спирторозчинний червоний 4С отримують азосполученням діазотованого аніліну з ацетил-Н-кислотою і наступним осадженням моноазобарвника під час нагрівання розчином дифенілгуанідину.



Спирторозчинний червоний 4С

Для отримання спирторозчинних барвників з підвищеною світлостійкістю використовують металокомплексні барвники 1:2, які

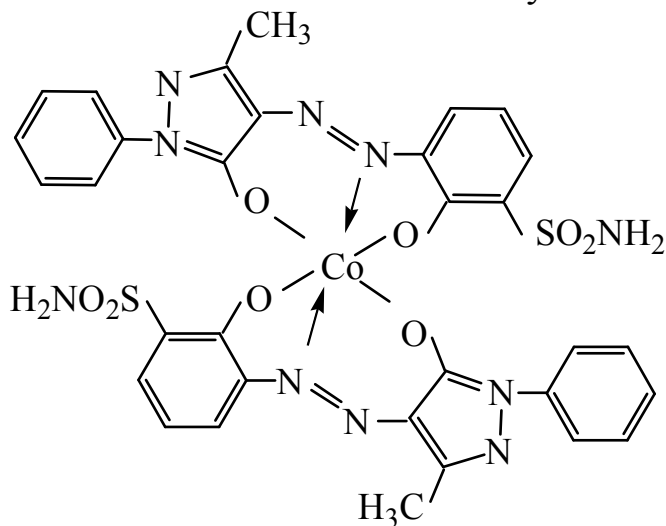
містять не більше двох сульфогруп. Так Спирторозчинний оранжевий 2Ж отримують азосполучення діазотованої 4-нітро-2-амінофенол-6-сульфонової кислоти з фенілметилпіразолоном і наступним хромуванням з утворенням комплексу 1:2:



Спирторозчинний оранжевий 2Ж

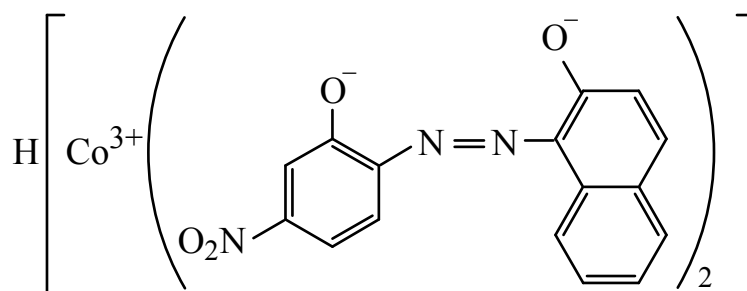
Для надання органозолям високої розчинності в органічних розчинниках і як органічні основи використовують найчастіше дифенілгуанідин і циклогексиламін, а також основні барвники, арилметанові і інші.

Спирторозчинний оранжевий 4Ж отримують азосполученням діазотованого 2-амінофенол-4-сульфаміду з феніл метилпіразолоном і наступним отриманням кобальтового комплексу 1:2:

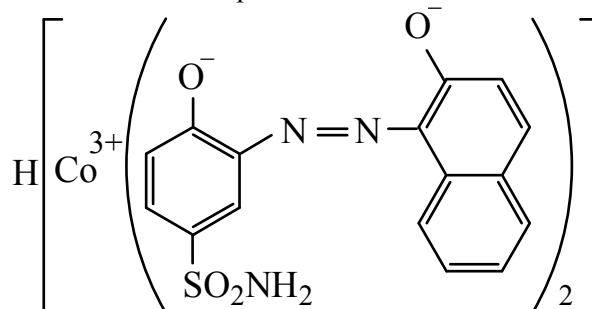


Спирторозчинний оранжевий 4Ж

Прикладом ацетонорозчинних барвників є Ацетонорозчинний синій 2К і Ацетонорозчинний червоний 2С, які за будовою відносять до комплексів  $\text{Co}^{3+}$  складу 1:2:



Ацетонорозчинний синій 2К



Ацетонорозчинний червоний 2С

Один і той же металкомплексний органоноль може застосовуватися для різних цілей і входити в асортименти спирто- і ацетонорозчинних барвників, капронолів (барвників для фарбування поліамідних волокон в масі) і барвників для поліефіру.

### 3.16. Азобарвники нерозчинні у воді

#### 3.16.1. Дисперсні барвники

Ацетатні і велика частина синтетичних волокон не забарвлюються барвниками, що вживаються для природних волокон, унаслідок гідрофобності, малого розміру пор і високого негативного заряду хімічного волокна у воді, що заважає адсорбції барвників з кольоровим аніоном. Завдання зафарбовування цих волокон було вирішене створенням дисперсних барвників.

Дисперсні барвники гідрофобні, завдяки цьому під час фарбування розчиняються у синтетичних і ацетатних волокнах, що володіють гідрофобними властивостями. Розчинність у воді дисперсних барвників надто мала, і лише за підвищеної температури ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) вона досягає 1-2%. У волокно проникають тільки молекули дисперсних барвників, а не їх агрегати. У процесі фарбування дисперсні барвники частково розчиняються у воді, а молекули їх з водного розчину адсорбуються на поверхні волокна і дифундують всередину. Ці процеси – розчинення барвника, адсорбція і дифузія у волокно – протікають впродовж всього процесу фарбування до його завершення.

Розчинення дисперсних барвників у процесі фарбування з достатньою для практичних цілей швидкістю може проходити, якщо величина частинок барвників – кристалів і їх агрегатів – не перевищує

2 нм. Надтонке подрібнення до подібних розмірів і називають диспергуванням, а барвники даного типу - дисперсними.

У більшості випадків вміст чистого азобарвника складає 20-30%, решта диспергатори, які забезпечують високу дисперсність випускної форми. Барвники практично нерозчинні у воді, а їх водні дисперсії використовуються для фарбування поліефірного, ацетатного або поліамідного волокна.

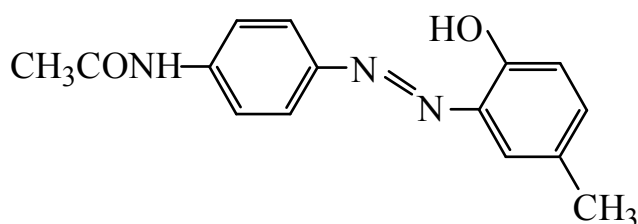
Для того, щоб дисперсні барвники були гідрофобні, вони не повинні містити груп аніонного характеру типу  $-\text{SO}_3\text{H}$  і  $-\text{COOH}$ .

Електронодонорні замісники в молекулах дисперсних барвників –  $\text{OH}$  або  $\text{NR}'\text{R}''$ , де  $\text{R}'$  і  $\text{R}''$  – алкіл, рідше  $\text{H}$  або арил, – не тільки поглиблюють колір барвників, але також підвищують спорідненість барвників до волокна, ймовірно, за участю водневих зв'язків. Наявність незахищених аміно- та гідроксильної груп зменшує світлостійкість забарвлення. Тому гідроксильну групу часто етерифікують, а аміногрупу алкілюють, арилюють або ацилюють.

Електроноакцепторні групи в діазоскладовій типу  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CF}_3$ , і атоми  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  збільшують молекулярну масу і відповідно зменшують здатність дисперсних барвників до сублімації під час фарбування за підвищених температур. Такий вплив електроноакцепторних груп пов'язаний із збільшенням полярності молекул дисперсних барвників.

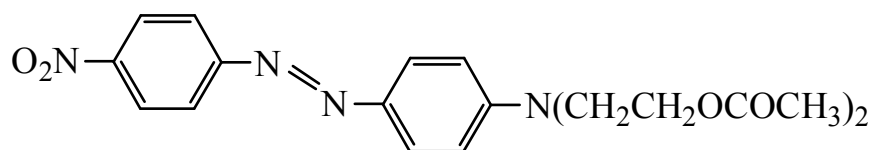
Інша особливість будови дисперсних барвників – невеликі розміри молекул; барвники з великими і жорсткими плечиками молекулами не можуть проникнути в щільні синтетичні і ацетатні волокна. Тому дисперсні азобарвники похідні бензену частіше містять одну і зрідка – дві азогрупи, а нафталенові – зазвичай не більше одної азогрупи; до складу частини дисперсних азобарвників входять також гетероцикли – піразол, тiazол і деякі інші.

Для одержання всього спектру забарвлення в молекулу азобензену вводять різноманітні замісники. Якщо вихідний азобензен жовтого кольору, то введенням в залишок діазоскладової сильних електроноакцепторних, а в залишок азоскладової сильних електронодонорних замісників, вдається отримати сині барвники. Так Дисперсний жовтий 3 отримують азосполученням діазотованого *N*-ацетил-4-фенілендіаміну і *n*-крезолу:



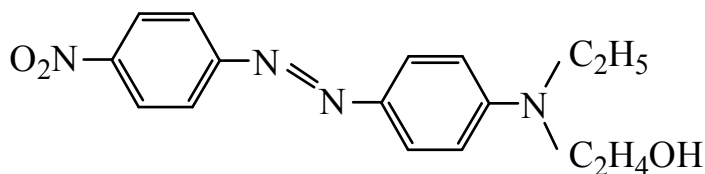
Дисперсний жовтий 3

Дисперсний оранжевий азосполученням діазотованого 4-нітроаніліну з N,N-діацетоксіетиланіліном:



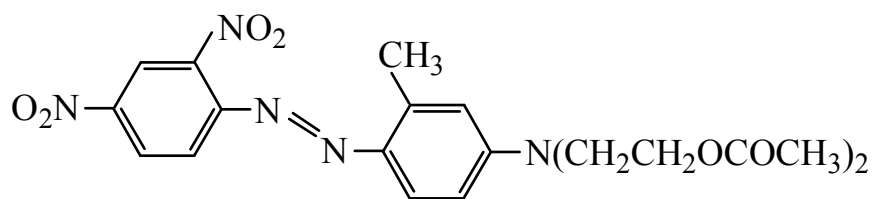
Дисперсний оранжевий

Дисперсний ясно-червоний азосполученням діазотованого 4-нітроаніліну з N-етил-N-β-оксіетиланіліном:



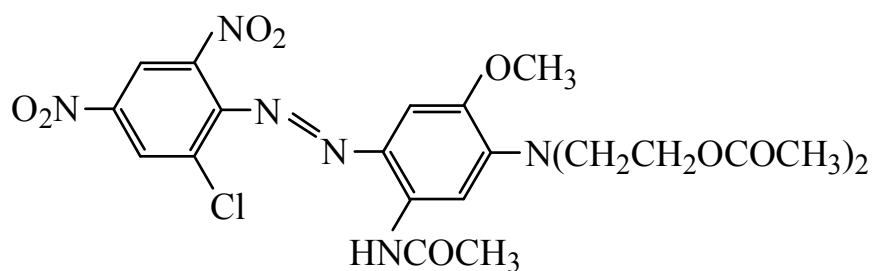
Дисперсний ясно-червоний

Дисперсний бордо 2С азосполученням діазотованого 2,4-динітроаніліну з 3-(N,N-діацетоксіетил)-амінотолуолу:



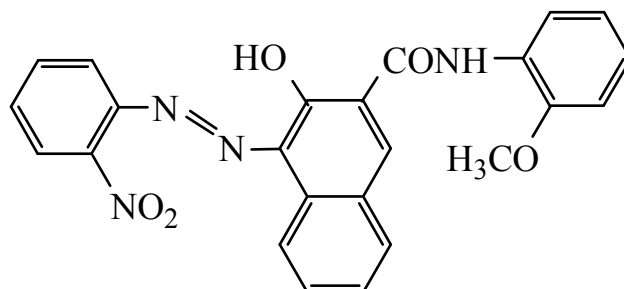
Дисперсний бордо 2С

Дисперсний темно-синій азосполученням діазотованого 2,4-динітро-6-хлораніліну з 2-(N,N-діацетоксіетил)аміно-4-ацетаміноанізолю.

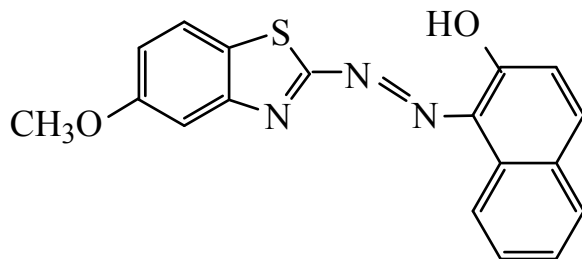


Дисперсний темно-синій

Для отримання дисперсних барвників знаходять застосування також інші хромофорні системи моноазобарвників. Наприклад Дисперсний оранжевий:



і Дисперсний синій поліпропіленовий:

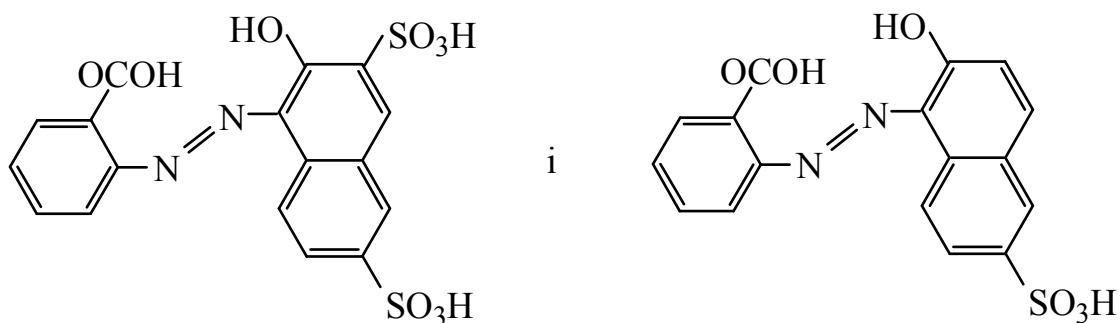


Для отримання барвників глибоких кольорів можуть використовуватися і гетероциклічні азоскладові. Так, 2,6-дигідрокси-4-метил-3-ціано-5-(4-нітрофенілазо)піридин отримують азосполучення *p*-нітробензендіазонію з 2,6-дигідрокси-4-метил-3-ціанопіридином в лужному середовищі:

### 3.16.2. Азолаки

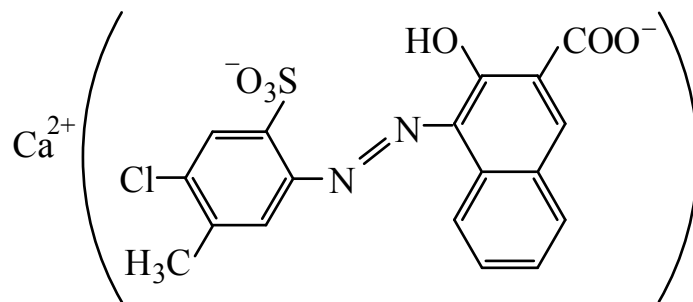
Під час розгляду барвників видно, що основну масу барвників складають похідні сульфонових кислот. За аналогією з властивістю сульфатної кислоти органічні сульфокислоти взаємодіють з металами II групи з утворення нерозчинних солей. Кислотні барвники, які використовують для приготування нерозчинних солей, називаються лаковими, а отримані солі - лаками. Лаки знаходять застосування в поліграфічній і лакофарбовій промисловості для розширення кольорової гами неорганічних пігментів. І хоч за світлостійкістю вони значно поступаються неорганічним сполукам, але за інтенсивністю забарвлення і чистотою кольору значно їх переважають. Для більш раціонального використання барвник виготовляють нанесенням на мінеральний субстрат. Технологія отримання барвника нічим не відрізняється від технології отримання кислотних барвників. Різниця має місце на стадії отримання лаку. Осадження водорозчинних барвників з розчину ведуть в присутності гідроокису алюмінію (для прозорих лаків) або сульфату барію (для криючих лаків). Для зниження інтенсивності забарвлення часто використовують наповнювач, в якості якого служать титанові білила, літопон, оксид цинку і т.д.

Технологія осадження відіграє суттєву роль в отриманні лаку необхідного відтінку і високої якості. У деяких випадках лак отримують безпосередньо під час азосполучення, в більшості випадків водорозчинний барвник виділяють, очищають і тільки потім осаджують. Так Лаковий ясно-червоний С отримують у випадку азосполучення діазотованої антранілової кислоти з сумішшю R-солі і 6-гідроксинафтален-2-сульфонової кислоти (кислоти Шиффера).

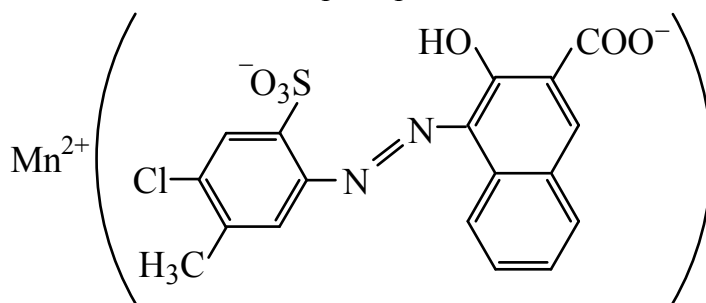


Отриманий барвник, фільтрують, переосаджують у присутності гідроксиду алюмінію і осаджують солями барію.

Лак яскраво-рожевий і Лак червоний 2СМ отримують на основі моноазобарвника з діазотованого 2-хлор-5-аміно-4-сульфотолуолу і бетаоксинафтоїної кислоти. Отриманий водорозчинний барвник осаджують і фільтрують. Лакоутворення проводять для Лаку яскраво-рожевого розчином хлористого кальцію, для Лаку червоного 2СМ - сульфатом мангану:



Лак яскраво-рожевий



Лак червоний 2СМ

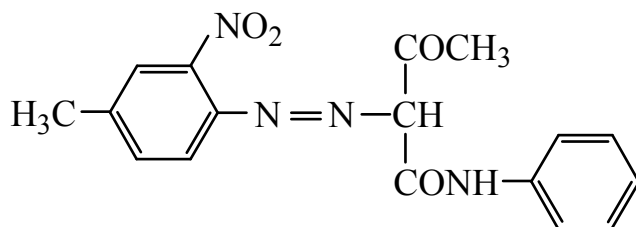
### 3.16.3. Пігменти

Органічні пігменти нерозчинні ні в розчиннику, в якому ведеться фарбування, ні в зафарбованому субстраті. Як і азолаки їх випускають нанесеннями на різні мінеральні субстрати, часто з додаванням мінеральних наповнювачів для пониження інтенсивності забарвлення. Для досягнення тонкодисперсного стану азосполучення краще проводити в присутності субстрату, на який осаджується барвник. Випускні форми азопігментів включають речовини, які сприяють розподілу пігмента в зафарбованому матеріалі. Так пігменти для водоемульсійних фарб випускаються з поверхнево-активними речовинами, для ПВХ з пластифікаторами, для поліетилену суміші з поліетиленом низької молекулярної маси і т.д. Органічні пігменти

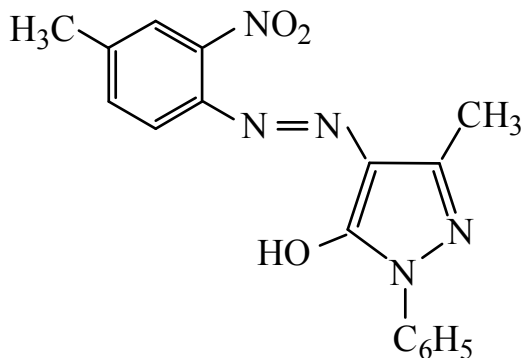
використовуються в поліграфічній промисловості, для зафарбовування гуми, пластмас, олівців. Останнім часом все ширше застосування знаходять такі барвники для пігментного друку по тканині.

Виробництво багатьох пігментів не обов'язково включає процес переведення барвника з розчинної в нерозчинну форму. Багато органічних пігментів не є лаками, ні солями і не містять субстрату. Пігментні властивості таких барвників зумовлені відсутністю груп, які надають розчинність. Ці сполуки не володіють кислим або основним характером, хоча і містять гідрокси-, аміно- або інші функціональні групи.

Технологія отримання пігментів практично не відрізняється від технології отримання лаків. Жовті азопігменти є похідними ацетоациларилідів, жовті та оранжеві – похідні піразолону. Прикладом таких моноазопохідних є Пігмент жовтий світлостійкий та Пігмент оранжевий:

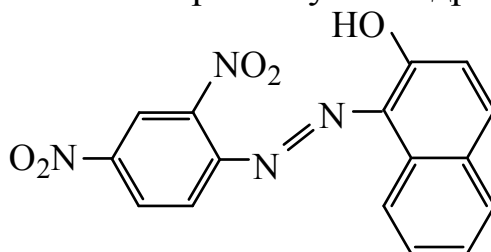


Пігмент жовтий світлостійкий



Пігмент оранжевий

Майже всі оранжеві і червоні азопігменти є похідними 2-нафтолу, 2-гідрокси-3-нафтойної кислоти або її арилідів. Так, Пігмент оранжевий стійкий отримують азосполученням діазотованного динітроаніліну з 2-нафтолом, а як наповнювач використовують гідрооксид алюмінію:



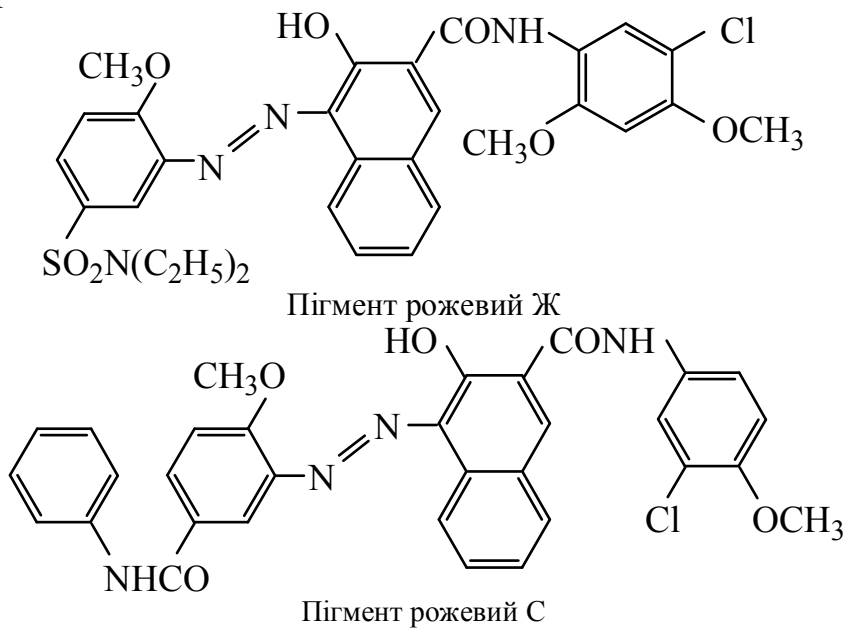
Пігмент оранжевий стійкий

Велике значення для пігментів має розмір молекули. Достатньо висока молекулярна маса необхідна для того, щоб пігмент не сублімувався, а також для зниження його розчинності. Молекулярні

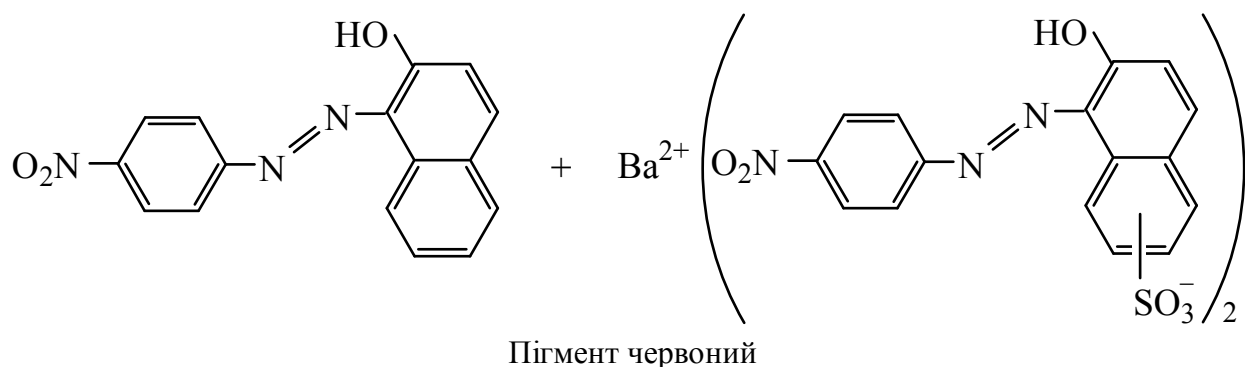


маси всіх пігментів лежать в межах від 300 до 1000, хоча існують деякі макромолекулярні пігменти. Найменша молекулярна маса у пігмента Парачервоного ( $M = 293$ ) (4-нітроанілін  $\rightarrow$  2-нафтол), який має низьку стійкість до розчинників. Введення в молекулу таких пігментів нових замісників приводить до підвищення стійкості, незважаючи на низьку молекулярну масу. Так Толуїдиновий червоний ( $M = 307$ ) (2-аміно-5-нітротолуол  $\rightarrow$  2-нафтол), який споріднений з Парачервоним, значно більш стабільний через наявність метильної групи.

Використання діазо- і азоскладових з великою молекулярною масою (містять арилсульфонові, алкілсульфонамідні і нітрогрупи, атоми галогенів) дозволяє суттєво зменшити розчинність в органічних розчинниках, здатність до міграції та сублімації. Прикладом такого барвника є Пігмент рожевий Ж, який отримують азосполученням діазотованого 2-аміноанізол-4-N,N-діетилсульфонаміду з 2',4'-диметокси-5'-хлоранілідом-3-гідроксинафталін-2-карбонової-2-кислоти та Пігмент рожевий С:



Іноді до складу пігменту входять як азосполуки, у яких відсутні групи, що надають розчинності у воді, так і осаджені водонерозчинні солі:

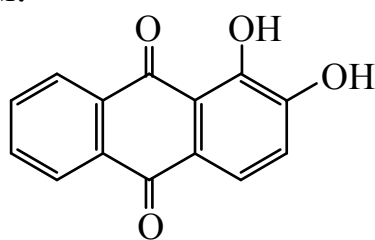


## Розділ 4

**АНТРАХІНОНОВІ БАРВНИКИ**

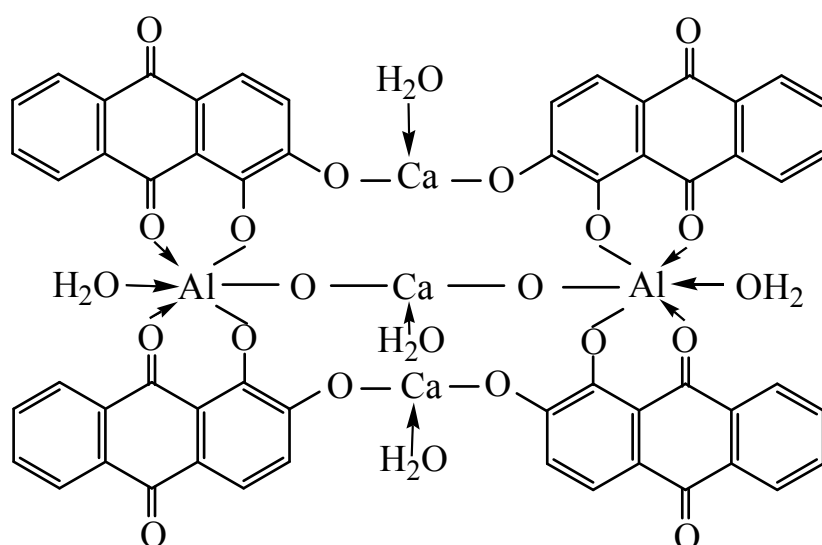
Антрахінонові барвники – другий за значенням клас барвників. На відміну від азобарвників, що не мають природних аналогів, хромоген антрахінону присутній в усіх найважливіших природних червоних барвниках, які вирізняються винятковою стійкістю забарвлення, особливо до дії світла.

Один з кращих природних барвників Алізарин є 1,2-дигідроксиантрахіноном:

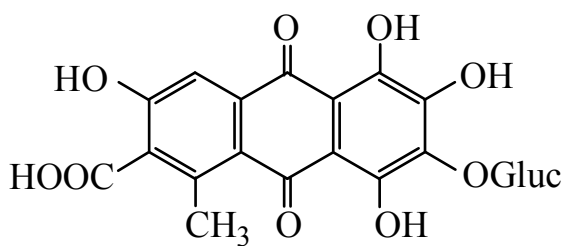


Алізарин

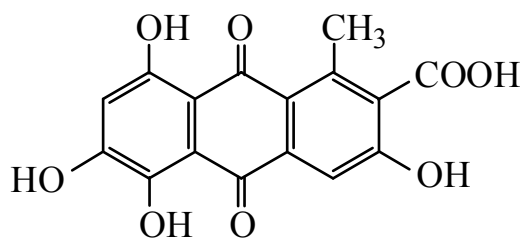
Алізарин використовували ще старовинному Єгипті, Персії та Індії. Його виділяли з рослини *Rubia tinctorum* (марена фарбувальна). Під час фарбування по алюмінієво-кальцієвій протраві жовтим за кольором Алізарином вдавалося отримати яскраве червоне забарвлення. За таких умов утворюється внутрішньокмплесна сполука:



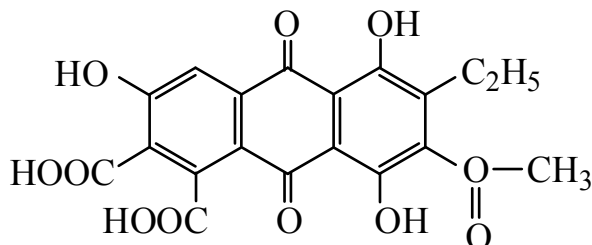
Здавна для фарбування вовни використовували також кошеніль, кермес і лак-дай, фарбуючу основу яких складають відповідно кармінова кислота, кермесова кислота і лакаєва кислота:



кармінова кислота  
де Gluc - залишок глюкози

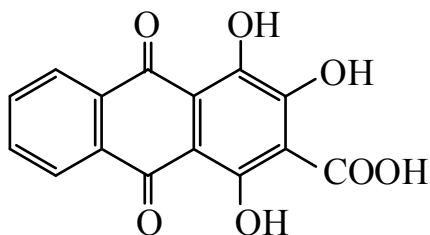


кормесова кислота



лакаєва кислота.

Усі ці барвники отримували з рослинної сировини. З тваринної сировини – з молюсків – отримували ще один давно відомий барвник – Пурпур:

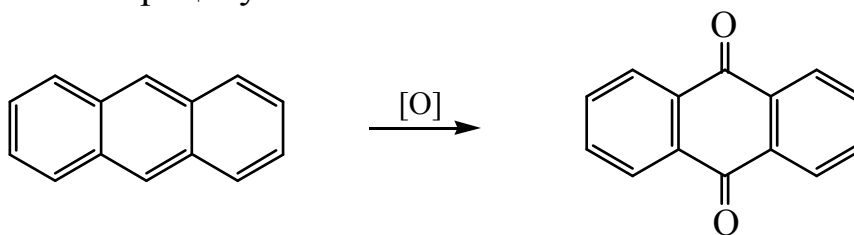


#### 4.1. Методи синтезу антрахінону та його похідних

Під час синтезу азобарвників основні функціональні групи вводять в напівпродукти, з яких надалі реакціями діазотування та азосполучення отримують кінцеві продукти. Хімічні перетворення отриманих азосполук реалізуються надзвичайно рідко. На відміну від азобарвників синтез антрахінонових барвників починається саме отриманням антрахінону або його найпростіших похідних.

##### 4.1.1. Методи синтезу антрахінону

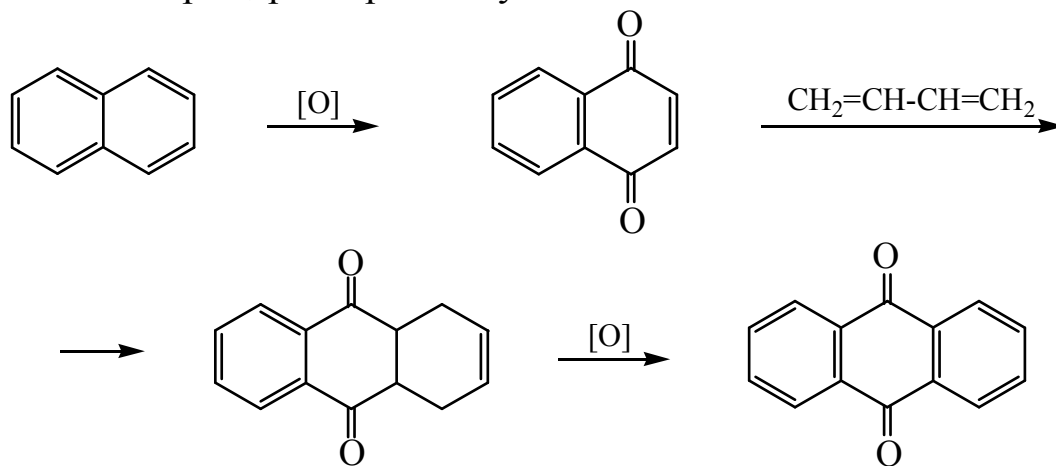
Основним методом синтезу антрахінону є окиснення коксохімічного антрацену:



Окиснення реалізують в газовій фазі пропусканням парів антрацену з повітрям за температури 360-380°C на каталізатором. У рідкій фазі окиснення проводять у водному середовищі хромовою кислотою в

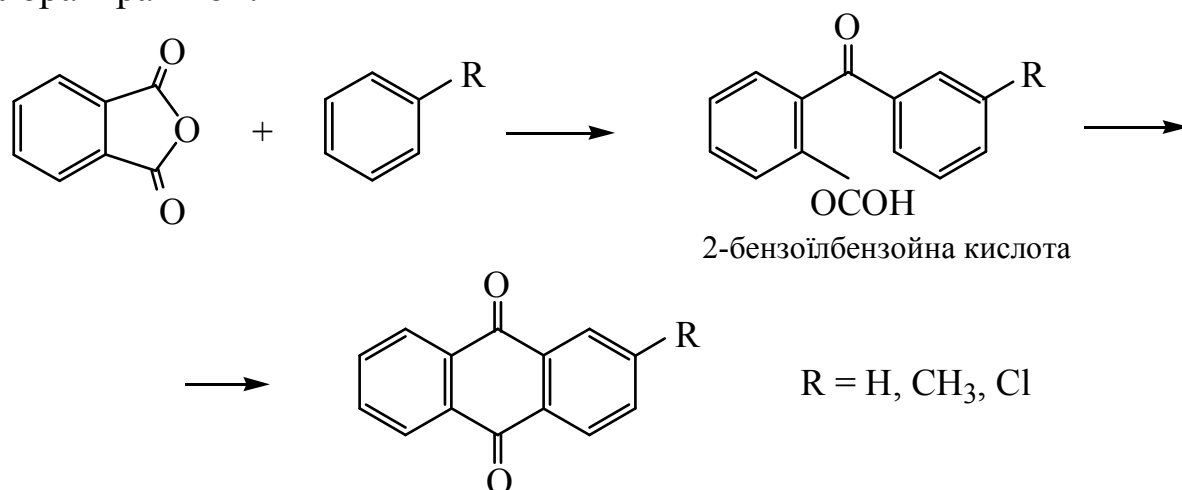
присутності сульфатної кислоти за температури 60-105°C або нітратною кислотою в органічному розчиннику.

Антрахінон також отримують окисненням нафталену до 1,4-нафтохінону конденсацією з бутадієном за Дільсом-Альдером та окисненням тетрагідроантрахінону:

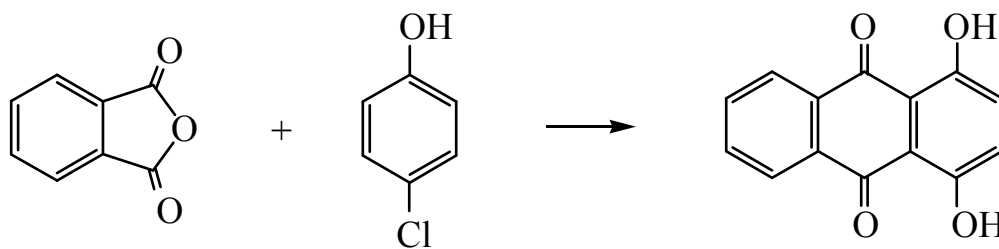


Реакцію конденсації з бутадієном проводять під тиском за температури 120°C. Стадію окиснення реалізують киснем повітря за нагрівання.

Антрахінон та його похідні отримують внутрішньомолекулярною конденсацією 2-бензоїлбензойної кислоти за нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою за 100-105°C. Аналогічним чином отримують похідні антрахінону 2-метилантрахінон і 2-хлорантрахінон:

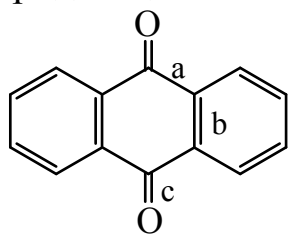


Якщо замість бензену використати 4-хлорофенол, а конденсацією проводити в концентрованій сульфатній кислоті у присутності борної кислоти за 190-195°C вдається синтезувати 1,4-дигідроксіантрахінон (реакція конденсації супроводжується заміною хлору на гідроксильну групу).



#### 4.1.2. Методи введення замісників у молекулу антрахінону

Антрахінони можна розглядати як бензохінон, до якого анельовані бензенові кільця. Кристалографічні дані показують, що довжини зв'язків у двох анельованих кільцях відповідають довжинам зв'язків в бензені, включаючи зв'язок *b*; довжина зв'язку *a* знову ж таки близька до довжини простого С-С зв'язку. Отже, антрахінон можна розглядати, як два бензенові кільця, зв'язані двома карбонільними групами, що слабо взаємодіють з бензеновими ядрами. Молекула антрахінону плоска з валентними кутами близько  $120^\circ$ , що свідчить про  $sp^2$ -гібридизацію атомів карбону і кисню.



*a* - 150 пм (аліфатичний С-С зв'язок 154 пм)

*b* - 139 пм (олефіновий С=С зв'язок 134 пм, для бензену 140 пм)

*c* - 121 пм (карбонільний С=О зв'язок 120 пм)

Відповідно до цього антрахінон можна розглядати як бензен, що містить два електронаакцепторні замісники, для якого реакції електрофільного заміщення будуть проходити важко. Антрахінон дуже стійкий до дії як кислот, так і лугів, причому луги абсолютно не діють на нього.

#### Реакції електрофільного заміщення

**Реакція сульфування.** Антрахінон сульфується олеумом за відсутності каталізатора виключно в  $\beta$ -, а у присутності каталізатора (сполук меркурію) переважно в  $\alpha$ -положення. У разі некаталітичного сульфування утворюється антрахінон-1-сульфо кислота і суміш антрахінон-1,5- і -1,8-дисульфових кислот, у присутності каталізатора – антрахінон-2-сульфонова кислота і суміш антрахінон-2,6- і -2,7-дисульфових кислот.

Сульфування антрахінону в  $\alpha$ -положення до цього часу є головним методом промислової переробки антрахінону. Сульфування в  $\beta$ -положення має менше значення. З антрахінон-1-сульфонової кислоти одержують такі ключові проміжні продукти, як 1-аміно-, 1-метиламіно- і 1-хлорантрахінони; з антрахінон-1,5- і -1,8-дисульфових кислот –  $\alpha, \alpha'$ -діаміно-,  $\alpha, \alpha'$ -дигідрокси-,  $\alpha, \alpha'$ -дихлорантрахінони, які переводять потім в 1,4,5,8-тетразаміщені. Крім солей меркурію як каталізатори ефективні сполук талію(III) і

паладію(II). Сульфонування 1 моль антрахінону 0,58 моль  $\text{SO}_3$  в рідкому  $\text{SO}_2$  у присутності  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  дає тільки антрахінон-1-сульфонову кислоту, у разі застосування  $\text{PdCl}_2$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$  як розчинника селективність знижується. Для регенерації дорогого паладію залишок після витіснення сульфокислот водою гідрують у водному лужному середовищі, причому антрахінон переходить в розчинну сіль антрагідрохінону, а металевий паладій сорбується на поверхні активного вугілля або силікагелю і повертається в процес.

Сульфонування антрахінону в  $\beta$ -положення проводять приблизно в тих же умовах, що і в  $\alpha$ -положення, але за відсутності каталізатора. Антрахінон-2-сульфонат натрію застосовують для отримання алізарину.

*Реакція нітрування.* На відміну від сульфонування орієнтація під час нітрування не залежить від каталізаторів, а нітро- і динітроантрахінони розділяються значно важче, ніж розчинні у воді моно- і дисульфокислоти.

Антрахінон нітрують в основному в положення 1 і меншою мірою – в положення 2, утворюючи відповідно похідні  $\alpha$ - і  $\beta$ -нітроантрахінони, із співвідношенням швидкостей від 14:1 за  $0^\circ\text{C}$  до 8:1 за  $50^\circ\text{C}$  (в концентрованій  $\text{HNO}_3$ ). Тому для отримання 1-нітроантрахінону доцільно вести процес за більш низької температури, що, проте, на практиці викликає труднощі через великий тепловий ефект і високу швидкість реакцій. Для отримання індивідуального 1-нітроантрахінону необхідне очищення технічного продукту (обробка органічними розчинниками, хімічними реагентами і вакуум-перегонкою).

2-Нітроантрахінон для подальшого перетворення в 2-аміноантрахінон не може бути отриманий прямим нітруванням антрахінону через значну кількість  $\alpha$ -похідного. 2-Аміноантрахінон нітруванням і подальшим відновленням може бути отриманий, якщо виходити з продукту взаємодії 1,4-нафтохінону з 1,3-бутадієном.

Динітрування антрахінону приводить до складної суміші ізомерів, в якій вміст 1,5- і 1,8-динітроантрахінонів, що служать напівпродуктами для отримання цінних синіх дисперсних барвників, складає близько 75%, 1,6- і 1,7-динітроантрахінонів – біля 20%. Тому технологія включає як власне нітрування, так і розділення ізомерів.

За наявності в ядрі 9,10-антрахінону електроноакцепторного замісника (сульфогрупи і флуору) нітрація прямує в  $\alpha$ -положення незаміщеного кільця. Найбільшу увагу привертає нітрування антрахінон-1- і -2-сульфонових кислот для отримання проміжних продуктів в синтезі кислотних і інших барвників.

Атом хлору орієнтує нітрування в те ж кільце. Під час нітрування 1-хлорантрахінону утворюється суміш продуктів, що містить ~75% 1-нітро-4-хлорантрахінону. Алкільні групи, будучи електронодонорами, полегшують нітрацію в кільце, в якому вони знаходяться. Промислове значення має нітрування 2-метилантрахінону в 2-метил-1-нітроантрахінон, що використовується для отримання 1-аміно-2-метилантрахінону, 1-нітроантрахінон-2-карбонової кислоти, 1-аміно-2-формілантрахінону.

У випадку нітрування  $\alpha$ -гідроксиантрахінонів широко застосовується захист гідроксигруп.  $\alpha$ -Гідроксиантрахінони нітруються в *орто*- і *пара*-положення до гідроксигрупи. У разі обробки 1-гідроксиантрахінону сумішшю сульфатної і нітратної кислот утворюється ~70% 1-гідрокси-4-нітро- і 30% 1-гідрокси-2-нітроантрахінонів. У присутності борної кислоти нітрування в положення 4 протікає більш селективно. Щоб уникнути нітрування в *орто*-положення, їх блокують замісником, що легко видаляється, – сульфогрупою. Цей прийом використовують у процесі отримання динітропохідних 1,5- і 1,8-дигідроксиантрахінонів у виробництві синіх дисперсних барвників з хромофорною системою діамінодигідроксиантрахінонів. Нітрування 1,5-дигідроксиантрахінону в середовищі 95%-ої нітратної кислоти за 0°C приводить до продукту, що містить ~60 % 1,5-дигідрокси-4,8-динітроантрахінону разом з 2,8- і 2,6-динітрозаміщеннями.

Нітрування аміноантрахінонів вимагає, як правило, захисту аміногрупи. Для нітрування  $\alpha$ -аміноантрахінонів в *пара*-положення сприятливий захист відбувається ацилюванням щавлевою кислотою.

*Реакції галогенування.* Галогенуванням в 9,10-антрахінон і його сполуки можуть бути введені атоми хлору, а в аміно- і гідроксиантрахінони – і атоми бромю. Атоми галогенів можуть вводитися також під час побудови ядра реакціями приєднання і нуклеофільного заміщення.

9,10-Антрахінон і його похідні можуть піддаватися електрофільному хлоруванню із заміщенням атома гідрогену, із заміщенням сульфогрупи дією атомарного хлору та із заміщенням нітрогрупи. Антрахінон хлорується газоподібним хлором в сульфатній кислоті або олеумі у присутності каталізатора, зазвичай йоду. Оскільки швидкість реакції у силу вступу атомів хлору збільшується, процес не може бути зупинений на початковому або проміжному етапі.

Важливим методом отримання хлорантрахінонів є заміщення сульфогрупи атомом хлору під час поступового додавання розчину хлорату натрію в киплячий розчин антрахінонсульфонової кислоти в

хлоридній кислоті. Цим методом одержують в промисловості 1-хлор-, 1,5-дихлор- і 1,8-дихлорантрахінони з відповідних сульфокислот. Комбінацією хлорування антрахінон-1-сульфокислоти в олеумі і подальшого заміщення сульфогрупи одержують 1,4,5-трихлорантрахінон.

За наявності в ядрі антрахінону гідроксигрупи або непротонованої аміногрупи галогенування прямує в *пара*- і *орто*-положення. Хлорування 1-гідроксиантрахінону сульфурилхлоридом в нітробензолі без каталізатора приводить в основному до 1-гідрокси-4-хлорантрахінону, а у присутності йоду - до 1-гідрокси-2,4-дихлорантрахінону.

Електрофільне бромовання застосовують для введення атомів бром у кільце антрахінону, що містить сильний електронодонорний замісник (аміно-, ациламіно-, гідроксигрупи). У неактивоване кільце атом бром у може бути введений заміщенням  $\alpha$ -сульфогрупи нагріванням антрахінонсульфонової кислоти з бромом у воді за 200-240°C під тиском.

Під час бромовання 1-гідрокси- і 1-аміноантрахінонів атоми бром у вступають в положення 2 і 4, у разі бромовання 2-гідрокси- і 2-аміноантрахінонів – в положення 3 і 1. Через стеричні перешкоди атоми бром у в  $\alpha$ -положеннях гідрокси- і аміноантрахінонів лабільні. Вони легко піддаються відновному елімінуванню, а у випадку нагрівання в сульфатній або фосфатній кислоті мігрують в  $\beta$ -положення.

Практичне значення має бромовання 1-аміноантрахінон-2-сульфонової кислоти в 1-аміно-4-бромантрахінон-2-сульфокислоту (бромамінову кислоту). Зазвичай бромують натрієву сіль сульфокислоти у водному середовищі, наприклад, за рН 5,5-6,5 з виходом 94%.

Бромопохідні 1,5-діаміно-4,8-дигідрокси- і 1,8-діаміно-4,5-дигідрокси-антрахінонів – важливі сині дисперсні барвники.

#### *Реакції нуклеофільного заміщення*

Заміщення сульфогрупи на аміногрупу є наступним після сульфонування етапом промислової переробки 9,10-антрахінону в такі найважливіші проміжні продукти, як 1-аміно-, 1,5-діаміно-, 1-метиламіноантрахінони тощо. Воно збереже, очевидно, своє промислове значення в майбутньому до тих пір, поки  $\alpha$ -сульфонування не буде витиснене нітруванням.

Через невелику рухливість сульфогрупи процес амонілізу проводять за високої температури. Для руйнування сульфіту, який, якщо його не окиснити, заміщає атом гідрогену в ядрі з утворенням



аміноантрахінонсульфонових кислот, додають окисник – арсенатну кислоту або сіль нітробензолсульфонатної кислоти.

Аналогічно одержують 1,5-, 1,8- і 2,6-діаміноантрахінони з відповідних антрахінондисульфокислот. Амоноліз 1-аміноантрахінон-2-сульфонові кислоти приводить до 1,2-діаміноантрахінону, але продукт містить багато домішок.

Нагріванням антрахінон-1-сульфонату калію з водним розчином метиламіну, 3-нітробензенсульфонатом натрію і  $\text{CuSO}_4$  за  $130^\circ\text{C}$  впродовж 6-7 год. з високим виходом одержують 1-метиламіноантрахінон. Дією алкіламінів на антрахінон-1,5-дисульфову кислоту може бути заміщена спочатку одна, а потім обидві сульфогрупи.

Нітрогрупа набагато рухливіша, ніж сульфогрупа, і більш рухлива, ніж атом хлору. У разі заміщення однієї нітрогрупи 1 моль реагенту витрачається на взаємодію з нітритом, а другий призводить до утворення азоту і води:



Для отримання 1-аміноантрахінону з 1-нітроантрахінону і 1,5-діаміноантрахінону з 1,5-динітроантрахінону їх піддають амонолізу в органічному розчиннику або у водній суспензії. Можна виходити безпосередньо з суміші продуктів після мононітрації оскільки 2-нітроантрахінон реагує значно повільніше 1-нітроантрахінону.

Заміщення атома галогену аміногрупою — найпоширеніша реакція нуклеофільного заміщення у ряду 9,10-антрахінону. Її широко застосовують для введення залишків амінів в молекули барвників і для отримання деяких проміжних продуктів, самим багатотонажним з яких є 2-аміноантрахінон, який одержують з 2-хлорантрахінону. У виробництві 2-аміноантрахінону з 2-хлорантрахінону амоноліз проводять як у відсутності солі купруму з додаванням окисника ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), так і у присутності  $\text{CuSO}_4$ .

На практиці некаталітичне амінування використовують для синтезу амінопохідних з хлорантрахінонів дією амоніаку, аліфатичних і ароматичних амінів. В результаті обробки 1,5-дихлорантрахінону 25%-им водним амоніаком за  $210^\circ\text{C}$  впродовж 7 год. одержують продукт, що містить 54% 1-аміно-5-хлорантрахінону і 36% 1,5-діаміноантрахінону, а після бензоїлування відділяють 1-бензоїламіно-5-хлорантрахінон, більш розчинний в нітробензолі.

Сполуки купруму широко застосовуються як каталізатори під час заміщення атома галогену в 1-аміно-4-бромантрахінонах і різних похідних антрахінону на аміногрупу шляхом взаємодії із слабоосновними амінами.

З реакцій бромпохідних в практичному відношенні особливо важливий синтез барвників на основі бромамінової кислоти і 4-бром-1-метиламіноантрахінону. Реакції бромамінової кислоти з ариламинами проводять у воді за 80-85°C з додаванням  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для підтримки рН. Як каталізатор використовують  $\text{CuSO}_4$  або суміш  $\text{CuCl}$  і порошку міді. Вихід 1-аміно-4-феніламіноантрахінон-2-сульфонової кислоти під час реакції з аніліном складає 94-95%.

Нітрогрупу в  $\alpha$ -положенні 9,10-антрахінону заміщають на гідроксигрупу або безпосередньою дією лугів у полярному апротонному розчиннику, або метоксилюванням з подальшим гідролізом. Основна увага приділяється отриманню 1,5- і 1,8-дигідроксиантрахінонів з продуктів динітрування антрахінону.

$\alpha$ -Нітрогрупа може також заміщатися на ОН-групу в комплексах гідроксиантрахінонів з борною кислотою в сірчаній кислоті. Наприклад, 1,5-дигідрокси-4,8-динітроантрахінон-2,6-дисульфонова кислота в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у присутності  $\text{H}_3\text{BO}_3$  за 80° С обмінює одну, а за 130-140°C – дві нітрогрупи, перетворюючись в 1,4,5,8-тетрагідроксі-антрахінон-2,6-дисульфову кислоту.

Атоми хлору або броду в  $\alpha$ -положенні 9,10-антрахінону заміщаються на гідроксигрупи дією основ або, якщо вони знаходяться в *пара*-положенні до аміно- і гідроксигрупи, в сульфатній кислоті у присутності борної кислоти.

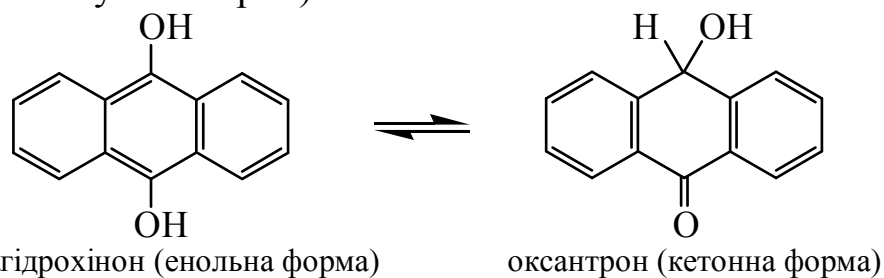
Аміногрупи в похідних 9,10-антрахінону, як правило, не можуть бути гладко заміщені на гідроксигрупи. Для цього їх необхідно перевести в групи, здатні до гідролізу, для чого 1,4-діаміно- або 1,4-аміногідроксиантрахінони відновлюють в лейкоформи.

Універсальний метод заміщення аміногрупи як в  $\alpha$ -, так і в  $\beta$ -положенні на гідроксигрупу – діазотування аміноантрахінону з подальшим розкладанням солі діазонію в кислому середовищі. Аміноантрахінон діазотують в сульфатній кислоті, розбавляють водою до концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65–70% і нагрівають вище 100°C. Так, наприклад, з 1-аміно-5,8-дихлорантрахінону діазотуванням і нагріванням за 115-125°C синтезований 1-гідрокси-5,8-дихлорантрахінон. У разі діазотування аміноантрахінонів в льодяній оцтовій кислоті і подальшому нагріванні виділені ацетоксіантрахінони з виходом 41-71%.

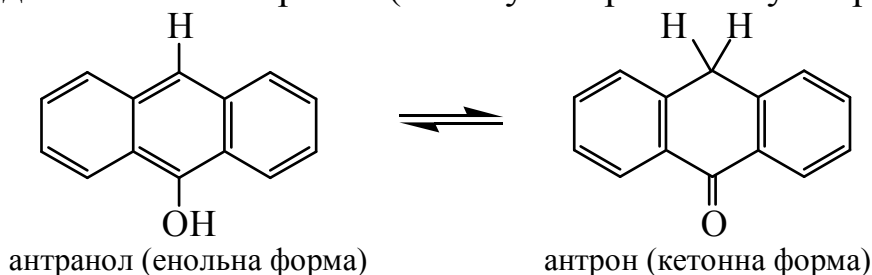
#### *Відновлені похідні аміноантрахінонів*

Антрахінон відрізняється великою стійкістю до хімічних реагентів, особливо до окиснювачів. Проте у разі відновлення антрахінону сильними відновниками в лужному середовищі

(наприклад, цинковим пилом) утворюється антрагідрохінон (або таутомерний йому оксантрон):



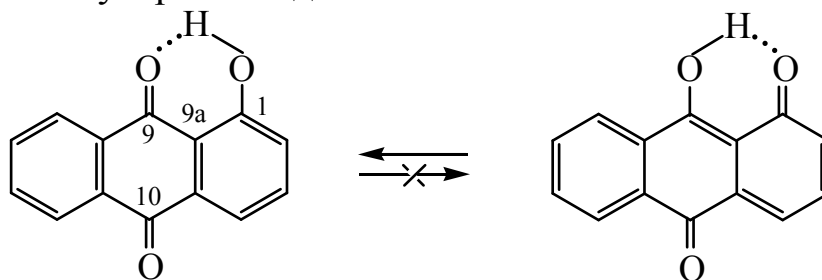
У разі дії на антрахінон в кислому середовищі сильних відновників, наприклад металевого олова, утворюється продукт більш глибоко відновлення – антранол (або таутомерний йому антрон):



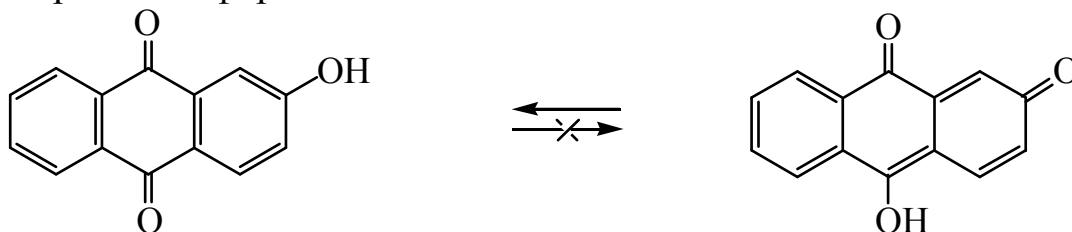
Продукти відновлення є проміжними продуктами отримання технічно важливих барвників.

#### 4.2. Таутомерні форми похідних антрахінону

Найчастіше похідні антрахінону існують в одній таутомерній формі. Цей факт повністю узгоджуються зі структурою з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком:



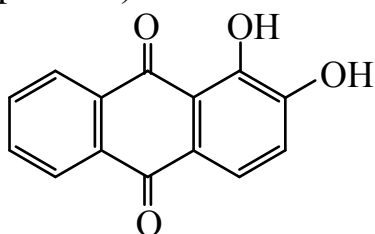
У разі 2-гідроксиантрахінону теж переважає гідрокси-, а не таутомерна кето-форма:



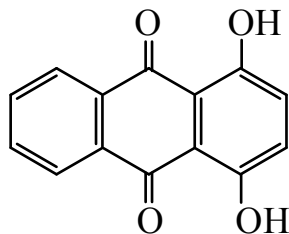
Зміщення рівноваги в сторону однієї таутомерної форми визначається їх відносною термодинамічною стійкістю. Для 1- і 2-гідроксиантрахінонів таутомерні гідрокси-форми помітно стабільніші, ніж відповідні кето-форми, завдяки їх більшій ароматичності: перші

містять два бензенові цикли, а останні – один бензеновий і один хіноїдний цикли.

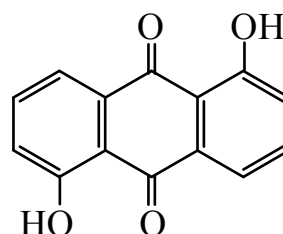
З числа дигідроксиантрахінонів чотири сполуки широко застосовуються або як барвники, або як проміжні продукти, а саме: 1,2-дигідроксиантрахінон (алізарин), 1,4-дигідроксиантрахінон (хінізарин), 1,5-дигідроксиантрахінон (антраруфін) і 1,8-дигідроксиантрахінон (хріазин):



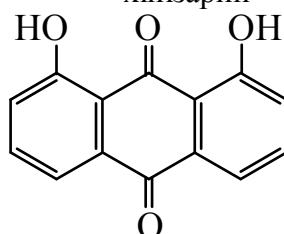
алізарин



хінізарин

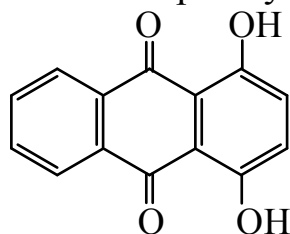


антраруфін

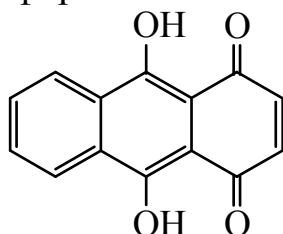


хріазин

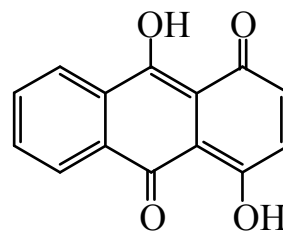
Для найважливішого з дигідроксиантрахінонів – хінізарину – можливі вже три таутомерні форми:



мезо 1



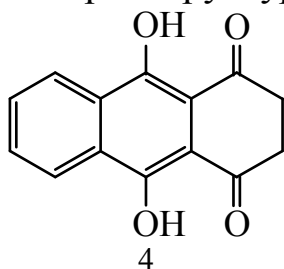
2



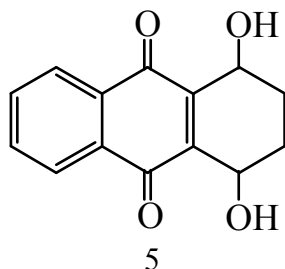
амфі 3

Термодинамічна стійкість трьох можливих таутомерних форм хінізарину збільшується в послідовності  $3 < 2 < 1$ , оскільки два бензенові цикли надають більшу стабільність, ніж поєднання бензенового і *o*-хіноїдного циклів. Відповідно хінізарин існує в мезо-формі. Аналогічним чином пояснюється існування єдиної таутомерної гідрокси-форми для алізарину, антраруфіну і хріазину.

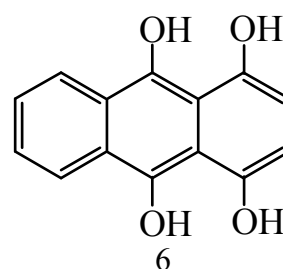
Важливі 1,4-діаміноантрахінонові барвники отримують реакцією нуклеофільного заміщення лейкохінізарину, для якого можливі три таутомерні структури: 4, 5 і 6.



4

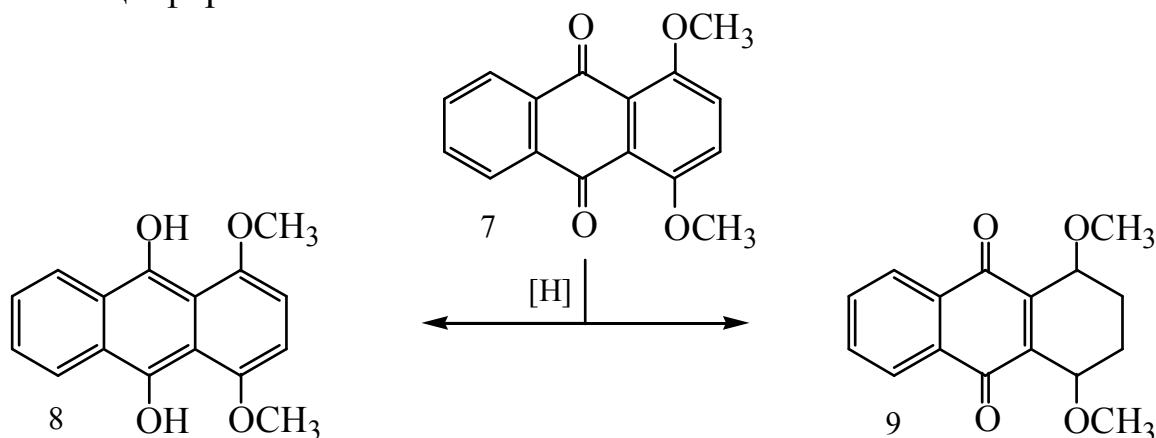


5



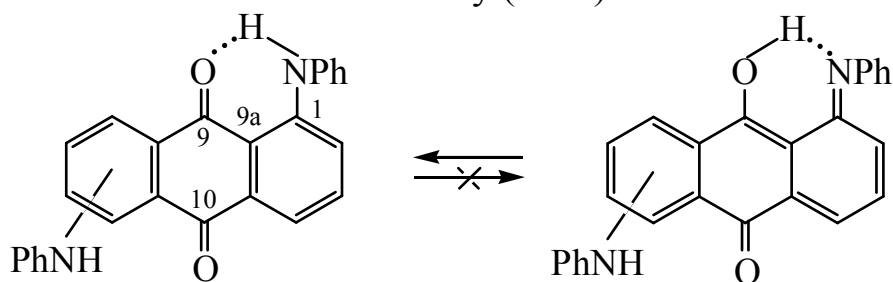
6

З трьох можливих таутомерних форм лейкохінізарину (4-6) форма 4 з цілим нафталеновим фрагментом і повністю ароматична форма 6 поза сумнівом стабільніші, ніж 5. Оскільки відновлення етеру диметилхінізарину (7) призводить до 8, а не до 9, слід вважати, що два сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки між гідрогеном гідроксигрупи і карбонільним киснем є істотним чинником стабілізації форми 4.



Розрахункові дані резонансної енергії стабілізації і стандартні енергії зв'язку теж вказують, що таутомер 4 стабільніший, ніж 6.

Хоча експериментально не встановлено положення атома гідрогену аміногрупи, геометрія молекули відповідає утворенню внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Отже, похідні аміноантрахінонів, як і їх аміноазоаналоги, існують повністю в аміноформі; відсутність іміноформи пояснюється, ймовірно, відносною низькою стабільністю імінного зв'язку (C=N).



### 4.3. Класифікація антрахінонових барвників

Широке застосування похідних антрахінону виявилось можливим завдяки тому, що багато з них інтенсивно забарвлені в різні кольори та стійкі до дії світла, хімічних реагентів і підвищеної температури; разом з тим похідні антрахінону певної будови достатньо легко вступають в різні хімічні реакції і ці їх властивості використовуються для синтезу барвників.

На основі антрахінону одержують дуже важливі барвники: кислотні, хромові, дисперсні, активні, кубові поліциклічні і розчинні в органічних розчинниках. Антрахінонові барвники найчастіше бувають

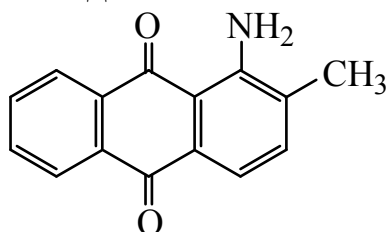
синього, зеленого, фіолетового, рідше червоного кольору; зазвичай вони яскраві і відрізняються підвищеною стійкістю.

За природою замісників Антрахінонові барвники можна розділити на наступні групи:

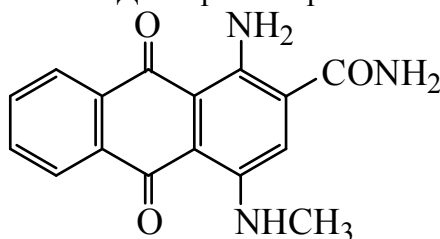
1. Заміщені антрахінону (гідроксиантрахінонові, аміно- і ациламіноантрахінонові барвники);
2. Карбоциклічні і гетероциклічні похідні антрахінону (антриміди)

#### 4.4. Водонерозчинні барвники

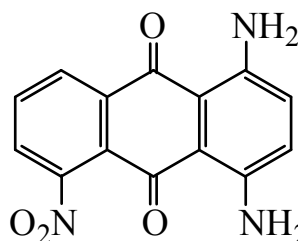
Глибокий колір за невеликої молекули робить антрахінонові барвники надзвичайно цікавими, особливо за необхідності надання волокнам яскравого забарвлення з високими стійкостями. Обмежена кількість замісників дає можливість отримати забарвлення від оранжевого до синьо-зеленого. Наприклад:



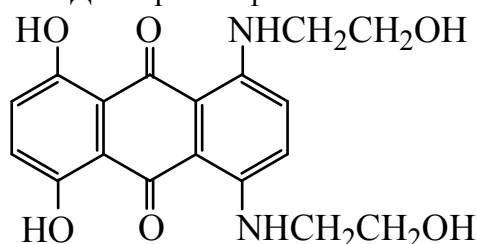
Дисперсний оранжевий



Дисперсний синій 3



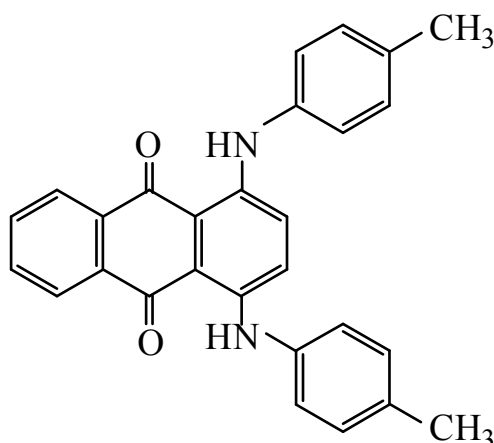
Дисперсний фіолетовий 2C



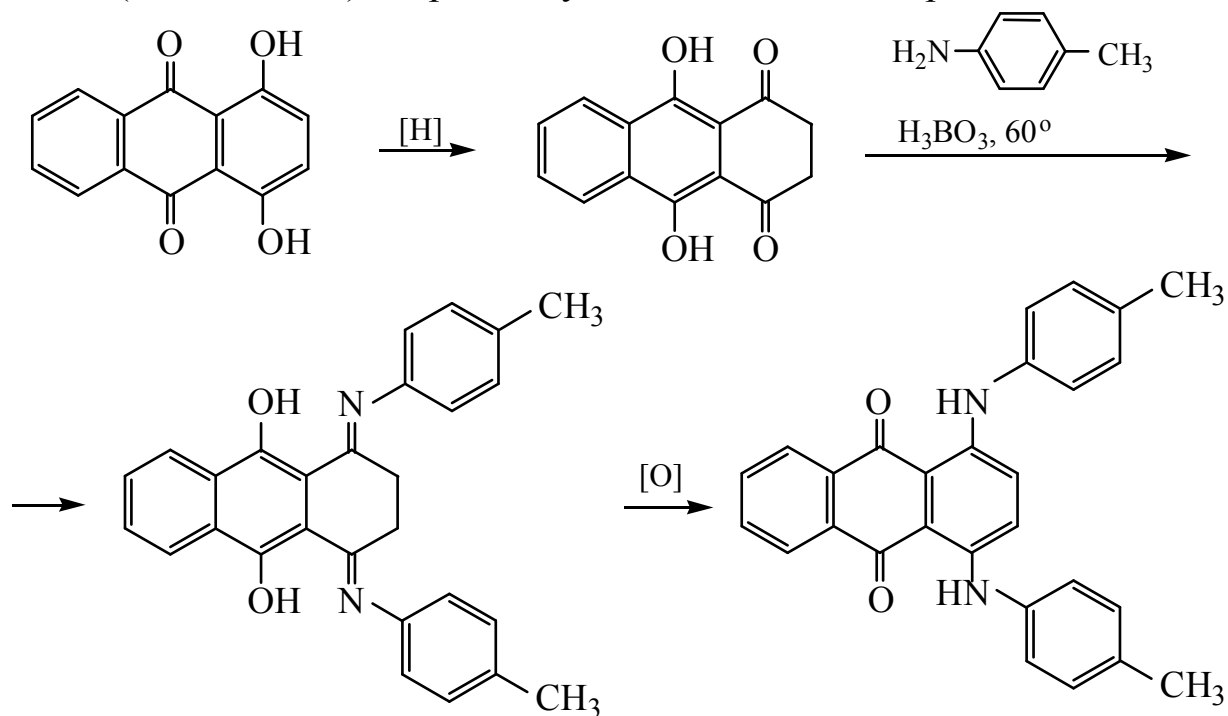
Дисперсний синьо-зелений

Більшість з дисперсних барвників антрахінонового ряду отримують за реакціями, які описувалися раніше, під час розгляду методів синтезу похідних антрахінону.

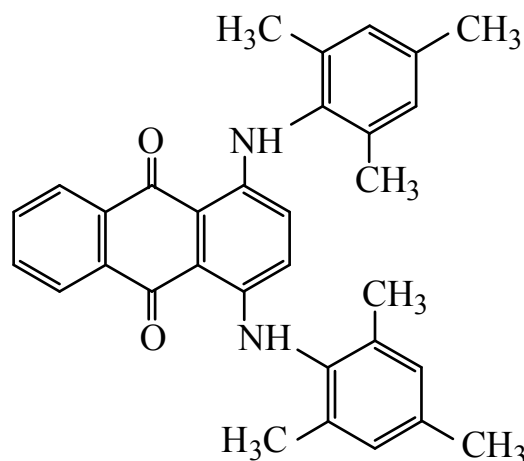
Серед антрахінонових є велика група барвників, які добре розчинні в органічних розчинниках. Як правило, це достатньо прості барвники з глибоким кольором. Наприклад, Жиророзчинний зелений антрахіноновий:



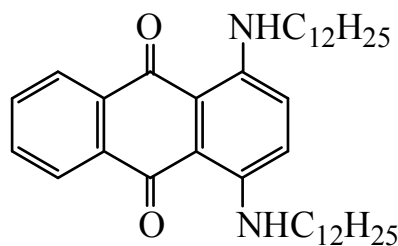
Вихідним продуктом для синтезу цього барвника є Хінізарин. Реакцію заміщення гідроксигруп на ариламиногрупи краще проводити попередньо відновивши Хінізарин до лейкоформи, яка існує у формі 2,3-дигідро-9,10-дигідрокси-1,4-антрахінону. Для відновлення Хінізарину використовують  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  або цинковий пил, а реакція арилювання *n*-толуїдином каталізується борною кислотою. Лейкоформа 1,4-біс-(*n*-толіламіно)-антрахінону окиснюється Хінізарином.



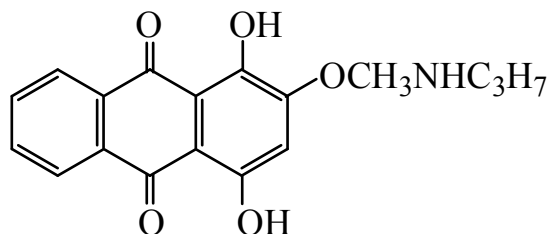
Якщо замість *n*-толуїдину на стадії арилювання використати 2,4,6-триметиланілін отримують Жиророзчинний яскраво-синій антрахіноновий:



Збільшення алкільних фрагментів дозволяє використовувати похідні антрахінону для надання забарвлення нафтопродуктам, для таких цілей використовується, наприклад, 1,4-біс-(*n*-додециламіно)антрахінон:



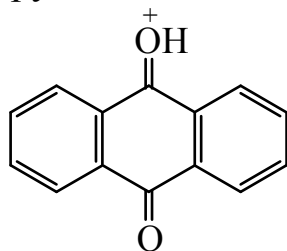
Для забарвлення газоліну використовують 2-метоксипропіламіно-1,4-дигідроксиантрахінон:



Алізарин, 1-аміно-4-метилантрахінон, 1,4.-діаміноантрахінон, 1,4-бісалкіл(арил)антрахінони і їх четвертинні солі використовують як барвники для косметичних засобів, у тому числі для фарбування волосся, нігтів і шкіри. Кармінова кислота використовується як харчовий барвник для м'ясних і ковбасних виробів.

#### 4.5. Водорозчинні антрахінонові барвники

Антрахінон протонується в дуже жорстких умовах (концентрована сульфатна кислота) за карбонільним атому кисню з утворенням катіону, який забарвлений в червоний колір (сам антрахінон блідо-жовтий) внаслідок підвищеної електроноакцепторної здатності протонованої карбонільної групи:



Помітною ознакою антрахінонових барвників є відсутність чутливості до змін рН. Кислоти сильніше діють на антрахінонові барвники, що містять аміногрупи, тоді як гідроксиантрахінонові барвники чутливіші до дії лугів.

Чутливість до кислоти аміноантрахінонових барвників залежить як від положення, так і від характеру аміногрупи. Теоретично протонування аміноантрахінонових барвників може проходити по нітрогену з утворенням амоній-катіону або по кисню з утворенням резонансно стабілізованого оксонієвого катіону. Проте насправді спостерігається лише N-протонований катіон, який аналогічний амонієвому таутомеру у разі аміноазобарвників, причому і той, і інший безбарвні.



Барвники, що містять первинну або вторинну аміногрупу в положенні 1 ( $pK_b$  16,1 для 1-аміноантрахінону), менш чутливі до дії кислот, ніж їх 2-ізмери ( $pK_b$  15,1 для 2-аміноантрахінону). Замісники в положенні 1, якщо є можливість, утворюють внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, що знижує основність замісника. Натомість у випадку об'ємної диметиламіногрупи в положенні 1, просторові затруднення виводять аміногрупу зі спряження з ароматичним ядром. А це призводить до суттєвого зростання основності ( $pK_b$  12,3 для N,N-диметил-1-аміноантрахінону). Тому однією з причин того, що похідні 2-аміно- і 1-N,N-діалкіламіноантрахінони рідко застосовуються як комерційні барвники, проявляється у їх здатності легко протонуватися.

Оскільки гідроксигрупа в 2-гідроксиантрахіноні не утворює внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, вона легше іонізується ( $pK_a$  7,6 для 2-гідроксиантрахінону), ніж в 1-гідроксиантрахіноні ( $pK_a$  11,5 для 1-гідроксиантрахінону). Низьке значення константи іонізації суттєво обмежує використання гідроксиантрахінонів. Практичне значення мають дигідроксиантрахінонові барвники, в яких гідроксигрупи є сусідами з карбонільною групою, наприклад 1,4-, 1,5- і 1,8-дигідроксиантрахінони. Більший інтерес викликають похідні 1-гідроксиантрахінону для отримання металокомплексних барвників, в яких гідроген в шестичленому хелатному циклі заміщений металом.

Антрахінонові барвники містять як аміно-, так і гідроксигрупи, мають амфотерний характер, вони зазнають гіпсохромного зсуву під дією кислоти і батохромного у разі дії лугу.

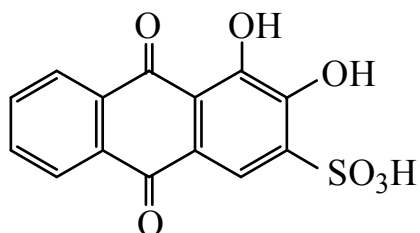
Для надання розчинності у воді до складу антрахінонових барвників вводять переважно сульфогрупу, але зрідка і карбоксильну групу. До таких барвників відносять протравні (хромові), кислотні, прямі і активні барвники.

#### *Хромові барвники*

Протравні барвники для бавовни і вовни вживають з використанням протрави. До цієї групи барвників відноситься і Алізарин. Як протраву найчастіше використовують хром, зрідка солі алюмінію, стануму і феруму. Барвники цієї групи утворюють на волокні нерозчинні яскраво забарвлені комплекси з металами протрави.

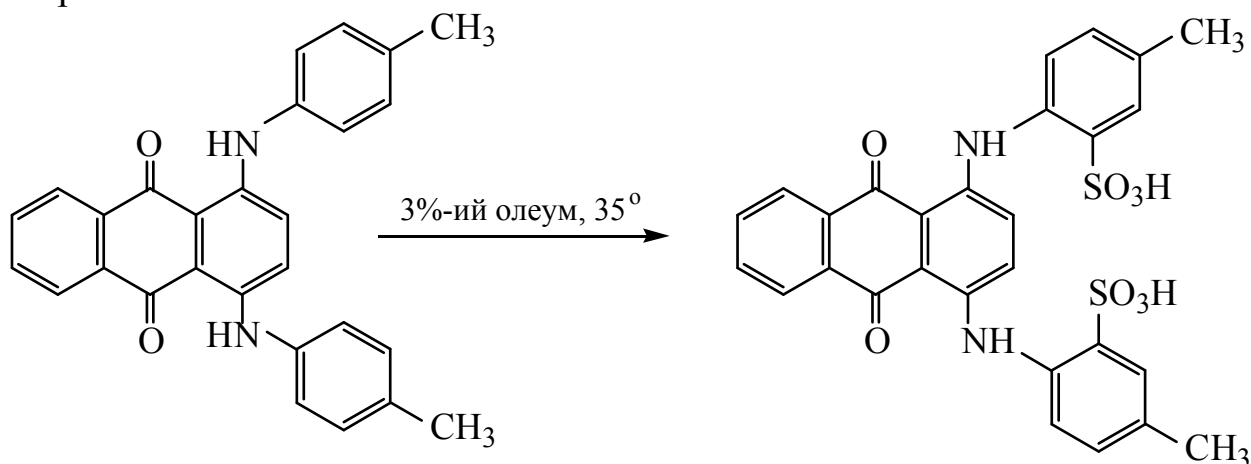
З одного і того ж гідроксиантрахінону з різними іонами металів можна отримати комплекси різних кольорів. Ця властивість називається полігенезом. Так, із алізарину можна отримати комплекси таких кольорів: з алюмінієм - червоний, ферум(II) - темно-фіолетовий, з ферум(III) - коричнево-чорний, зі станум(II) - червоно-фіолетовий, зі станум(IV) - фіолетовий та з хромом(III) - коричнево-фіолетовий.

Хромові антрахінонові барвники після хромування на волокні дають забарвлення від червоного до зеленого. Так, Хромовий червоний алізариновий



отримують сульфуванням олеумом алізарину за 170°C. Цей барвник надає вовні по хромовій протраві бордове забарвлення, а по алюмінієвій – ясно-червоне.

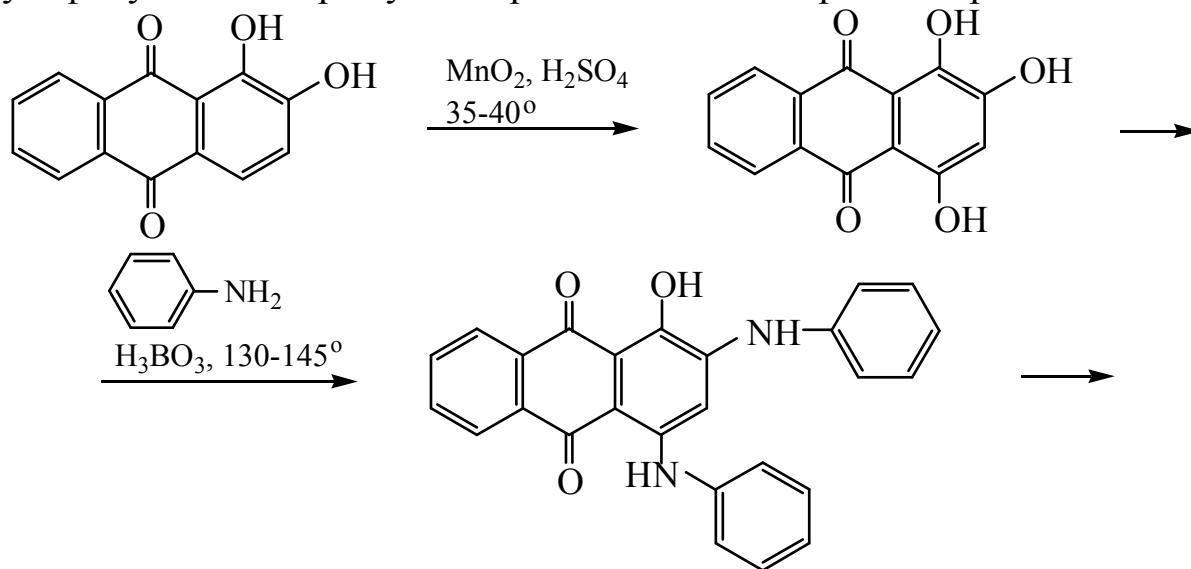
Серед хромових барвників значне місце займають похідні 1,4-діаміноантрахінонів, наприклад, Хромовий зелений антрахіноновий. Барвник отримують сульфуванням Жиророзчинного зеленого антрахінонового:

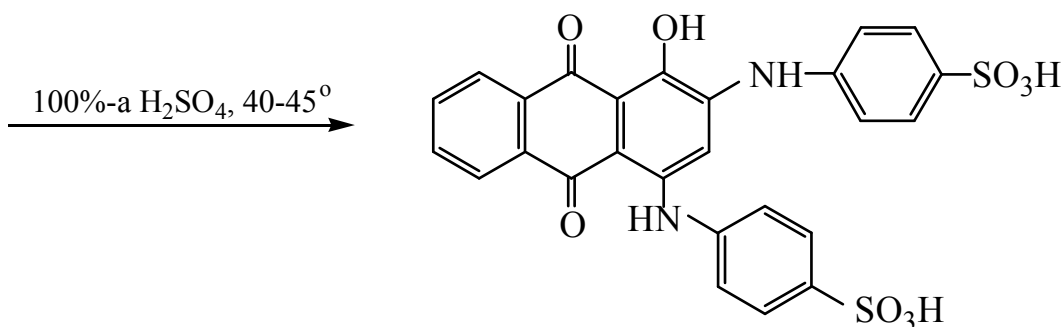


Жиророзчинний зелений антрахіноновий

Хромовий зелений антрахіноновий

Послідовним окисненням Алізарину, арамінанням двох гідроксильних груп аніліном у присутності борної кислоти та сульфуванням отримують Хромовий синьо-чорний антрахіноновий С:





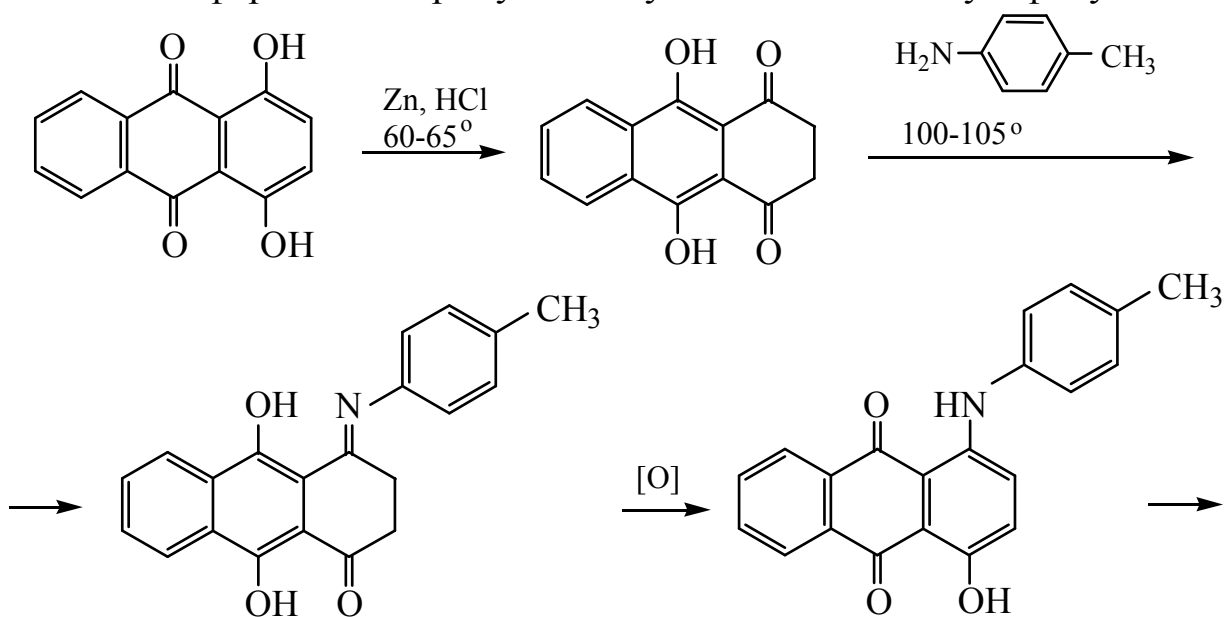
Хромовий синьо-чорний антрахіноновий С

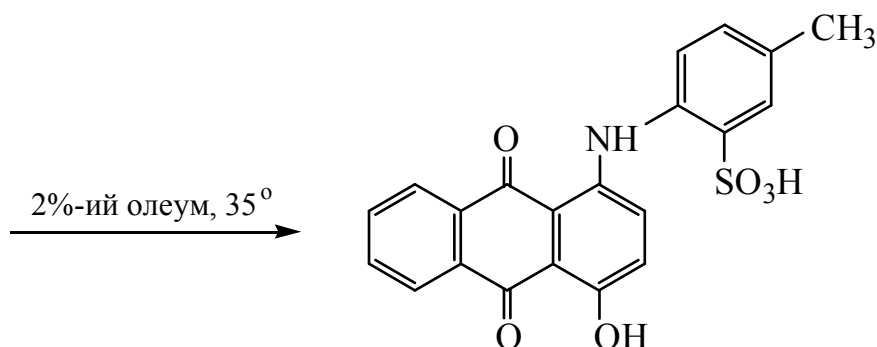
*Кислотні барвники*

Особливістю кислотних антрахінонових барвників є те, що сульфогрупа рідко входить до складу вихідних напівпродуктів, а вводитьься на кінцевих стадіях синтезу барвника. Причому сульфогрупи можуть знаходитися як в ядрі антрахінону, так і в продуктах арилювання. Введення сульфогрупи в ядро антрахінону вимагає більш жорстких умов і реалізується на початкових стадіях синтезу. Натомість сульфонування в арильний залишок проходить значно легше і проводиться на заключних стадіях синтезу.

Асортимент кислотних барвників містить продукти від червоного до зеленого кольорів. Червоні антрахінонові барвники не мають особливих переваг над азобарвниками, натомість барвники фіолетового і синього кольорів особливо цінні.

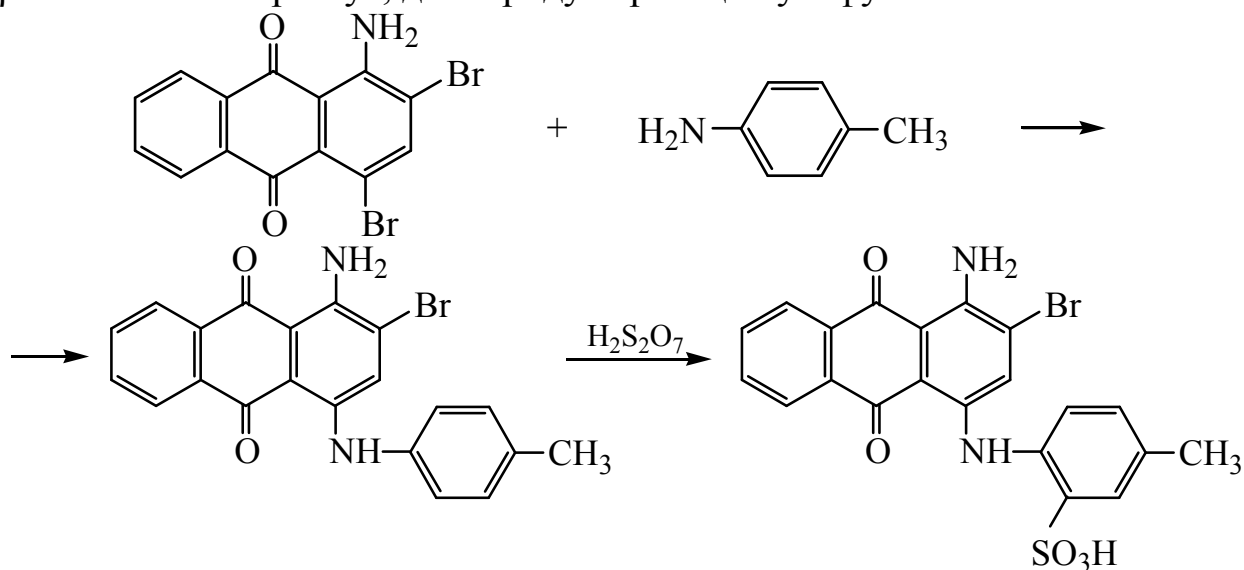
Синтез Кислотного фіолетового антрахінонового нагадує синтез Хромового зеленого антрахінонового і включає стадії араминування відновленої форми Хінізарину та наступне окиснення і сульфонування.





Відмінністю у методах синтезу є те, що на стадії біарамінування під час синтезу Хромового зеленого антрахінонового розчинником є реагент – *n*-толуїдин. Натомість моноарамінування у разі синтезу Кислотного фіолетового антрахінонового проводиться в середовищі інертного розчинника (наприклад, хлоробензену) з незначним надлишком *n*-толуїдину.

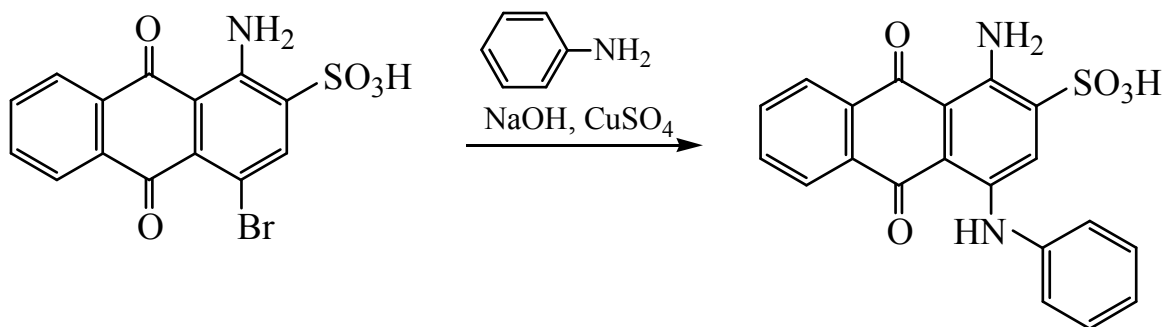
Поширений метод синтезу антрахінонових барвників – заміщення на арил- або алкіламіногрупи атомів бром, які є більш рухливими, ніж атоми хлору. Так, Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий одержують заміною в 1-аміно-2,4-дибромантрахіноні атома бром у  $\alpha$ -положенні на толіламіногрупу; в умовах реакції менш рухомий бром в  $\beta$ -положенні не реагує; далі продукт реакції сульфують:



Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий

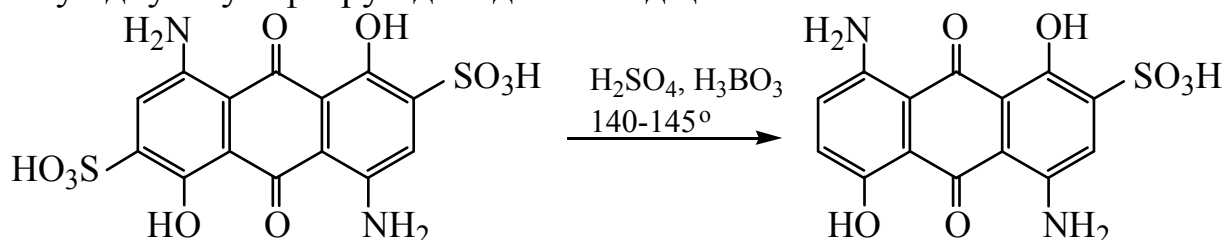
Вихідний 1-аміно-2,4-дибромантрахінон одержують дією бром на 1-аміноантрахінон в сульфатній кислоті за 70-80°C.

Для синтезу Кислотного чисто-блакитного антрахінонового 3 (Кислотний синій для хутра) арамінують на кипу бромамінову кислоту (1-аміно-4-бромантрахінон-2-сульфонова кислота) у присутності мідного купоросу. Анілін на стадії арамінування одночасно слугує і як розчинник:



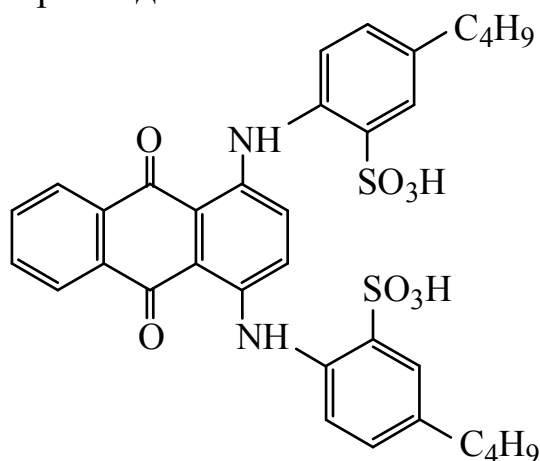
Кислотний синій для хутра

Наявність кількох сульфогруп в неарильованих барвниках суттєво збільшує їх розчинність, що інколи є небажаним, так як це призводить до зниження стійкості до мокрих обробок. Наприклад, Кислотний синій антрахіноновий 3 (має дві сульфогрупи) нестійкий до дії солоної води, тому одну з сульфогруп доводиться відщеплювати:

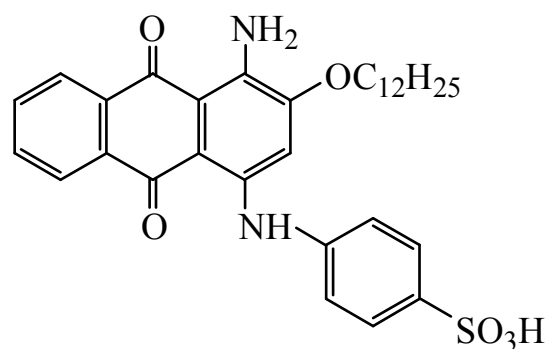


Кислотний синій антрахіноновий 3

Вищі стійкості до мокрих обробок отримують також шляхом збільшення молекулярної маси барвників, введенням більших алкільних замісників. Фарбування вовни такими барвниками можна проводити навіть з нейтральної ванни, тому вони додатково містять індекс Н. Наприклад:



Кислотний зелений антрахіноновий Н2С

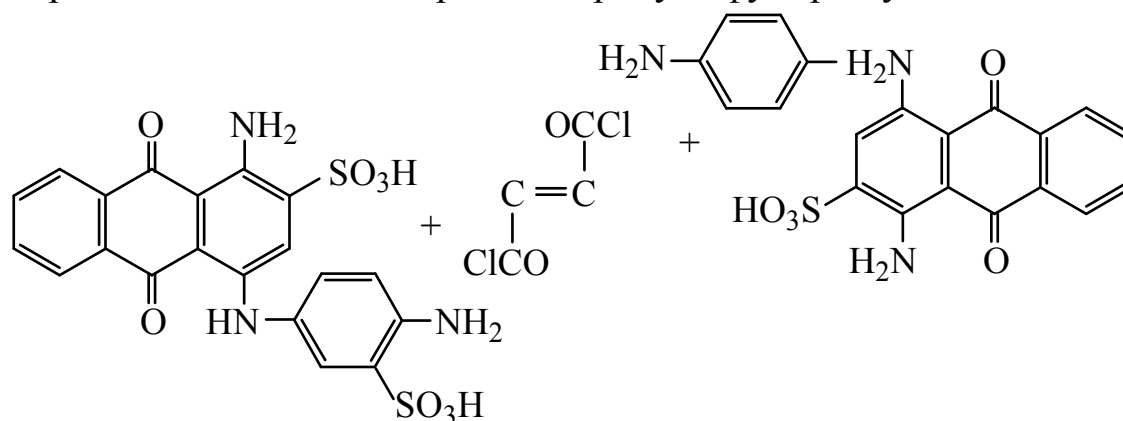


Кислотний фіолетовий антрахіноновий НЧ

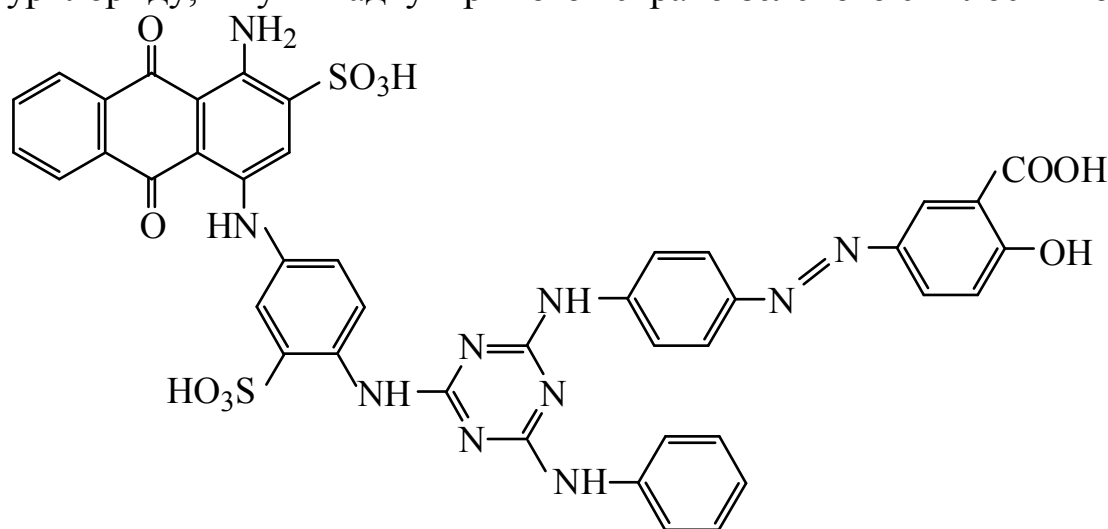
### Прямі барвники

Пряких барвників похідних антрахінону небагато. Для забезпечення високої субстантивності прямих барвників їх молекула повинна бути достатньо великою, а для антрахінонових барвників це пов'язано зі значним здороженням. Але серед прямих барвників зеленого кольору, особливо світлостійких, антрахінонові барвники мають безперечні переваги.

Для збільшення спорідненості до волокна амінопохідні антрахінону обробляють хлорангідридом фумарової кислоти. Зокрема Прямий зелений 2С отримують фумароїлуванням суміші двох амінопохідних. Причому в реакцію ацилювання вступають аміногрупи, які введені через ариламінунання, а кінцевий продукт містить два симетричних і один несиметричний продукт фумароїлування:

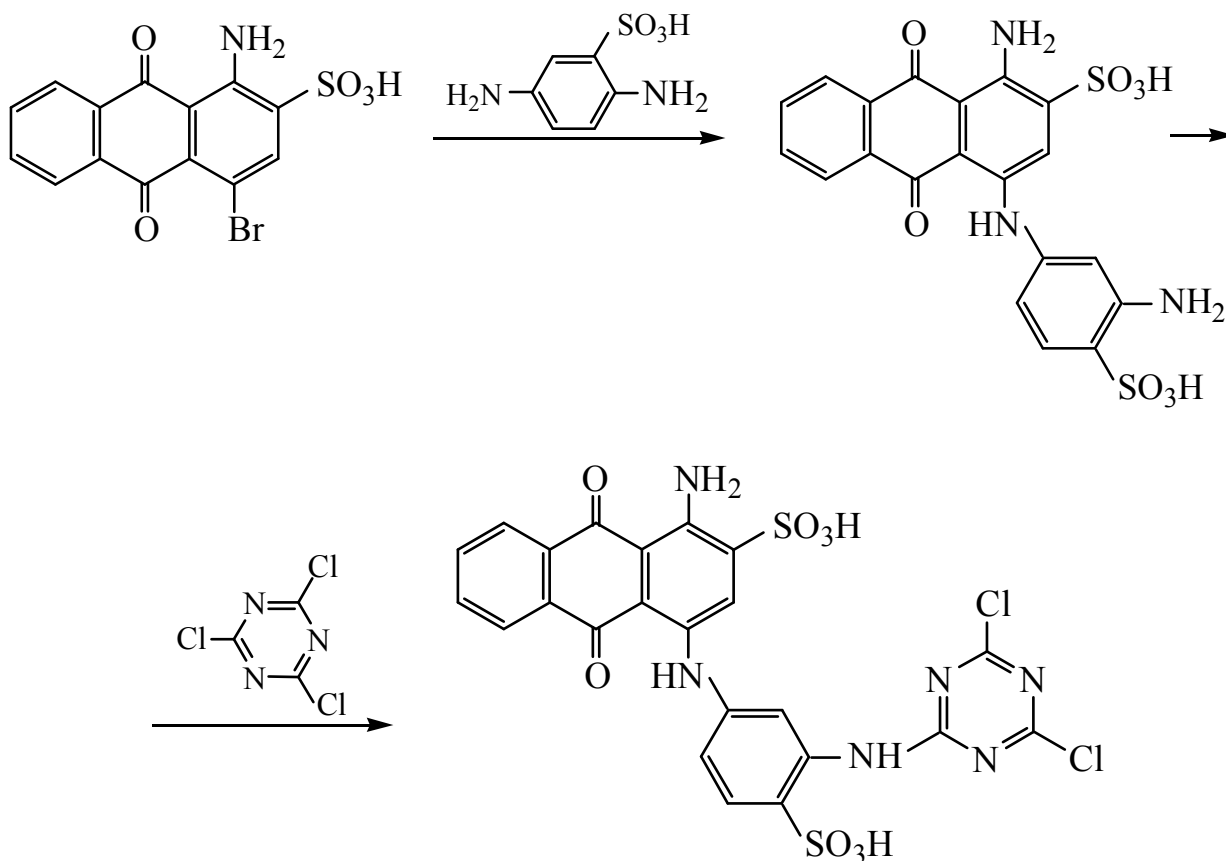


Збільшити субстантивність вдається і з використанням похідних ціанурхлориду, як у випадку Прямого яскраво-зеленого світлостійкого:

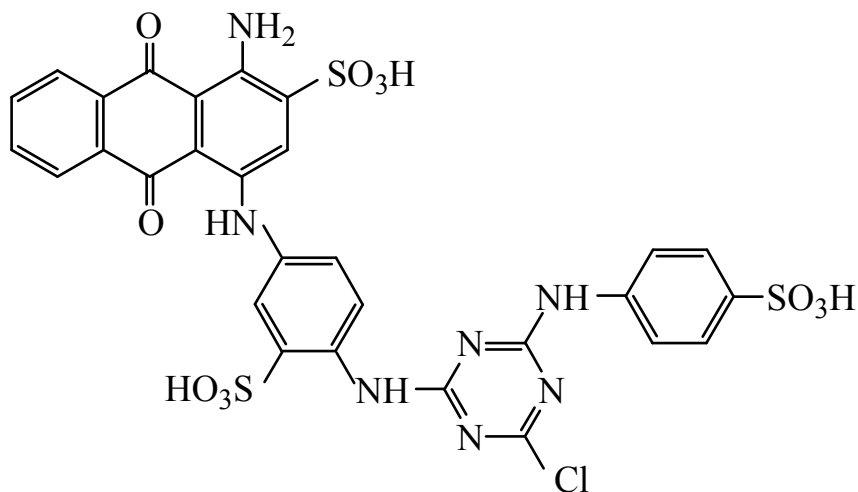


#### *Активні барвники*

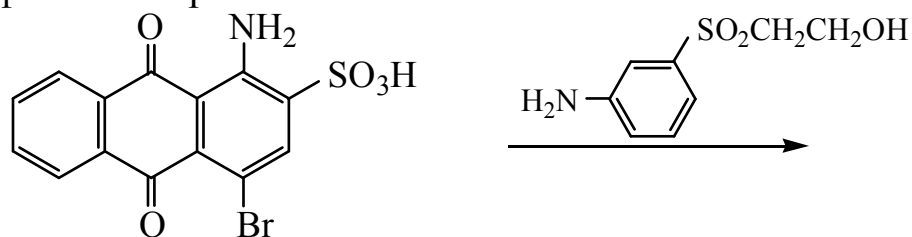
Якщо в ціанурхлориді залишити один або два атоми хлору вдається отримати активні барвники, наприклад Активний яскраво-блакитний ЧХ:

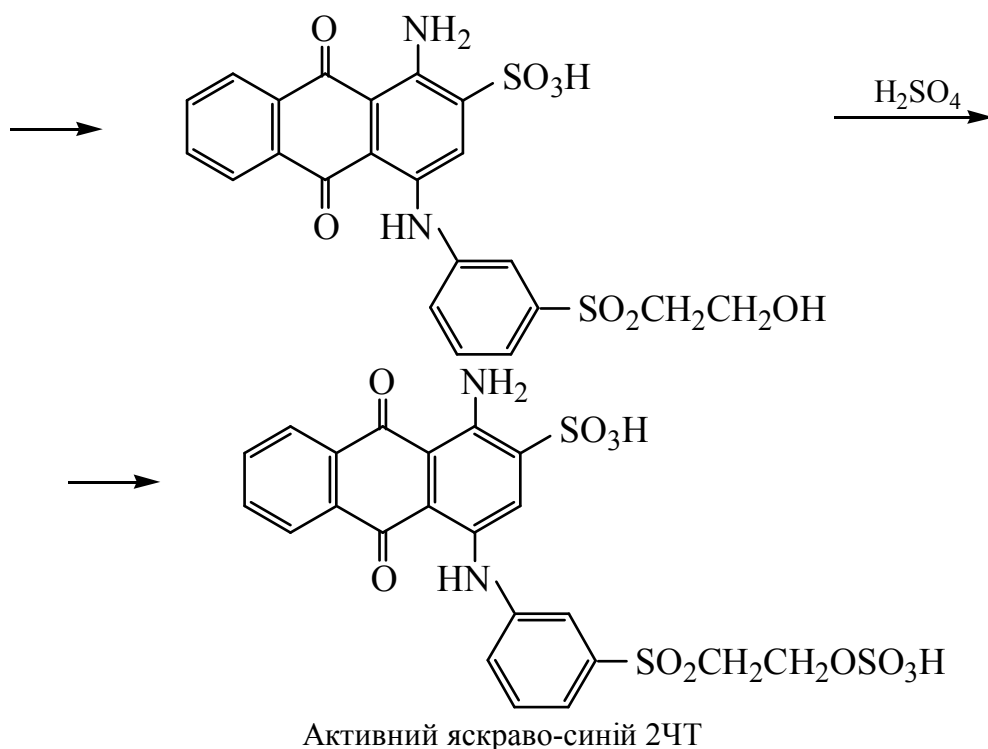


та Активний блакитний 43:



Антрахіноновий фрагмент може входити і до складу вінілсульфонових барвників.

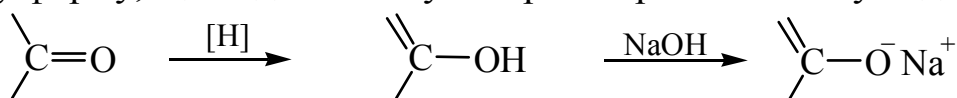




#### 4.6. Кубові барвники та кубозолі

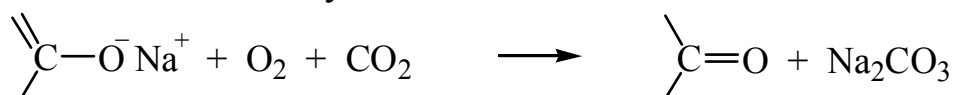
Значну кількість нерозчинних у воді барвників для проведення фарбування тимчасово переводять у водорозчинні. Барвники, які переводять у водорозчинну форму відновленням у лужному середовищі і надалі безпосередньо фарбують в цій масі (у чані, у кубі), отримали назву кубових барвників.

Особливістю кубових барвників є наявність карбонільної групи  $>\text{C}=\text{O}$ , яка під час відновлення у лужному розчині перетворюється в енолятну форму, що надає молекулі хорошої розчинності у воді.



Продукти відновлення отримали назву - лейкооснова.

У процесі фарбування лейкооснова, що має високу спорідненість до волокна, вибирається з ванни (з куба) і після окиснення регенерується вихідна сполука:

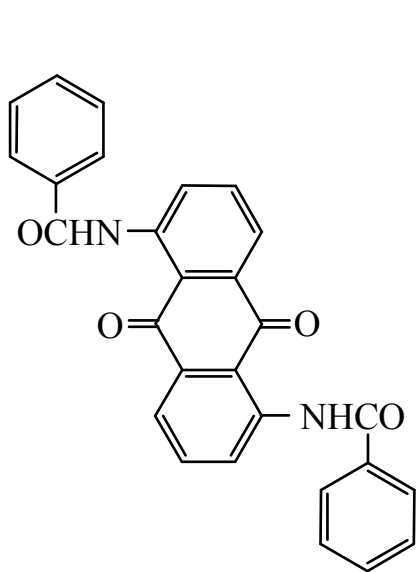


Як кубові барвники найчастіше використовують похідні антрахінону та поліциклічних сполук, Індиго, його похідні та гетероаналоги.

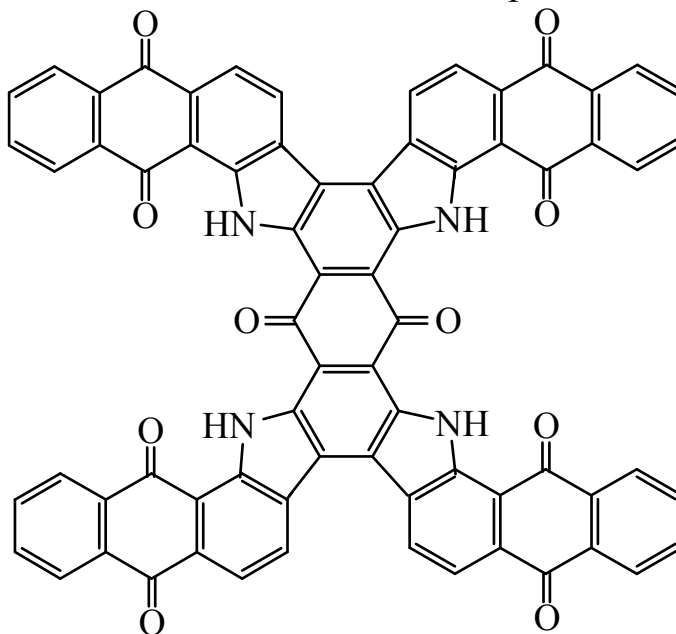
Кубові антрахінонові барвники включають гамму від жовтого до чорного. Але, як і серед інших класів барвників похідних антрахінону, найбільш цінними серед них є сині та зелені. Антрахінонові кубові барвники є одними з найбільш стійких фарбуючих речовин. Будова



таких барвників дуже різноманітна, від простих структур типу Кубового жовтого 3, схожого на дисперсні антрахінонові барвники, до дуже складних, що містять до 19 конденсованих циклів, як Індантрон хакі 2В.

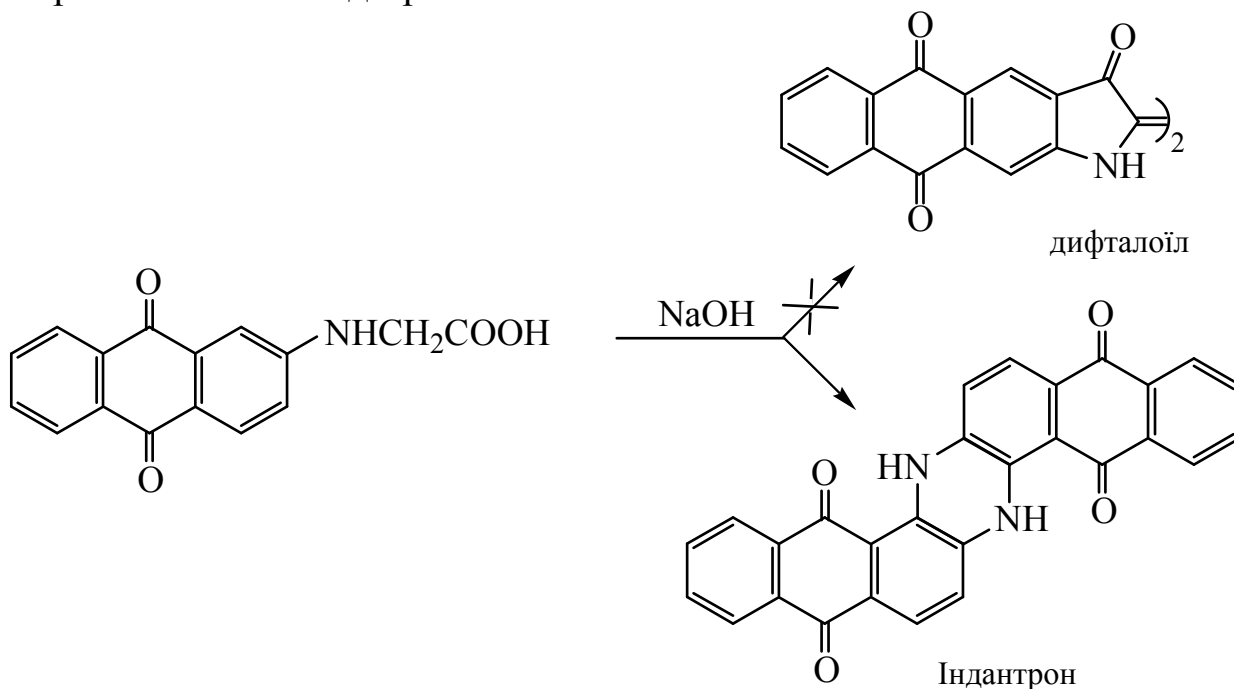


Кубовий жовтий 3



Індантрон хакі 2В

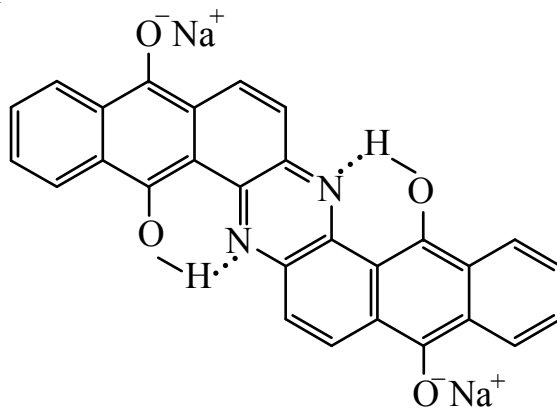
Перший барвник цього класу – Індантрон (Кубовий синій) був одержаний Рене Боном у 1901 р. Він намагався синтезувати дифталоїліндіго лужним гідролізом N-(2-антрахіноїл)гліцину. Однак замість очікуваної сполуки він отримав яскраво-синій барвник, який Бон назвав Індантроном (від слів «індиго» і «антрацен»), пізніше за ним закріпилася назва Індатрон.



Індантрон володіє незвичайною для органічних речовин стійкістю. Він не змінюється під час нагрівання на повітрі до 470°C,

нагрівання до 400°C з концентрованою хлоридною кислотою, а також у разі плавлення з гідроксидом калію за 300°C.

Нерозчинний у воді Індантрон, як і інші кубові барвники, доволі легко відновлюється  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  у лужному середовищі. При цьому отримують розчинні у воді натрієві солі енолів. Так, лейкоосновою Індантрону є динатрієва сіль:

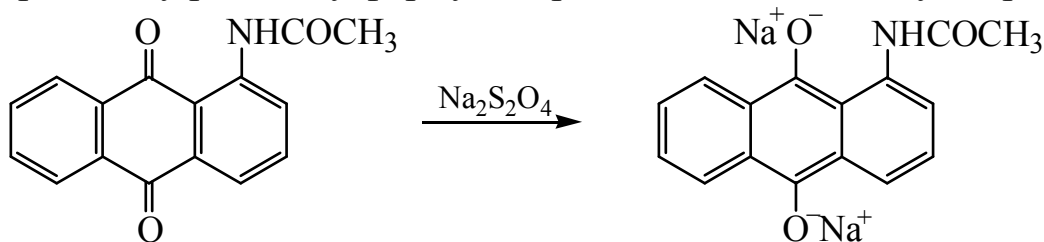


Кубові антрахінонові барвники поділяються на дві групи: 1) похідні антрахінону, які містять дві карбонільні групи, а до складу молекули входить переважно дві і більше антрахінонові системи і 2) похідні антрону, в молекулах яких положення 1,9 входять до складу нових циклічних систем, а антронова система подвоєна. До групи антрахінонових похідних входять прості похідні антрахінону (ациламіноантрахінони, похідні ціанурової кислоти, антриміди тощо) та сполуки, в яких гетероциклічне кільце сконденсоване з антрахіноновим ядром в положеннях 1,2 або 2,3 (карбазоли, імідазоли, оксазоли, тіазоли, акридони тощо). До групи похідних антрону входять карбоциклічні сполуки (похідні пірену і бензантрону тощо) та 1,9-гетероциклічні похідні (флавантрони, піразолантрони, антрапіридони і антрапіримідони тощо).

#### 4.6.1. Група кубових антрахінонових барвників

##### *Похідні ациламіноантрахінону*

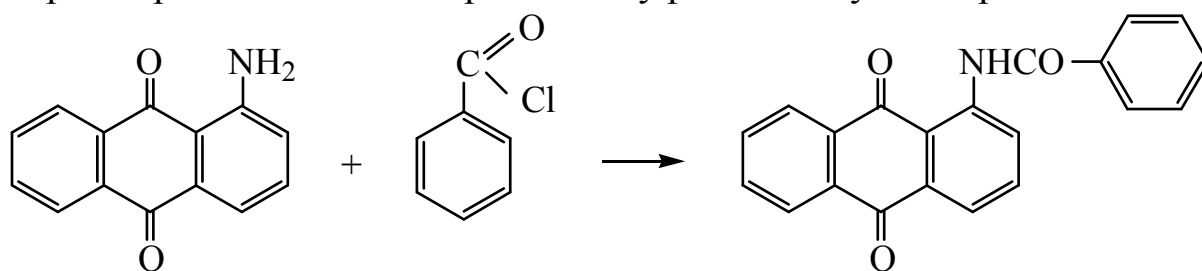
Найпростішими серед антрахінонових кубових барвників є похідні ациламіноантрахінону. Для проведення фарбування кубові барвники слід перевести у розчинну форму, наприклад дією дитіонату натрію:



Лейкоформа, яка при цьому утворюється, добре розчинна у воді і використовується для фарбування. Важливою характеристикою лейкоформ є їх спорідненість до волокна, тобто здатність вибиратися з

ванни. Сам антрахінон і його гідрокси- і амінопохідні дають лейкоформи, що мають низьку спорідненість до волокна. Практичне значення мають барвники, до складу яких входить щонайменше дві ациламіногрупи. Ацилювання аліфатичними кислотами збільшує спорідненість до білкових волокон, ацилювання ароматичними і двоховосновними аліфатичними кислотами сприяє зростанню спорідненості до целюлозних волокон. Ацилювання похідними ароматичних кислот з різними замісниками дозволяє регулювати відтінок барвника.

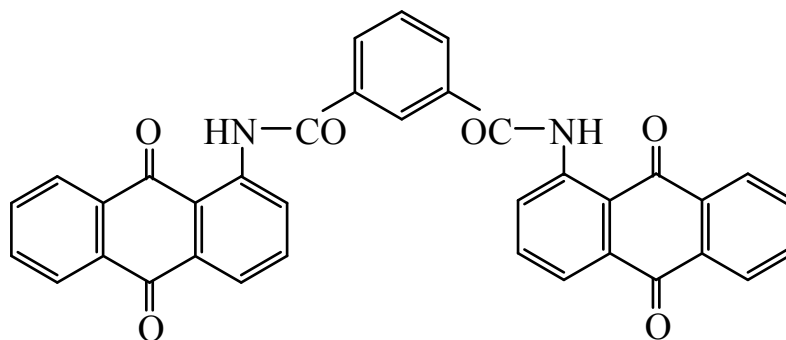
Ацилювання переважно реалізується обробкою аміноантрахінонів хлорангідридами кислот в органічному розчиннику за нагрівання:



Алголевий жовтий ВГ

Для зв'язування реакційної HCl, конденсацію проводять у присутності соди або віддувають кислоту.

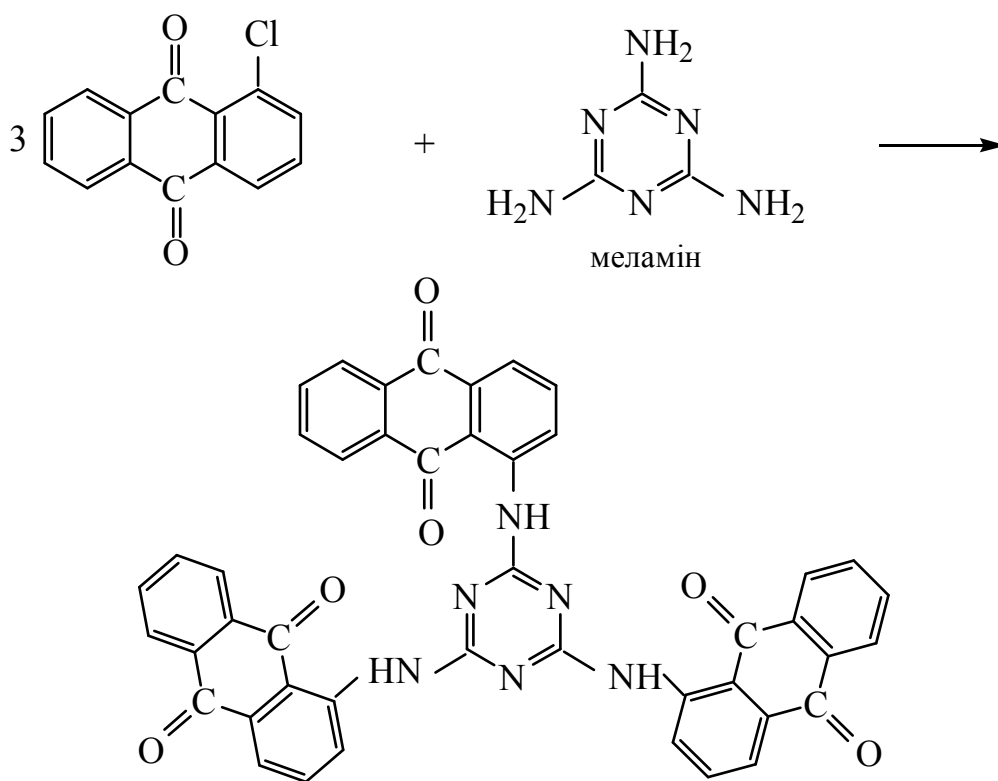
За рахунок ацилювання аміногруп їх електронодонорні властивості послаблюються і такі барвники зазвичай мають неглибокі кольори, від жовтих до фіолетових. Наприклад, Кубовий жовтий 23X



отримують у разі ацилювання аміноантрахінону дихлорангідридом ізофталевої кислоти, яка є групою, що розділяє ланцюги спряження. Індекс X вказує на те, що цей барвник має недостатньо високу стійкість до прання, яку можна підвищити обробкою солями хрому.

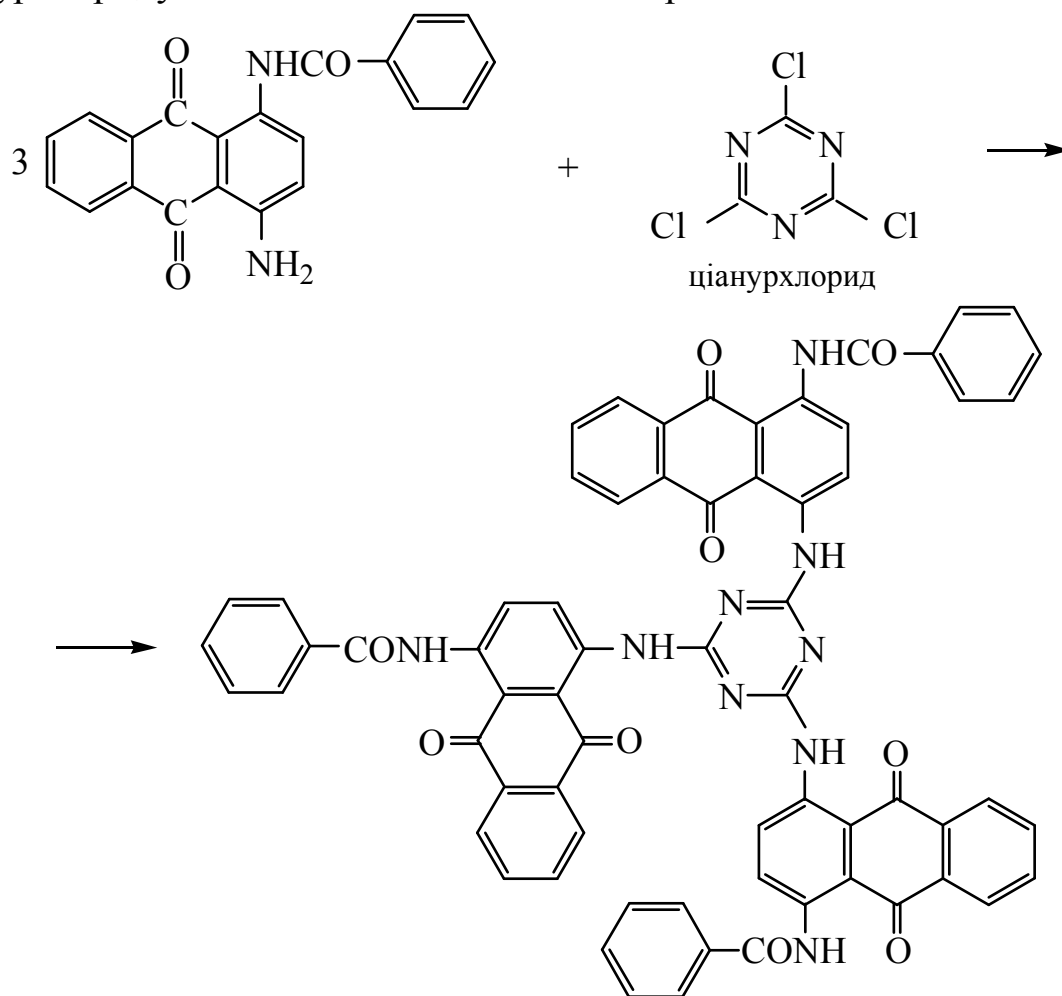
Значна частина ациламіноантрахінонових кубових барвників утворює менш стійкі забарвлення, ніж барвники інших груп; тому вони не набули значного поширення. Виняток становлять похідні ціанурової кислоти, що вигідно відрізняються від інших кубових барвників жовтого кольору меншим фотохімічним ослабленням волокна.

Прикладом таких барвників може служити Кубовий жовтий 2ЧХ, який одержують реакцією меламіну з α-хлорантрахіноном:



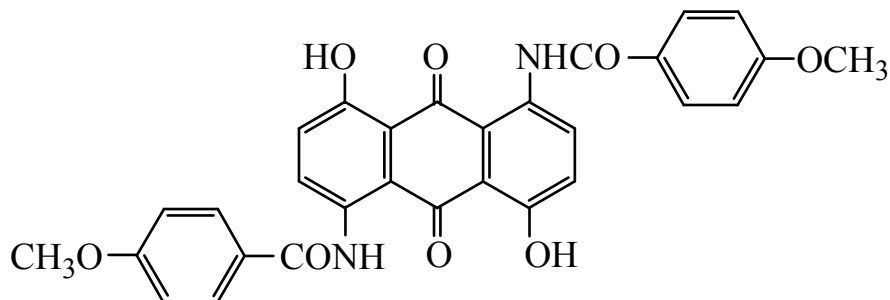
Кубовий жовтий 2ЧХ

або барвник Кубовий червоний, який одержують конденсацією ціанурхлориду з 1-аміно-4-бензоїламіноантрахіноном:



Кубовий червоний

Введення в антрахіноновий фрагмент електродонорних замісників дозволяє поглибити колір до фіолетового. Наприклад, Індантреновий яскраво-фіолетовий RK:



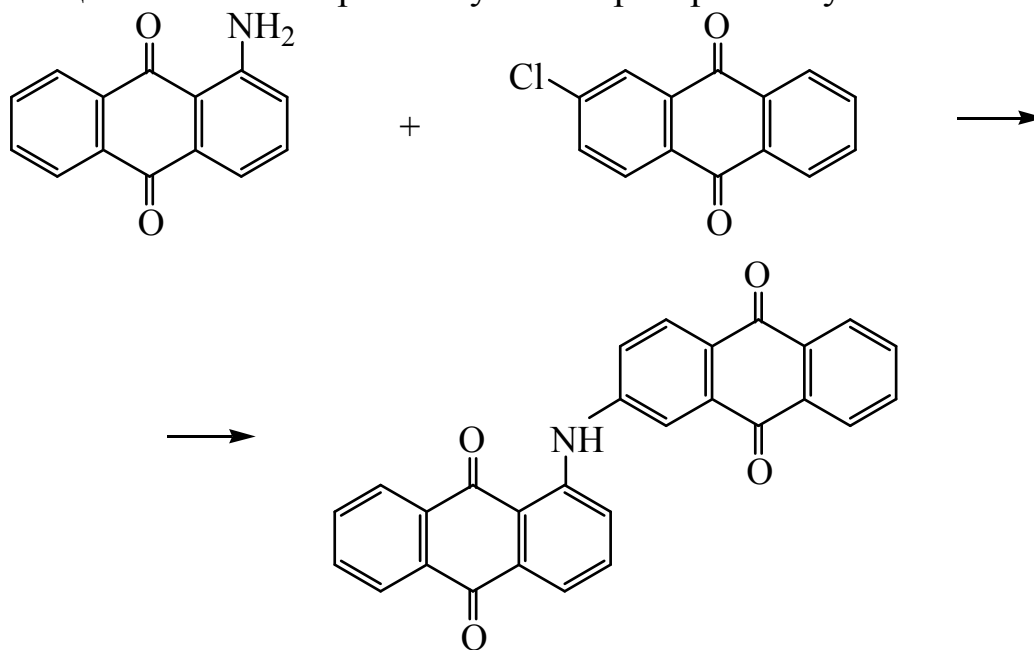
Ациламіногрупи містять багато важливих кубових барвників, проте, унаслідок наявності інших характерних угруповань, їх часто відносять до інших підгруп поліциклічних кубових барвників.

### Антріміди

Антріміди містять не менше двох ядер антрахінону, зв'язаних іміногрупою. Технічне значення мають барвники, в яких іміногрупа зв'язана з одним ядром антрахінону в 1-положенні, а з іншим у 2-положенні. 1,1- та 2,2-Похідні не виявляють властивостей кубових барвників, але використовуються для синтезу антрахінонкарбазолів.

Захист аміногрупи антрахіноїлом дещо підвищує колір, але менше порівняно з ацилюванням. Тому до цієї групи входять від оранжевих до бордових барвників, а також барвники сірого кольору.

Найпростішим антрімідом є діантрахіноніламін, який отримують конденсацією 1-аміноантрахінону і 2-хлорантрахінону:



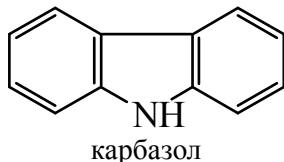
Алголевий оранжевий R

Реакцію проводять за нагрівання до температури понад 200°C в середовищі органічного розчинника у присутності лужних агентів і міді

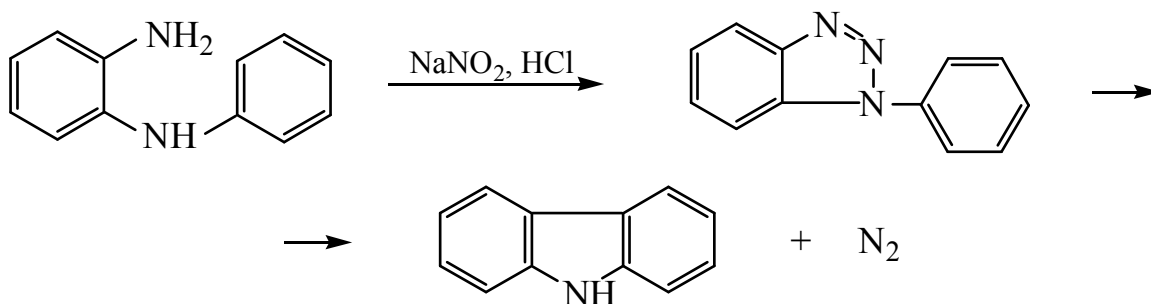
або сполук купруму, як каталізаторів. Більш цінними є похідні триантриміду, до складу яких входять бензоїламіногрупи.

#### Похідні карбазолу

Дуже цінними є кубові барвники, які мають карбазольний цикл; вони дають забарвлення від жовтого до чорного кольору з достатнім показниками стійкості. Їх можна розглядати як похідні карбазолу.

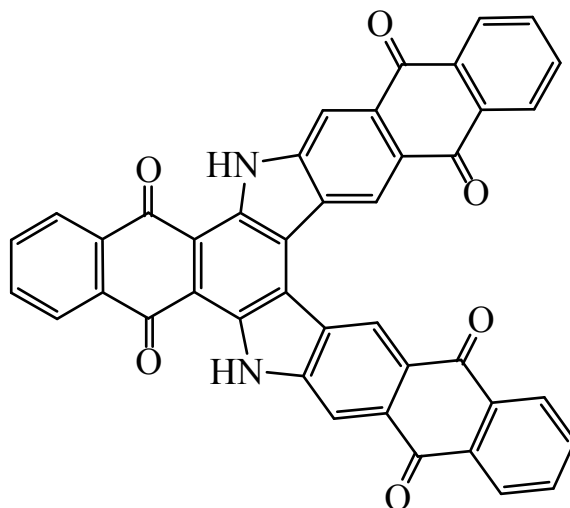


Карбазол входить в одну фракцію кам'яновугільної смоли разом з фенатреном і антраценом. Карбазол синтезують нагріванням *o*-нітродифенілу у присутності акцепторів кисню або з 2,2'-дифеніламіну в присутності кислих каталізаторів. За методом Гребе-Ульмана діазотують *o*-амінодифеніламін з утворенням 1-феніл-1,2,3-бензотриазолу, який під час нагрівання втрачає азот:



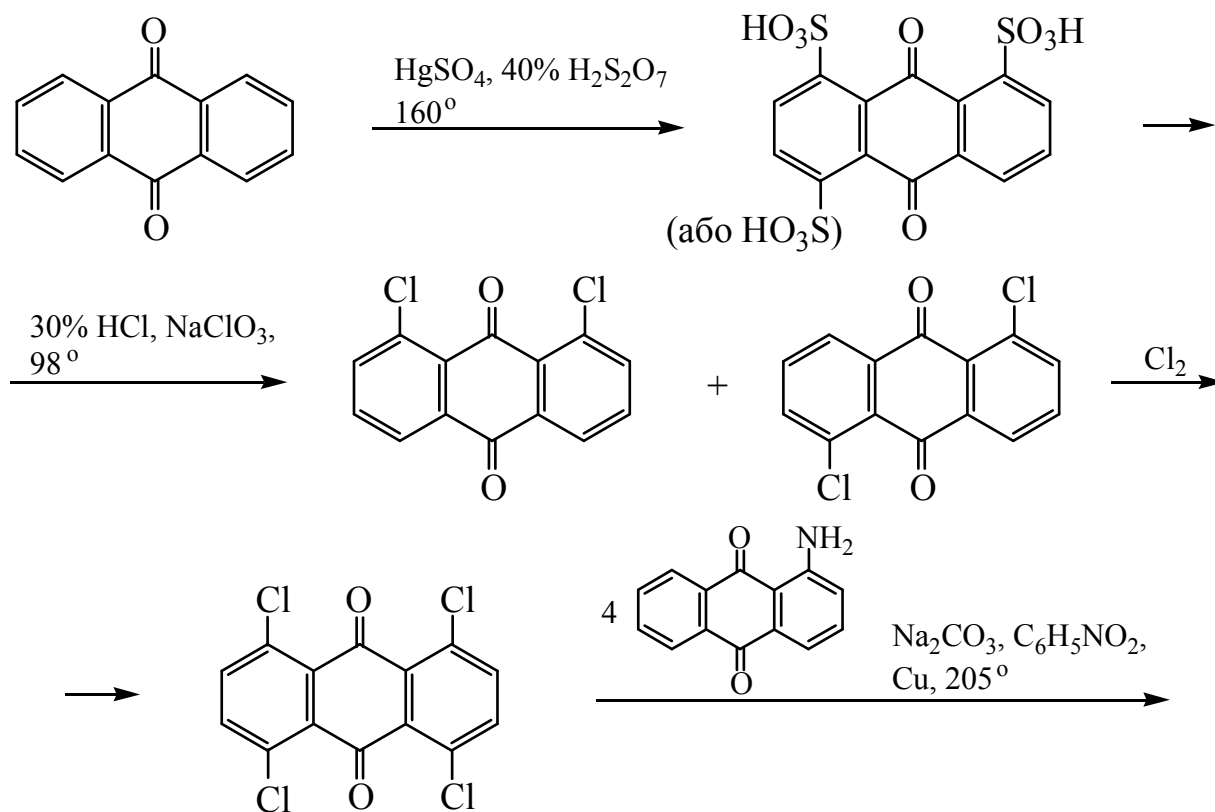
Похідні карбазолу отримують хімічними методами, сполучаючи ядра антрахінону в антрахінонімінових барвниках не тільки за допомогою іміногрупи, але і прямого зв'язку між атомами карбону. У цьому випадку іміногрупа може зв'язувати ядра антрахінону не тільки в  $\alpha,\beta$ -положеннях, як в антрахінонімінових барвниках, а також в  $\alpha,\alpha$ -положеннях.

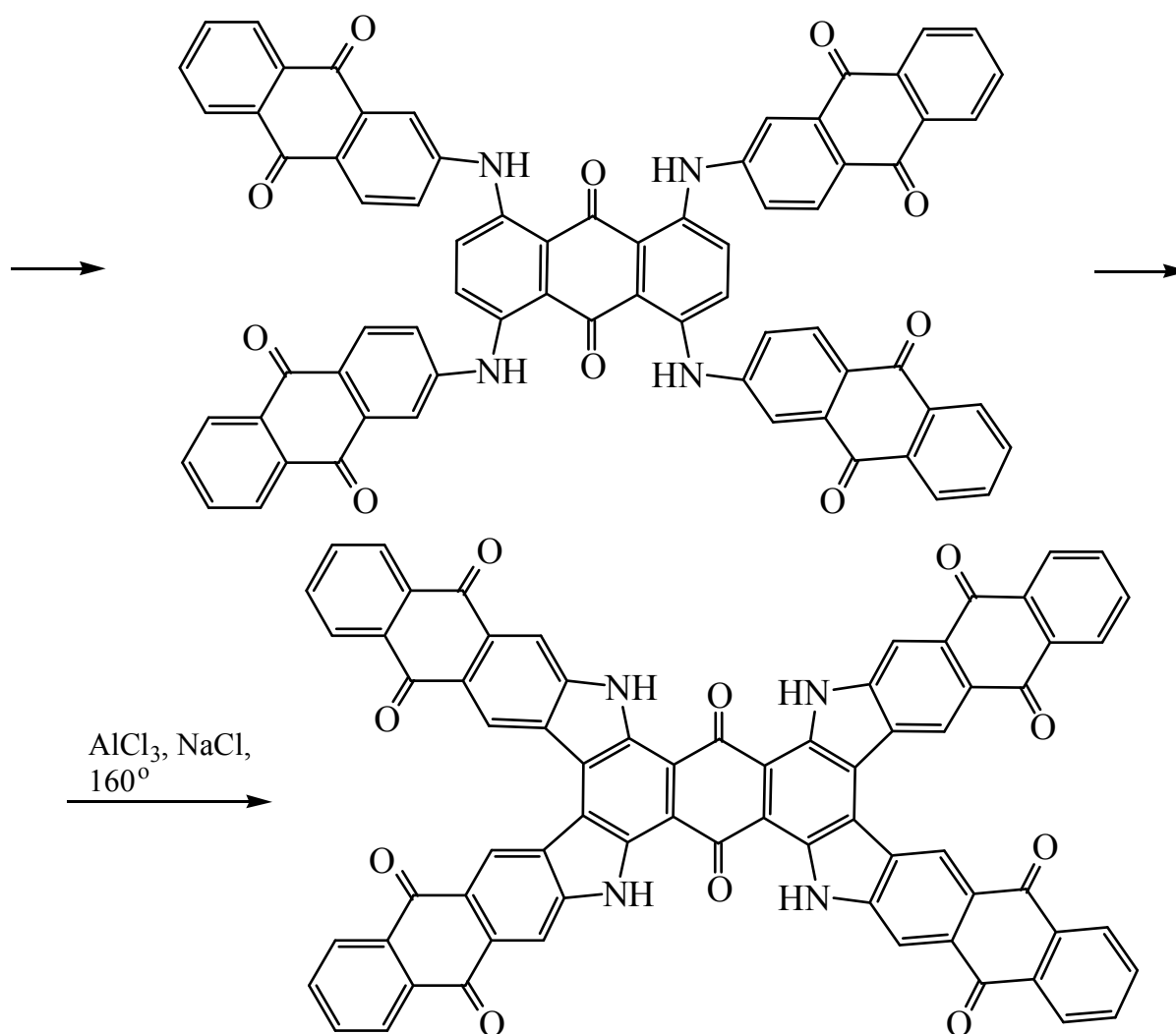
1,1'-Антриміди не виявляють властивостей кубових барвників, але у разі обробки алюміній хлоридом або лугом за нагрівання проходить замикання кільця з утворенням карбазолів. Наприклад, Кубовий коричневий СЧ:



отримують гетероциклізацією 1,4-ді-(1-антрахіноніламіно)антрахінону в середовищі піридину у присутності  $\text{AlCl}_3$  за температури  $135^\circ\text{C}$  з наступним окисненням гіпохлоритом натрію за  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ .

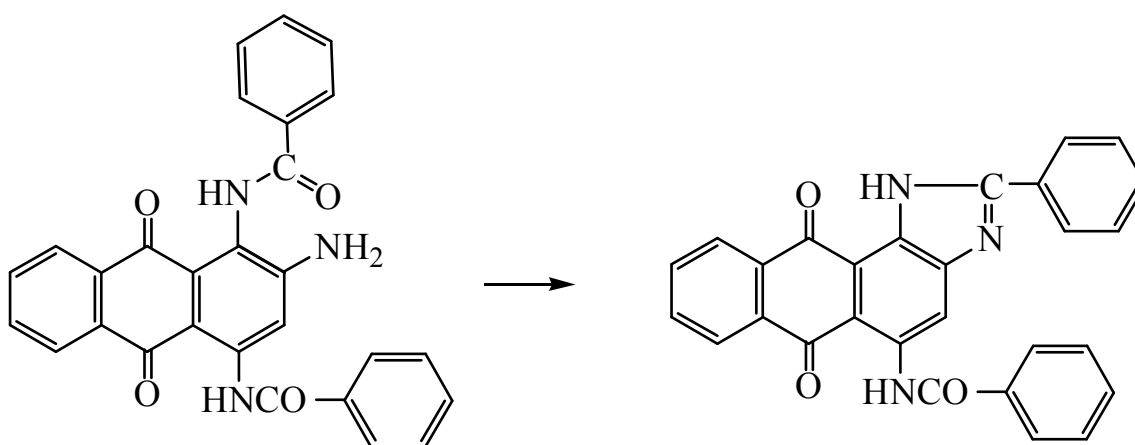
Цінний барвник Індантреновий хакі GG отримують за схемою:





#### Похідні бензімідазолу

Серед барвників цієї групи можна виділити Індантрон оранжевий FFRK, який отримують циклізацією 2-аміно-1,4-добензоїлантрахінону:

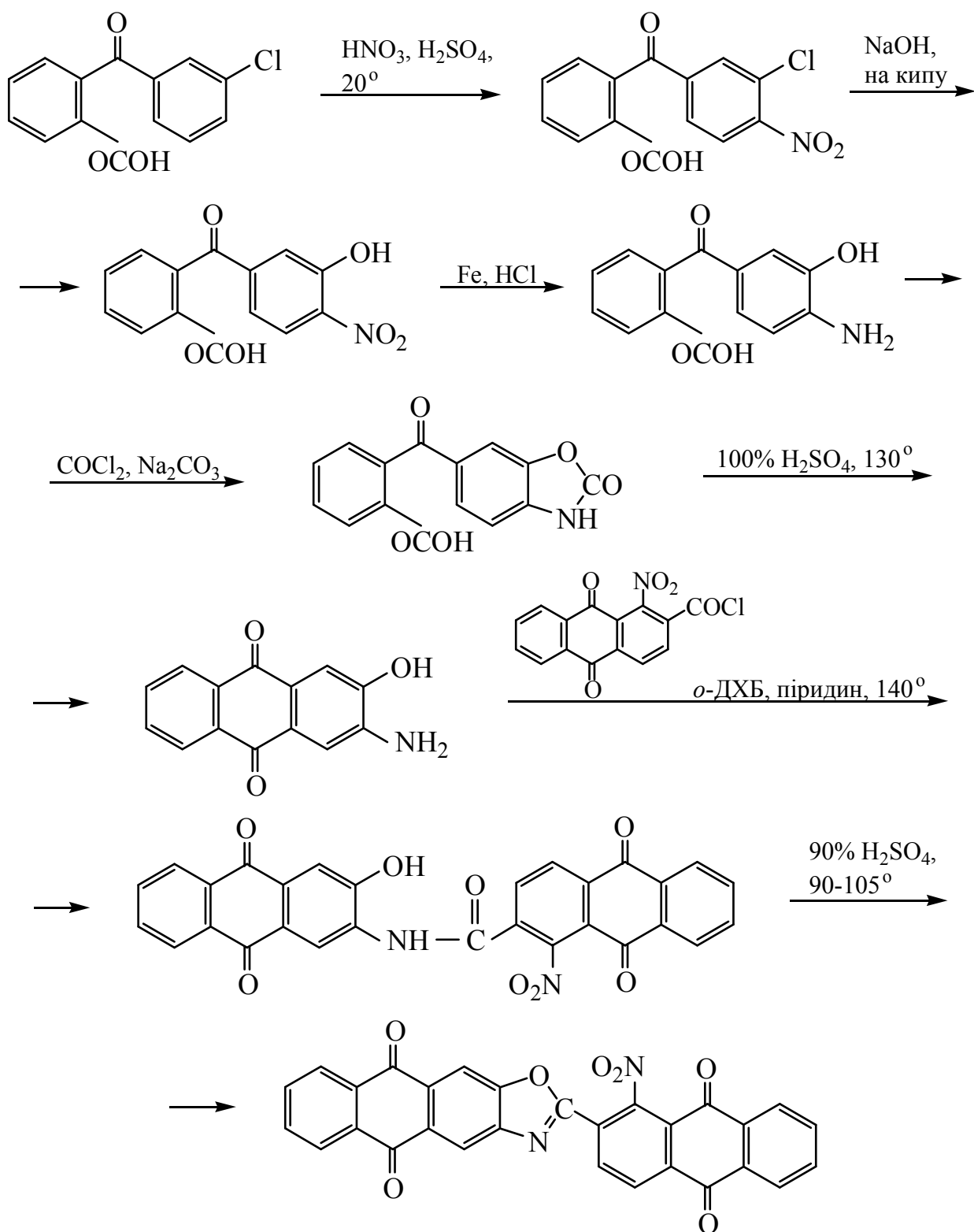


Індантрон оранжевий FFRK

#### Похідні бензоксазолу

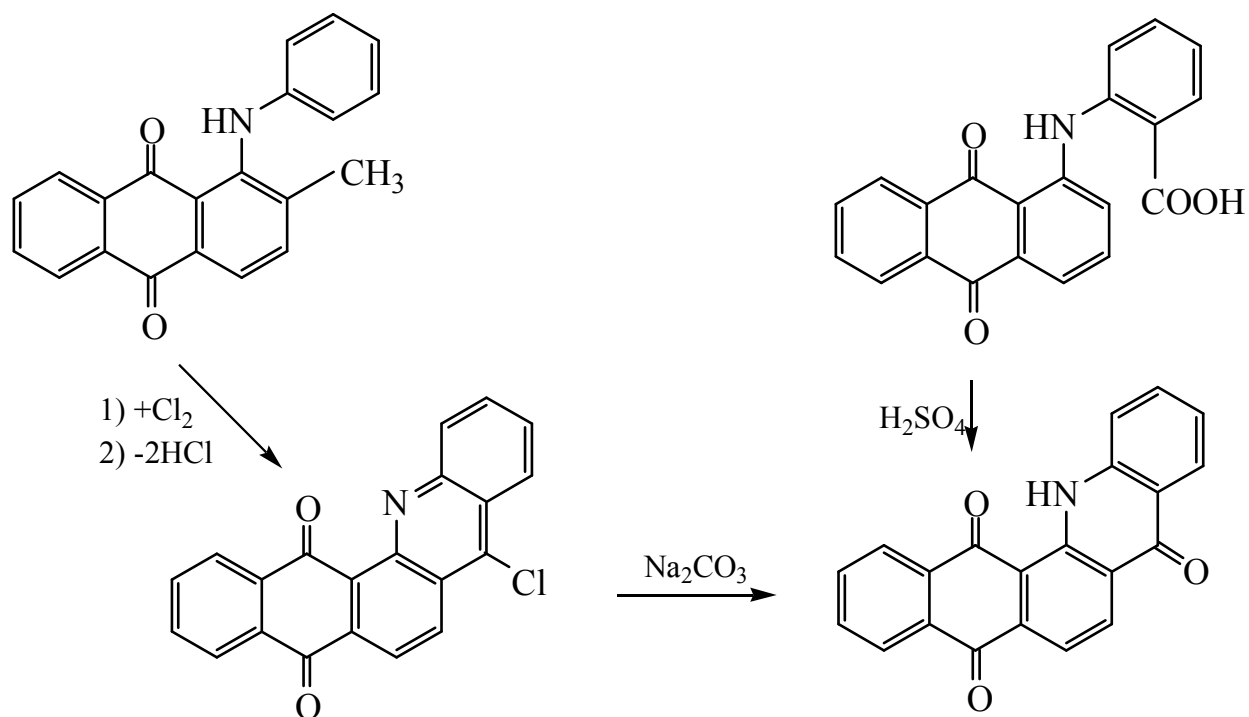
До похідних оксазолу відноситься барвник Індантреновий червоний FVB, який синтезують за схемою:



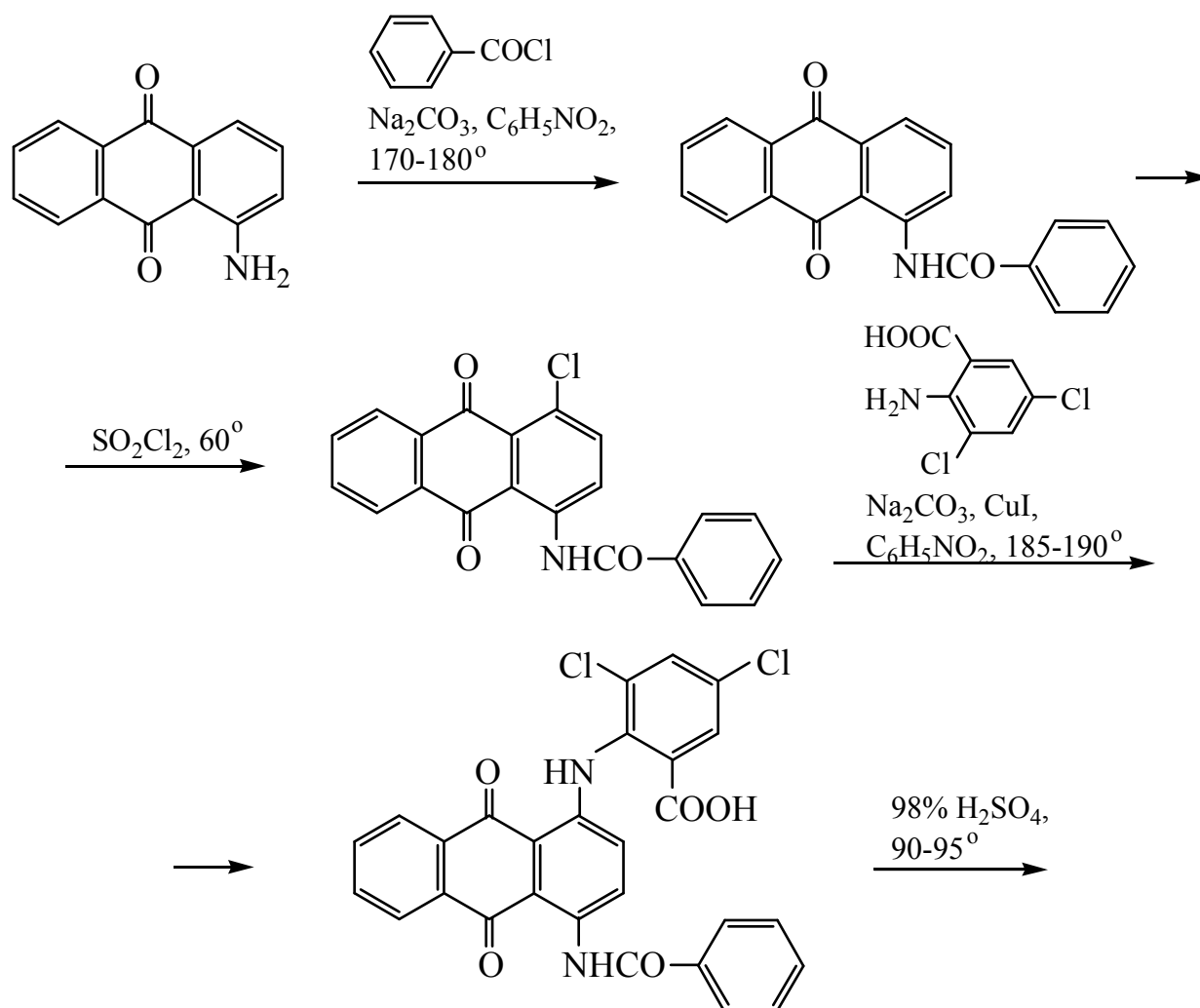


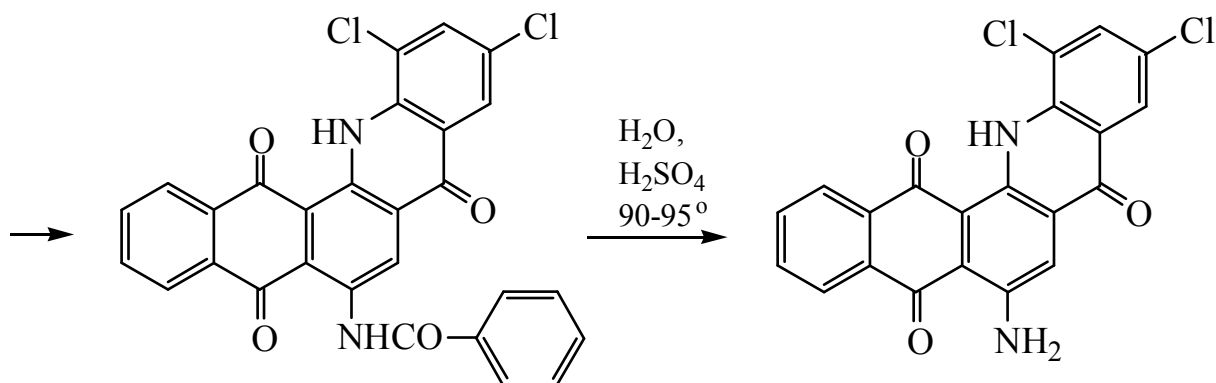
#### Похідні акридону

До цієї групи відноситься ряд цінних барвників. Основний метод синтезу акридонових барвників включає стадію циклізації 1-ариламіноантрахінонів, в яких карбоксильна або метильна група знаходиться в *орто*-положенні до аміногрупи в антрахіноновому або бензеновому ядрі.



До антрахінонпіридонових барвників відноситься Кубовий бірюзовий 3X, який отримують за схемою:

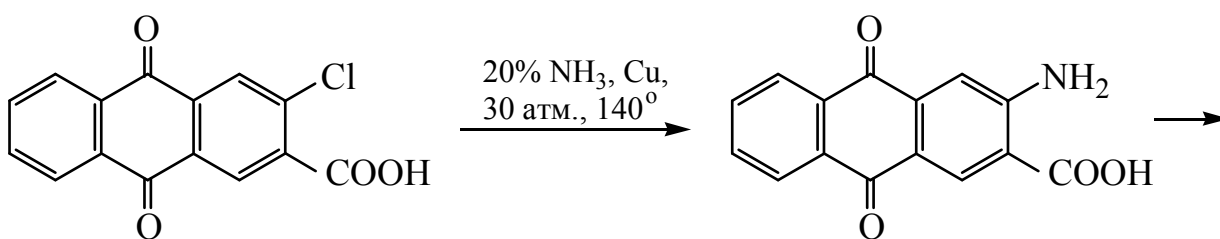




Циклізовані продукти можна отримати дією алюміній хлориду на хлорангідриди кислот або дією цинкового порошку і амоніаку на естери кислот.

#### *Інші антрахінонпохідні*

Барвник Індантреновий зелений 4G має чистий зелений колір, а за хімічною структурою є похідним хіназоліну.

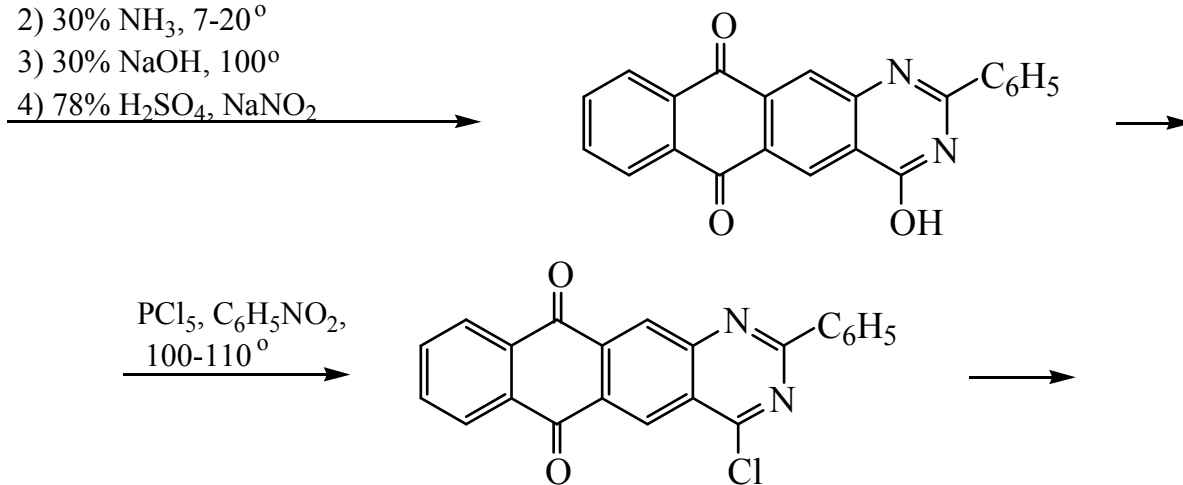


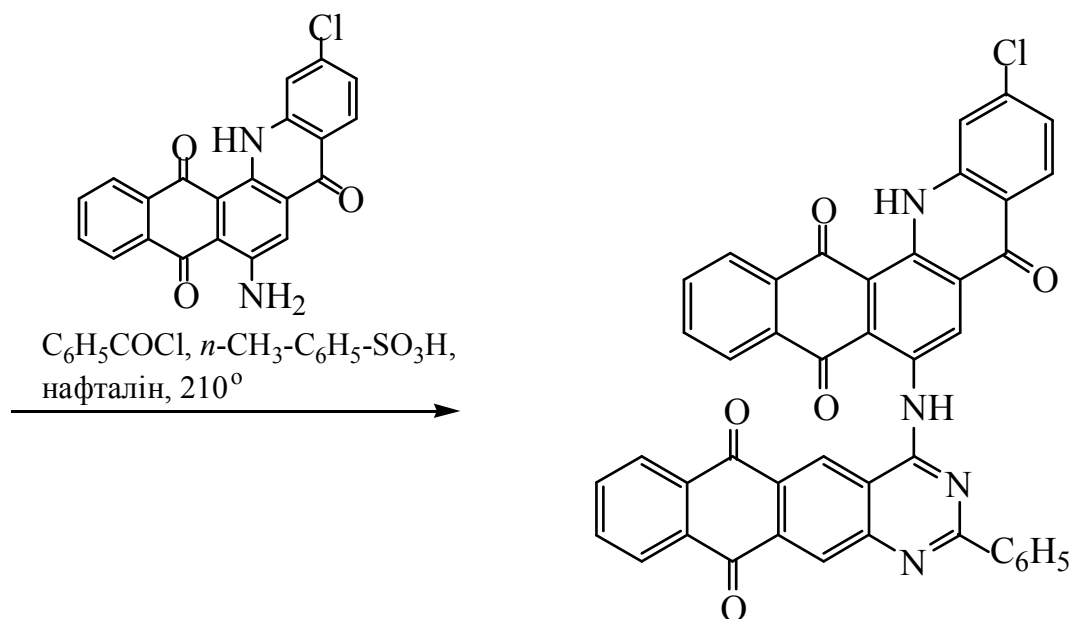
1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , 20%  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 30-35°

2) 30%  $\text{NH}_3$ , 7-20°

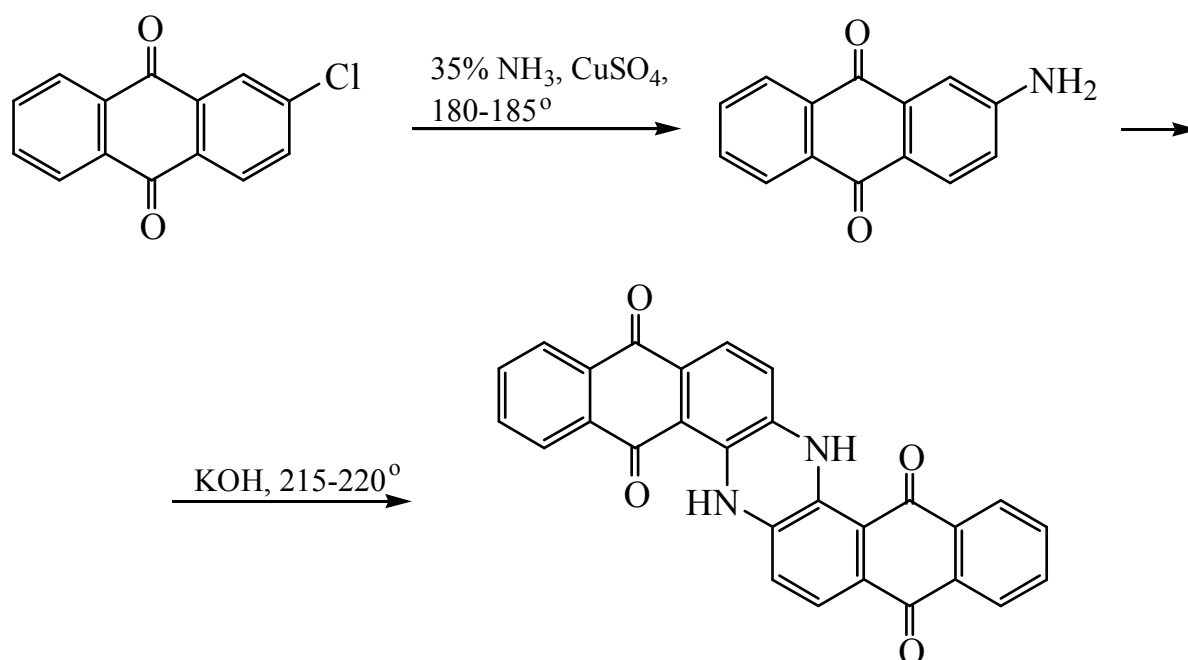
3) 30%  $\text{NaOH}$ , 100°

4) 78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$

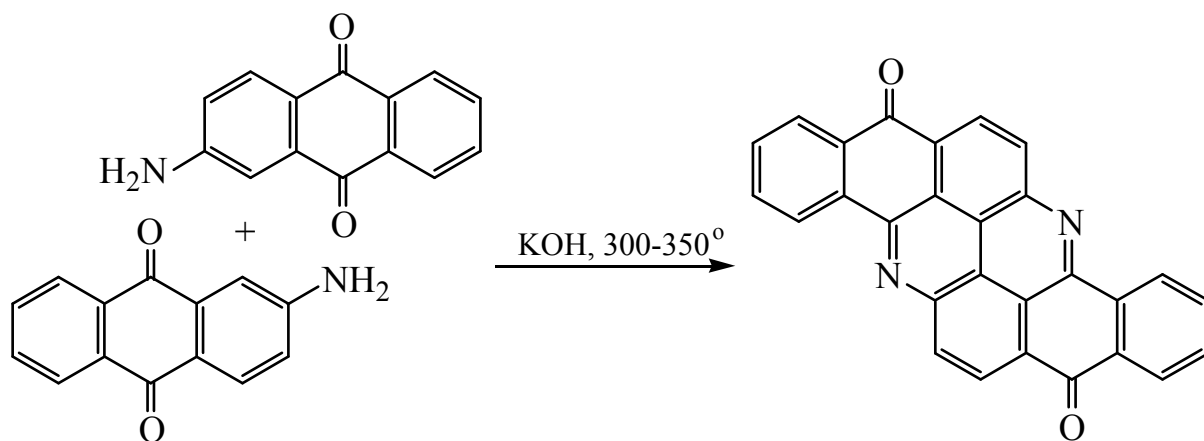




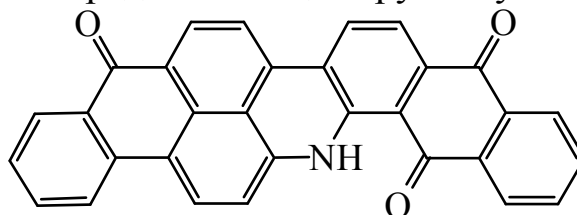
До групи антрахінондигідроазинових барвників відноситься Кубовий синій О (Індантрон). Барвник надзвичайно стійкий до світла і прання та витримує нагрівання до  $500^\circ\text{C}$ , але забарвлення недостатньо стійке до тертя та хлору. Барвник отримують лужним топленням 2-аміноантрахінону за температури  $115\text{--}220^\circ\text{C}$  за схемою:



Якщо ж проводити лужне топлення за температури понад  $300^\circ\text{C}$  утворюється флавантрон (Пігмент жовтий антрахіноновий):



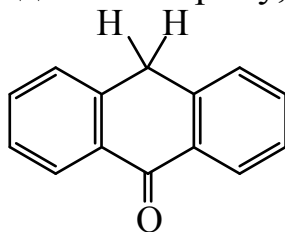
Інший важливий представник цієї групи Кубовий зелений 3:



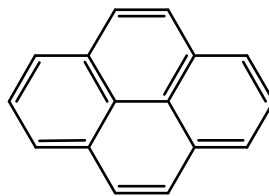
Він володіє високими показниками стійкості до всіх дій, але особливо слід відзначити його виняткову світлостійкість (8 балів за восьмибальною шкалою).

#### 4.6.2. Похідні антрону (поліциклохінонові кубові барвники)

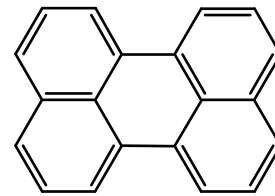
Друга велика група кубових антрахінонових барвників є похідними антрону, які містять піренові і періленові циклічні системи:



антрон



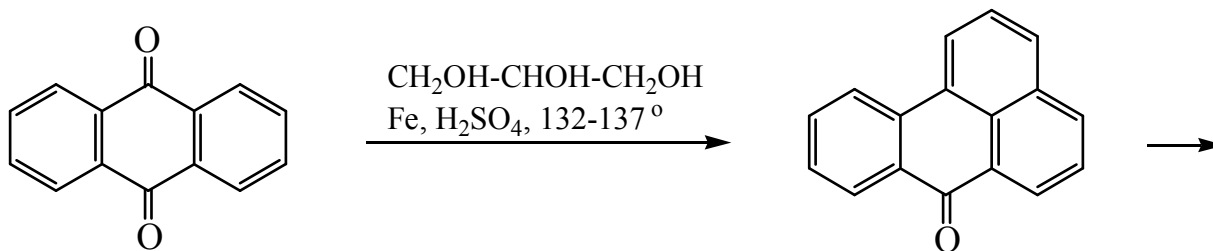
пірен

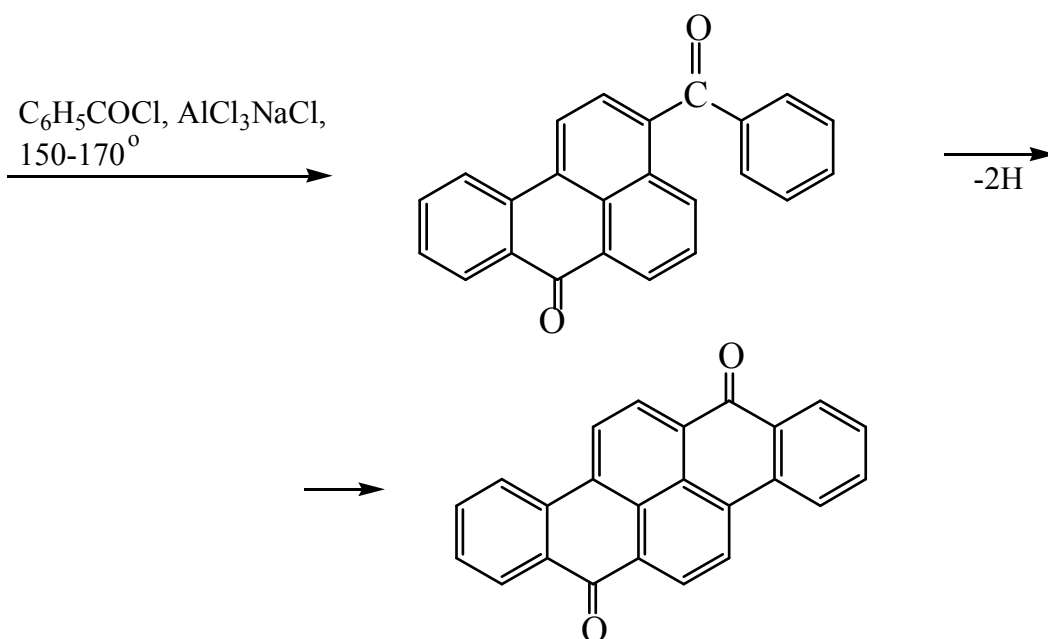


перілен

#### Похідні дибензпіренхінону

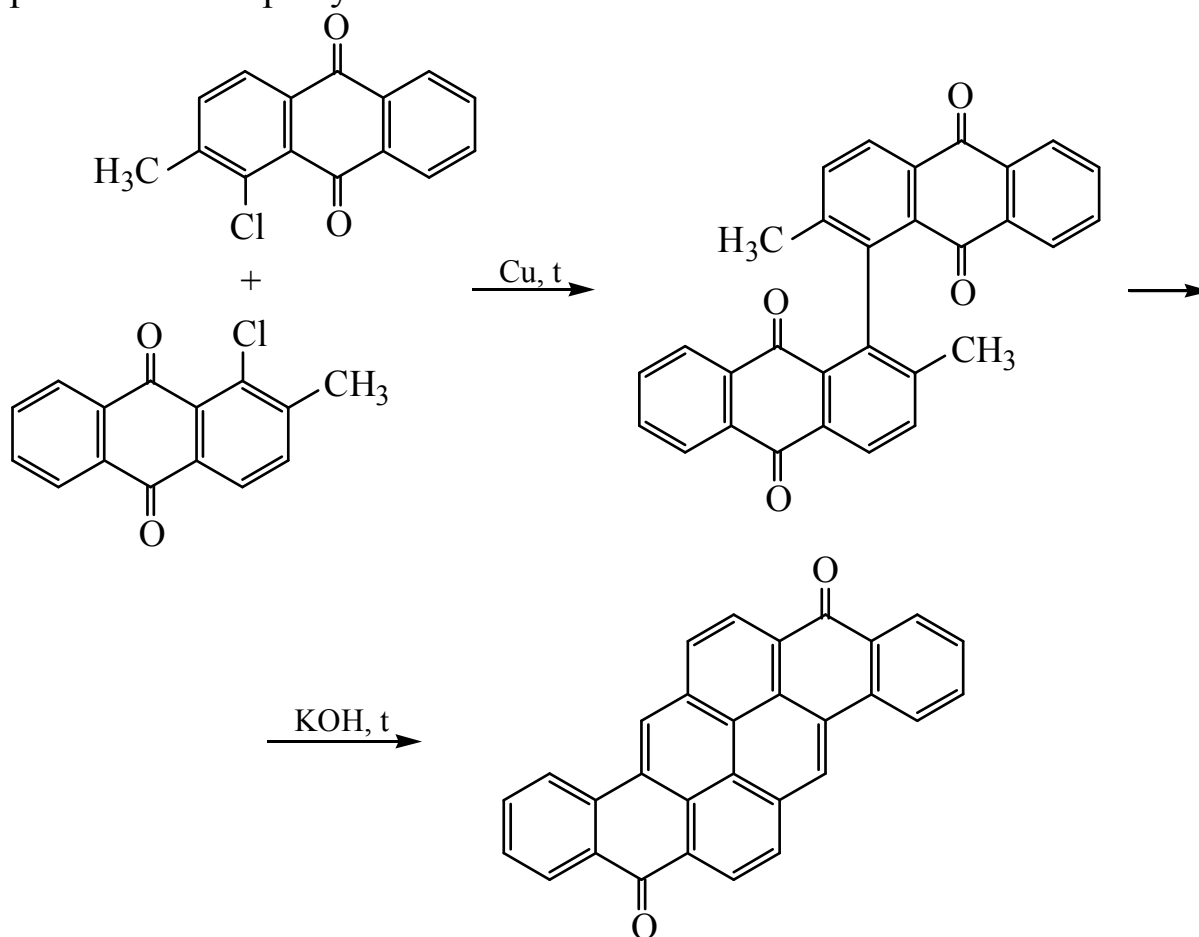
Найпростіший дибензпіренхіноновий барвник Кубовий золотисто-жовтий ЖХ отримують взаємодією бензоїлхлориду з бензантроном, який надалі циклізується за схемою:





Кубовий золотисто-жовтий ЖХ

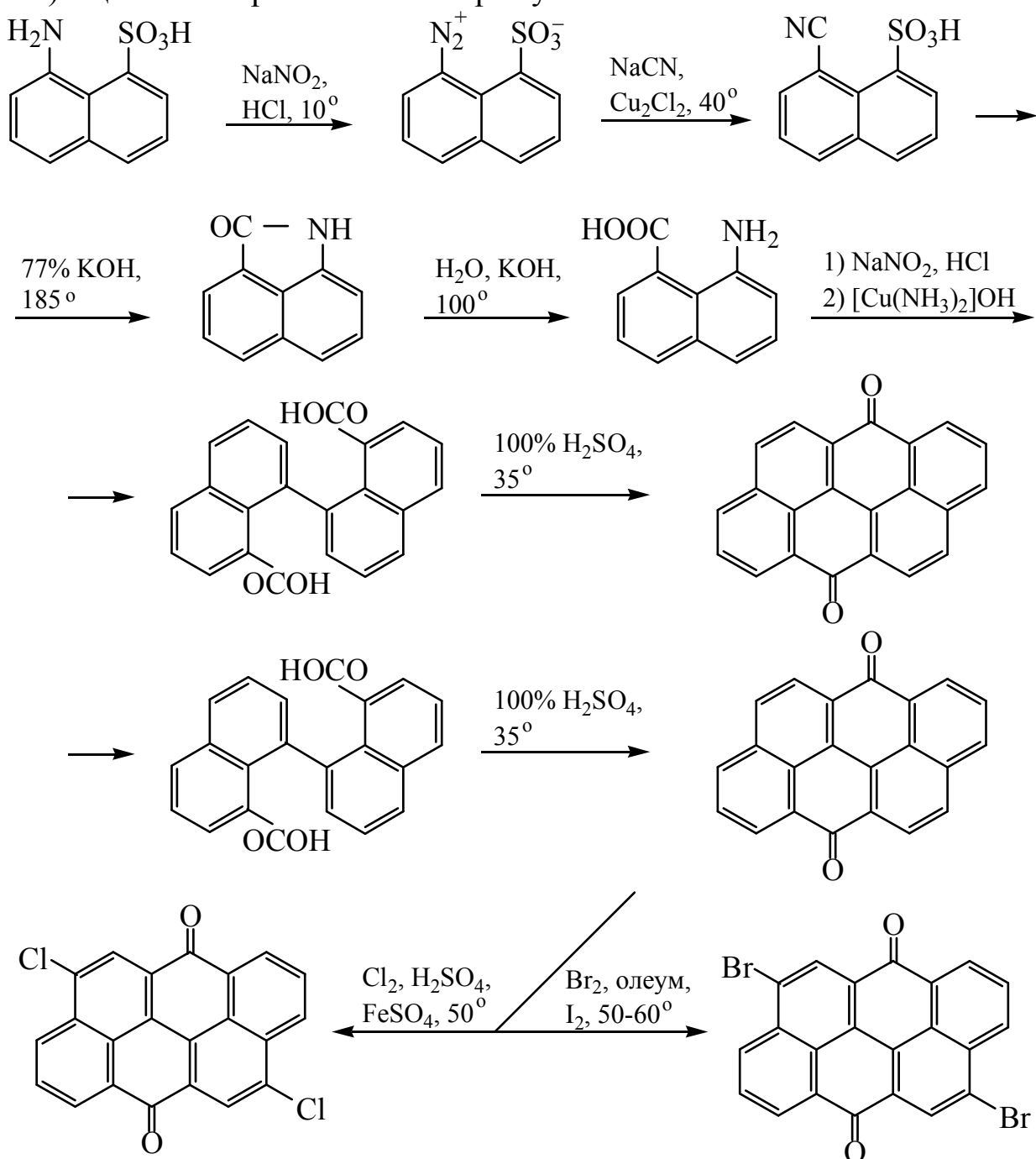
Карбоциклічний аналог флавантрону – Індантреновий золотисто-оранжевий G отримують за схемою:



Похідні антантрону

Антатрон не використовується як кубовий барвник через низьку спорідненість до волокна його лейкоформи. Але дихлоро- (Кубовий

яскраво-оранжевий ЖХ) і дибромопохідні (Кубовий яскраво-оранжевий ЧХ) є цінними барвниками. Їх отримують за схемою:

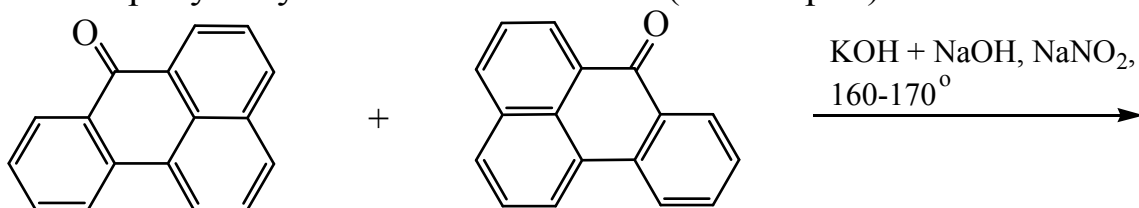


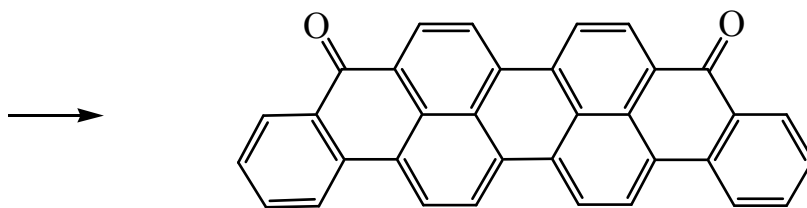
Кубовий яскраво-оранжевий ЖХ

Кубовий яскраво-оранжевий ЧХ

### Похідні дибензантрону

Під час лужного топлення бензантрону отримують барвник групи дибензантрону – Кубовий темно-синій О (віолантрон):

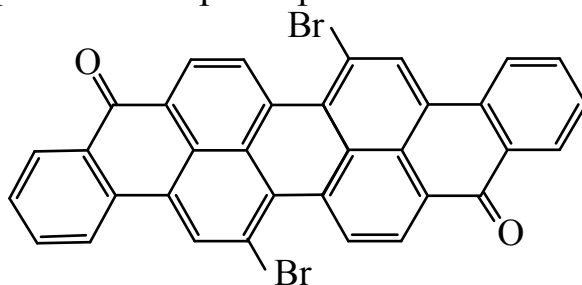




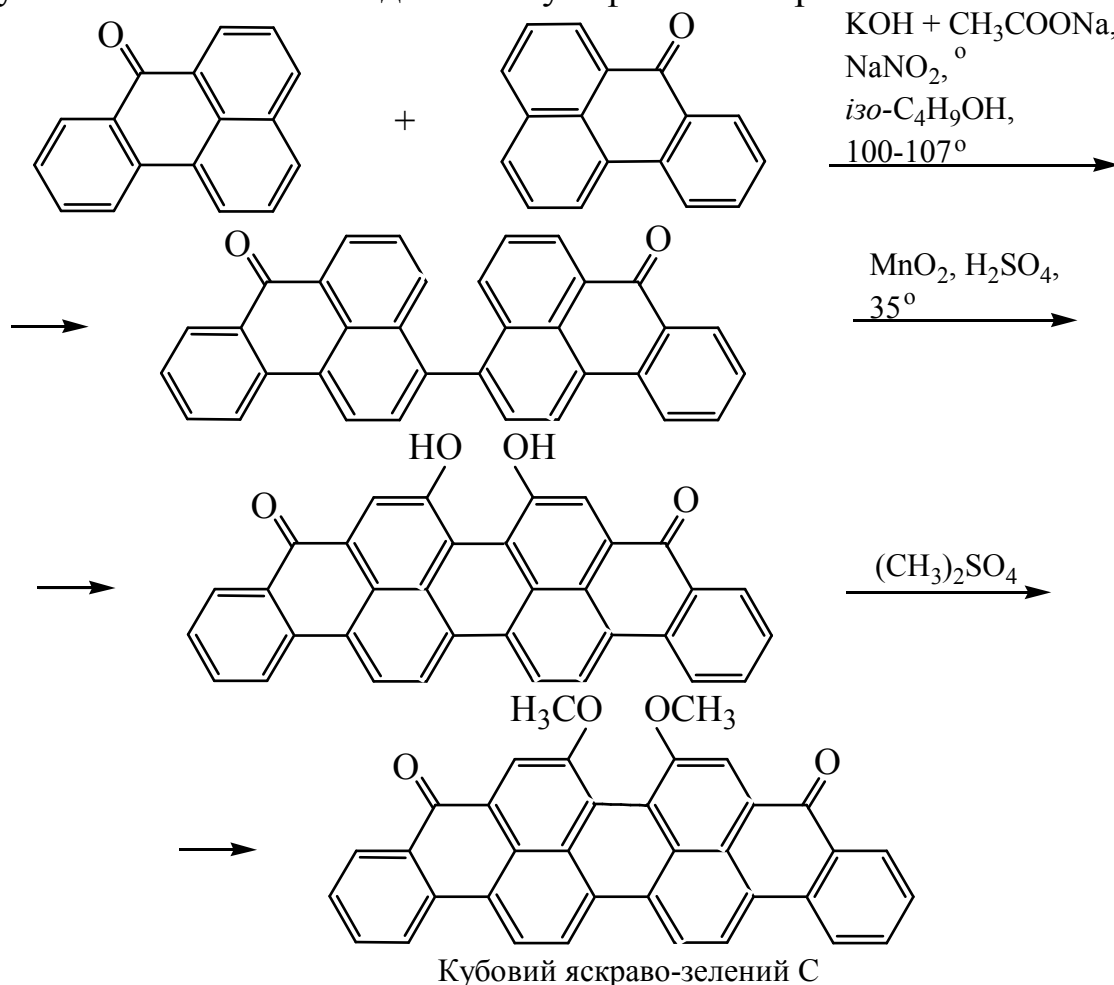
Кубовий темно-синій О

Віолантрон забарвлює целюлозні волокна і шовк в темно-синій колір з високою світлостійкістю.

Ізомерний віолантрон ізовіолантрон не дає яскравого забарвлення і як барвник не використовується. Але його галогенопохідні дають яскраве забарвлення фіолетових та синіх тонів. Наприклад, Індантреновий яскраво-фіолетовий 3В:



16,17-Диметоксидибензантрон – Кубовий яскраво-зелений С отримують окисненням дибензантрон у  $\text{MnO}_2$  в сульфатній кислоті з наступним метилюванням диметилсульфатом в нітробензені:

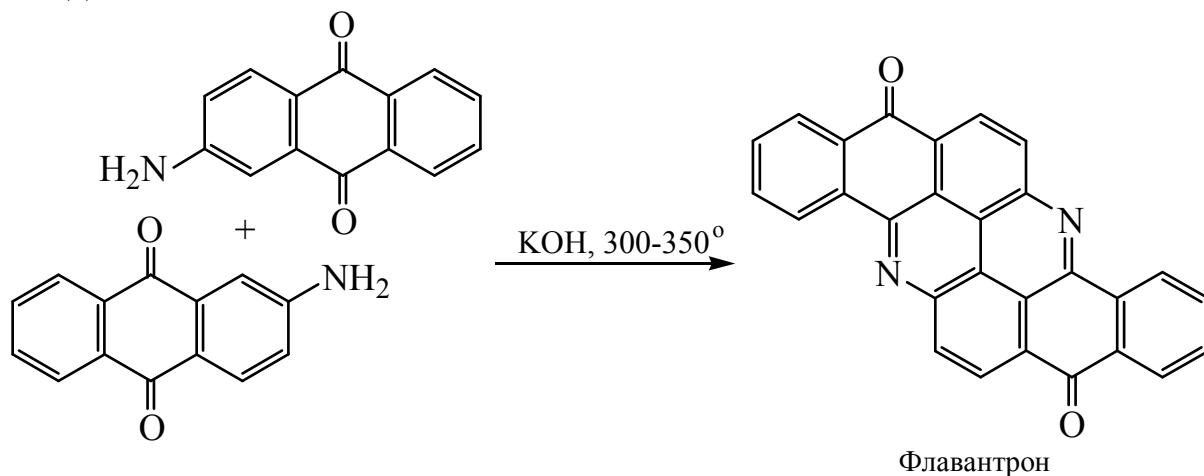




На волокні барвник дає яскраве і красиве синьо-зелене забарвлення, яке має достатньо високу стійкість до всіх впливів. Хоча отримано багато похідних цього барвника, сам він залишається неперевершеним.

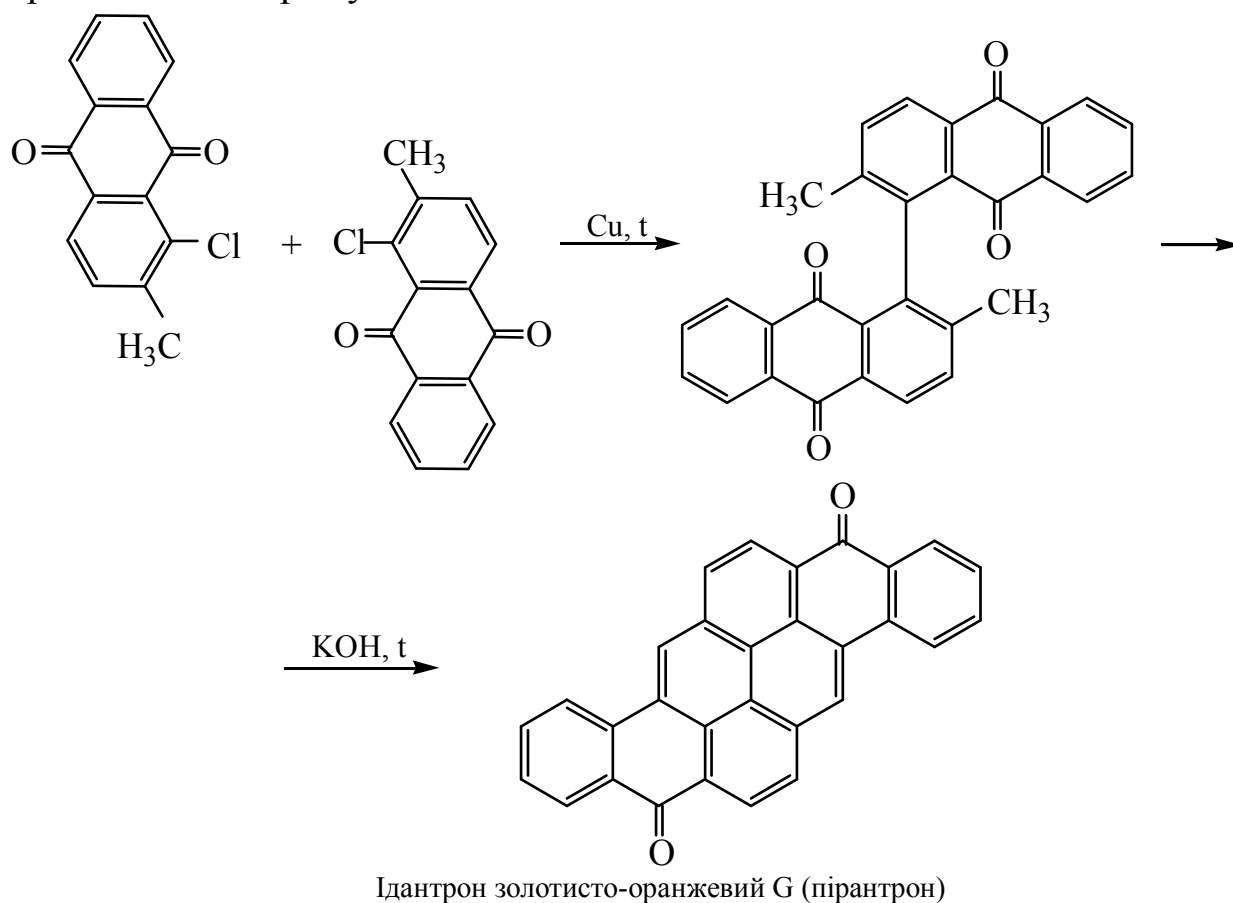
#### *Похідні флавантрону*

Флавантрон отримують аналогічно Індантрону лужним топленням 2-аміноантрахінону, але реакцію проводять за температури понад 300°C:



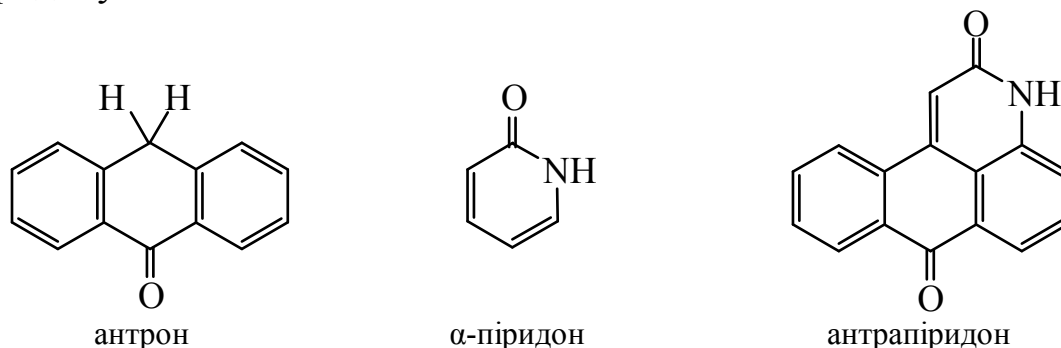
#### *Похідні пірантрону*

Карбоциклічний аналог флавантрону – Індантрон золотисто-оранжевий G отримують за схемою:

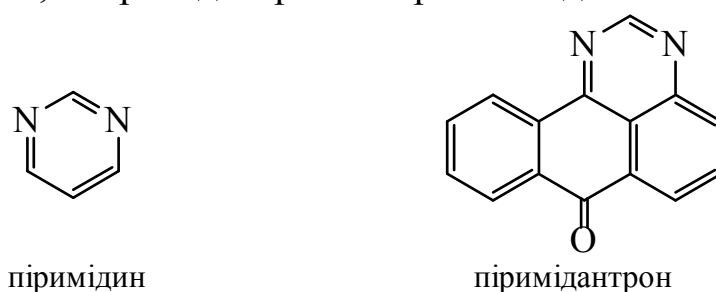


Антрахінонові барвники червоного і рубінового кольорів містять гетероциклічні угруповання антрапіридону, піримідантрону і ін.

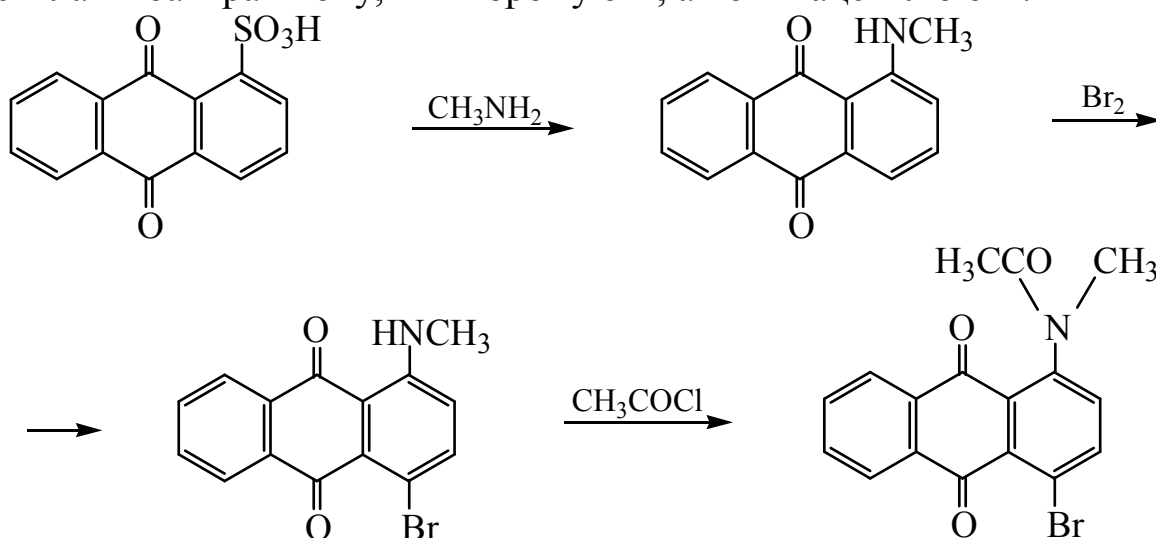
Антрапіридон можна розглядати як продукт конденсації антрону з  $\alpha$ -піридоном, причому три атоми карбону є спільними для ядер антрону і  $\alpha$ -піридону:



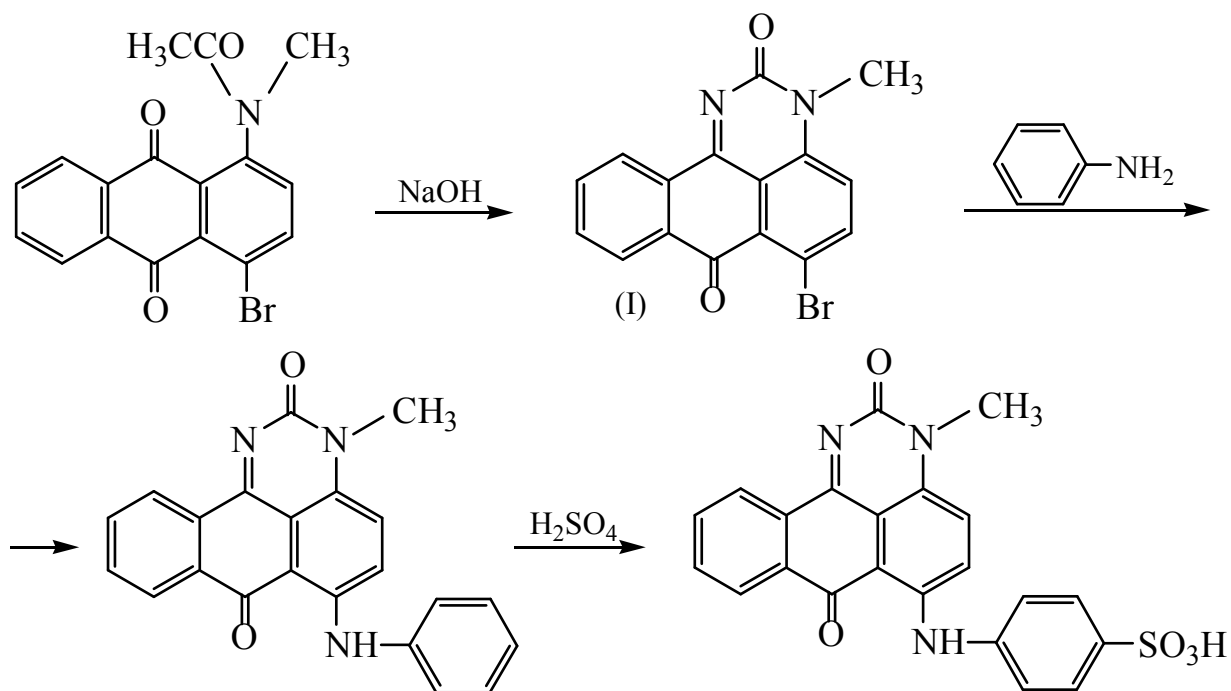
Аналогічно, в піримідантроні антрон зконденсований з піридином:



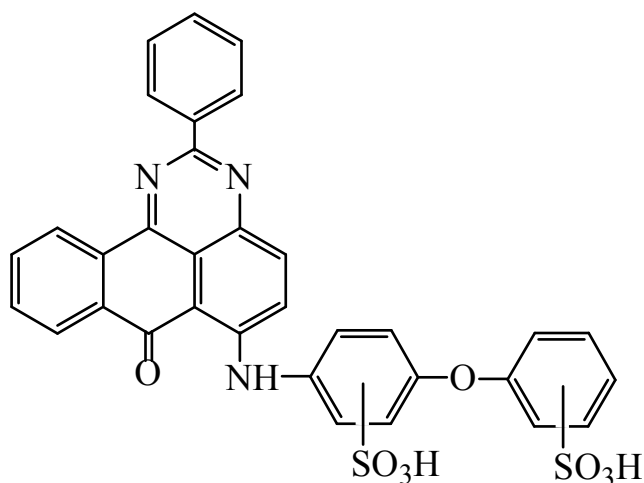
Угруповання антрапіридону містить Кислотний рубіновий антрахіноновий, який синтезують шляхом нагрівання 1-антрахінонсульфокислоти з метиламіном, утворенням 1-*N*-метиламіноантрахінону, який бромують, а потім ацетилюють:



Одержаний таким чином 1-*N*-метил-*N*-ацетиламіно-4-бромантрахінон нагрівають з розбавленим лугом, в результаті утворюється 6-бром-*N*-метилантрапіридон (I); потім реакцією з аніліном заміщують у сполуці (I) бром на феноламіногрупу; подальше сульфування призводить до Кислотного рубінового антрахінонового:



Похідним піримідантрона є Кислотний яскраво-червоний антрахіноновий Н4Ж:



#### 4.7. Пігменти

За хімічною будовою органічні пігменти майже не відрізняються від синтетичних барвників. Виділення пігментів в особливу групу пов'язана з відсутністю у них розчинності. Більшість барвників розчиняються у воді або можуть бути переведені у водорозчинну форму, які придатна для фарбування, наприклад кубові барвники. Інші барвники, хоча і нерозчинні у воді, але володіють здатністю розчинятися в субстратах, які фарбують. (дисперсні барвники; барвники, які розчиняються в органічних розчинниках). На відміну від барвників ідеальний пігмент не повинен розчинятися ні в якому середовищі. Як правило, ця умова виконується не повністю і пігменти повинні бути майже нерозчинні у воді і в матеріалах, для фарбування

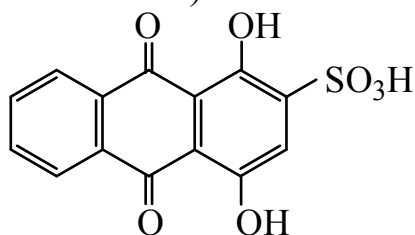
яких вони використовуються. У забарвлених субстратах пігменти завжди знаходяться в незв'язаному дисперсному виді.

Разом з тим між пігментами і барвниками існує тісний зв'язок. Так, нерозчинні форми кубових барвників можуть використовуватися як пігменти. З іншого боку, пігменти можна перевести в розчинні барвники, наприклад сульфонуванням.

Перший пігмент під назвою лак було отримано з комах *Laccifer lassa* і широко використовувався в Індії і на Далекому Сході. Личинки комах виділяють смолу, з якої виділяють дві цінні речовини: шелак і лай-дай червоного кольору, який тривалий час знаходив застосування у фарбуванні і друці. Лай-дак складається в основному з двох лакаїнових кислот – полігідроксикарбокси-2-фенілантрахінонів. Якщо барвник сорбувати на неорганічному субстраті можна отримати пігмент, який називали лаком. У подальшому цей термін, який виник від назви комах, отримав широке значення.

Основна частина природних барвників, які використовувалися протягом тисячоліть для отримання лаків, відноситься до похідних флавону і антрахінону. Незважаючи на низьку світлостійкість лаків на основі флавонів, деякі з них використовуються і сьогодні: жовте дерево, кверцитрон, персидська ягода, вельд. А лак на основі сандалу знаходить достатньо широке застосування. Більш стійкі лаки утворюються з природних антрахінонових барвників, особливо у випадку алізаринового Краппа, який з XIX століття стали отримувати синтетичним шляхом. До лакових барвників відноситься кошеніль і кермес. Карміновий лак на основі кошенілі має яскравий відтінок і досить часто використовується в практиці, особливо для художніх фарб.

Малочисленніші антрахінонові пігменти, які знаходять практичне застосування, мають в основному кольори від червоного до фіолетового, причому на відміну від протравних барвників вони металізуються перед застосуванням. Типовим прикладом можуть бути Пігмент червоний (металічний комплекс алізарину), Пігмент фіолетовий (алюмінієвий комплекс).



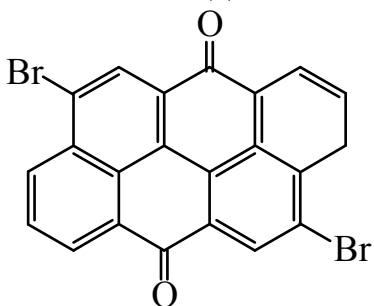
Пігмент фіолетовий

У випадку стійких барвників жовтого і червоного кольорів було запропонована використовувати кубові барвники. Більшість кубових барвників володіють прекрасними стійкостями, але широкому їх використанню перешкоджає їх висока ціна і погана випускна форма.

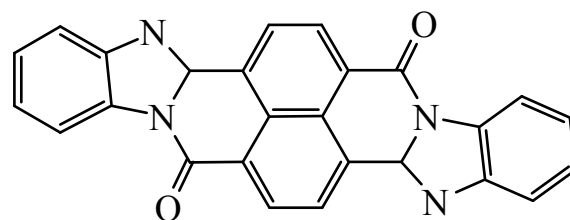
Розроблено ряд кубових барвників, які спеціально використовувалися як пігменти, наприклад періленові червоні.

Зберігають своє значення «кубові пігменти», тобто кубові барвники, які спеціально отримані для використання як пігменти. Вони включають не тільки похідні антрахінону і антрону, але і похідні перілену, перінонів і індигоїдних барвників. Використання кубових барвників як пігментів, незважаючи на їх високу вартість, зумовлене попитом на пігменти високої якості (фарбування автомобілів емалями гарячої сушки і зафарбовування пластмас). Перетворення кубових барвників в істинні пігменти досягається методами пігментного кондиціонування, наприклад сольовим розмеленням і кислотним пастуванням.

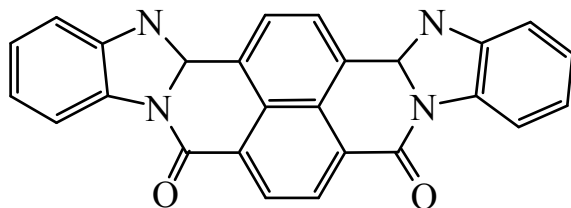
Як пігменти найбільш широке застосування отримали наступні антрахінонопохідні:



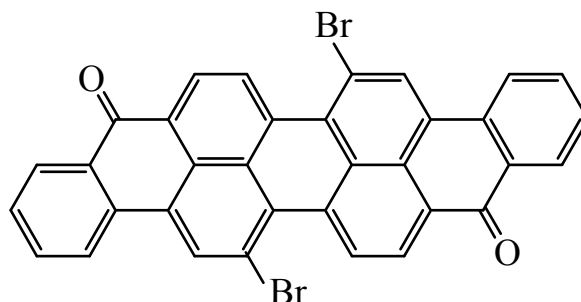
Пігмент яскраво-оранжевий  
антрахіноновий ЧХ



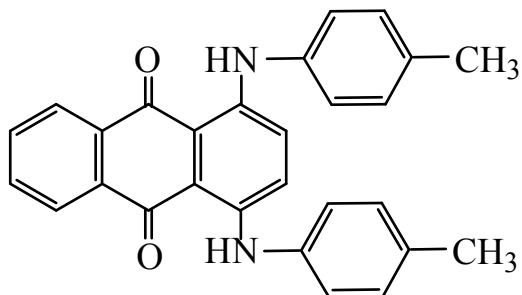
Пігмент яскраво-оранжевий  
антрахіноновий



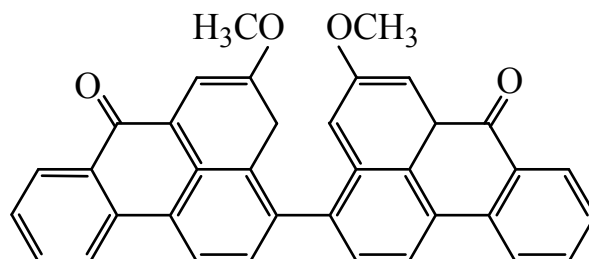
Пігмент бордо антрахіноновий



Пігмент яскраво-фіолетовий антрахіноновий Ч



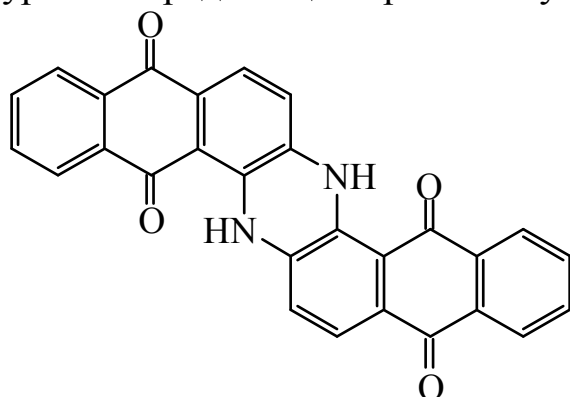
Пігмент зелений антрахіноновий А



Пігмент яскраво-зелений антрахіноновий С

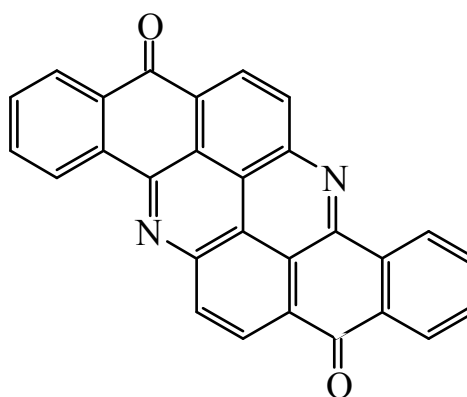
Індантрон за кольором (синій) і за властивостями (кубовий барвник) виявився подібним до Індиго, тому отримав таку назву («інд»

від індиго, «антр від антрахінону»). Флавантрон (жовтий) є продуктом конденсації 2 молів аміноантрахінону в присутності п'ятихлористої сурми в середовищі нітробензолу:



Індантрон

Пігмент синій антрахіноновий

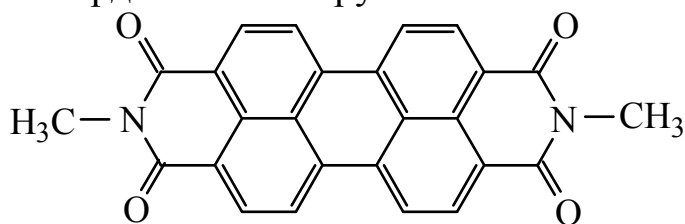


Флавантрон

Пігмент жовтий антрахіноновий Ч

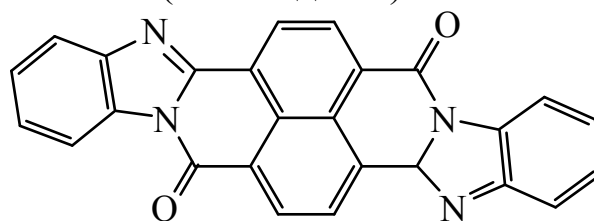
Ці пігменти мають чудову світлостійкість, стійкість до розчинників і міграції.

Серед періленових пігментів можна виділити Індантреновий червоний GG, який найчастіше використовується не як кубовий барвник, а пігмент бордового кольору:



Пігменти цього класу мають дуже високі стійкості, в тому числі до нагрівання, і можуть використовуватися для фарбування поліамідів, які топляться при 280°C.

Прикладом перінонових пігментів є Періноновий оранжевий (*транс*-1,4,5,8-нафтоїленбіс(бензімідазол):



Цей пігмент дуже стійкий до нагрівання, розчинників і міграції та використовується для фарбування полівінілхлориду, в емульсійних фарбах і текстильному друці.

Основна причина того, що барвники антрахінону не знаходять такого широкого ринку, як азобарвники, полягає в тому, що їх виробництво менш вигідне. Це обумовлено двома причинами: по-перше, нижчою фарбувальною здатністю антрахінонових барвників (вони приблизно в 2 рази поступаються за інтенсивністю кольору азобарвникам) і, по-друге, відсутністю гнучкої тактики синтезу

антрахінонових барвників, оскільки на відміну від азобарвників замісники вводяться у вже готове ядро антрахінону.

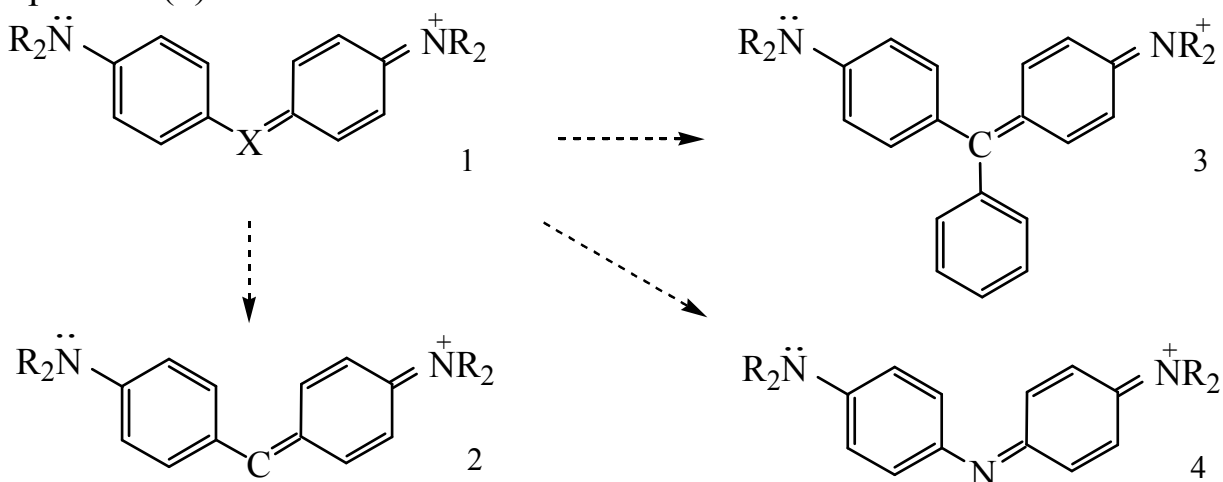
В асортименті барвників азобарвники зазвичай домінують в жовто-помаранчево-червоній області, де вони можуть конкурувати з антрахіноновими барвниками, забезпечуючи такі ж високі стійкості за значно нижчої вартості. Серед яскравих синіх, блакитних і бірюзових тонів переважають антрахінонові барвники, оскільки азобарвники ще не можуть забезпечити тут досить стійке забарвлення. Таким чином, ці два класи барвників взаємно доповнюють один одного, перекриваючи усю гамму кольорів, оскільки зелений колір можна отримати змішуванням жовтого та синього.

## Розділ 5

## АРИЛМЕТАНОВІ БАРВНИКИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

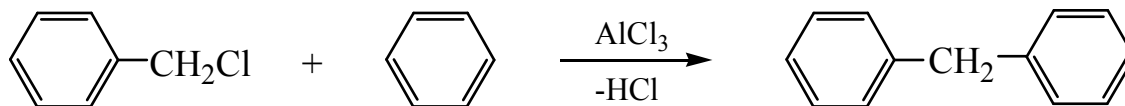
Арилметанові барвники були одними з перших синтетичних органічних барвників і завдяки їх надзвичайній для того часу яскравості спочатку набули значного поширення, не дивлячись на низьку стійкість. Проте надалі вони були значною мірою витіснені стійкішими антрахіноновими і азобарвниками. Згодом були знайдені стійкіші і яскравіші протравні арилметанові барвники, а також стійкі лаки.

Усі найбільш важливі барвники класу ді- і триарилкарбонієвих барвників можуть бути представлені структурою 1. Так, якщо  $X$  = метинова група – це дифенілметанові барвники (2), якщо  $X$  = нітроген – азадифенілметанові барвники (4), а якщо  $X$  =  $C-Ar$  – трифенілметанові барвники (3).

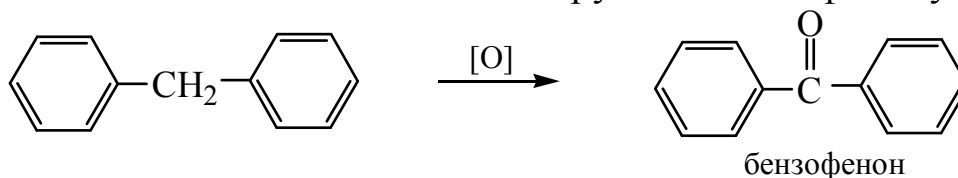


## 5.1. Загальна характеристика арилметанових барвників

Дифенілметан ( $t_{\text{топл.}} 22-24^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} 261-262^\circ\text{C}$ ) отримують за реакцією Фріделя-Крафтса алкілуванням бензену з хлористим бензилом у присутності хлористого алюмінію, амальгами алюмінію або інших агентів:



Дифенілметан містить повністю ізольовані бензенові кільця, за хімічними властивостями нагадує толуен і легко вступає в реакції електрофільного ароматичного зміщення. Дифенілметан легко окиснюється по метиленовій групі до бензофенону:





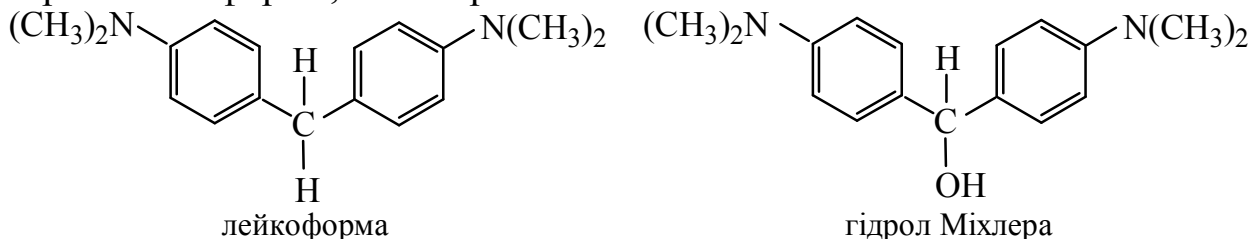
Трифенілметан ( $t_{\text{топл.}} 92^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} 360^{\circ}\text{C}$ ) може бути синтезований за реакцією Фріделя-Крафтса з бензену і хлороформу або конденсацією бензену з тетрахлорметаном; при цьому утворюється комплексна сполука хлористого алюмінію з трифенілметилхлорметаном –  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ , яка потім відновлюється до гідрогенкарбону дією ефіру.

Дифеніл- і трифенілхлорметани легко дисоціюють на іони в полярних розчинниках, які не здатні реагувати з карбокатионами, за реакцією:

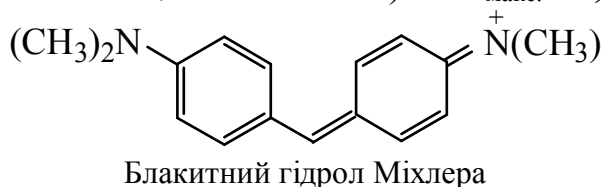


Дифеніл-, а особливо три фенілкатиони відносно стабільні. Їх вдалося виділити у вигляді твердих стабільних тетрафторборатів  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ . Наявність в *орто*- і *пара*-положеннях суттєво збільшує стабільність арилметилкатионів.

Прості арилметани, подібні дифенілметану і трифенілметану та їх карбонільні форми, не забарвлені:

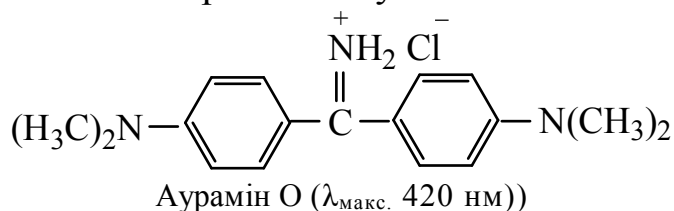


Навпроти окиснена форма у вигляді катіону має інтенсивне забарвлення ( $\lambda_{\text{макс.}} 607,5 \text{ нм}$  ( у 98%-ій оцтовій кислоті) з  $\ln \epsilon_{\text{макс.}} 11,9$ :

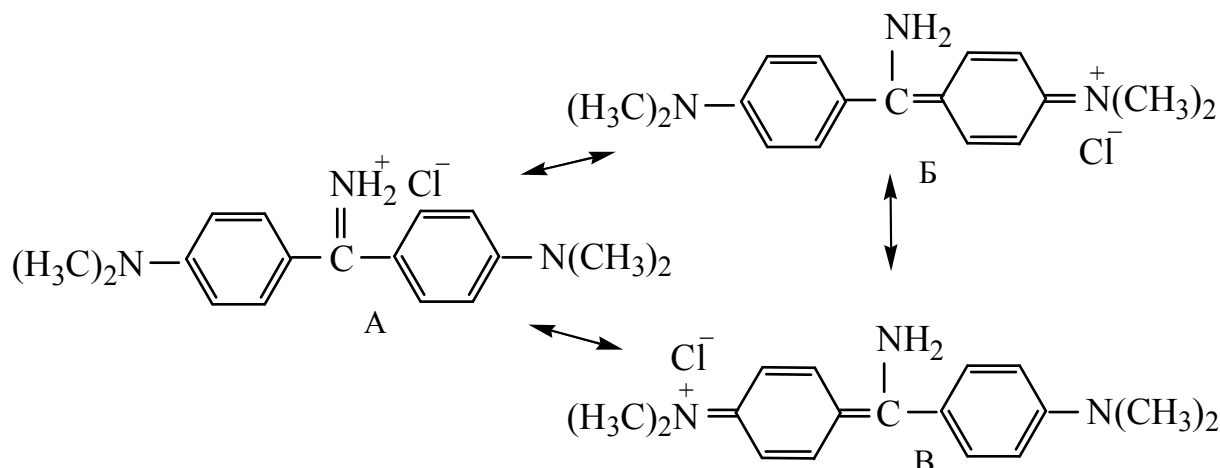


Молекула Блакитного гідролу Міхлера має плоску будову, але центральний кут зв'язку перевищує  $120^{\circ}$  внаслідок взаємодії *орто*-*орто*'-атомів гідрогену.

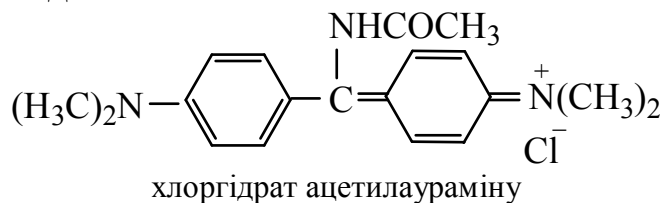
Введення сильної електронодонорної первинної аміногрупи поряд з центральним атомом карбону Блакитного гідролу Міхлера викликає надзвичайно сильний гіпсохромний зсув.



Заряд катіона Аураміну О делокалізований і його будову можна подати трьома резонансними структурами А, Б і В:



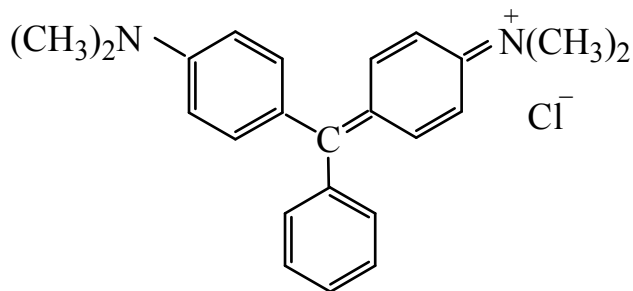
Неглибокий колір барвника пояснюється тим, що позитивний заряд, пов'язаний з переміщенням електронів в напрямку  $\text{B} \leftrightarrow \text{B}'$ , зменшується внаслідок наявності структури А. Якщо ж зменшити електронодонорність аміногрупи ацилюванням, вдається частково повернути початкове забарвлення. Так N-ацетилпохідні основи Аураміну – жовтого кольору, а солі його забарвлені в кольори від темно-фіолетового до синьо-зеленого:



Заміна центрального атом карбону на більш електронегативний атом нітрогену (аза-аналог), призводить до батохромного зміщення. Так, Зелений Біндшедлера поглинає має  $\lambda_{\text{макс.}} 725 \text{ нм}$  (у воді):



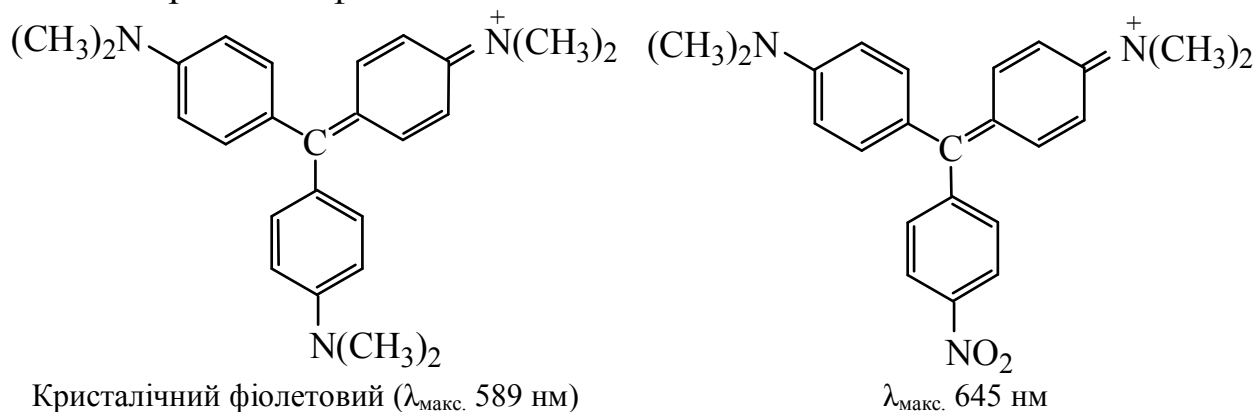
Введення додаткового ланцюга спряження у разі приєднання фенільного залишку до центрального атома карбону Блакитного гідролу Міхлера теж призводить до Малахітового зеленого:



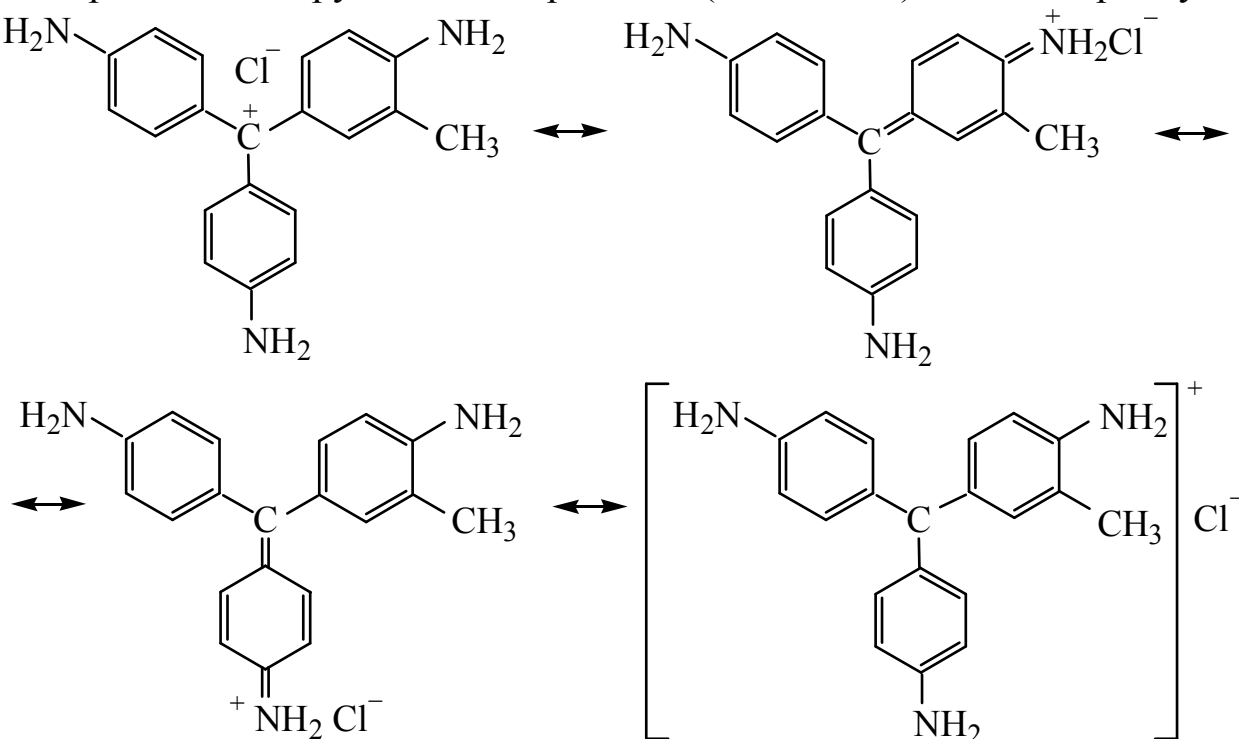
Довгохвильова смуга поглинання при цьому зміщується незначно ( $\lambda_{\text{макс.}} 621 \text{ нм}$ ,  $\ln \epsilon_{\text{макс.}} 11,55$ ), але з'являється нова смуга поглинання в жовтій ділянці спектру ( $\lambda_{\text{макс.}} 427,5 \text{ нм}$ ,  $\ln \epsilon_{\text{макс.}} 9,9$ ), що і дає

результуючий зелений колір. На відміну від дифенілметанових барвників трифенілметанові не можуть мати плоскої конформації. Молекула трифенілметанових барвників нагадує трилопатевий гвинт, а три ароматичні кільця виведені з площини молекули на  $\sim 30^\circ$ .

Введення електронодонорних замісників у незаміщене бензенове ядро Малахітового зеленого впливає подібно як у випадку Аураміну О, але гіпсохромне зміщення у такому випадку суттєво менше, як у Кристалічному фіолетовому. Натомість зниження електронодонорності дає батохромний ефект:



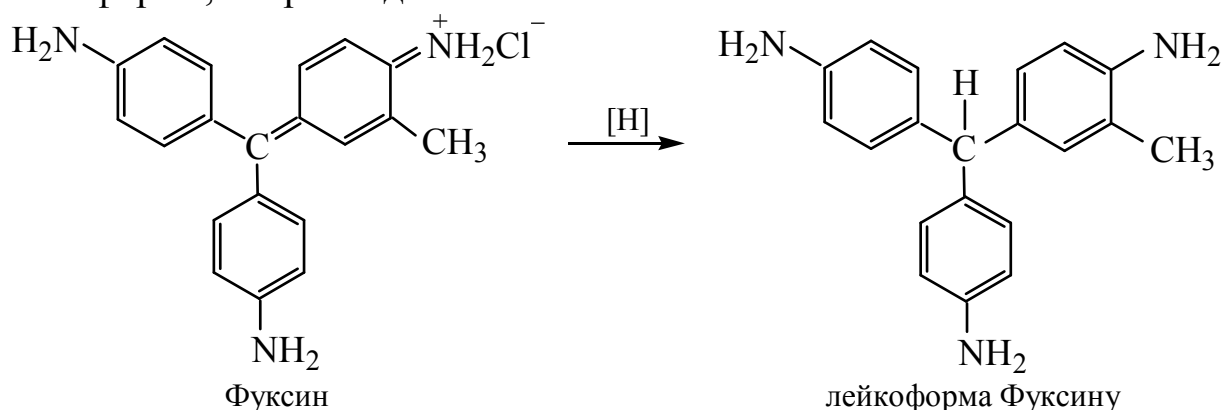
Прикладом арилметанових барвників є червоний барвник Фуксин. Прийнято вважати, що позитивний заряд катіону Фуксину розподілений між трьома аміногрупами і центральним (метановим) атомом карбону:



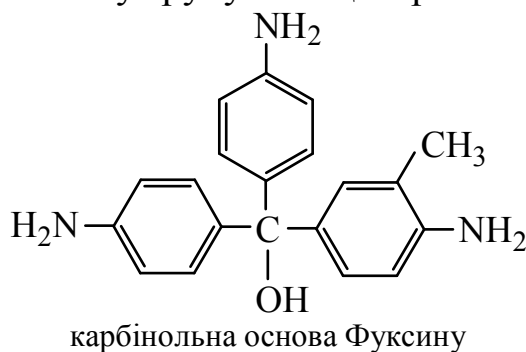
Фуксин

Проте для зручності пишуть формули, в яких позитивний заряд приписується одному з атомів нітрогену.

У разі відновлення арилметанові барвники утворюють безбарвні лейкоформи, наприклад:



Основні арилметанові барвники є солями кислот, зазвичай хлоридної. Під дією лугів вони утворюють безбарвні або слабозабарвлені основи, які називають карбінольними. Карбінольні основи містять гідроксильну групу біля центрального атома карбону:



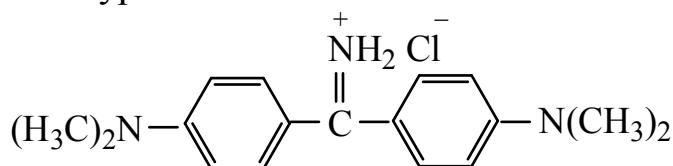
У процесі синтезу арилметанових барвників спочатку утворюються безбарвні лейкосполуки барвників. Для утворення барвника лейкосполуки необхідно окиснити. Окиснення проводять у кислому середовищі; при цьому барвник утворюється у вигляді солі.

Молекули арилметанових барвників часто містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$  і атоми галогенів. До складу деяких арилметанових барвників входять гетероцикли.

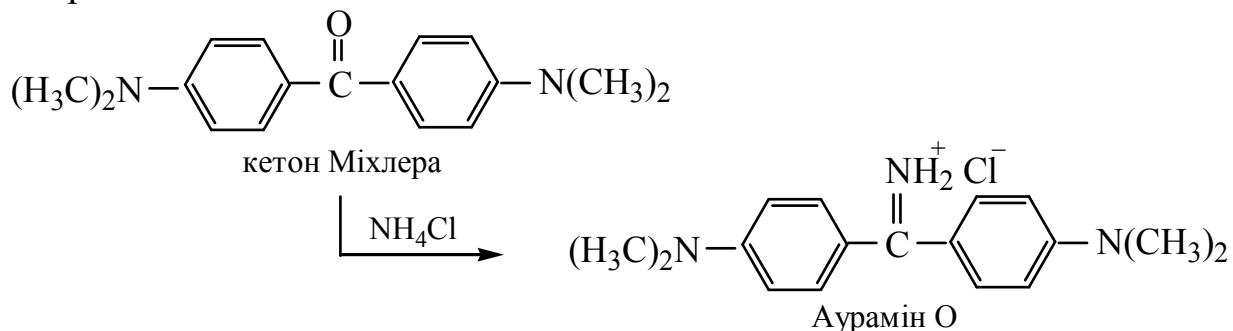
Арилметанові барвники розділяються на дві групи: 1) діарилметанові, 2) триарилметанові.

## 5.2. Діарилметанові барвники

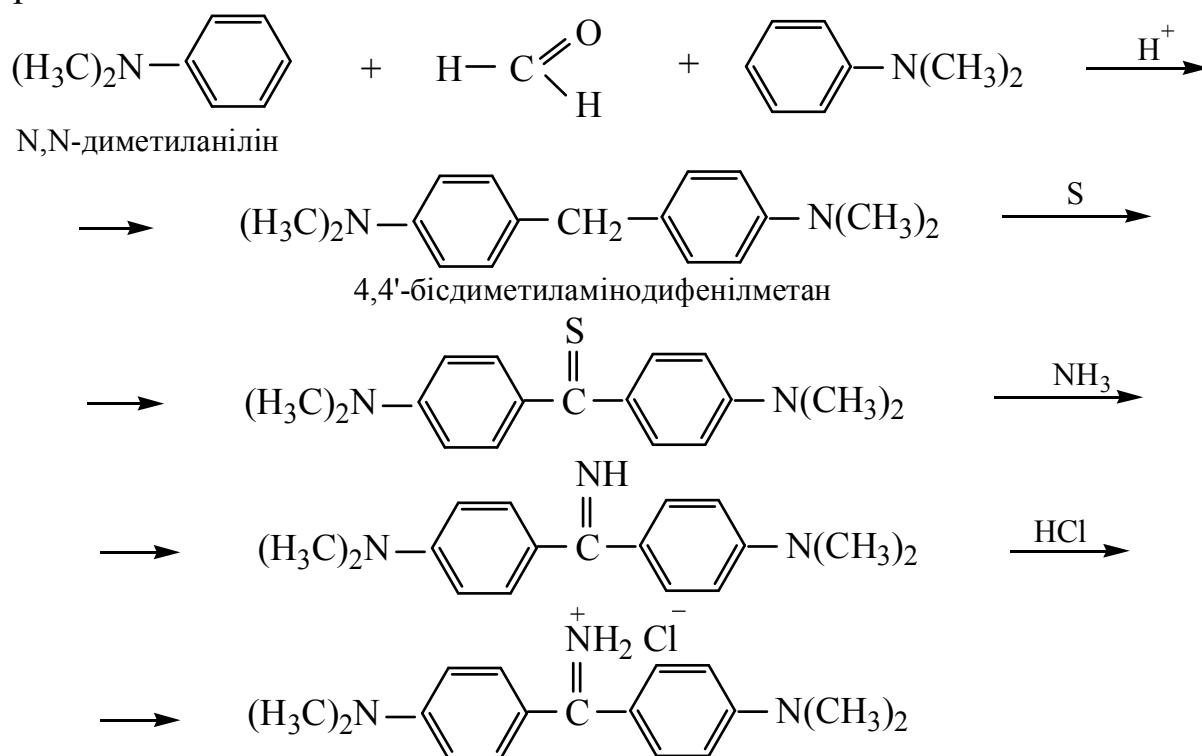
Діарилметанові барвники містять два арильні залишки і в кожному з них по одній ауксохромній аміногрупі, гідрогени якої зазвичай заміщені на аліфатичні залишки. Із барвників цієї групи практичне значення має тільки Аурамін О:



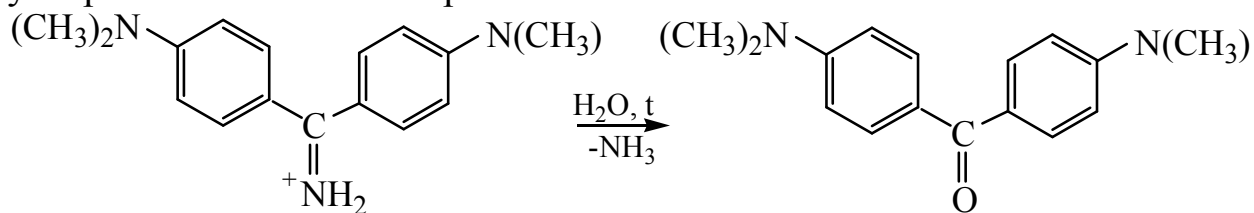
Цей барвник, відкритий ще в 1883 р., до цього часу він є одним з найбільш вживаних синтетичних барвників. Первинний метод отримання Аураміну О полягав в нагріванні 4,4'-біс-диметиламінобензофенону (кетону Міхлера) з хлористим амонієм і хлористим цинком за 150-160°:



У даний час використовується метод, за яким 4,4'-біс-диметиламінодифенілметан, сірку, хлористий амоній і велику кількість кухонної солі нагрівають в струмені амоніаку за 200°. Реакція проходить за схемою:



Аурамін належить до основних барвників. Він не стійкий до дії світла. Являючись кетоніміном, він легко гідролізується гарячими кислотами і лугами; при цьому відбувається відщеплення амоніаку і утворюється кетон Міхлера:



Незважаючи на ці недоліки, Аурамін О широко застосовується для фарбування і друку бавовни по таніновій протраві, фарбування паперу, шовку, шкіри і для виготовлення лаків, оскільки дуже дешевий і дає яскраві та чисті жовті відтінки.

### 5.3. Триарилметанові барвники

Фуксин і інші трифенілметанові барвники були одними з перших синтетичних барвників. До цього часу ця численна група барвників зберігає своє значення.

#### 5.3.1. Класифікація і властивості триарилметанових барвників

Триарилметанових барвників відомо більше, ніж діарилметанових. Вони розділяються, залежно від характеру і числа ауксохромних груп, на наступні підгрупи:

1. Діаміотриарилметанові (з двома аміногрупами в молекулі) – барвники групи Малахітового зеленого.
2. Триаміотриарилметанові (з трьома аміногрупами в молекулі) – барвники групи Фуксину.
3. Гідрокситриарилметанові (з двома або, значно частіше, трьома гідроксильними групами в молекулі) – барвники групи Розолової кислоти.

Крім того, відомі арилметанові барвники, що містять гетероцикли:

- ксантенові, містять ядро ксантену;
- індолові, містять ядро індолу;
- акридинові, містять ядро акридину.

У молекулах барвників всіх трьох груп аміно- або гідроксигрупи знаходяться в різних бензенових кільцях, у *пара*-положенні до центрального атома карбону. Типові відтінки трифенілметанових барвників – червоний, фіолетовий, синій і зелений. Вони відрізняються інтенсивністю й яскравістю. За застосуванням трифенілметанові барвники діляться на чотири класи:

- а) основні барвники для фарбування бавовни після танінової протрави і для фарбування вовни та шовку із слабокислої ванни;
- б) кислотні барвники для вовни і шовку;
- в) протравні барвники для протравного фарбування вовни і для кольорового друку на бавовні з протравою солями хрому;
- г) лаки основних і кислотних барвників, наприклад, з фосфорно-молібденово-вольфрамовою кислотою.

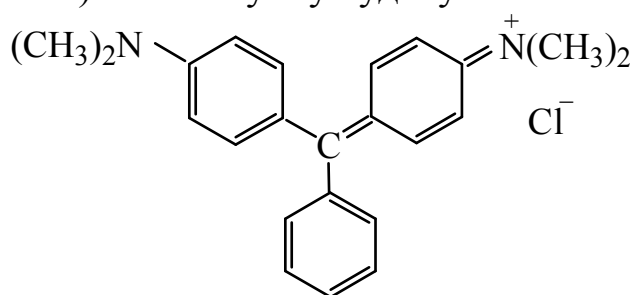
Основні барвники зазвичай випускаються у вигляді подвійних солей з хлористим цинком, хлоргідратів або оксалатів. Барвники, що не містять цинку, використовуються для фарбування бактеріологічних і гістологічних препаратів та з успіхом застосовуються в деяких

процесах фарбування і друкування. Більшість основних барвників трифенілметанового ряду – красиві кристалічні сполуки.

У числі кислотних барвників трифенілметанового ряду є декілька цінних синіх і зелених марок. Сині і фіолетові протравні барвники, що хромуються, цінні для фарбування вовни і набивки бавовняних тканин.

### 5.3.2. Діамінотриарилметанові барвники

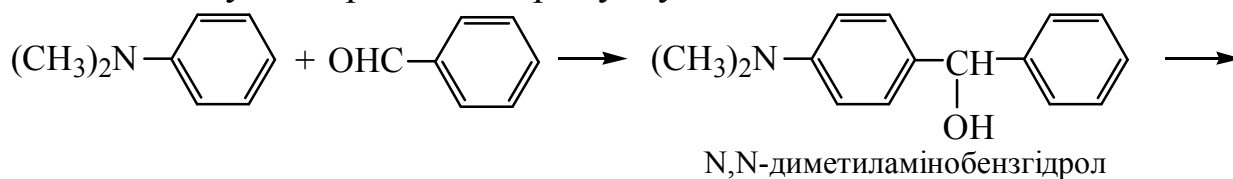
Діамінотриарилметанові барвники містять три арильних залишки і дві аміногрупи в *пара*-положеннях до центрального атома. На практиці зазвичай застосовуються барвники, що містять аміногрупи, в яких гідрогени заміщені на метильні або етильні групи. Так, один з поширених барвників цієї групи Основний яскраво-зелений (Малахітовий зелений) має наступну будову:

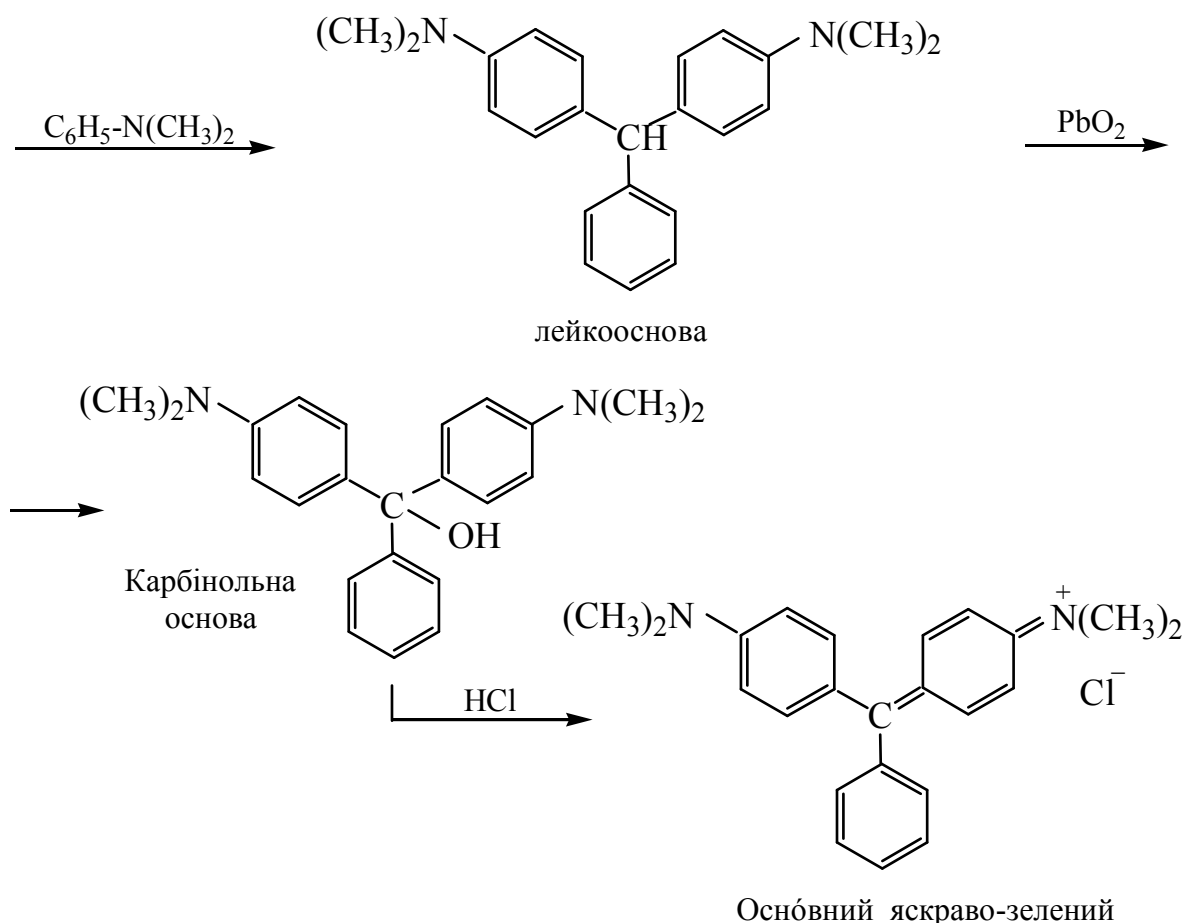


Основний яскраво-зелений

Найважливіший спосіб отримання основних діамінотриарилметанових барвників ґрунтується на конденсації бензальдегіду і його заміщених з різними вторинними або третинними ароматичними амінами. Конденсацію ведуть у присутності водовіднімаючих засобів: хлориду цинку, сульфатної кислоти, безводної щавлевої кислоти, фосфатної кислоти і ін. Під час конденсації утворюються лейкоформи барвників, які потім окиснюють і перетворюють на барвники.

Основний яскраво-зелений отримують нагріванням суміші бензальдегіду (1 моль) і диметиланіліну (2,5-2,85 моль), який не повинен містити домішки монометиланіліну, у присутності хлоридної або сульфатної кислот як конденсуючих агентів за 120°. Додавання карбаміду скорочує тривалість реакції і збільшує вихід. Надлишок диметиланіліну вводять для того, щоб забезпечити використання всього бензальдегіду як дорожчого продукту:





Малахітовий зелений виділяють у вигляді подвійної солі з хлоридом цинку, у вигляді оксалату (Діамантовий зелений) або хлориду (Оснóвний яскраво-зелений).

Малахітовий зелений є широко поширеним барвником, хоча його голубувато-зелене забарвлення по таніновій протраві на бавовні володіє малою світлостійкістю і дуже чутливе до лугу. Малахітовий зелений застосовується в медицині як зовнішній антисептичний засіб під час лікування ран і виразок.

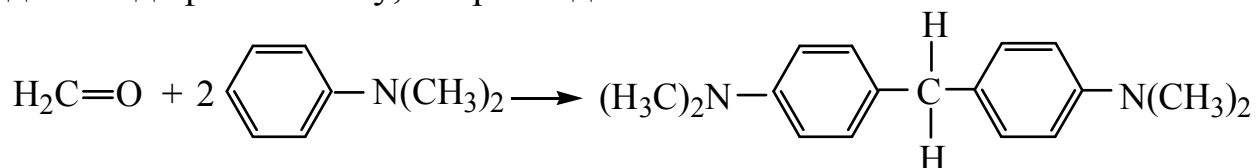
Бірюзовий хром блакитний отримують конденсацією гідролу Міхлера з *n*-толуїловою кислотою в присутності сульфатної кислоти з подальшим окисненням діоксидом плюмбуму і хлоридною кислотою:



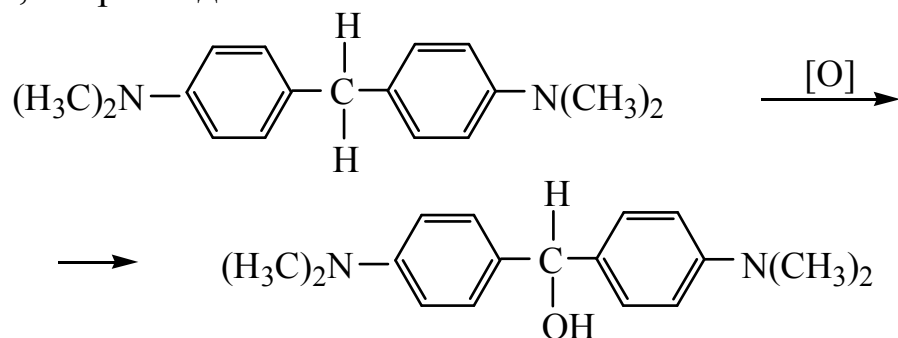
За іншим способом отримання діамінотриарилметанових барвників спочатку формальдегід конденсують з ароматичними



третинними амінами, причому утворюються похідні 4,4'-діамінодифенілметану, наприклад:

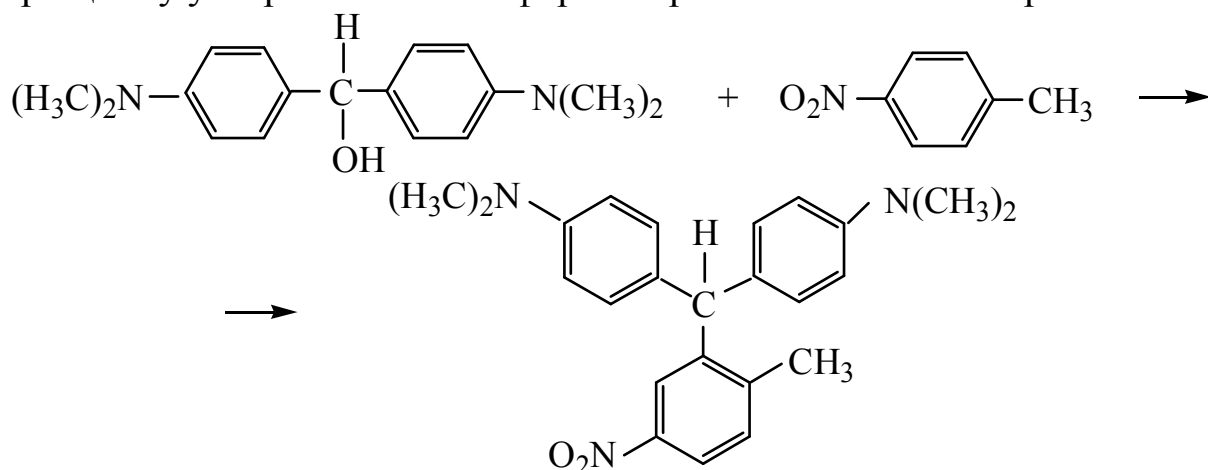


Потім заміщені діамінодифенілметани окиснюють до відповідних карбінолів, наприклад:



*N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкарбінол

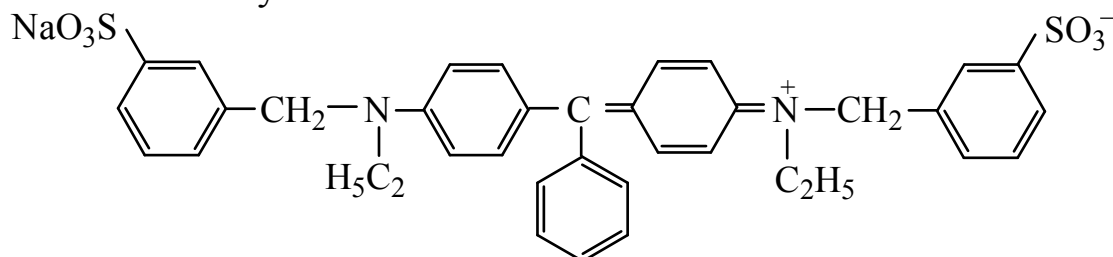
Тетраалкілдіамінодифенілкарбіноли можна конденсувати з різними ароматичними сполуками, що володіють рухливим атомом гідрогену, який може активно вступати в реакції заміщення. До таких речовин належать деякі похідні нафталену і толуену. Наприклад, тетраметилдіамінодифенілкарбінол конденсують з *n*-нітротолуеном. При цьому утворюється лейкоформа барвника Оснóвного бірюзового:



Окисненням лейкоформи одержують барвник Оснóвний бірюзовий:



Кислотні діамінотриарилметанові барвники відрізняються від основних барвників наявністю не менше двох кислотних (сульфо- або карбоксильних) груп. Прикладом кислотних діамінотриарилметанових барвників може служити Кислотний зелений:

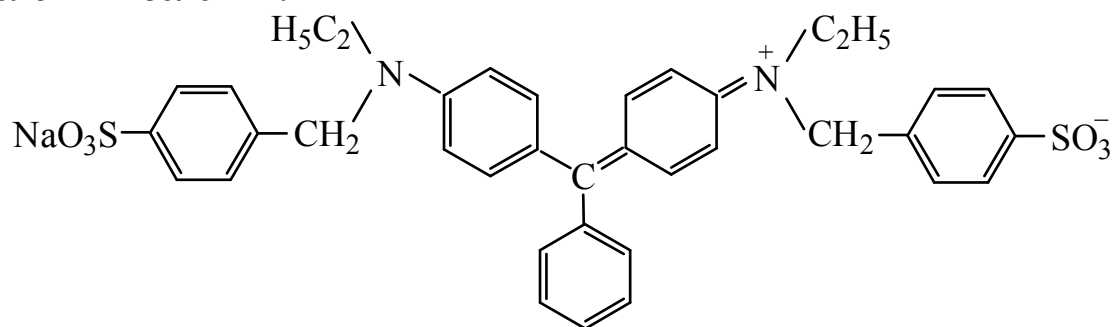


Кислотний зелений

Кислотні діамінотриарилметанові барвники володіють яскравими чистими відтінками, переважно зеленими, блакитними і синіми. Стійкості цих барвників невисокі. Стійкіші з них застосовують для фарбування вовни і шовку, інші - для виготовлення чорнила і аналогічних цілей.

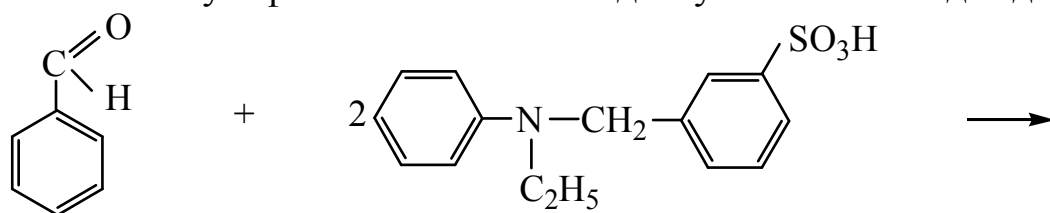
Методи синтезу кислотних діамінотриарилметанових барвників ґрунтуються на тих же реакціях, що і способи отримання основних діамінотриарилметанових барвників, тобто на конденсації ароматичних альдегідів з вторинними або третинними амінами або похідних діамінодифенілкарбінолу з ароматичними сполуками, що володіють підвищеною активністю. Кислотні барвники цієї групи отримують шляхом введення сульфогруп в молекулу вже готового барвника або з використанням напівпродуктів, що вже містять сульфогрупи.

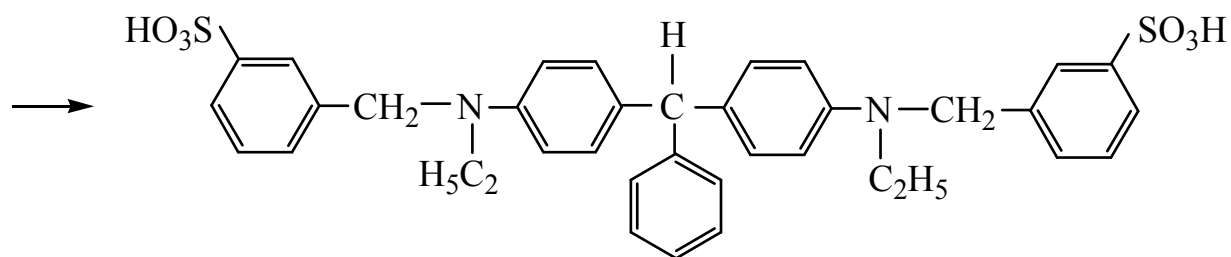
Для конденсації з бензальдегідом може бути використана також і бензилетиланілінсульфо кислота; цим методом отримують барвник Кислотний зелений:



Кислотний зелений

Для синтезу Кислотного зеленого спочатку 2 моль N-етил-бензиланілін-3'-сульфонової кислоти конденсують з бензальдегідом:

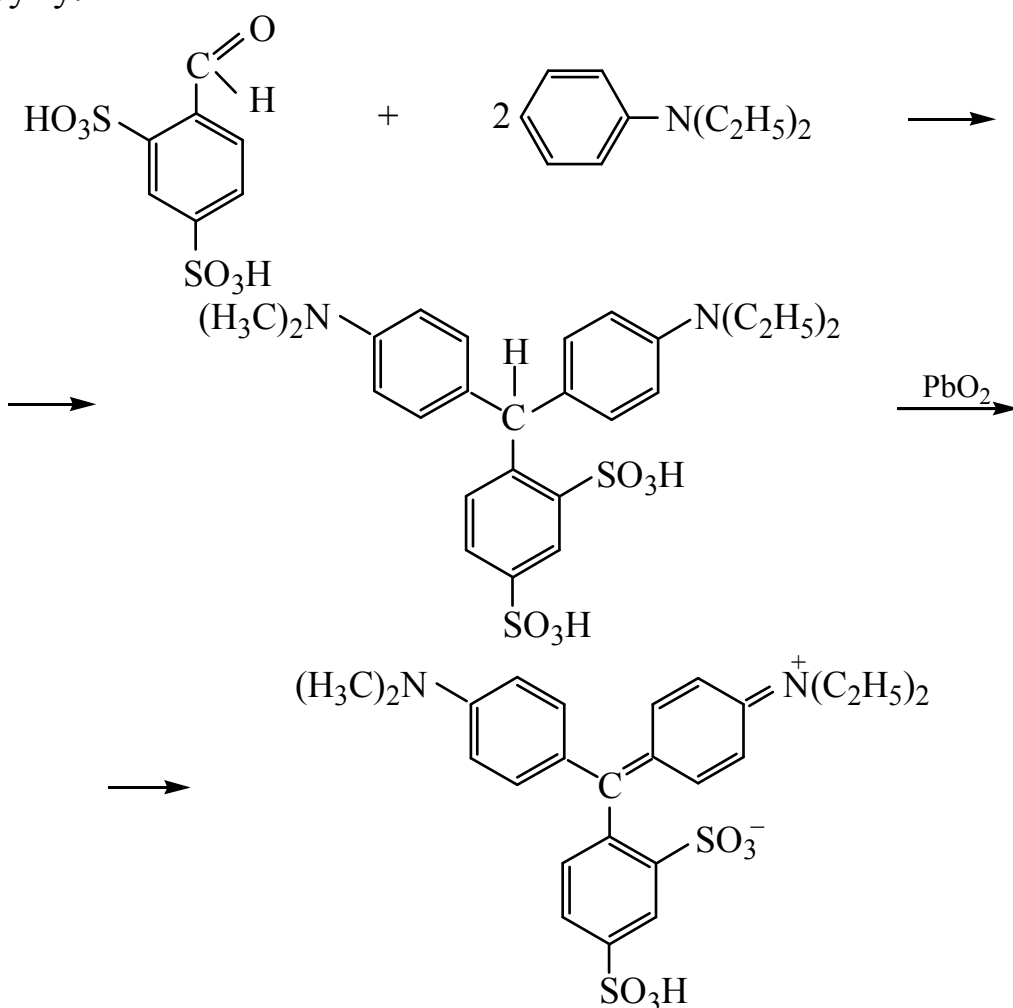




лейкоформа Кислотного зеленого

Лейкоформу, що утворилася, окиснюють діоксидом плумбуму або хромпіком; при цьому вона перетворюється на барвник.

Кислотний яскраво-блакитний 3 одержують конденсацією бензальдегід-2,4-дисульфокислоти з діетиланіліном; при цьому утворюється лейкосполука барвника, яку окиснюють діоксидом плумбуму:

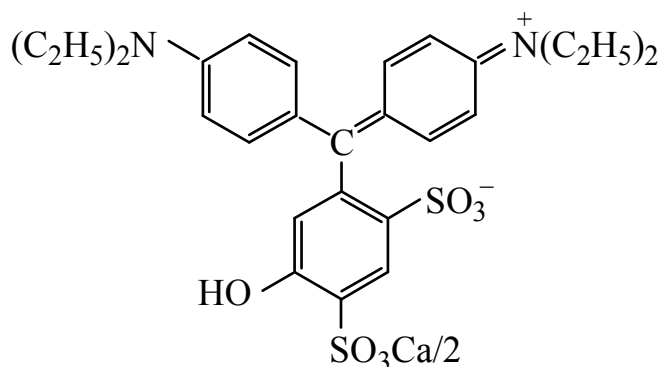


Кислотний яскраво блакитний 3

Кислотний яскраво-блакитний 3 більш стійкий до дії лугу, ніж Кислотний зелений, що пояснюється наявністю сульфогрупи в *орто*-положенні до центрального атома карбону. Цей барвник застосовують для фарбування вовни і шовку.

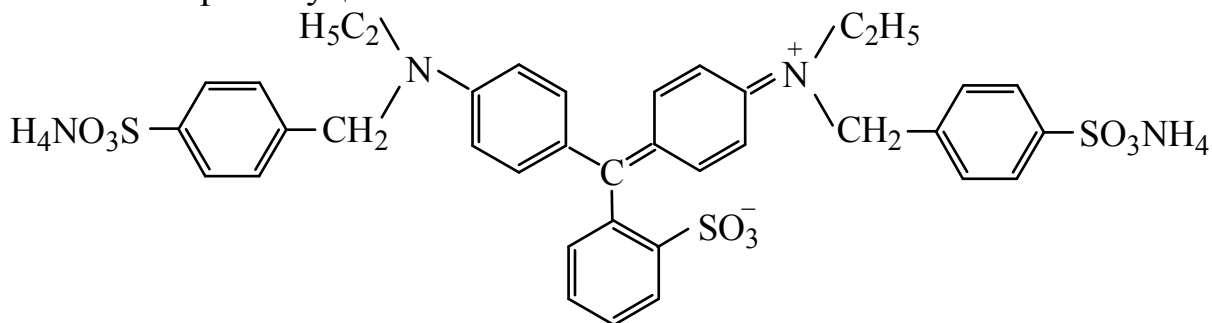
Патентований блакитний V отримують конденсацією *m*-гідроксибензальдегіду з двома молями діетиланіліну,

сульфонуванням лейкооснови, окисненням і перетворенням в кальцієву сіль.

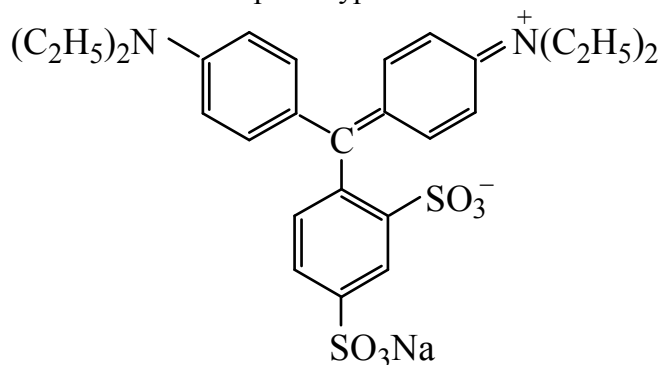


Патентований блакитний V

Значення барвників цієї групи пов'язане з їх дещо вищою світлостійкістю, помітно більшою стійкістю до лугів і здатністю рівно зафарбовувати волокно. Ці властивості спочатку приписували гідроксильній групі, що знаходиться в *мета*-положенні до центрального атома карбону, проте пізніше було показано, що більший вплив проявляє *о*-сульфогрупа. Застосовуючи бензальдегід-*о*-сульфоокислоту або її похідні і інші третинні аміни замість діетиламініну, вдалося отримати ряд світлостійких барвників. Наприклад, зеленувато-блакитний Еріоглаурин А і Ксиленовий блакитний VS:

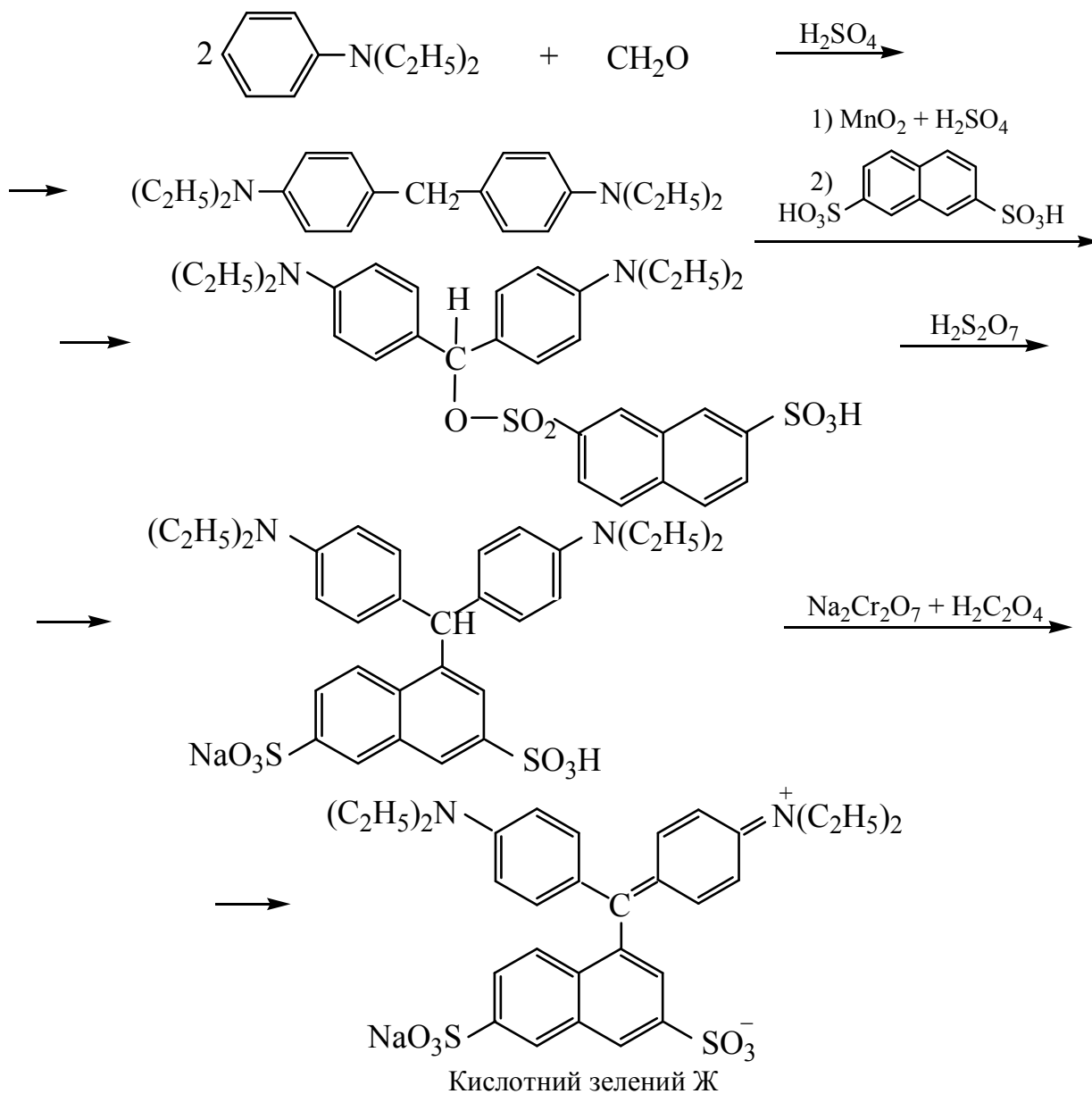


Еріоглаурин А



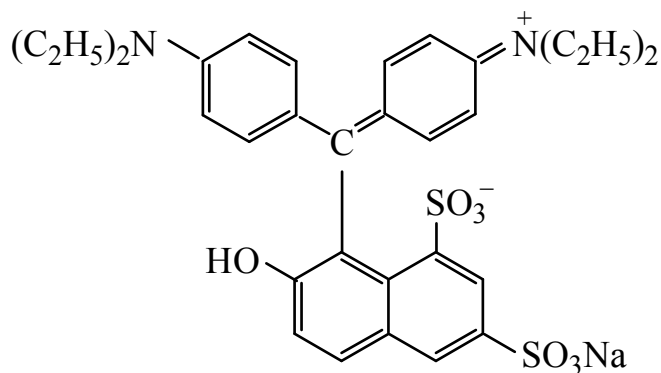
Ксиленовий блакитний VG

Цінні зелені кислотні барвники групи Малахітового зеленого отримують у разі заміни бензенового кільця, незаміщеного алкіламіногрупою, залишком нафталену. Барвники цього типу готують конденсацією *біс*-діалкіламінобензгідролу (I) з нафтален- або нафтолсульфоокислотою. Наприклад, Кислотний зелений Ж:



Конденсацію діетиламініну з формальдегідом (1:1,5) проводять у присутності сульфатанілату натрію (0,005) і моногідрату (0,013) за 70-75 С. Для синтезу сульфоестеру гідролу метанонієву основу розчиняють в суміші моногідрату та мурашиної кислоти і після охолодження до 0°C завантажують  $\text{MnO}_2$ , 2,7-нафталендисульфоновою кислотою і моногідрат. Витримка за температури 20-25°. Сульфоестер переводять в лейкоформу у присутності олеуму. Окиснення лейкоформи проводять дихроматами і щавлевою кислотою (1:0,14:0,88) за температури 60°.

Кислотний зелений для вовни S отримують конденсацією відповідного бензгідролу з 2-нафтол-6,8-дисульфою кислотою у присутності сульфатної кислоти з подальшим окисненням лейкосполуки дихроматом.



Кислотний зелений для вовни S

### 5.3.3. Триамінотриарилметанові барвники

Збільшення числа ауксохромних аміногруп в арилметанових барвниках призводить не до поглиблення, а до підвищення кольору.

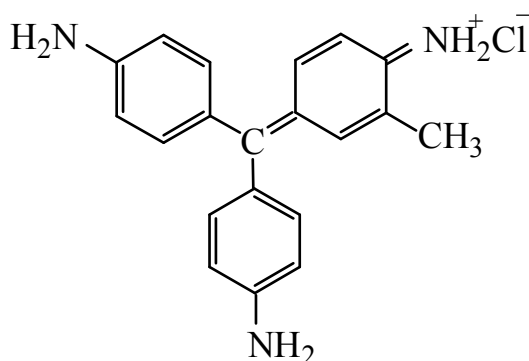
Серед триамінотриарилметанових барвників є червоні, фіолетові, сині і блакитні основні та кислотні барвники. Вони, подібно до інших арилметанових барвників, відрізняються високою яскравістю, але стійкість їх невисока.

Триамінотриарилметанові барвники одержують конденсацією тетраметилдіамінобензофенону (або інших похідних діамінобензофенону, що містять третинні аміногрупи) з вторинними або третинними амінами.

#### *Основні триамінотриарилметанові барвники*

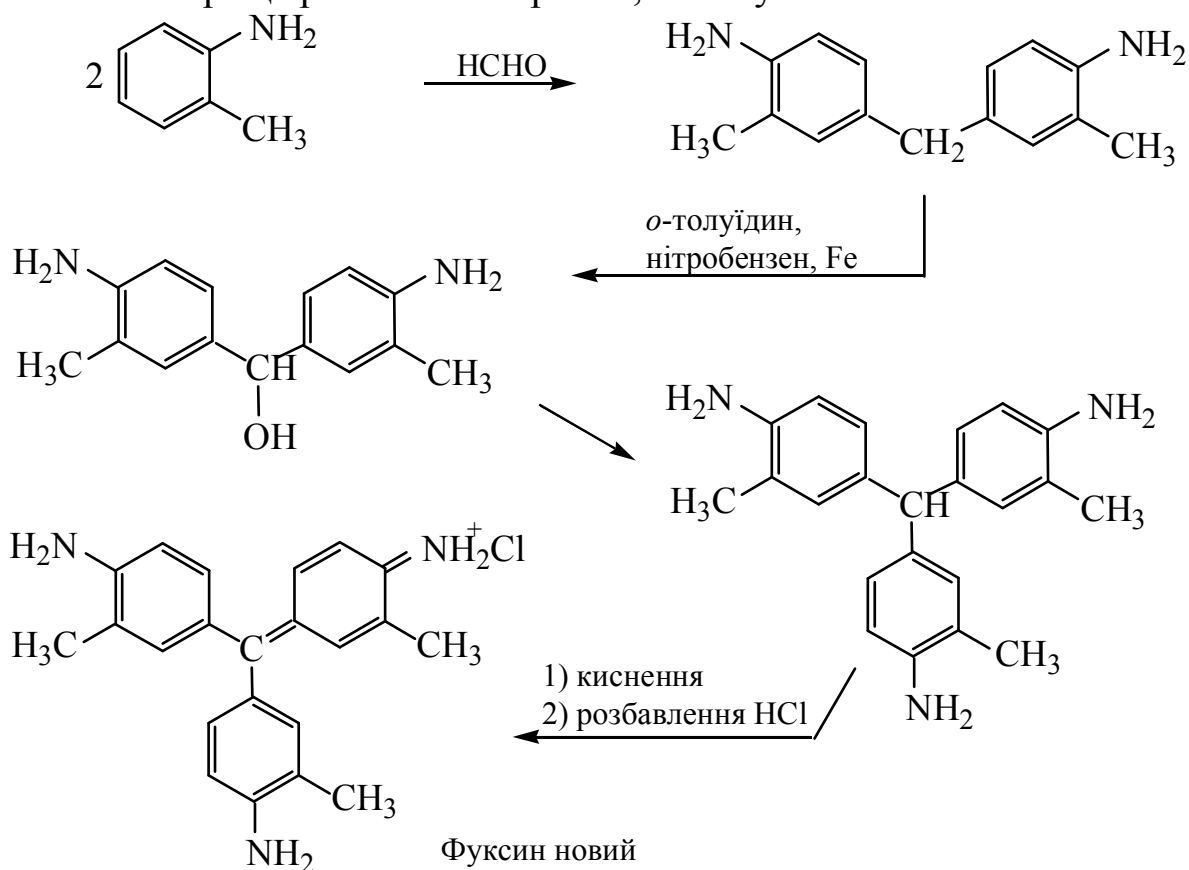
Коли Фуксин був вперше синтезований окисненням сирого аніліну станум(IV) хлоридом, вихід складав тільки 15%. Якщо застосувати як окисник нітробензен у присутності заліза або його солей вихід збільшується приблизно до 50%. З чистого аніліну не вдається отримати барвники типу Фуксину; вони утворюються тільки у випадку додавання *n*-толуїдину. *o*-Толуїдин може замінити анілін, але не *n*-толуїдин. Ці емпіричні спостереження над утворенням Фуксину були відомі на ранній стадії розвитку хімії барвників, але пояснення їм було знайдено тільки тоді, коли було встановлено будову трифенілметанових барвників, оскільки *n*-толуїдин необхідний для введення центрального атома карбону. Сьогодні Фуксин отримують окисненням суміші аніліну, *o*- і *n*-толуїдину з нітробенzenом або нітротолуеном або їх сумішшю у присутності безводного хлориду цинку, хлориду і оксиду феруму. Температуру поступово підвищують з 60 до 140°C, коли настає бурхлива екзотермічна реакція. Отримують суміш Розаніліну і Парарозаніліну, з переважанням Розаніліну. Склад барвника і його відтінок залежать від співвідношення трьох амінів. Для отримання Фуксину кристалічного застосовується суміш 38% аніліну, 35% *o*-толуїдину і 27% *n*-толуїдину. Для синтезу фенільних розанілінів

застосовують інші пропорції залежно від бажаного відтінку блакитного барвника.



Розанілін

Однорідні барвники групи Фуксину можуть бути синтезовані за видозміненим формальдегідним методом. Так, Фуксин новий, дешевший і краще розчинний барвник, ніж Фуксин.



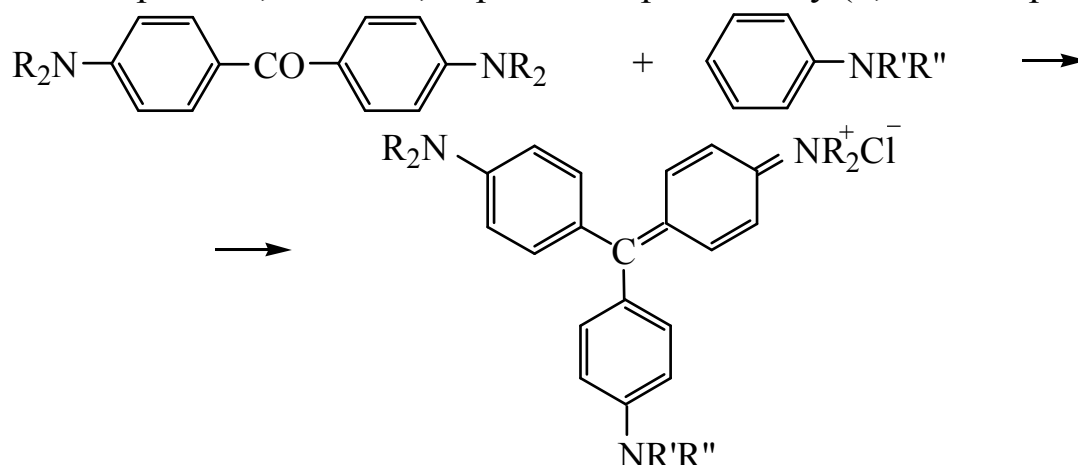
Фуксин новий

Найбільш цінними є барвники жовтуватих тонів і їх часто підфарбовують жовтими барвниками типу Аураміну.

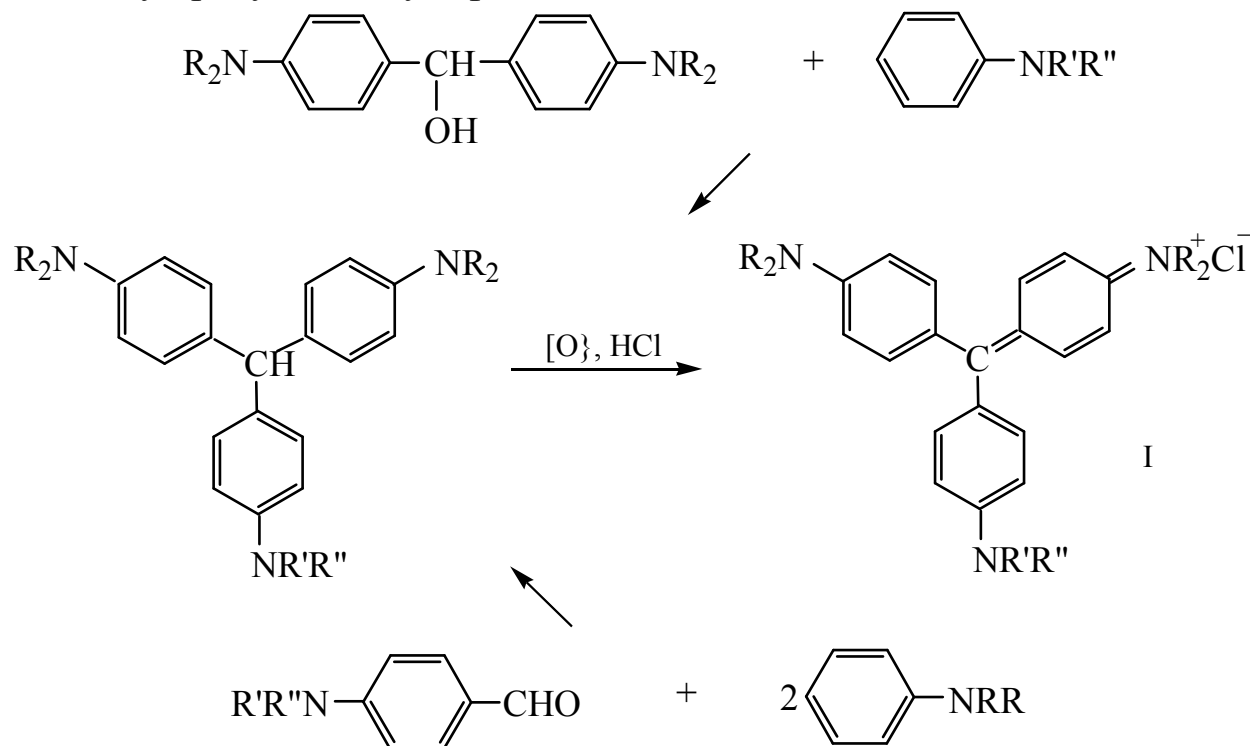
N-Алкільовані барвники трифенілметанового ряду синтезують трьома загальними методами, з яких перший застосовується найширше.

1. Конденсація кетону Міхлера або його етильного аналога («етильний кетон») з вторинним або третинним ароматичним аміном, незаміщеним в *n*-положенні, або з іншими сполуками, наприклад з індолом, в молекулі якого є активне положення, зручне для приєднання метанового атома карбону. Конденсуючим агентом служить хлорооксид

фосфору, який беруть з розрахунку моль на моль кетону або аміну, так як реакція протікає, напевно, через дихлорид кетону ( $\alpha, \alpha$ -дихлорметан).



2. Бензгідрольний або карбінольний метод, що полягає в конденсації гідролу Міхлера або аналогічної сполуки з ароматичним аміном у присутності сульфатної кислоти.



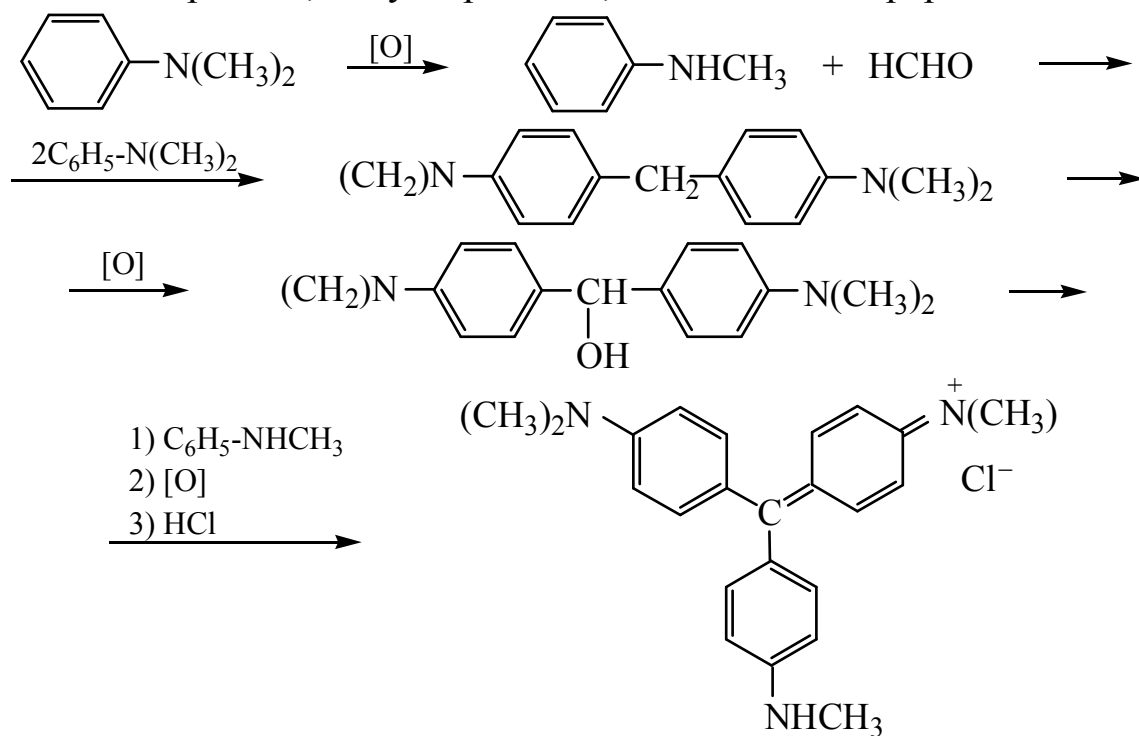
3. Альдегідний метод, подібний до методу отримання Малахітового зеленого, за яким *n*-амінобензальдегід конденсується з двома молями ароматичного аміну в лейкооснову. Таким чином *N*-алкілрозаніліни отримують з *N*-алкіланілінів, проводячи трифенілметанову конденсацію різними шляхами, але в особливих випадках рекомендується пряме алкілування розаніліну. Як алкільний агент застосовують вінілметилкетон, який дає  $\gamma$ -кетобутилпохідні.

Оснóвний фіолетовий Ч (Метилловий фіолетовий) отримують специфічним методом, що полягає в окисненні диметиланіліну повітрям у присутності сульфату купруму як каталізатора; як розчинники



застосовують фенол і велику кількість солі. У разі проведення реакції у водному розчині додають крезол і реакцію проводять за 60-65°C 6-7 год. (але виходи у такому випадку значно нижчі).

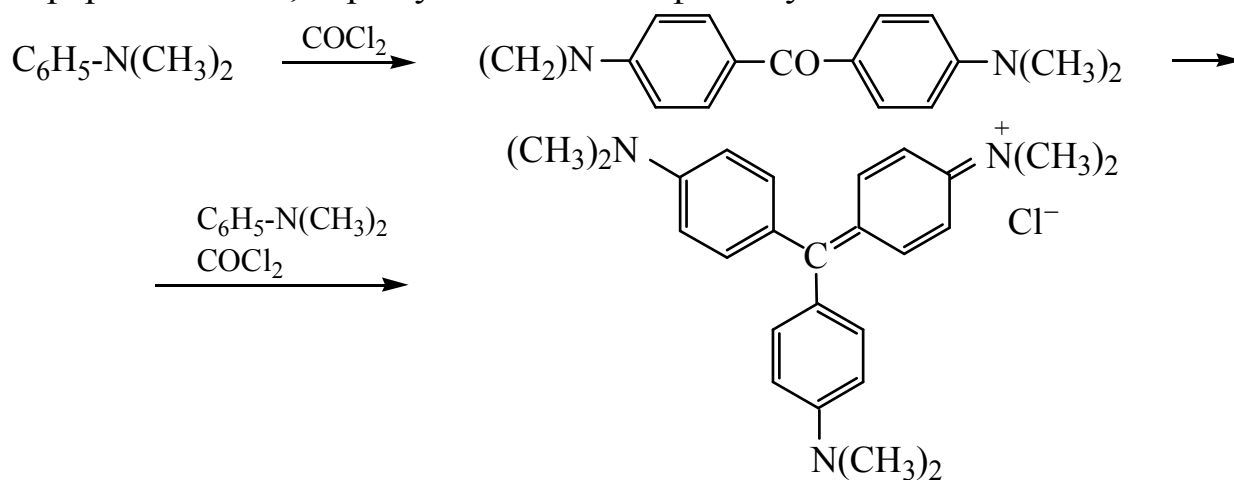
Центральний атом карбону утворюється у випадку окиснення метильної групи молекули диметиланіліну до формальдегіду. Головною складовою барвника, що утворюється, є пентаметилпарарозанілін:



Оснóвний фіолетовий Ч

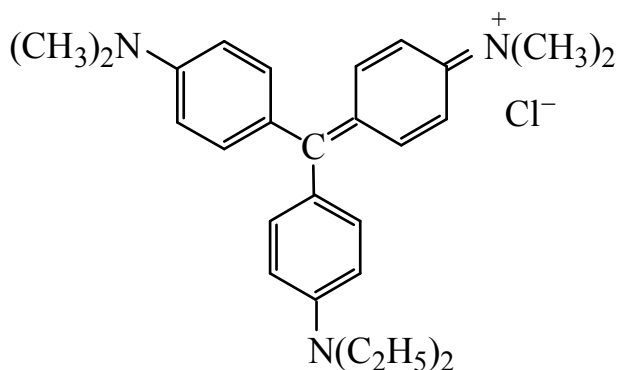
Оснóвний фіолетовий Ч використовується для підсинювання вибіленої вовни, оскільки в невеликій кількості корегує жовтий тон, фарбування, друку, для виготовлення поліграфічних лаків, чорнил, хімічних олівців, стрічок для друкарських машинок і інших фарбувальних матеріалів.

Кристалічний фіолетовий, який є симетричним гексаметилпарарозаніліном, отримують методом фосгенування.



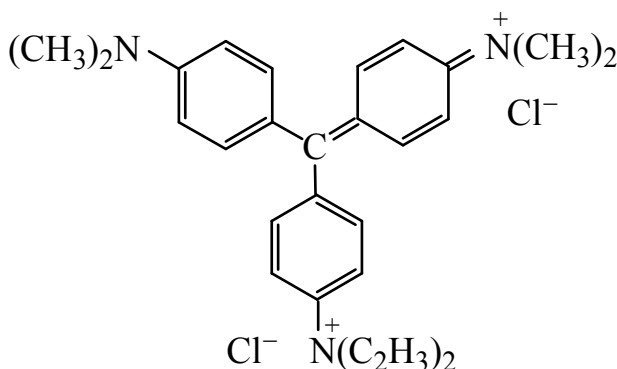
Кристалічний фіолетовий

Родулін яскраво-синій R отримують конденсацією гідролу Міхлера з *m*-ацетамінодіетиламіном у присутності сульфатної кислоти і окисненням лейкооснови діоксидом плумбуму, оцтовою і хлоридною кислотами:



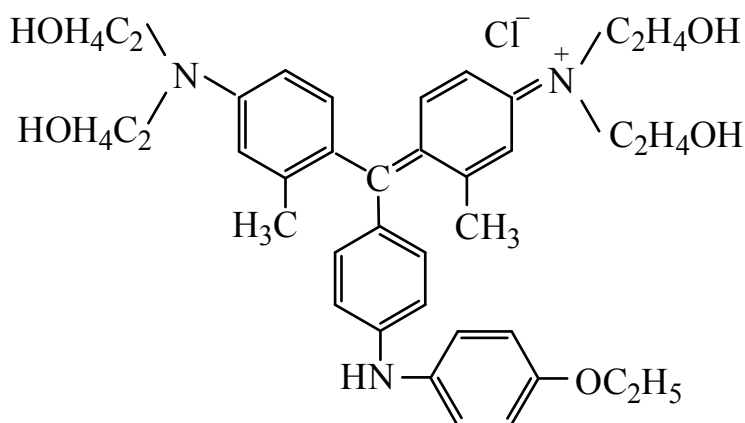
Родулін яскраво-синій R

Під час нагрівання Метилового фіолетового з метанолом і хлоридною кислотою під тиском утворюється Метилловий зелений, основний барвник незначно стійкіший до світла порівняно з Малахітовим зеленим. Проте, Малахітовий зелений абсолютно витіснив Метилловий зелений, який також іноді використовується для фарбування бактеріологічних і гістологічних препаратів.



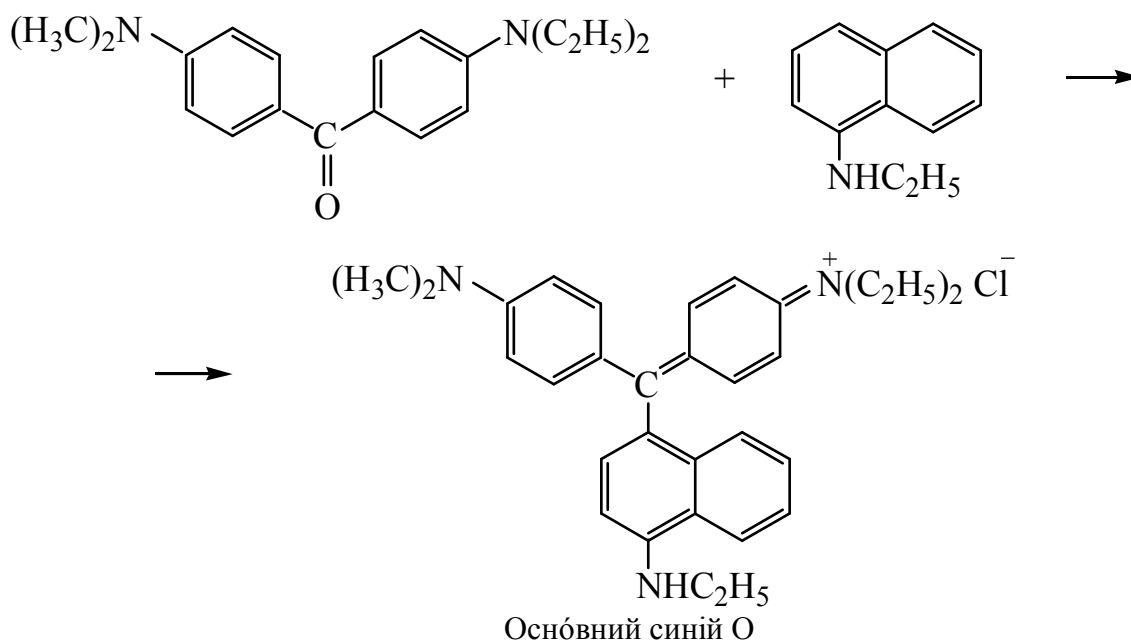
Метилловий зелений

Введення *n*-анізидинових або *n*-толуїдинових груп дає світлостійкі барвники. Астраціанін В отримують конденсацією *n*-хлорбензальдегіду з ди- $\beta$ -оксетил-*m*-толуїдином в слабкокислотному середовищі (сульфатна кислота) при  $100^\circ$ . Підлужнюючи амоніаком, виділяють смолянисті лейкооснови, які окиснюють біхроматом, хлоридною і щавлевою кислотами. Потім основу барвника нагрівають з фенетидином, розчиняють барвник у воді і висолують його:

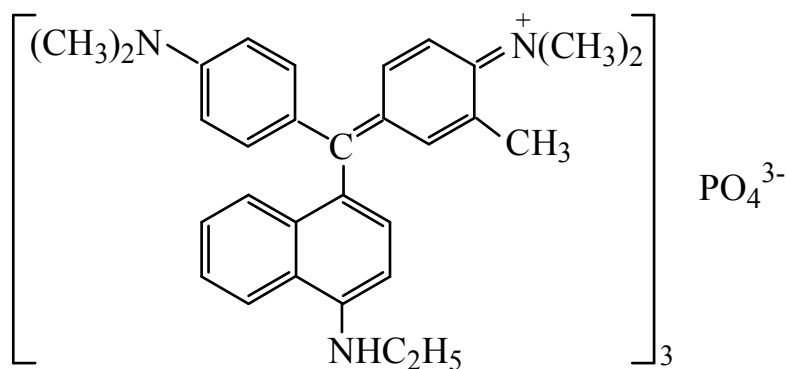


Астраціанін В

Ряд цінних синіх барвників отримують заміщенням одного алкіланілінового залишку в молекулі N-алкілрозаніліну на N-алкіл- або N-фенілнафтиламін. Наприклад, барвник Основний синій О утворюється під час нагрівання N,N'-тетраметилдіамінобензофенону з N-етил- $\alpha$ -нафтиламіном у присутності хлорокису фосфору і толуену (розчинник):



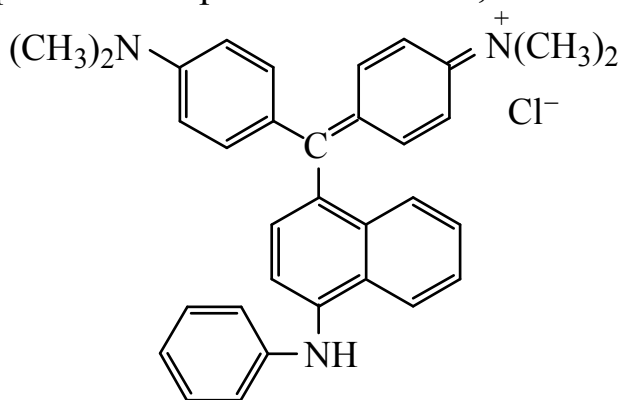
Основний синій Ч отримують переведенням хлоргідрату Основного синього О в основу взаємодією з їдким натром за рН 8-10 і температури 95-97°C, і основи у фосфат взаємодією з ортофосфатною кислотою за температури 96-100°C. Кінцевий продукт у 20 разів більш розчинний у воді.



Оснóвний синій Ч

Основний синій Ч – яскравий, але нестійкий барвник. Він застосовується переважно для фарбування паперу і приготування лаків, а також для друку по бавовні.

Цінним є барвник Вікторія блакитний В,



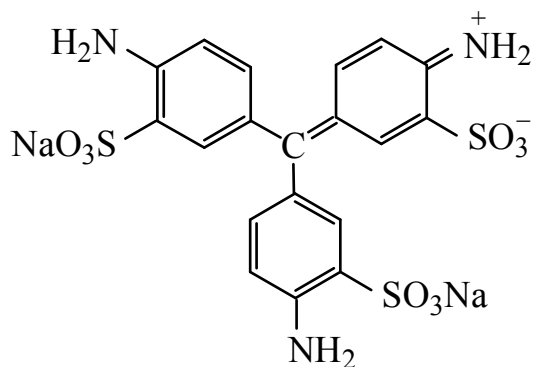
Вікторія блакитний В

який отримують конденсацією гідролу Міхлера з 4-N-феніл-1-нафтиламіном і подальшим окисненням або, переважно, конденсацією кетону Міхлера з феніл- $\alpha$ -нафтиламіном у присутності оксихлорену.

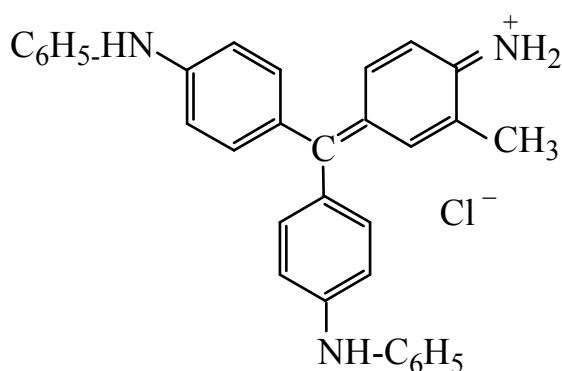
#### *Кислотні триамінотриарилметанові барвники*

Кислотні триамінотриарилметанові барвники відрізняються від основних барвників цієї групи тим, що містять не менше двох сульфогруп.

Кислотні барвники можуть бути отримані з Фуксину дією олеуму до повного розчинення продукту у воді. При цьому отримують суміш ди- і трисульфокислот, що іменується Фуксином кислотним; оскільки Фуксин є суміш гомологів, основною складовою частиною якої є трисульфокислота Розаніліну, то такою ж сумішшю гомологів є і Фуксин кислотний.



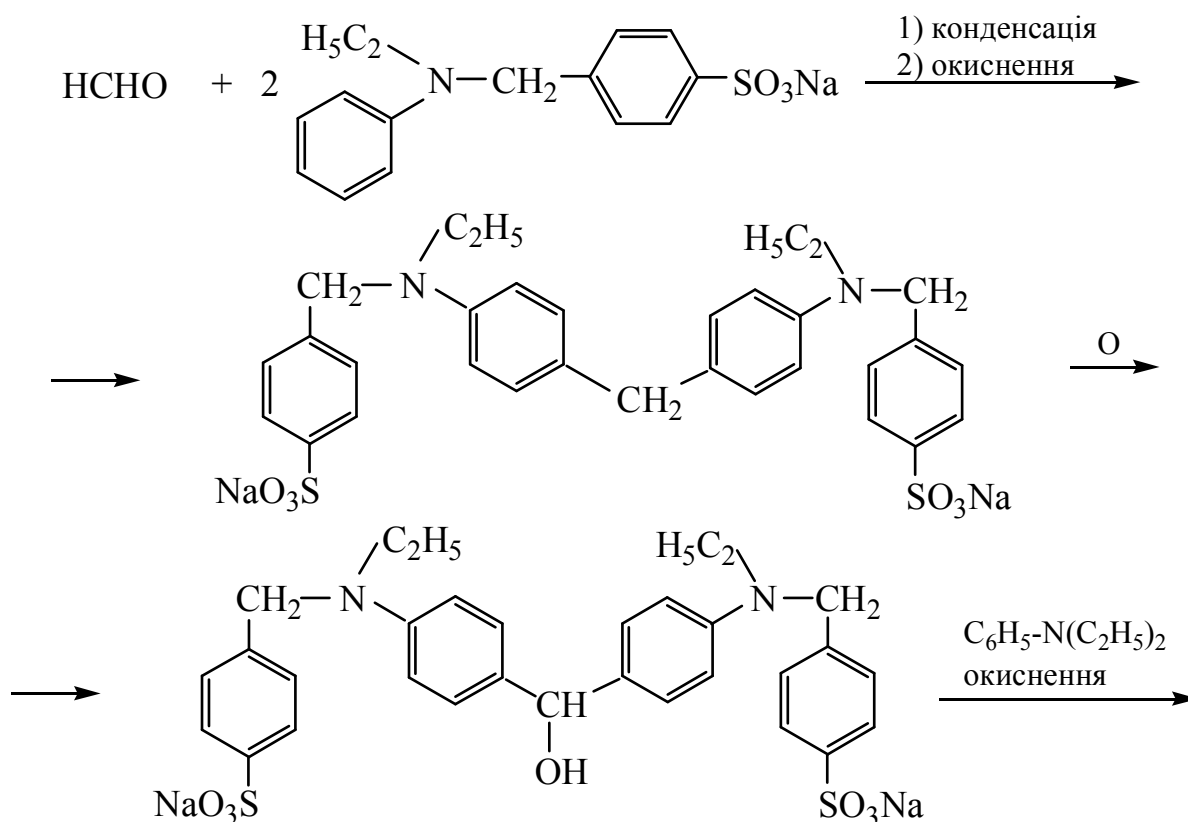
Фуксин кислотний

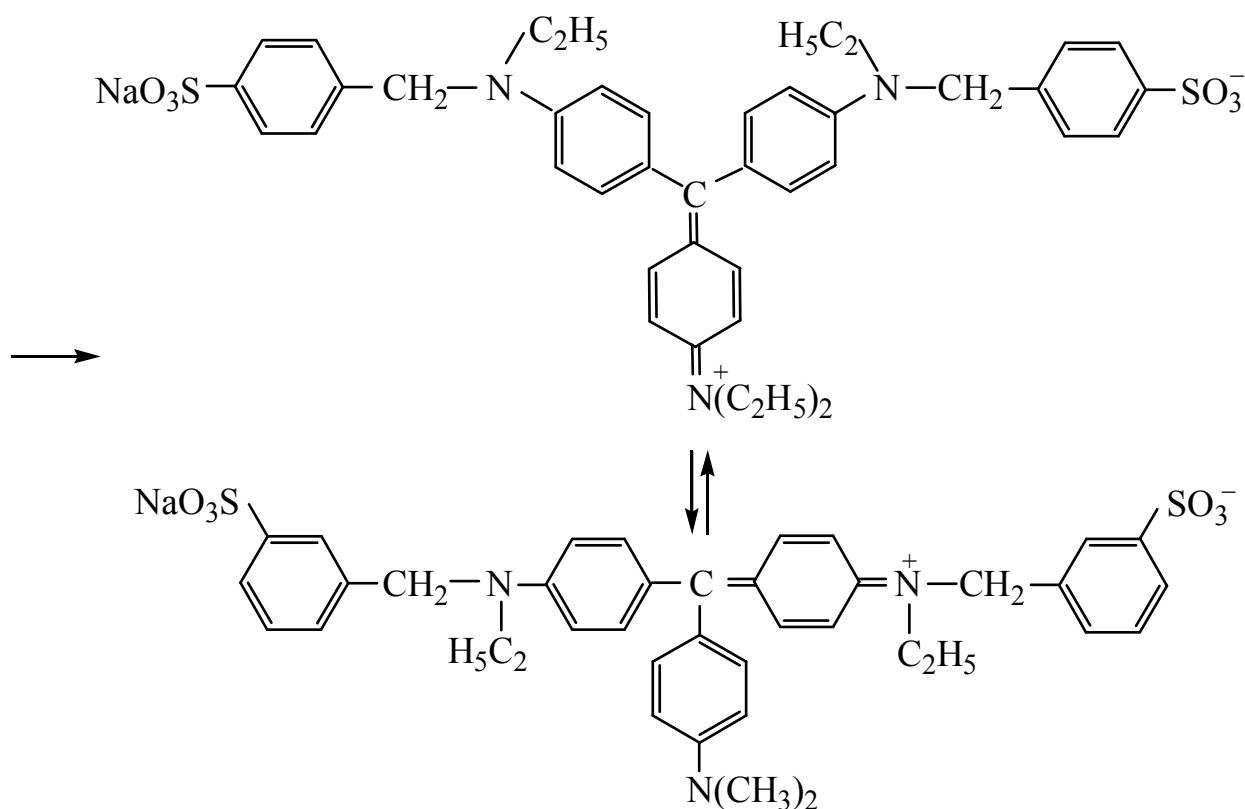


Спиртовий блакитний

Сульфокислоти фенольних розанілінів, є давно відомими барвниками, які широко застосовуються до цього часу. Фенільовані розаніліни отримують нагріванням солей Розаніліну з аніліном. Монофенільований Розанілін – червоно-фіолетовий, дифенільований – синьо-фіолетовий, трифенільований – синій. Аніліновий синій, або Спиртовий блакитний, отримують нагріванням Фуксину з аніліном у присутності невеликих кількостей бензойної кислоти і є в основному дифенільним похідним; *o*-толуїдиновий залишок не зазнає *N*-фенілування.

Сульфогрупа може бути присутньою і у вихідній сировині. Так, Кислотний фіолетовий 6В отримують конденсацією формальдегіду з двома молями *N*-етил-*N*-*n*-сульфобензиланіліну.

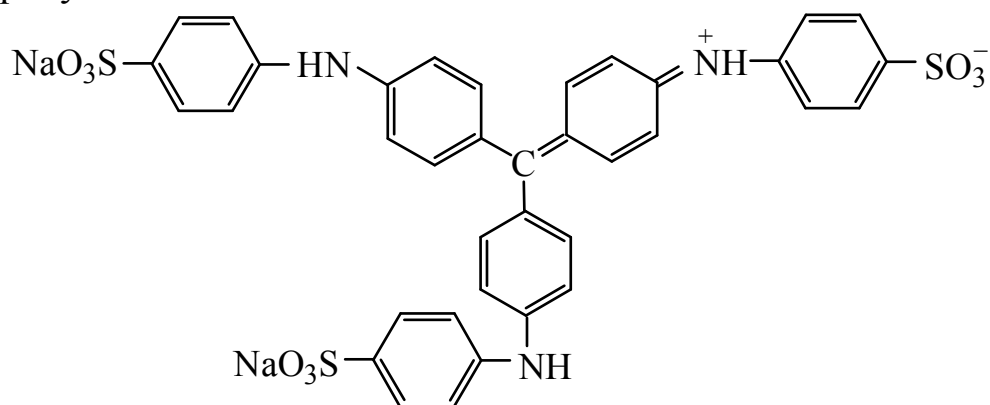




Кислотний фіолетовий

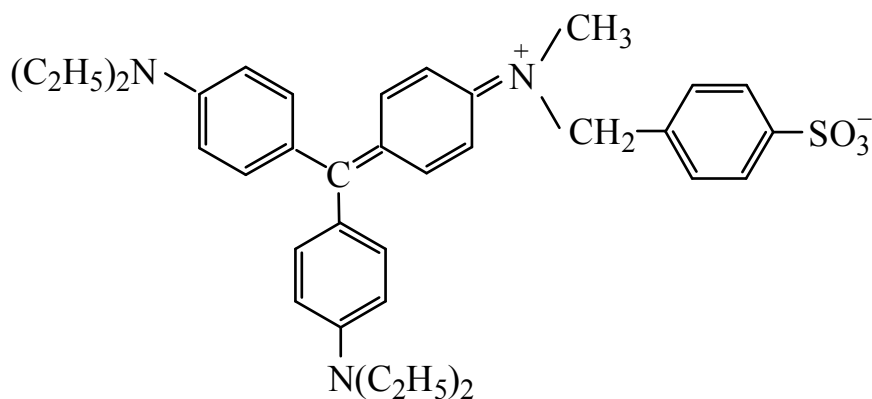
Кислотний фіолетовий застосовується для виготовлення чорнила і лаків. На вовні і шовку забарвлення нестійкі.

Розчинний небесно-блакитний є однорідною трисульфо-кислотою трифенілпарарозаніліну, що утворюються під час конденсації дифеніламін-4-сульфоїкислоти з дисульфоїкислотою відповідного бензгідролу:

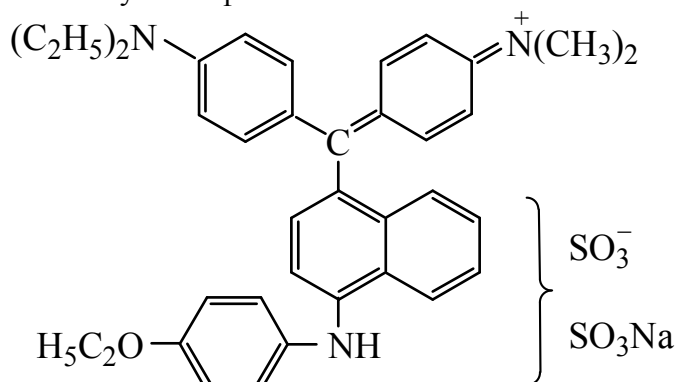


Розчинний небесно-блакитний

У молекулах Лужного фіолетових 4BN і 3R є бензильні групи, але ці барвники отримують сульфуванням вже готового барвника. Для Лужного фіолетового 3R проміжними продуктами є кетон Міхлера і N-бензил-о-толуїдин, які піддаються звичайній конденсації у присутності оксихлорену, а продукт конденсації сульфується 30%-им олеумом.



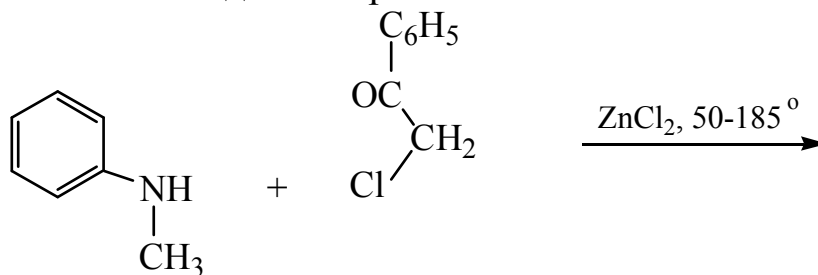
Лужний фіолетовий 4BN

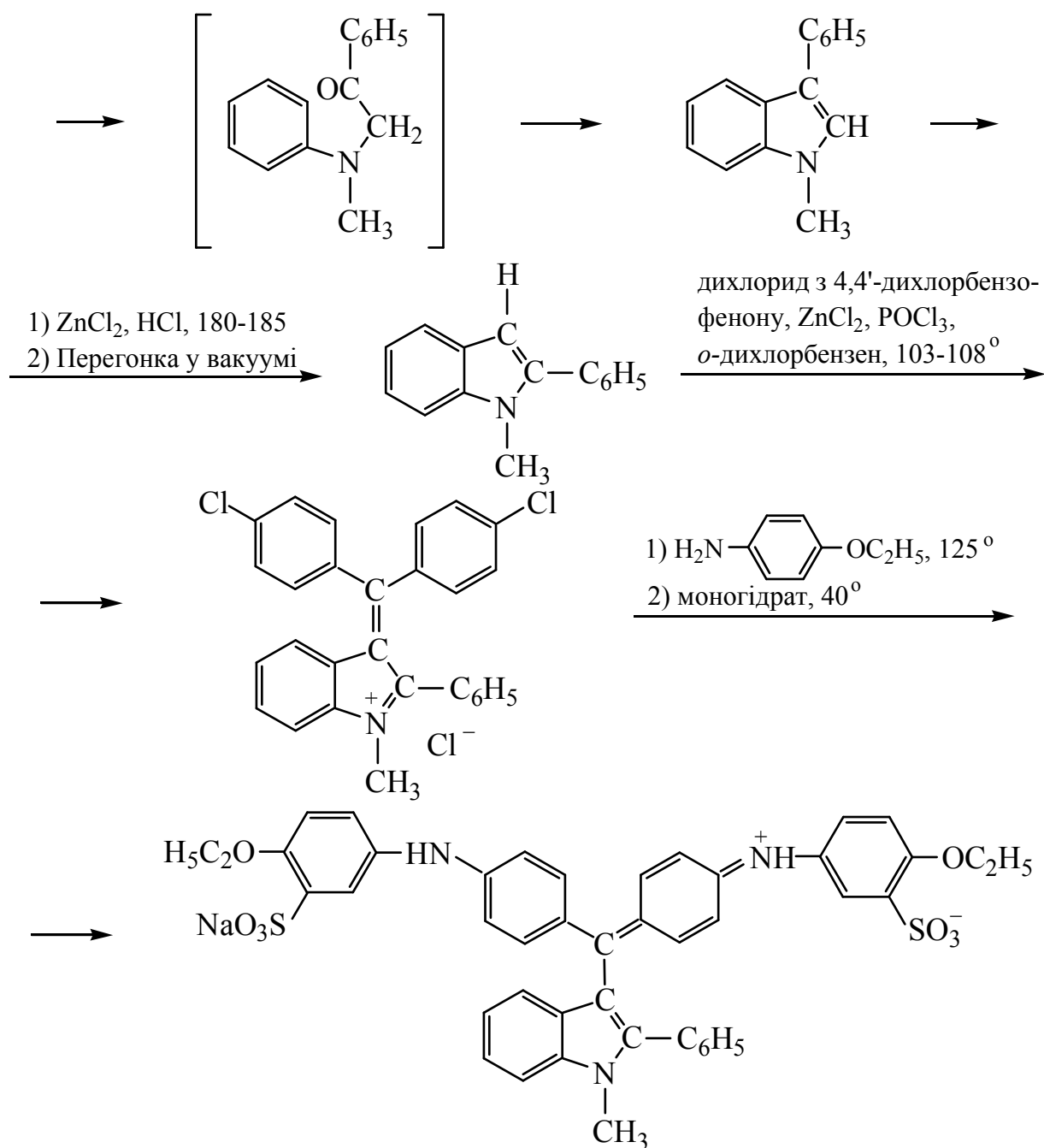


Яскраво-блакитний для вовни G екстра

### Похідні індолу

Стійкий-блакитний для вовни FBL – цікавий триарилметановий барвник, у молекулі якого одним арильним радикалом є 1-метил-2-феніліндол, який отримують з монометиланіліну і *o*-хлорацетофенону. Метод отримання цього барвника відрізняється від зазвичай прийнятого для трифенілметанових барвників. Замість *N*-заміщених діамінобензофенону або бензгідролу для конденсації з індолом використовують дихлорид з дихлорбензофенону. Замінюючи атоми хлору в молекулі барвників такого роду на відповідні ариламінотрупи, можна отримати зелені і фіолетові барвники. Родулін яскраво-фіолетовий R є продуктом конденсації Аураміну G з метиліндолом. Такі похідні індолу володіють хорошою стійкістю до світла. У іншому синтезі таких барвників виходять із заміщеної бензойної кислоти або індол-3-карбонової кислоти.





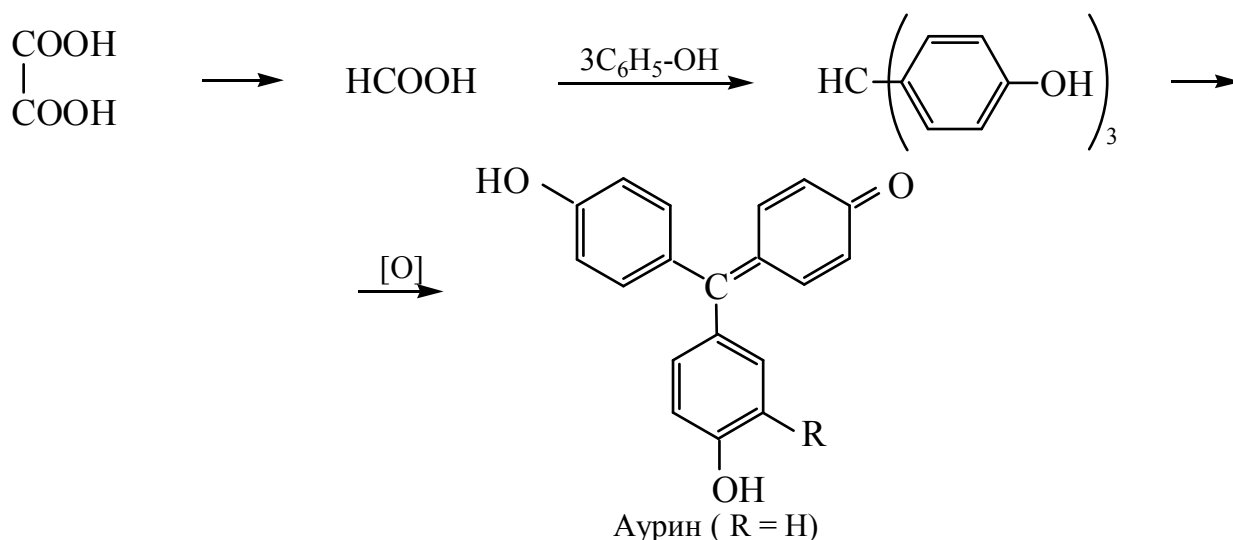
Стійкий-блакитний для вовни FGL

#### 5.3.4. Тригідрокситриарилметанові барвники

Розолова кислота або Аурін – один з найстаріших барвників – був отриманий окисненням технічного фенолу. Таким чином, він є фенольним аналогом Фуксину і фактично є сумішшю двох гомологів, з переважаючим вмістом похідного *o*-крезолу.

Метановий атом карбону трифенілметанового барвника утворюється з *n*-крезолу, що присутній в технічному фенолі. Однорідний продукт, який інколи називають Аурином або Коралліном, на відміну від вищого його гомолога – Розолової кислоти, отримують нагріванням суміші фенолу, щавлевої і концентрованої сульфатної кислот.

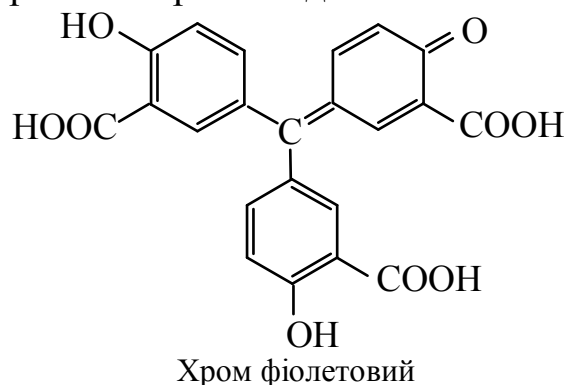




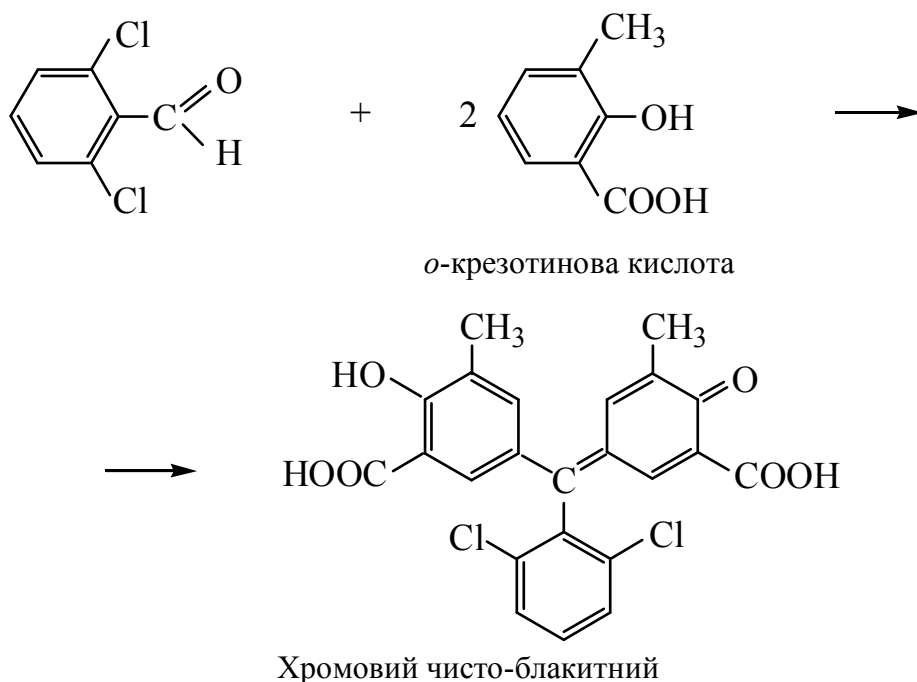
Розолова кислота і Аурин – барвники червоного кольору, розчинні в спирті; у свій час вони застосовувалися для підфарбовування лаків і глазурі, а лаки підфарбовувалися Алізариним червоним – для набивання шпалер; проте ці барвники токсичні і тому замінені іншими барвниками. Тепер вони представляють інтерес тільки як індикатори в алкаліметрії.

Практичне значення мають стійкі блакитні, сині і фіолетові протравні барвники для вовни – похідні *орто*-гідроксикарбонових кислот (наприклад, саліцилової). Хром фіолетовий отримують нагріванням саліцилової кислоти і формальдегіду у присутності концентрованої сульфатної кислоти і невеликих кількостей нітриту натрію як окисника. Це цінний хромовий барвник для набивання ситцю, хоча його червонувато-фіолетовий відтінок не стійкий до світла. Більш стійкий Хром гранат В, у молекулі якого є два залишки амідів саліцилової кислоти замість двох залишків саліцилової кислоти.

Аналогічні барвники, тільки з двома залишками саліцилової кислоти в молекулі, що отримують конденсацією двох молей похідного саліцилової кислоти з одним молем похідного бензальдегіду, застосовуються як хромові барвники для вовни:

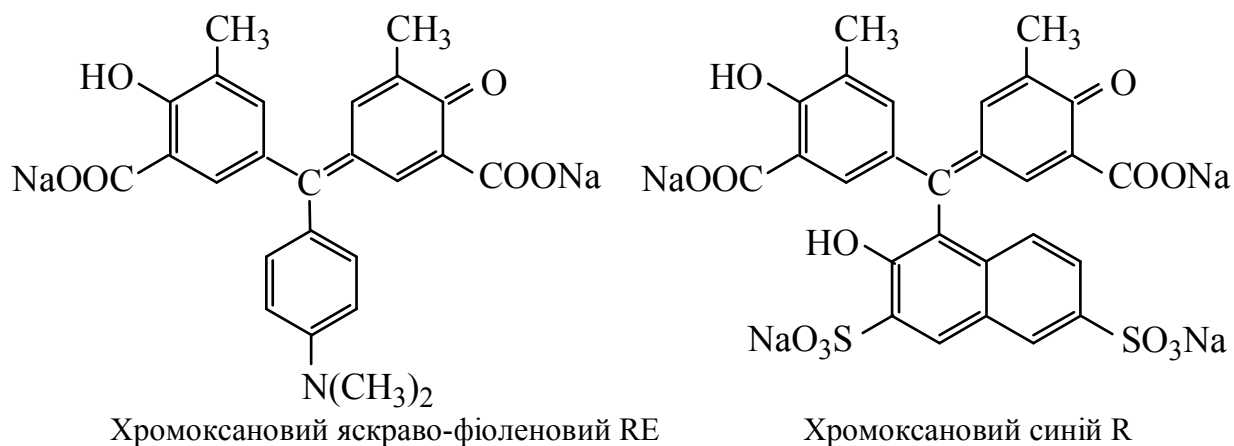


Один з найбільш важливих гідрокситриарилметанових барвників є Хромовий чисто-блакитний, який отримують окисненням продукту конденсації 2,6-дихлорбензальдегіду з *о*-крезотиною кислотою:



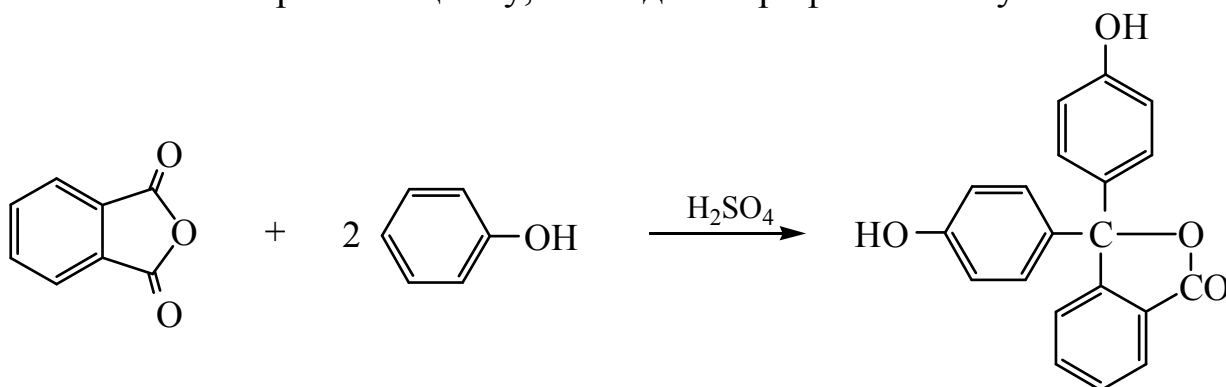
Хромовий чисто-блакитний застосовується головним чином для фарбування шовку. Під час фарбування вовни дає бордове забарвлення, яке після хромування переходить в чистий синій. Він стійкий і володіє чистим відтінком. Є ще декілька стійких блакитних, синіх, фіолетових і коричневих протравних барвників, за будовою і властивостями близьких до Хромового чисто-блакитного.

До цієї групи відносяться деякі Хромоксанові барвники, що є кислотними протравними барвниками і що проявляються під час хромування. Хромоксановий яскраво-фіолетовий RE отримують конденсацією *n*-діетиламінобензальдегіду з двома молями *o*-крезотинової кислоти у присутності сульфатної кислоти і окисненням лейкосполуки нітритною кислотою. Для отримання Хромоксанового синього R *o*-крезотинову кислоту спершу конденсують з формальдегідом до дифенілметанового похідного, окиснюють до гідролу і конденсують з R-сіллю, після чого лейкосполуку окиснюють у барвник. Обидві конденсації проводяться за допомогою сульфатної кислоти, а обидва окиснення – за допомогою нітриту натрію. Ці реакції проводяться послідовно без виділення проміжних продуктів. У разі використання того ж ряду реакцій, але введенням 1-феніл-3-метил-5-піразолону замість R-солі отримують Хромоксановий коричневий 5R.

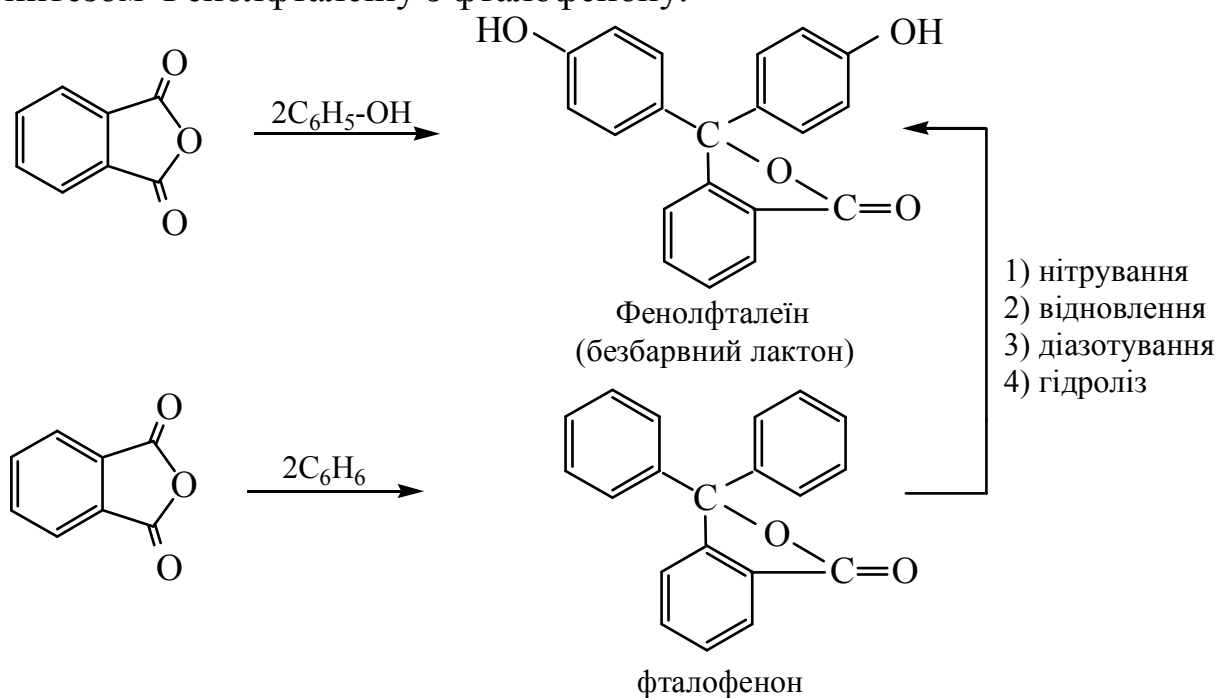


### Фталеїни

Індикатор Фенолфталеїн, що отримують конденсацією за нагрівання фенолу з фталевим ангідридом у присутності сульфатної кислоти або хлористого цинку, є похідним трифенілметану.

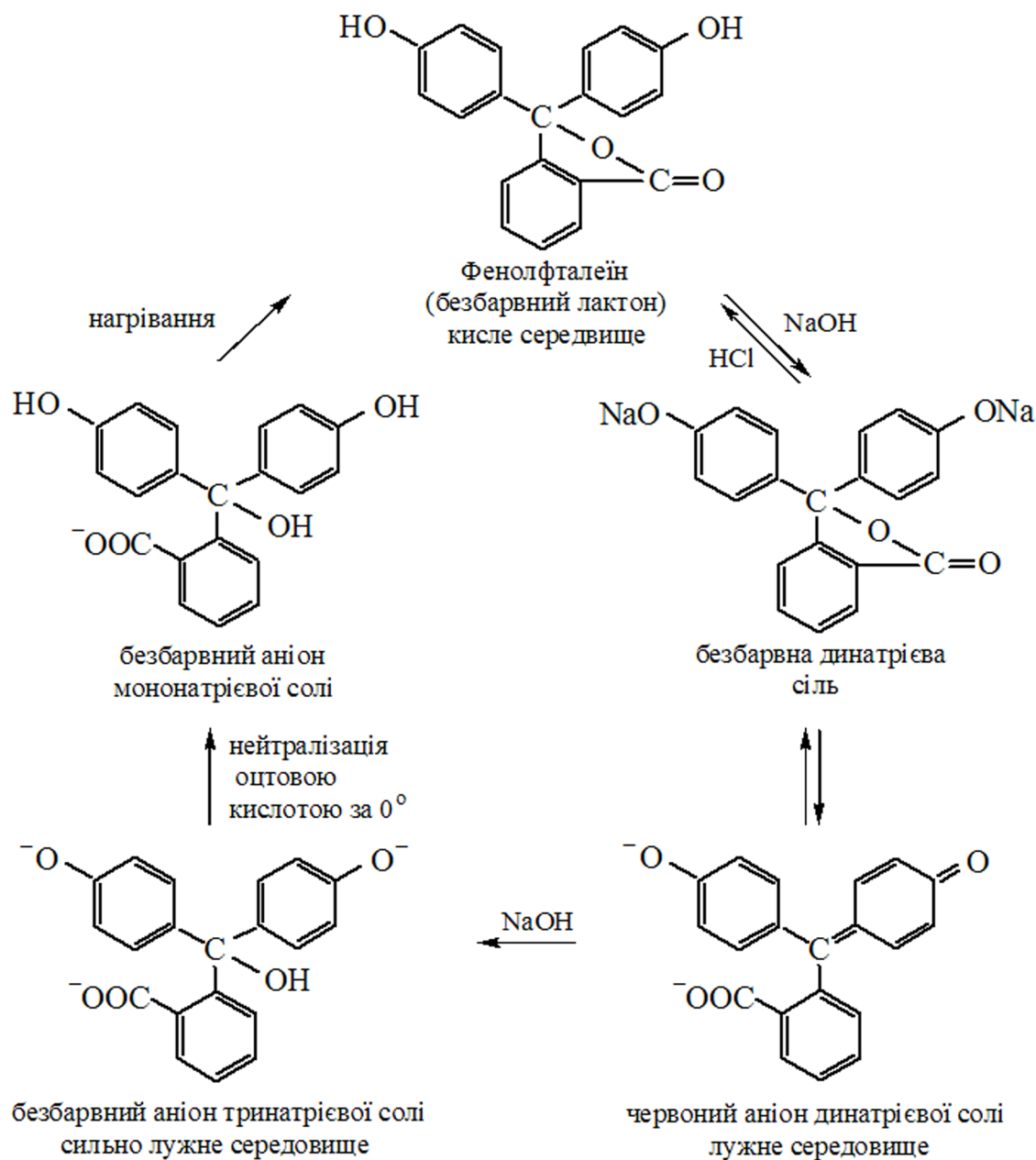


*n*-Положення двох гідроксильних груп доведені зустрічним синтезом Фенолфталеїну з фталофенону.

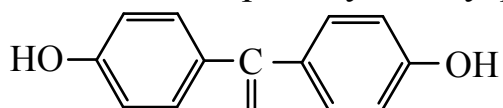


Якщо до безбарвного спиртового розчину Фенолфталеїну додати луг, то за рН 8,4 він забарвлюється в інтенсивний червоний колір. Це

забарвлення зникає у разі додавання надлишку лугу або великого надлишку спирту. Вказане знебарвлення пояснюється наявністю резонансу іону динатрієвої солі і відсутністю такого резонансу, що очевидно виявляється, в неіонізованому спиртному розчині динатрієвої солі і в іонах тринатрієвої і мононатрієвої солей:

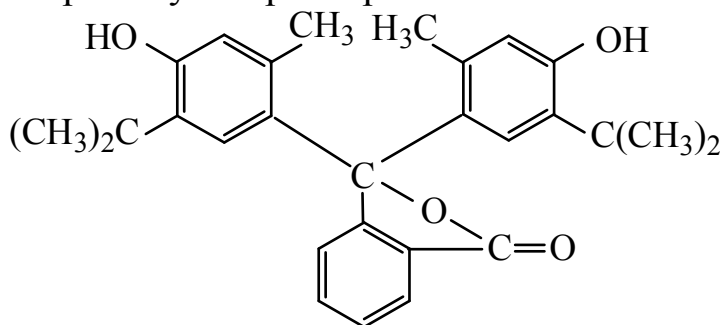


Фенолфталеїн – проносне м'якої дії, не має смаку, достатньо широко використовується як складова частина під час виготовлення послаблюючих. Послаблююча дія приписується угрупованню

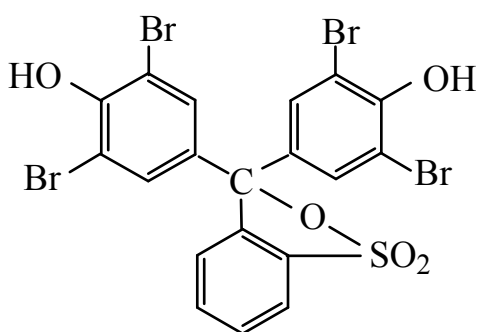


Крім Фенолфталеїну як індикатори використовуються Крезолфталеїн (з *o*-крезолу), Тимолфталеїн і їх аналоги. Безбарвний

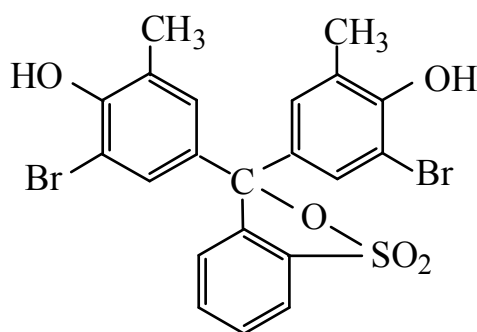
Тимолфталейн стає синім за рН 9,3-10,5. Сульфопталейни, що отримують конденсацією фенолу з ангідридом сульфобензойної кислоти у присутності хлористого цинку, є звичайними індикаторами, які вживають у широкому інтервалі рН.



Тимолфталейн



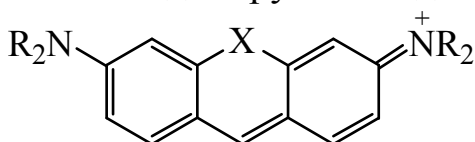
Бромфеноловий синій



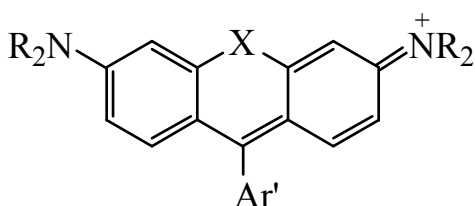
Бромфеноловий пурпуровий

#### 5.4. Гетероциклічні похідні арилкарбонієвих барвників

До класу арилметанових барвників можна віднести гетероциклічні похідні, в яких присутній містковий зв'язок через гетероатом між *орто-орто'*-положеннями дифенілметанових і трифенілметанових барвників, тобто можливі два групи похідних:



X = O Піроніни  
X = S Тіопіроніни  
X = NR Акридини

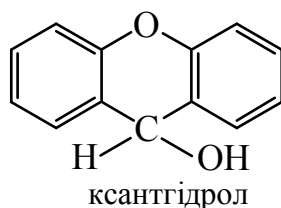
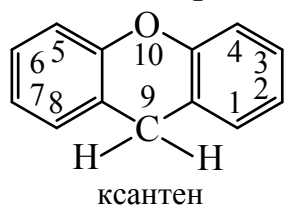


X = O Ксантини  
X = S Тіоксантини  
X = NR Акридини

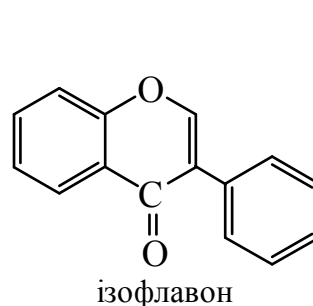
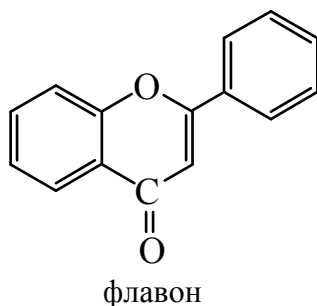
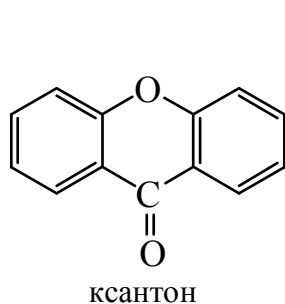
Більш зручним є поділ гетероциклічних похідних за природою гетероатома, що зв'язує два бензенових кільця. При цьому Піроніни і Ксантини, як оксигенові гетероаналоги, Акридини, як нітрогенові гетероаналоги, та Тіопіраніни і Тіоксантини, як сульфуровмісні гетероаналоги, можна розглядати разом.

## 5.4.1. Оксигеновмісні аналоги ді- і триарилкарбонієвих барвників

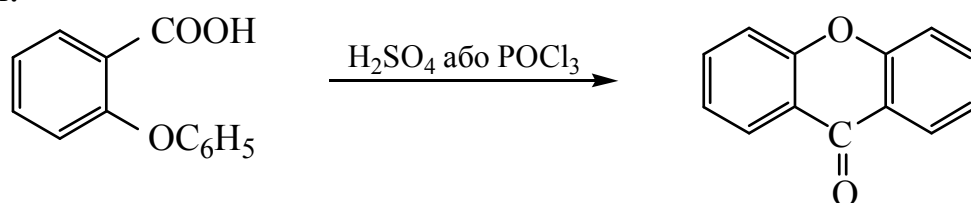
Оксигеновмісні барвники групи Піронінів та Ксантенів є продуктами окиснення кільцевої системи ксантену (дибензо- $\gamma$ -пірану) до ксантгідролів, що з кислотами дають катіони ксантилію.



До цієї групи барвників можна віднести і похідні ксантону, флавону і ізофлавону:

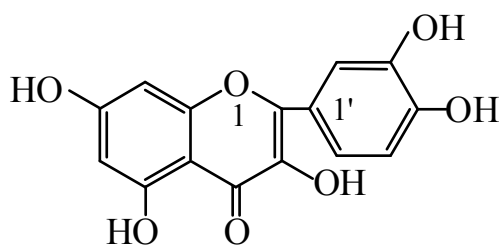


Ксантони утворюються у процесі циклізації *o*-феноксibenзойної кислоти:

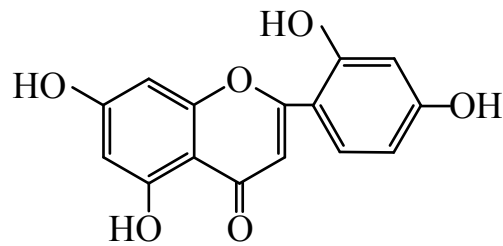


Деякі природні жовті барвники є похідними ксантону. Ейксантон, знайдений в сечі молочної худоби, яка харчується листям манго, являє собою 1,7-дигідроксиксантон, а гентизин, є 1,7-дігідрокси-3-метоксиксантоном.

Похідні 2- і 3-фенілбензо- $\gamma$ -піронів (флавіни і ізофлавіни) широко розповсюджені в природі. Прикладом може бути кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавор), який зустрічається в багатьох рослинах. Екстракти кори чорнильного дерева (*Quercus tinctoria*) містять кверцитрин, кори жовтого дерева – морін (3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавор) і маклурін (2,4,6,3',4'-пентагідроксибензофенон), та перської вишні, яка містить рамнетин і рамназин (7-метиловий і 7,3'-диметілові етери кверцетину), належать до природних барвників групи флавору, які широко застосовувалися деякий час як протравні барвники жовтих, оранжевих і оливкових відтінків, особливо для ситцедрукування.



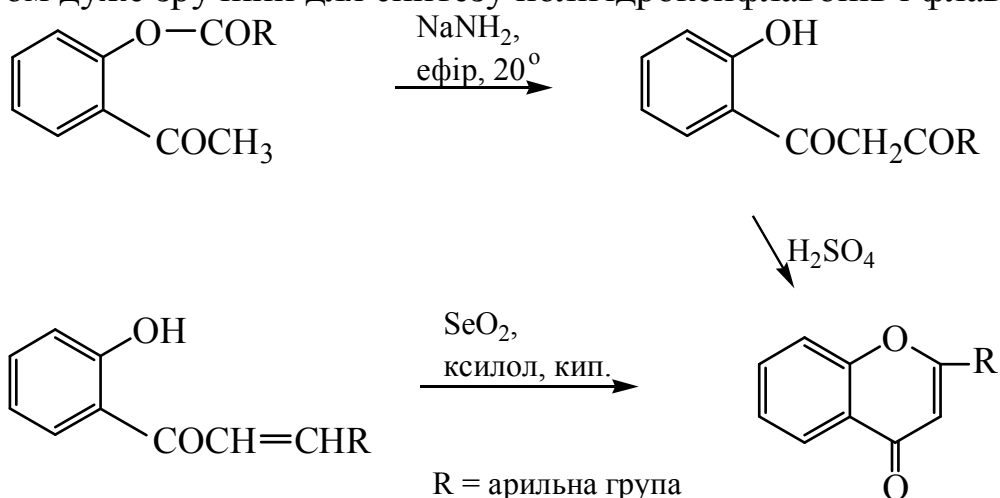
кверцетин



морин

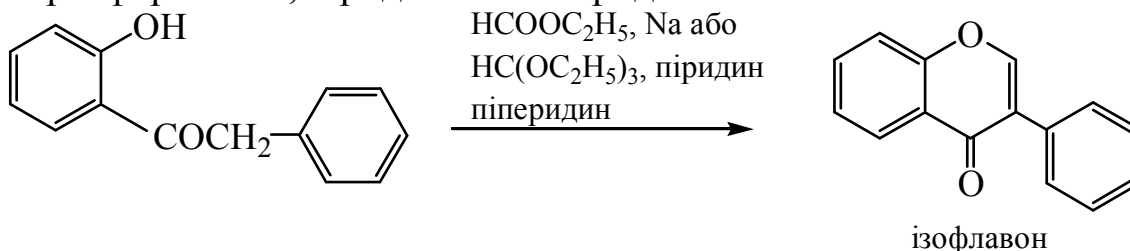
Ці природні барвники, особливо барвники кори жовтого дерева, мають сьогодні лише обмежене застосування. 3-Гідроксифлаволи (флавоноли) за деякими властивостями відрізняються від флавонів, у молекулі яких немає гідроксильної групи в положенні 3; у разі використання їх як протравних барвників вони дають більш глибокі відтінки, ніж інші флаволи; у водно-лужному розчині флавоноли швидко розкладаються киснем повітря.

Основним методом синтезу флавонів і флавонолів є реакція Робінсона, за якою *o*-гідроксіацетофенон (наприклад хлорацетофенон або  $\omega$ -метоксихлорацетофенон), нагрівають з ангідридом і натрієвою сіллю бензойної або заміщеної бензойної кислоти. Після гідролізу *O*-бензоїльних груп (а також *C*-бензоїльної групи, яка іноді вступає в положення 3) і деметилування, якщо це необхідно, одержується флавоон або флавонол. Реакція Робінсона включає перетворення *o*-бензоїлгідроксіацетофенону в *o*-гідроксидибензоїлметан з подальшою циклізацією в флавоон; дикетон може бути виділений з достатнім виходом, за допомогою обробки *o*-бензоїлгідроксіацетофенону, наприклад карбонатом калію, амідом натрію або їдким калі в толуолі, ефірі або піридині. Синтез флавонів, які не мають замісників в положення 3, відбувається взаємодією діоксиду селену з *o*-гідроксисалконом. Метод окиснення фенолу в гідрохінон персульфатом за Елбсом дуже зручний для синтезу полігідроксифлавонів і флавонолів.



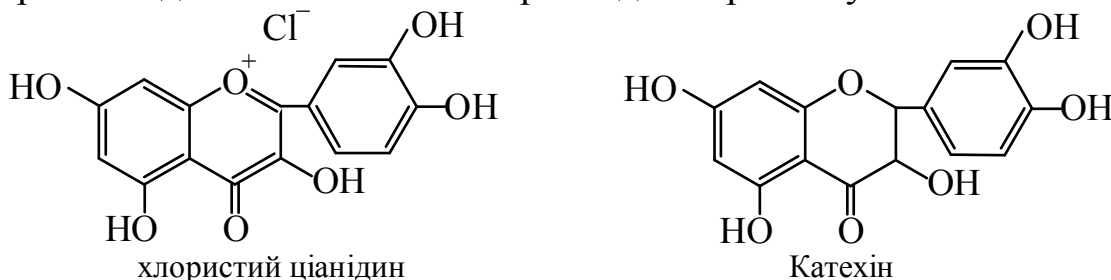
Загальним методом синтезу ізофлавонів, в яких фарбувальні властивості виражені слабше, ніж у флавонів і флавонолів, є взаємодія

*o*-гідроксифенілбензилкетону з етилформіатом і натрієм, або з етилортоформіатом, піридином і піперидином.



Серед ізофлавіонів, що зустрічаються в природі, можна назвати прунетин (5,4'-дігідрокси-7-метоксіізофлавіон) і сантал, в молекулі яких є ще одна гідроксильна група в положенні 3'.

$\gamma$ -Піранове кільце у вигляді солей пірлію (оксонієві солі карбонільної основи  $\gamma$ -піранолу) входять до складу молекули антоціанінів - червоних, фіолетових і блакитних барвників квітів і плодів. Прикладом може бути хлористий ціанідин; 3,5-диглюкозид – ціанін, який надає забарвлення червоній троянді і волошкам. Антоціаніни (аглікони - антоціанідини) здатні фарбувати після протрави, але як барвники не мають жодної цінності, так як нестійкі до дії води і лугів; при цьому відбувається зміна кольору, яку можна використати для виявлення зміни рН водного розчину.



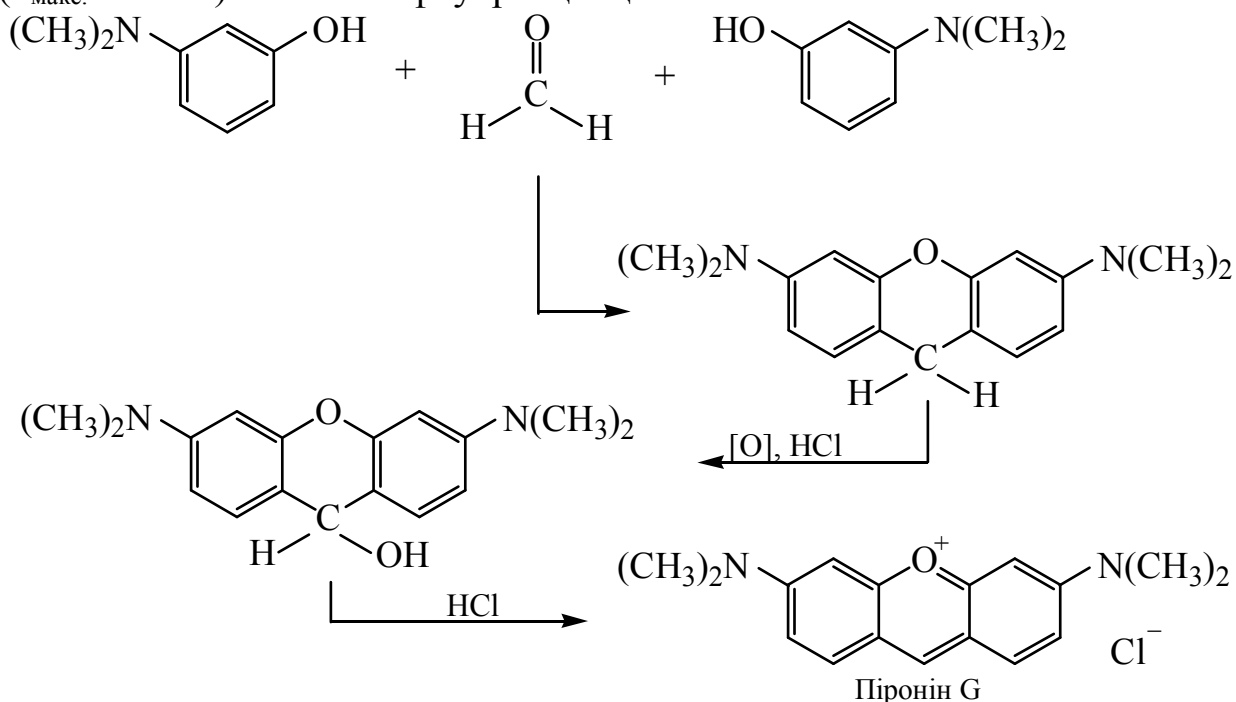
Катехін міститься в червоній серцевині дерева *Acacia catechu*, плодах *Arecia catechu*, листях і гілках *Uncaria gambier* та ряді інших рослин. Це безбарвна, розчинна у воді речовина, яка фарбує в коричневі відтінки (кашу́, або катеху коричневу) в поєднанні з сульфатом купруму і дихроматом натрію. Катеха, або каша – висушений водний екстракт, який застосовується для фарбування, а також для дублення – містить крім катехіну «Катех-дубильну кислоту». Каша є цінним барвником і продовжує застосовуватися для фарбування тентів, парусини, рибальських сіток та інших бавовняних матеріалів, на які виявляє захисну дію; катеху застосовують також для фарбування вовни, шовку і для збільшення ваги шовку.

#### 5.4.2. Похідні діарилкарбонієвих барвників

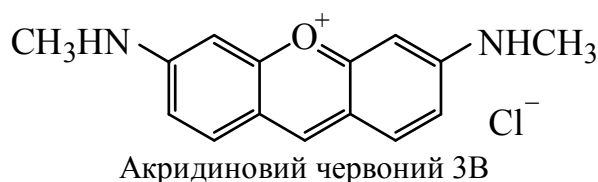
Піроніни отримуються конденсацією *m*-діалкіламінофенолів з формальдегідом у присутності концентрованої сульфатної кислоти і окисненням похідного ксантену ферум хлоридом у хлоридній кислоті до ксантгідролу, який з кислотою утворює барвник. Зазвичай для їх отримання ксантен обробляють хлоридом феруму і нітритною кислотою



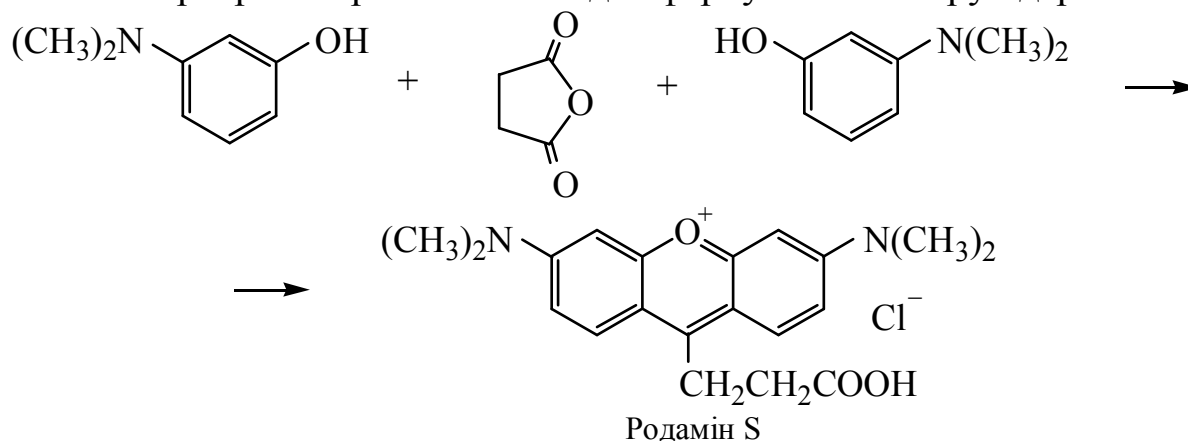
в розчині хлоридної кислоти. Піронін G – основний червоний барвник ( $\lambda_{\text{макс.}} 545 \text{ нм}$ ) з жовтою флуоресценцією:



У разі обробки Піроніну перманганатом калію відбувається відщеплення двох метильних груп і одержують Акридиновий червоний 3В:

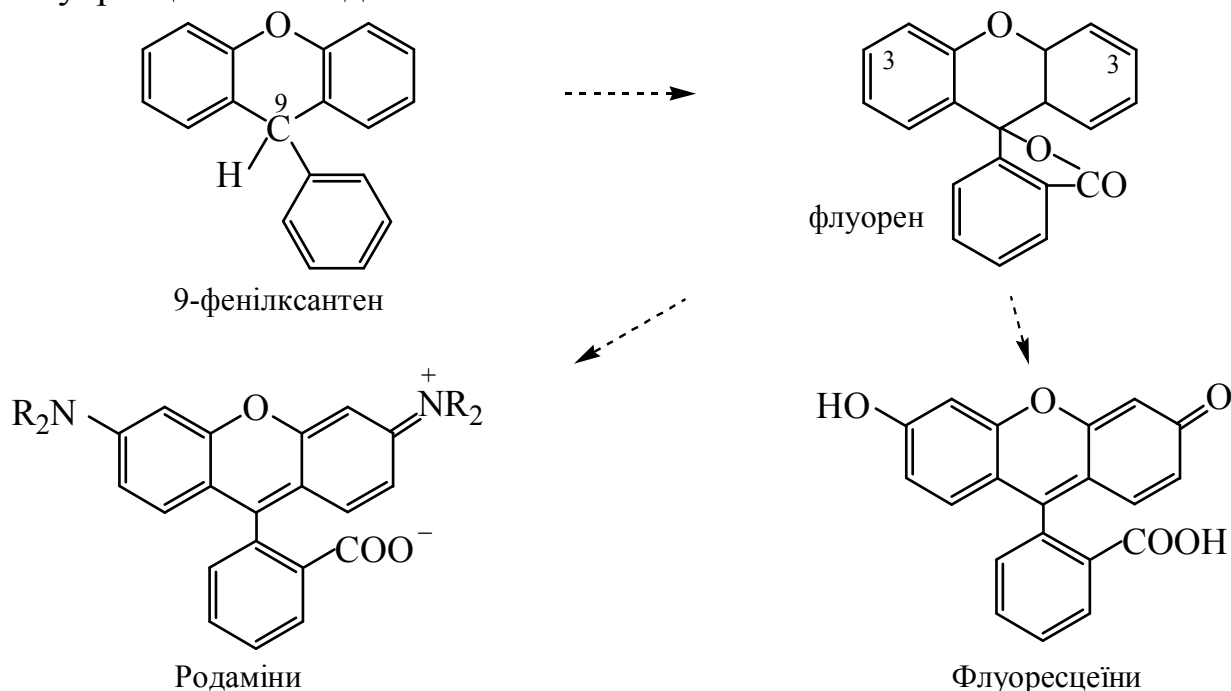


У випадку конденсації двох моль *m*-діалкіламінофенолу з ангідридом дикарбонової кислоти, наприклад бурштинової або фталевої кислоти, барвник утворюється безпосередньо. Продукти конденсації бурштинового ангідриду належать до групи Піроніну, тоді як фталевий ангідрид дає трифенілметанові похідні. Родамін S, який є продуктом конденсації *m*-диметиламінофенолу з бурштиновим ангідридом, знаходить обмежене застосування для фарбування бавовни після танінової протрави в рожеві тони і для фарбування паперу і деревини:

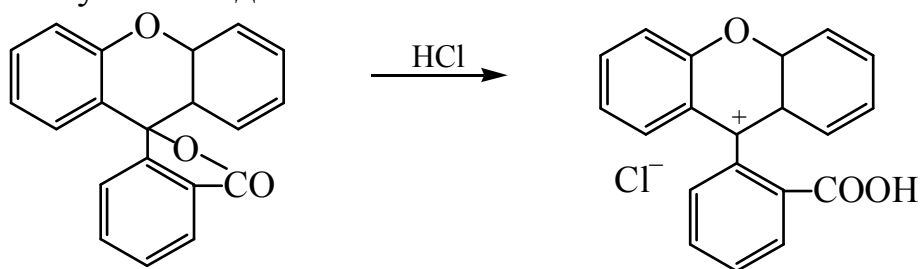


## 5.4.3. Похідні триарилкарбонієвих барвників

Ксантенові барвники можна розглядати як похідні 9-фенілксантену – флуорену (лактону 9-(*o*-карбоксифеніл- або 9-(*o*-карбоксіалкіл)ксантгідролів). Флуорен стабільний і не утворює хіноїдні похідні. Але введення гідроксильної або аміногрупи в 3-положення робить можливим легке утворення хіноїдних структур, які відомі як Флуоресцеїни та Родаміни:



Флуорен не дає гідрохлориду, але утворює феррилхлорид, який легко гідролізується водою:

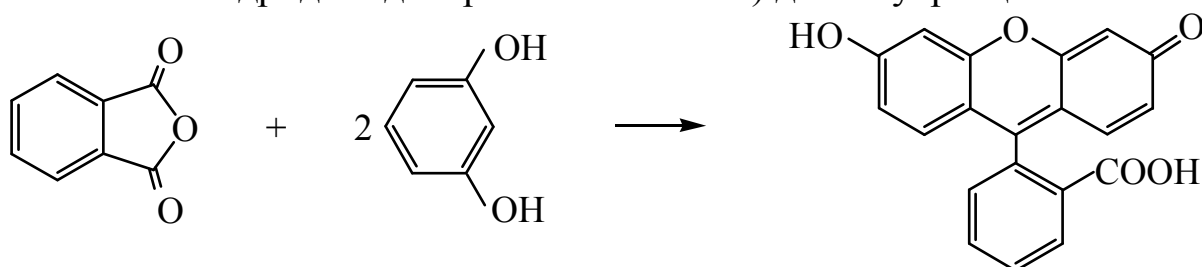


Структурно ксантенові барвники є резонансними гібридами амонієвих і карбонієвих структур, які умовно зображені у вигляді солей оксонію. За колористичними властивостями ксантенові барвники нагадують трифенілметанові. Це основні барвники, які застосовуються для фарбування вовни, шовку, бавовни по таніновій протраві і в ситцедрукуванні. Деякі представники цього ряду, незважаючи на їх дуже малу світлостійкість, представляють особливу цінність для ситцедрукування. Кислотні барвники можуть бути отримані введенням сульфогруп. Флуоресцеїни, в молекулах яких є карбоксильні і фенольні гідроксильні групи, також є кислотними барвниками, які придатні для фарбування шовку. Деякі Флуоресцеїни, зокрема естерифіковані карбоксильною групою в молекулі, розчинні в спирті і застосовуються

для підсвітки спиртових лаків. Введенням *o*-дигідроксигруп і залишків саліцилової кислоти отримують протравні барвники. Деякі з них є цінними хромовими барвниками для вовни і хромовими барвниками для набивки бавовняних тканин. Барвники ксантенового ряду дають тільки червоні, рожеві і фіолетові тони, що відрізняються чудовою яскравістю. Характерною особливістю більшості ксантенових барвників, особливо фталеїнів, є притаманна їм флуоресценція, яка зазвичай вважається негативною властивістю і знижує їх цінність для фарбування і друку. Флуоресценція деяких барвників спостерігається на вовні і шовку, але не на бавовні по таніновій протраві.

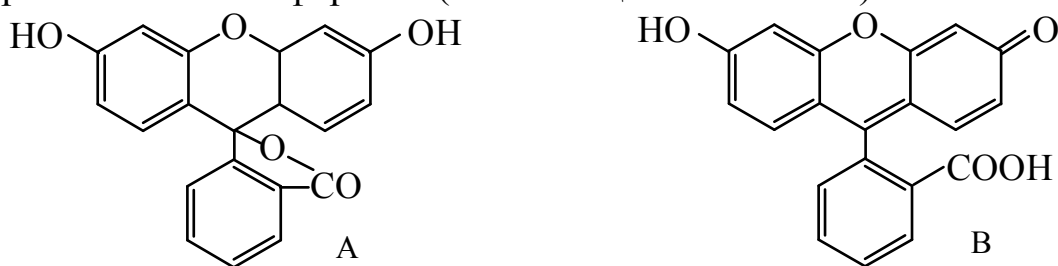
### Флуоресцеїни

Конденсація резорцину з фталевим ангідридом у присутності концентрованої сульфатної кислоти (відома проба на похідні резорцину, а також на ангідриди *o*-дикарбонових кислот) дає Флуоресцеїн:



Флуоресцеїн

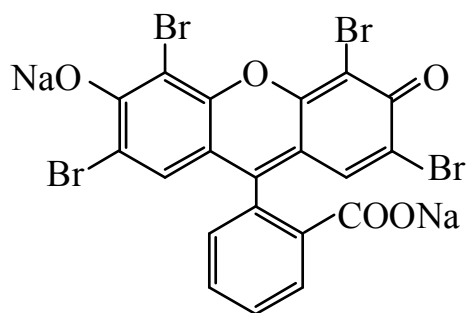
Більш стійка хіноїдна структура (В) відповідає як жовтій аморфній так і червоній кристалічній формі; сполуку можна також виділити в безбарвній лактонній формі А (голки з оцтової кислоти).



Флуоресцеїн розчиняється в лугах з червоним забарвленням та інтенсивною зеленою флуоресценцією, яка помітна навіть за надзвичайно великих розбавленнях, що використовується для таких цілей, як визначення водних течій.

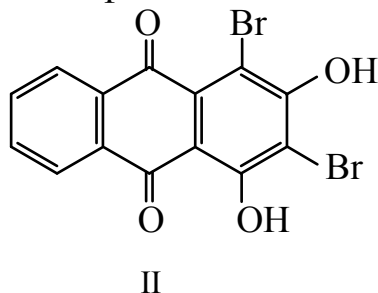
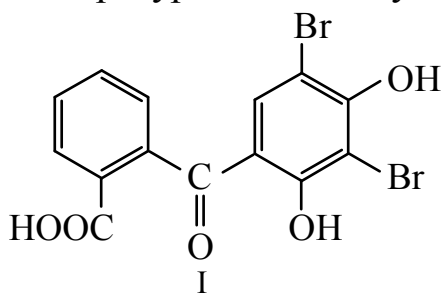
У формі натрієвої або калієвої солі Флуоресцеїн під назвою Уранін застосовується для отримання яскравих жовтих відтінків на вовні і шовку. Однак головним чином Флуоресцеїн застосовується для галоїдування. У процесі обробки киплячого спиртового розчину Флуоресцеїну бромом і хлоратом натрію в його молекулу можна ввести чотири атоми броду і отримати Еозин. Еозин трохи стійкіший від Флуоресцеїну. Він застосовується переважно в косметиці, для виготовлення кольорового чорнила і меншою мірою – для фарбування

паперу. Еозин фарбує шовк в червоний колір з яскравою жовтою флуоресценцією.



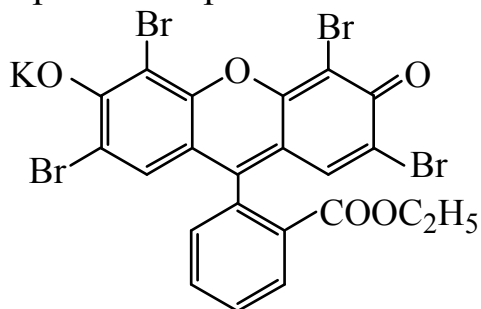
Еозин

Розташування атомів бромову відповідає очікуваному за аналогією бромованню фенолу і резорцину, що було точно доведено отриманням під час лужного топлення Еозину дибромдигідроксибензоїл-бензойною кислотою (I), яка може бути циклізована сульфатною кислотою в дибромксантопурпурин (II); а у разі подальшого нагрівання сполуки I вище температури топлення утворюється Еозин і фталева кислота.

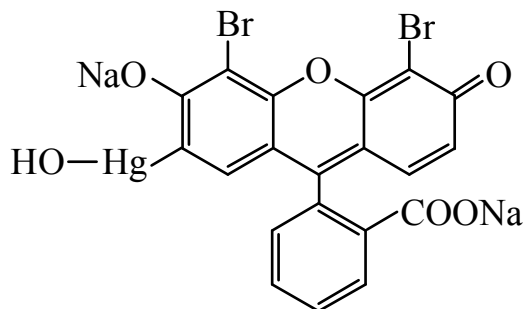


II

Застосовуючи для галоїдування Флуоресцеїну йод і йодат калію, отримують тетраїоданалог Еозину – Еритрозин В, який дає забарвлення глибшого відтінку, ніж Еозин; він може застосовуватися також для забарвлення харчових продуктів і як адсорбційний індикатор. Еритрозин 6G являє собою суміш моноїод- і невеликої кількості дийодфлуоресцеїну. Спирторозчинний Еозин (Еозин S), етиловий естер Еозину, отриманий звичайними методами естерифікації, дає більш приємні відтінки, ніж Еозин, і застосовується для приготування кольорових спиртових лаків.



Еозин S

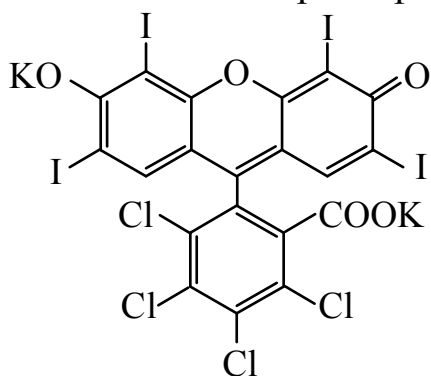


Меркурохром

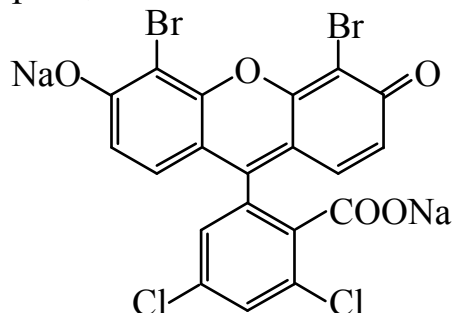
Меркурохром (Мербромін), важливий антисептик, який являє собою меркурій-дибромфлуоресцеїн, одержують бромованням Флуоресцеїну в оцтовокислому розчині до дибромпохідного,

нагрівуючи останній з оцтовокислим ртутієм або жовтим оксидом ртутію в тому ж розчиннику й подальшим перетворенням його в динатрієву сіль. Це була перша органічна сполука ртутію, введена в якості загального антисептика; цінність його полягає в тому, що він не викликає подразнень. Він широко застосовується для дезінфекції шкіри, слизових поверхонь і ран, а також призначається для внутрішнього споживання у випадку деяких інфекційних захворювань.

Барвник Бенгальський рожевий В є тетраїодпохідним Флуоресцеїну, отриманий з ди- або тетрахлорфталевого ангідриду. Дибромовання дихлорфлуоресцеїну дає Флоксин N. Інші марки Флоксинів це тетрахлортетрабромфлуоресцеїни.

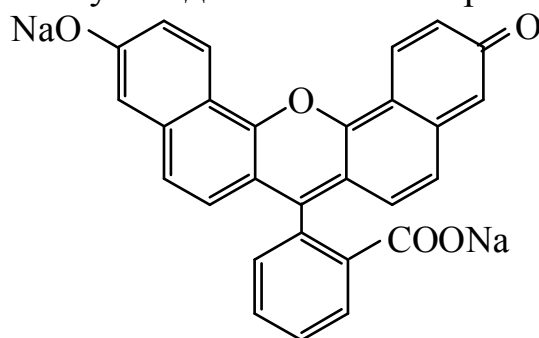


Бенгальський рожевий В



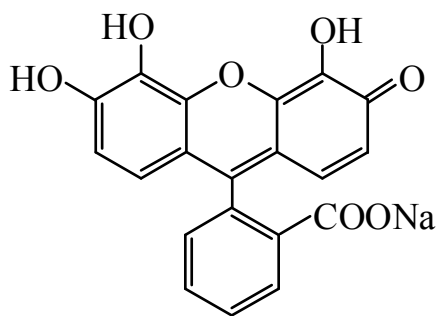
Флоксин N

Шекфарбе AS отримують топленням 1,6-дигідроксинафталену і фталевого ангідриду за 180-200° впродовж двох годин. Його застосовують для друкування чеків, так як він дуже чутливий до реактивів, які використовують для змивання чорнила.

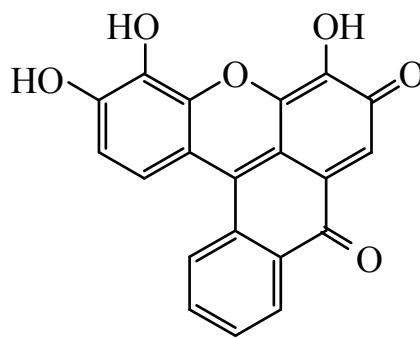


Шекфарбе AS

До цього ж класу належать два важливі протравні барвники. Нагріванням суміші галової кислоти, фталевого ангідриду і концентрованої сульфатної кислоти отримують Галеїн, який дає фіолетові забарвлення на хромованій вовні.



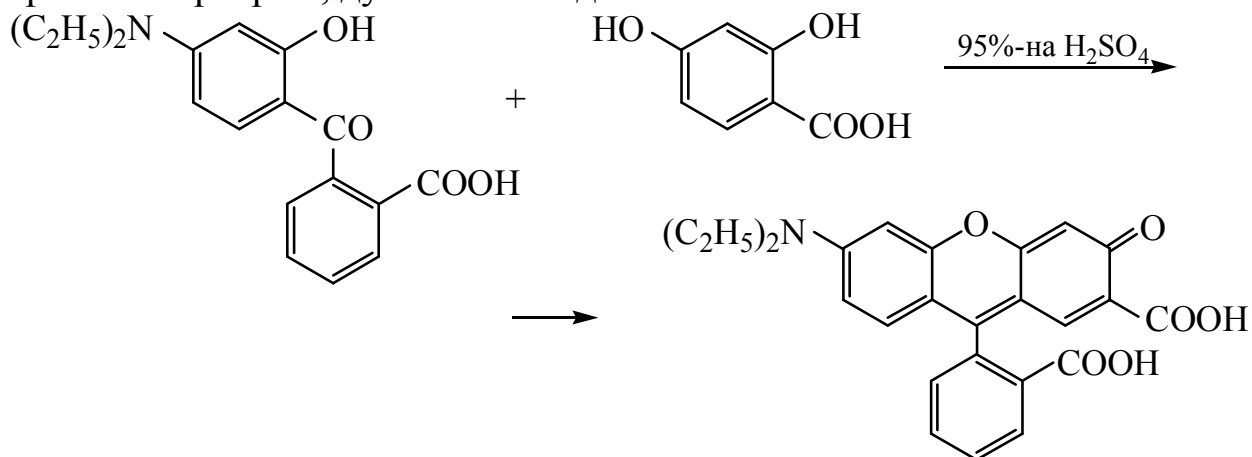
Галеїн



Церулеїн

У разі нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою Галеїн дегідратується і циклізується, перетворюючись в похідне антрацену – Церулеїн, який фарбує в зелений колір по хромовій протраві. Розчинна гідрогенсульфітна сполука Церулеїну – Церулеїн S є цінним хромовим барвником для друку (зелені і оливкові тони) бавовни.

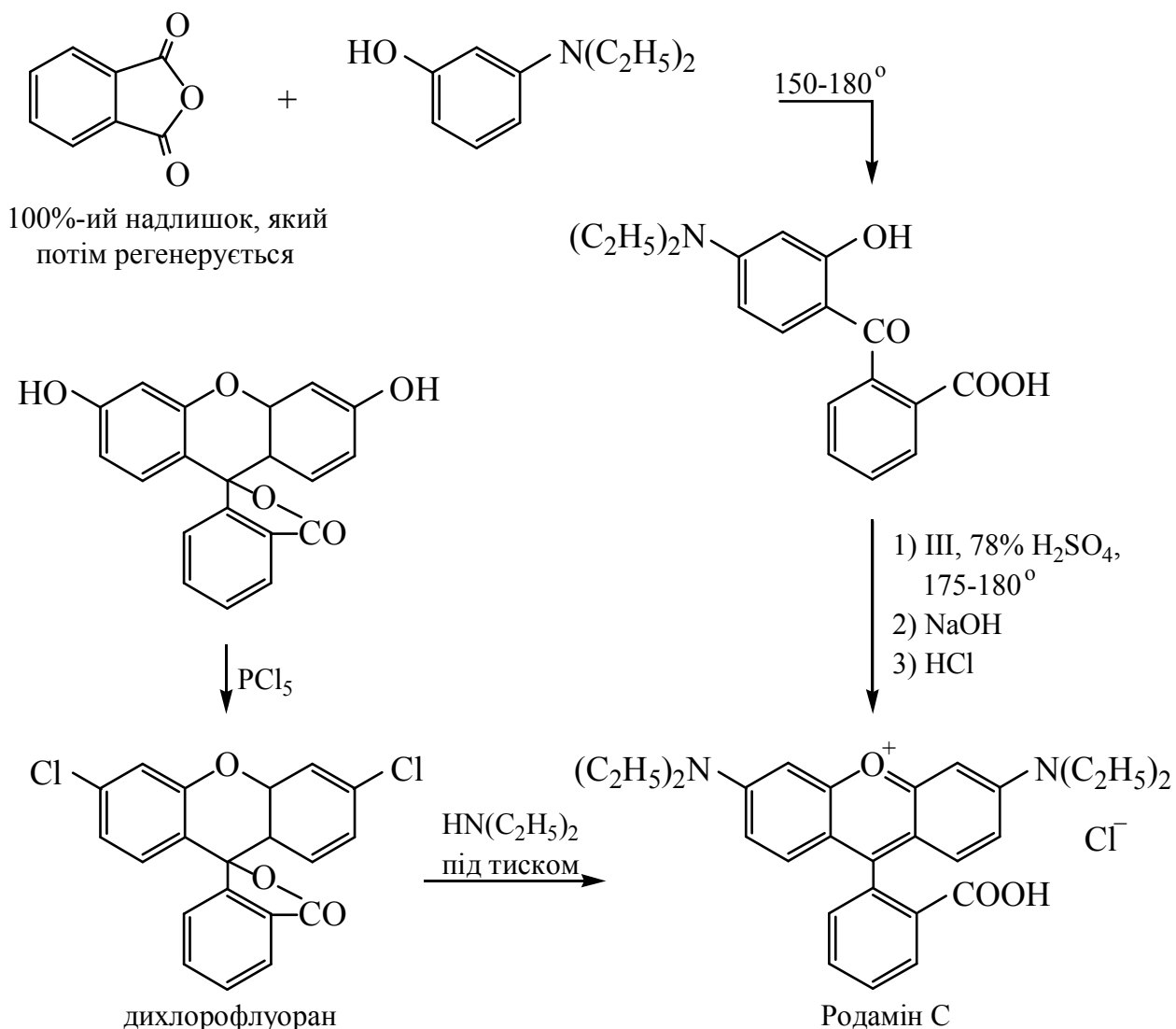
Хромогеновий червоний В – барвник, який відноситься як до фталеїнів, так і до родамінів; застосовується для фарбування вовни по хромовій протраві, дуже стійкий до світла.



Хромогеновий червоний В

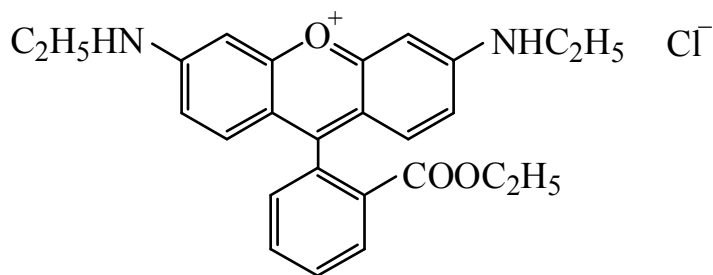
### Родаміни

За винятком Родамінів S і 5Ж, родаміни є алкіламінопохідними флуорану. Етилпохідні більш розчинні і становлять більшу цінність для промисловості, ніж метилпохідні. Їх отримують одним із двох методів: конденсацією *m*-алкіламінофенолу з фталевим ангідридом чи заміною атомів хлору в молекулі хлорфлуорану на алкіламіногрупи. Так, Родамін С отримують безпосередньо з *m*-діетиламінофенолу або непрямым шляхом з Флуоресцеїну. Перший метод застосовується в промисловості для одержання алкіламінопохідних, наприклад Родаміну С, а другий для отримання ариламинопохідних, які за допомогою сульфування перетворюються в кислотні барвники. Родамін С застосовується для друку по бавовні, шовку і вовні, для фарбування шкіри, паперу, мила, спиртових лаків, а також для виготовлення лаків. На тваринному волокні барвник сильно флуоресціює.

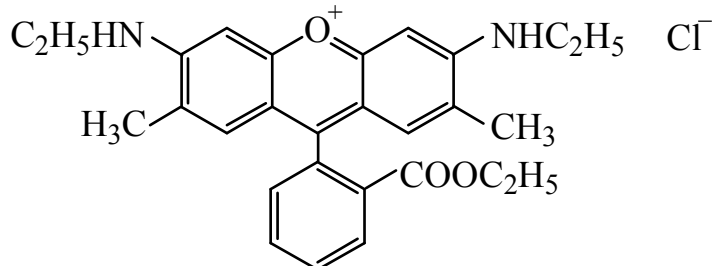


У разі взаємодії основного барвника, наприклад Родаміну С, з натрій алкілсульфатом (наприклад, натрійцетил- або октадецилсульфатом) отримують продукти, що дають стійкі забарвлення після обробки хлоридами алюмінію, барію і стануму. Родамін С і сполуки стибію утворюють забарвлені комплекси, які можуть бути застосовані для визначення стибію в біологічних субстратах.

Етиловий естер Родаміну С – Родамін 3В – має більш блакитний відтінок. Естерифікацію карбоксильної групи (реакцію, яка застосовується також у процесі отримання Родамінів 6Ж і 6Г екстра) проводять, нагріваючи карбонову кислоту в 94%-ому спирті з хлористим етилом і гідроксидом магнію за 120°. Етиловий естер фталейну з *m*-моноетиламінофенолом носить назву Родаміну 6Ж; з барвників цього ряду він дає найкрасивіші відтінки і високо цінується в ситцедрукуванні. Фосфорномолібденовольфрамовий лак, Фаналь рожевий є цінним пігментом. Дуже красивим і широко застосовуваним барвником є також Родамін 6РГ – вищий гомолог Родаміну 6Ж.

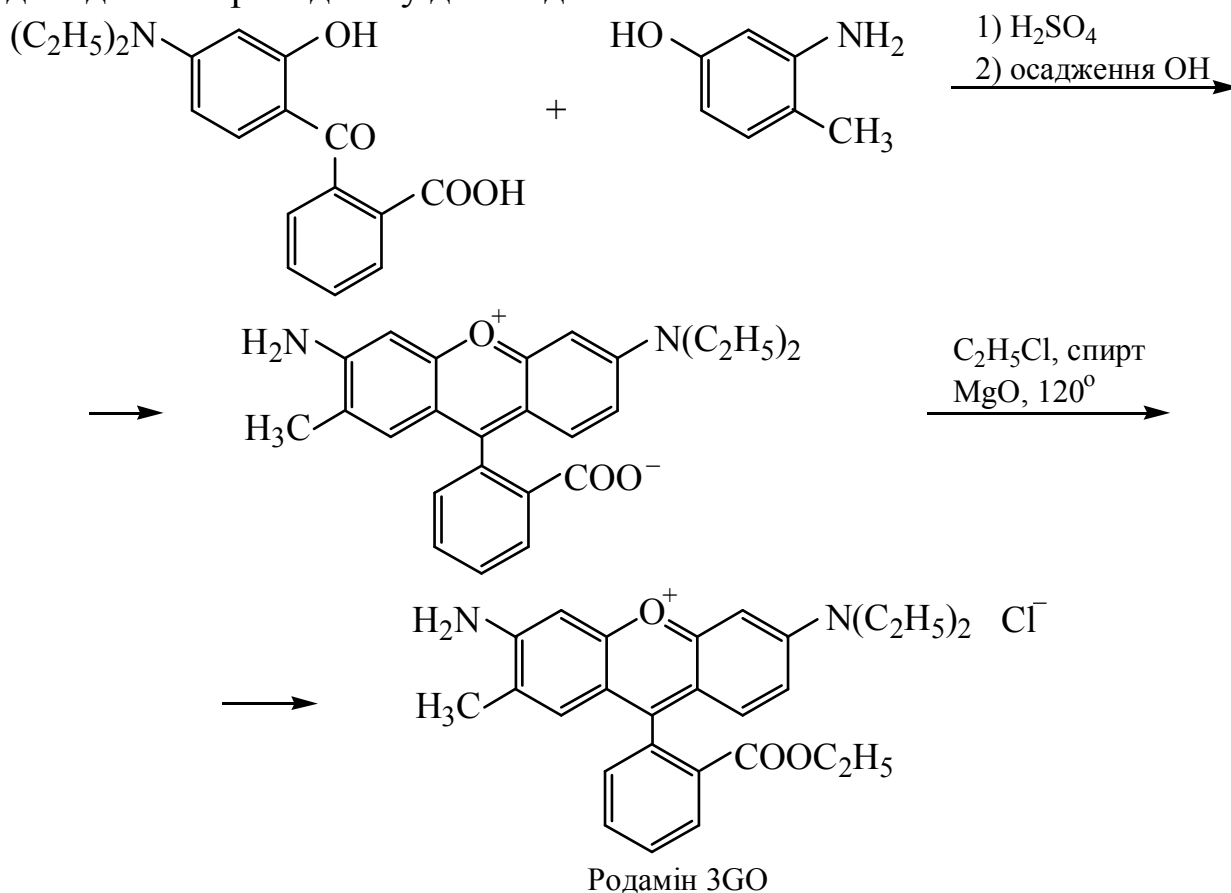


Родамін 6Ж



Родамін 6GP

Родамін 3GO випускається спеціально для фарбування шовку; оскільки барвник побудований несиметрично, фталеїнову конденсацію доводиться проводити у дві стадії.

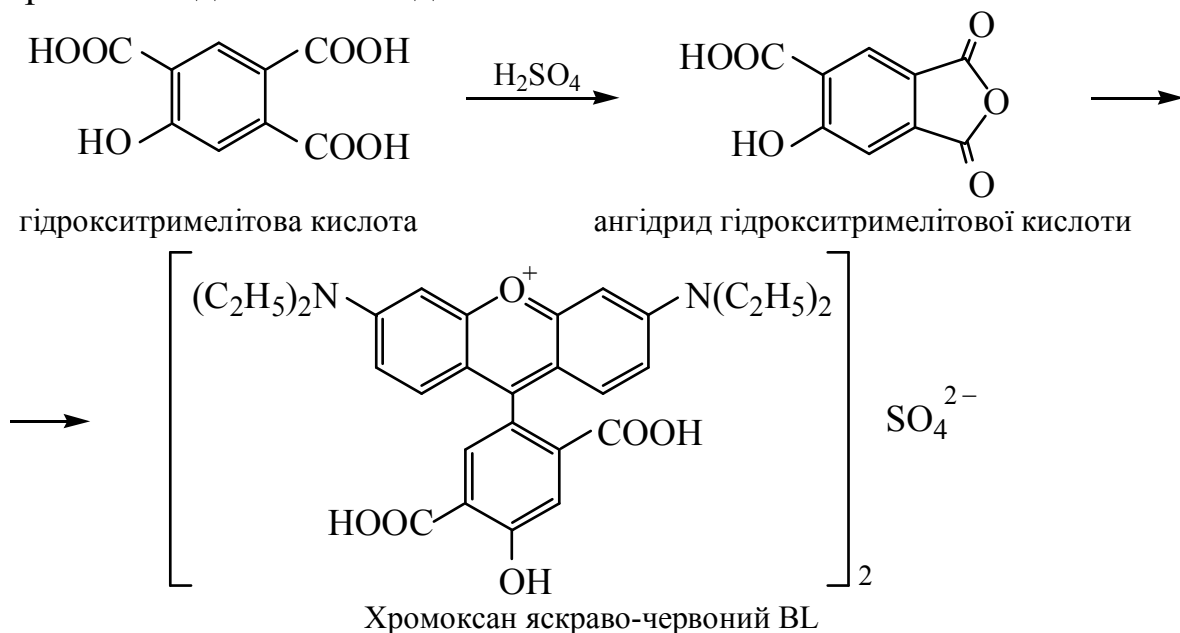


Родамін 3GO

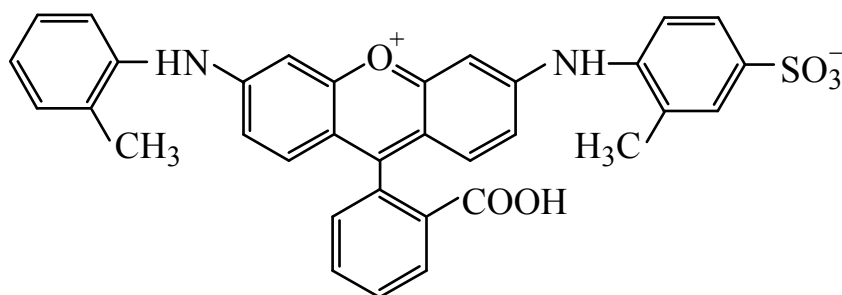
Хромоксан яскраво-червоний BL є Родаміном, що володіє властивостями протравного барвника, він застосовується для фарбування вовни, шовку. Подібно до інших барвників хромоксанового ряду володіє хорошою стійкістю. Цікавою особливістю приготування Хромоксана яскраво-червоного BL є застосування гідрокситримелітової кислоти, яку переводять у ангідрид нагріванням з концентрованою



сульфатною кислотою в середовищі *o*-дихлорбензену за 170-175°; додають *m*-діетиламінофенол і реакцію ведуть до того часу, поки не перестане відганятися вода.

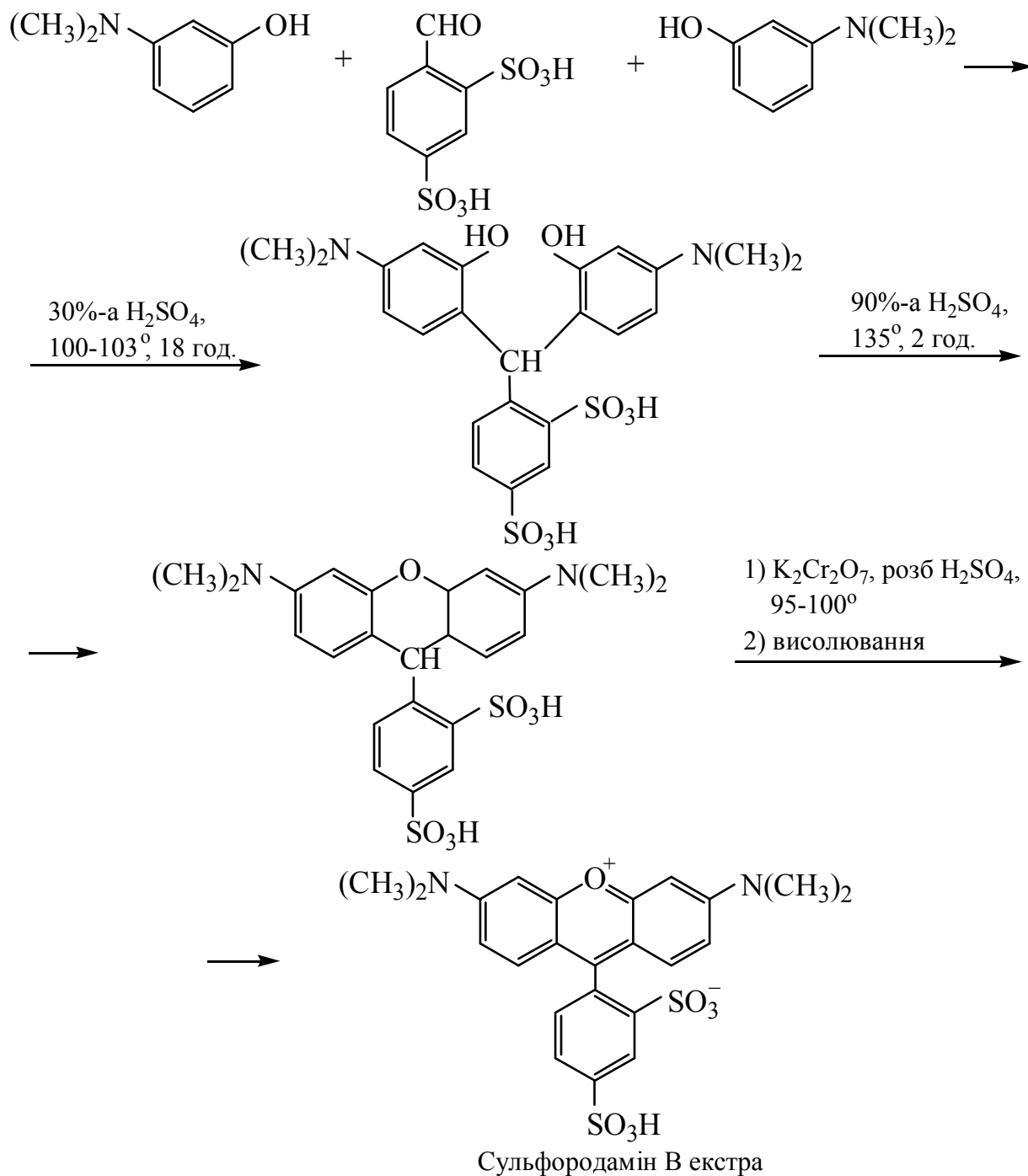


Кислотні барвники можуть бути отримані введенням сульфогруп в молекулу основного барвника, але не сульонуванням основних Родамінів, описаних вище. Дихлорфлуоран конденсують з первинним ароматичним аміном за нагрівання в присутності хлористого цинку і негашеного вапна до температури близько 200°C впродовж декількох годин і продукт (утворюється з майже кількісний виходом) сульонується. Застосовуючи анілін і *o*-толуїдин, отримують відповідно: Стійкий-кислотний фіолетовий В і Кислотний фіолетовий 4R, або Стійкий-кислотний фіолетовий ARR:



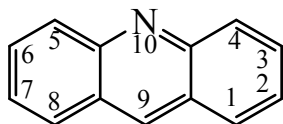
Кислотний фіолетовий 4R

Цінні кислотні барвники отримують конденсацією бензальдегід-2,4-дисульфокислоти з *m*-алкіламінофенолами. Конденсація з *m*-діетиламінофенолом (до якого додають близько 8% 2-етиламін-*n*-крезолу для кольору) призводить до Сульфородаміну В екстра, яскравого синювато-червоного кислотного барвника.

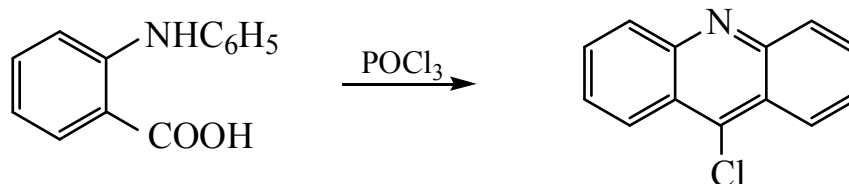


#### 5.4.4. Нітрогеновмісні аналоги ді- і триарилкарбонієвих барвників

Нітрогеновмісні барвники групи Акридину є похідними акридину:

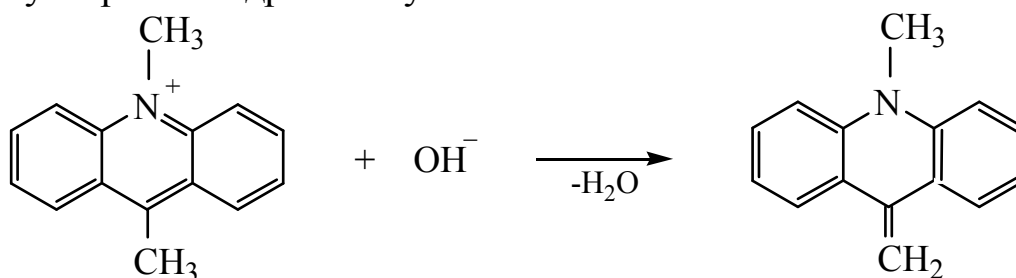


Акридин є трициклічною гетероароматичною системою, що подібна до антрацену. Основним методом синтезу акридину є циклізація 2-(феніламіно)бензойної кислоти.

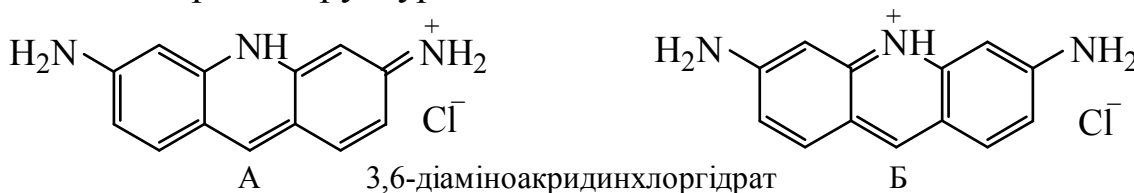


9-Хлороакридин, отриманий за цим методом, відновлюють воднем на нікелі Ренея за кімнатної температури з утворенням 9,10-дигідроакридину, окиснення якого дихроматом калію дає акридин. Акридин отримують також з дифеніламіну конденсацією з мурашиною або щавлевою кислотами в присутності хлористого цинку.

Акридин - тверда кристалічна речовина,  $t_{\text{топл.}}$  110-111°C, міститься в кам'яновугільній смолі, виявляє властивості слабкої основи ( $pK_a = 5,60$ , дещо сильніша за анілін. Акридин здатний до реакцій приєднання в положення 9 і 10, легко відновлюється до 9,10-дигідроакридину. Метильна група в положенні 9 достатньо рухлива і здатна вступати в реакцію азосполучення. Кватернізований за атомом нітрогену акридин з лугами утворює ангідрооснову:



Іонізовані форми 3,6-діаміноакридину зручно зображувати в *o*-хіноїдній формі, іони діаміноакридинію представляють собою резонансні гібриди структур А і Б:

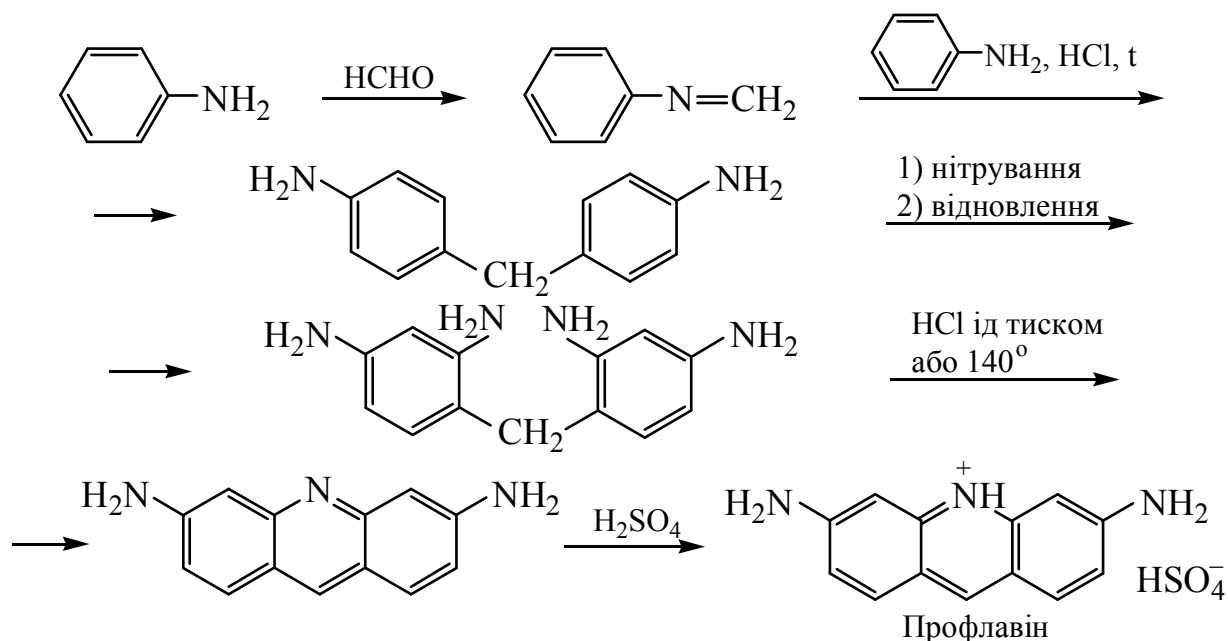


Барвники цієї групи відносяться до основних. Вони зазвичай забарвлюють в жовтий або оранжевий колір, мають невисоку світлостійкість і застосовуються в обмеженій кількості для фарбування шкіри, шовку і бавовни.

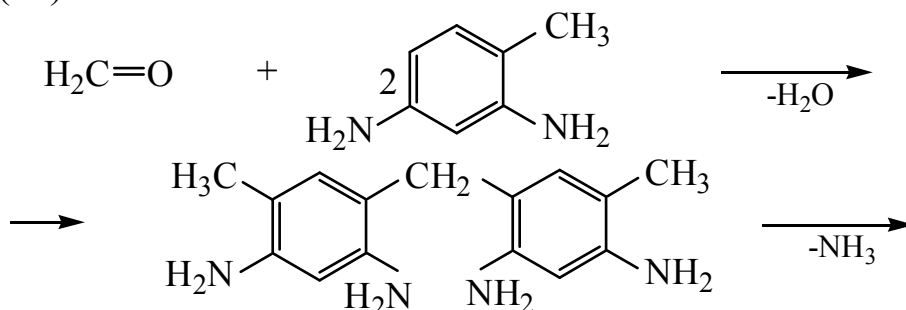
#### *Похідні діарилкарбонієвих барвників*

Акридинові барвники в цілому являють собою невелику групу жовтих, помаранчевих і коричневих основних барвників, які знаходять обмежене застосування для фарбування вовни, шовку, у набиванні ситцю і як барвники для шкіри. Похідні акридину викликають набагато більший інтерес як антисептики і лікарські речовини.

3,6-Діаміноакридинсульфат – Профлавін – є антисептиком. Його отримують використовуючи як вихідні продукти анілін і формальдегід.

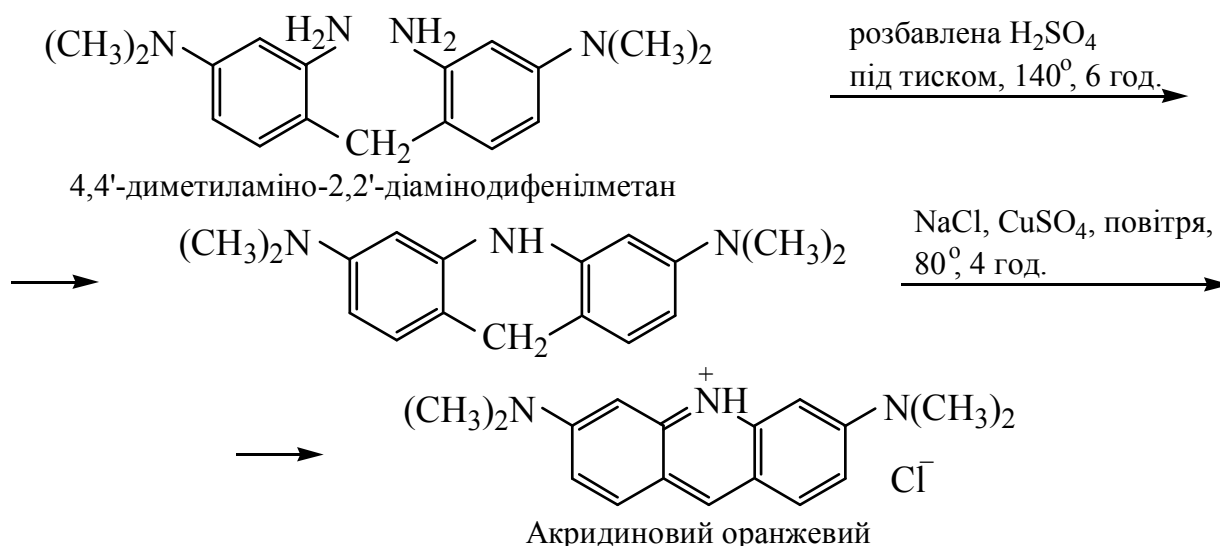


Акридинові барвники отримують конденсацією альдегідів з *m*-діаминами, причому утворюються лейкоформи барвників, які потім піддають окисненню. Так, Основний жовтий утворюється в результаті проведення конденсації формальдегіду з 2,4-діамінотолуеном. Конденсація проходить у дві стадії. Перша супроводжується відщепленням води, а друга – відщепленням амоніаку і замиканням акридинового кільця. Одержану лейкоформу окиснюють хлоридом феруму(III):



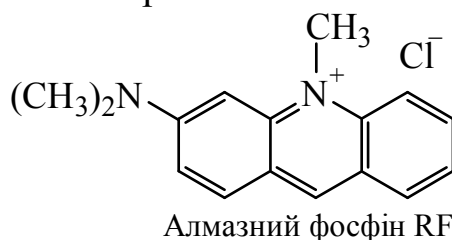
Основний жовтий можна також отримати з відповідного дифеніламіну і ацетальдегіду. Він нестійкий до дії світла, застосовується для фарбування шкіри, бавовни, шовку і друку по бавовні і шовку.

З дуже невеликого числа акридинових барвників, похідних дифенілметану, що цікаві для фарбування, можна назвати Акридиновий оранжевий ( $\lambda_{\text{макс.}}$  490 нм). Для отримання 4,4'-диметиламіно-2,2'-діамінодифенілметану *m*-амінодиметиланілін конденсують з формальдегідом або 4,4'-біс-диметиламінодифенілметаном, нітрують і відновлюють. Отриманий напівпродукт циклізується і окиснюється до барвника.



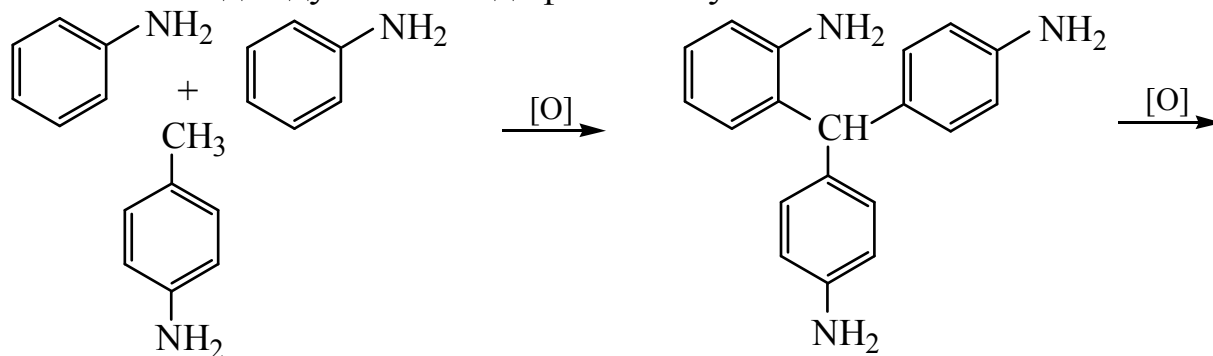
Акридиновий оранжевий фарбує шовк з мильної ванни в оранжевий колір із зеленою флуоресценцією і застосовується для набивання ситцю та для фарбування шкіри. Застосовуючи нітрування, відновлення і окиснення, із Акридинового оранжевого можна отримати різні основні барвники від коричневого до фіолетово-коричневого кольору.

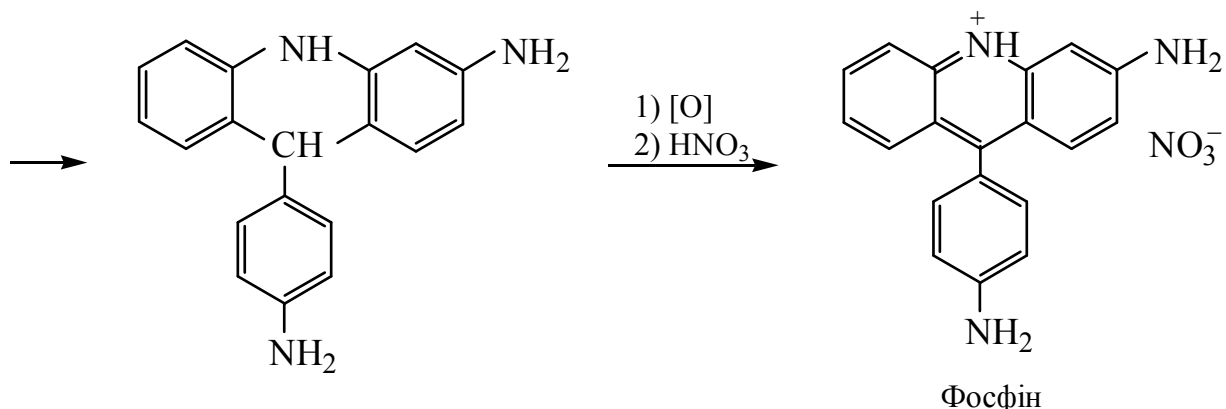
Алмазний фосфін RF може служити прикладом несиметрично побудованого акридинового барвника.



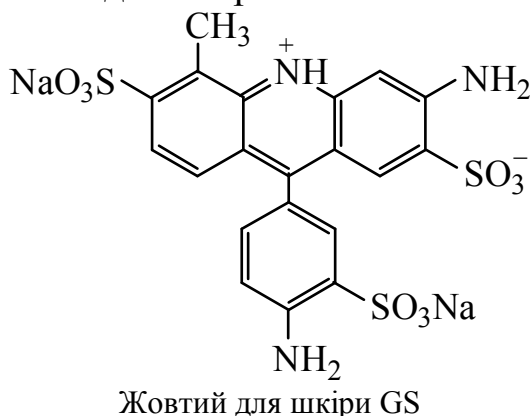
### Похідні триарилкарбонієвих барвників

Першим представником цієї групи барвників, є Фосфін, або Хризанілін, жовтувато-коричневий основний барвник, був виділений як побічний продукт з маточників від виробництва Фуксину. Він до цього часу широко застосовується для фарбування шкіри. Будова підтверджена синтезом з *o*-нітробензальдегіду і аніліну, а також з *p*-амінобензальдегіду і *m*-амінодифеніламіну.

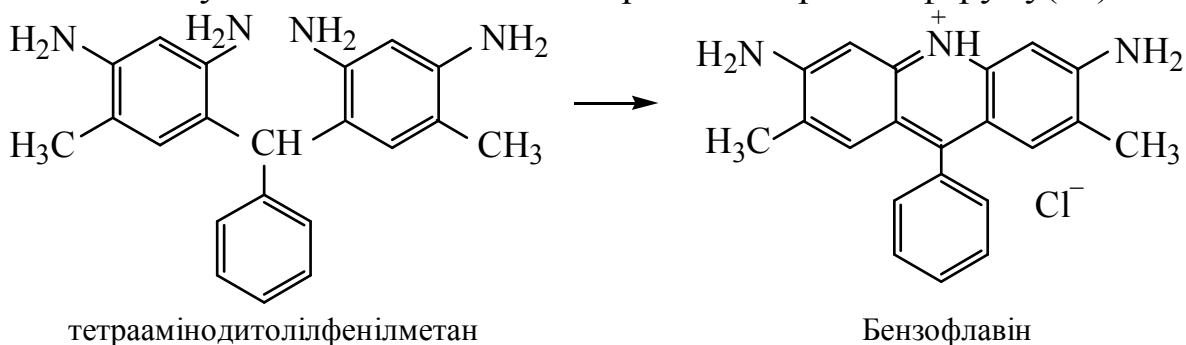




Сульфонування Фосфіну і його гомологів дає цінні барвники для шкіри, наприклад Жовтий для шкіри.



Бензофлавін отримують конденсацією бензальдегіду з *m*-толуїлендіаміном в тетраамінодитолілфенілметані, циклізацією в похідне дигідроакридину шляхом нагрівання з хлоридною кислотою під тиском і наступним окисненням повітря або хлоридом феруму(III).



Бензофлавін – жовтий барвник, який застосовується для набивання ситцю і фарбування шкіри.

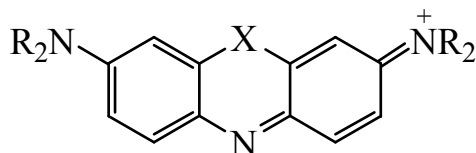
Під час фарбування шкіри цими акридиновими барвниками зазвичай як протраву застосовують титаноксалат калію.

### 5.5. Гетероциклічні похідні азадифенілметанових барвників

Група гетероциклічних похідних відіграє важливу роль в історії барвників, оскільки до неї відноситься Мовеїн, перший барвник, який отриманий в промисловому масштабі з кам'яновугільної смоли. Незабаром після нього були відкриті Сафранін та Індулін, які є також азиновими барвниками. Метиленовий блакитний, перший технічно

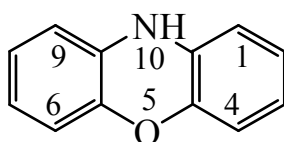
цінний тіазиновий барвник, був отриманий у 1876 році, а перший оксазиновий барвник – Блакитний Мельдола – в 1879 році.

До класу арилметанових барвників можна віднести гетероциклічні похідні азадіфенілметану, в яких присутній містковий зв'язок через гетероатом між *орто-орто'*-положеннями. Залежно від природи гетероатома їх можна розділити на:

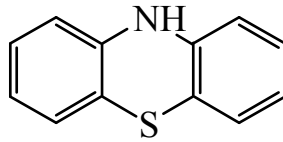


X = O    Оксазини  
X = S    Тіазини  
X = NR   Азини  
X = NAr   Сафраніни

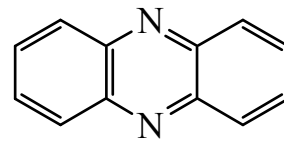
В основі структури оксазинових, тіазинових і азинових барвників лежить кільцеві системи феноксазину, фенотіазину і феназину, так що за будовою ці три класи барвників є дуже близькими один до одного.



феноксазин



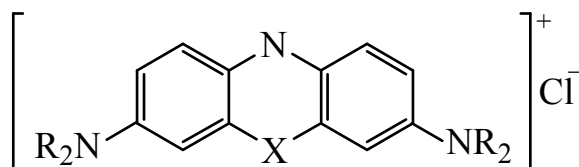
фенотіазин



феназин

У разі утворення третинної солі за атомами оксигену і сульфуру або четвертинної солі за гетероциклічним атомом нітрогену сполуки змінюють назву відповідно до фенаксозонію, феназтіонію і феназонію.

Барвниками є «онієві» солі загальної формули, де X = NR, O чи S.



Довгий час тривали суперечки в тому, чи відповідає цим барвникам *о*- чи *п*-хіноїдна структура, але тепер зрозуміло, що катіони представляють собою резонансні гібриди. Тим не менше, для простоти всі барвники цих класів відображаються формулами, в яких позитивний заряд знаходиться на атомі нітрогену, оксигену чи сульфуру в гетероциклі.

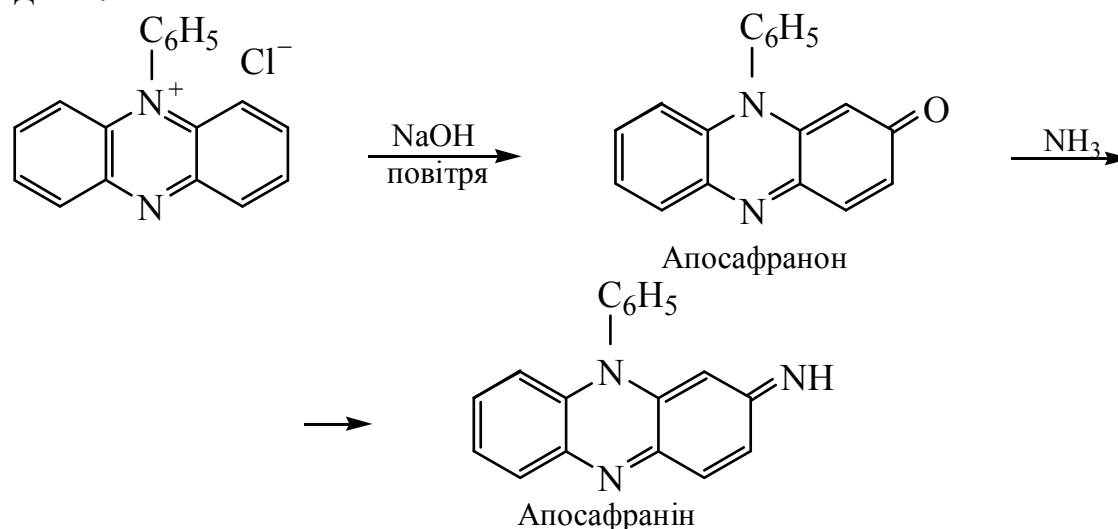
Глибина та інтенсивність кольору азинових, оксазинових і тіазинових барвників зв'язана з резонансом, що зумовлює колір і трифенілметанових барвників. Але вони мають більш глибокий колір. Максимуми поглинання зміщені приблизно на 100 нм порівняно з трифенілметановими аналогами. Така структурна аналогія між двома групами барвників проявляється і в подібності відтінків (яскраво-червоний, фіолетовий, голубий і зелений).

## 5.5.1. Азини

Феназин тверда кристалічна речовина жовтого кольору,  $t_{\text{топл.}} 171^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} 360^{\circ}\text{C}$ . Феназин сублімується, переганяється з водяною парою. З водних розчинів феназин екстрагують ефіром.

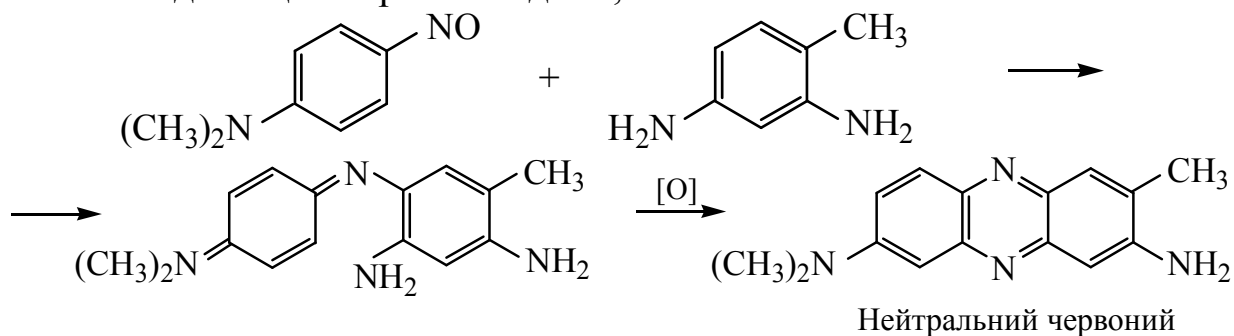
Феназини є слабкими основами, утворюють четвертинні солі, краще заміщуються дією нуклеофільних, ніж електрофільних реагентів.

Дією лугів на четвертинні солі отримують нестабільні основи, які диспропорціонують або реагують з окисником з утворенням кетопохідних:

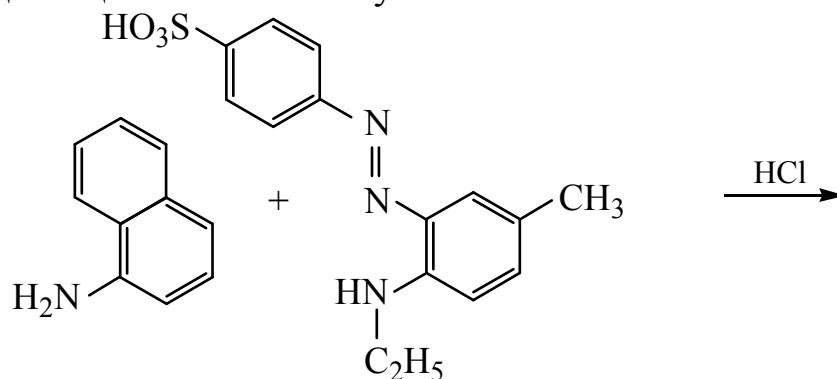


Для отримання феназинових барвників використовують три основні методи:

- конденсація нітрозопохідних;



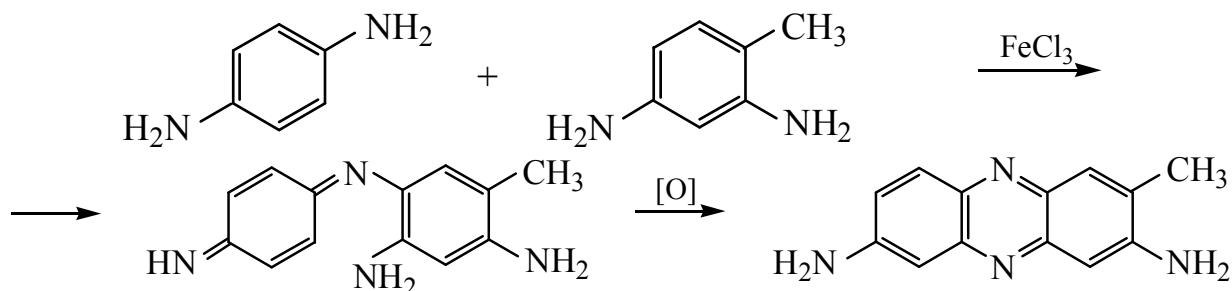
- конденсація аміноазосполук:







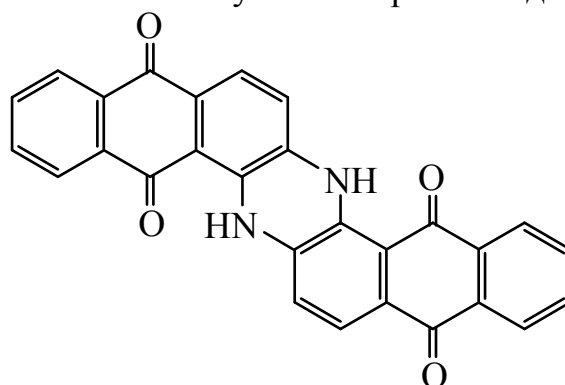
- окиснення фенілендіамінів:



Феназин має систему повністю спряжених систем. Сам феназин жовтого кольору, а введення ауксохромних груп значно посилює забарвлення. Уворення солей хлористого феназону призводить до подальшого поглиблення кольору. Так, 2-амінофеназин вже оранжевого кольору і має  $\lambda_{\text{макс.}}$  472 нм, моносіль 2-амінофеназину – вишнева  $\lambda_{\text{макс.}}$  520 нм, дисіль – чисто зелена  $\lambda_{\text{макс.}}$  705 нм.

Введення другої аміногрупи незначно впливає на колір, за виключенням у формі основи. 2,7-Діамінофеназин жовто-оранжевий –  $\lambda_{\text{макс.}}$  447 нм, а моносіль – вишнева  $\lambda_{\text{макс.}}$  520 нм.

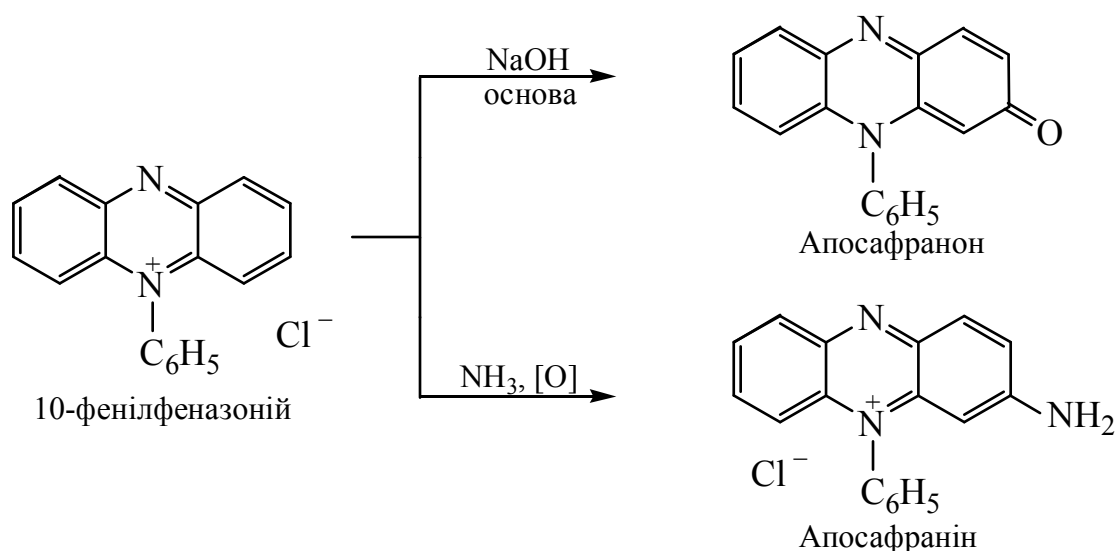
Цікавим прикладом дигідрофеназину з неймовірно чудовими колористичними властивостями є кубовий барвник Індатреновий синій R.



Індатреновий синій R

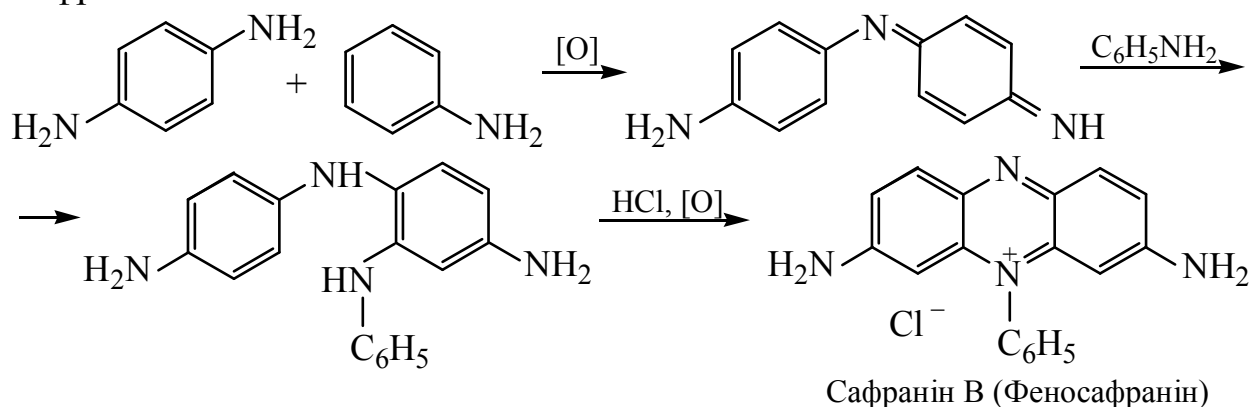
### 5.5.2. Сафраніни

Азини, які мають промислове значення, є похідними хлористого 10-фенілфеназону. Розрізняють моноаміносполуки – Апосафраніни та діаміносполуки – Сафраніни.

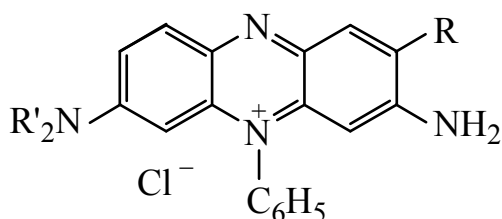


Незважаючи на те, що хлористий 10-фенілфеназоній є сильно дисоційованою амонійною сіллю, відповідна основа не стійка, так що дією їдкого натру вона перетворюється на Апосафранон, а дією амоніаку – на Апосафранін. Таке незвичайне амінування представляє інтерес з точки зору утворення Індулінів і Нігрозинів.

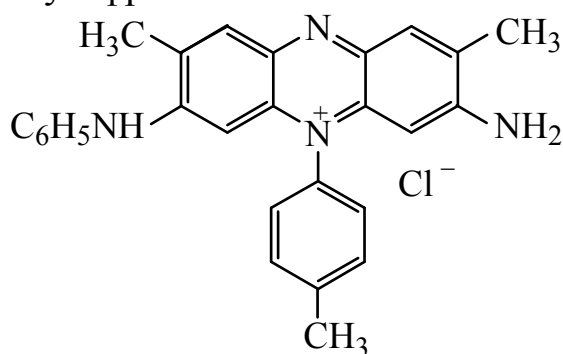
Найпростіший Сафранін отримують окисненням суміші *n*-фенілендіаміну та аніліну в індамін за допомогою біхромату і хлоридної кислоти та кип'ятінням синього розчину індаміну до перетворення його в червоний Сафранін. Реакція проходить через стадію утворення індаміну, хіноїд якого реагуючи з одною молекулою аніліну, утворює похідне *o*-анілінодифеніламіну, окиснюючись до Сафраніну. Цей метод є основним методом, який застосовують для промислового отримання Сафранінів.



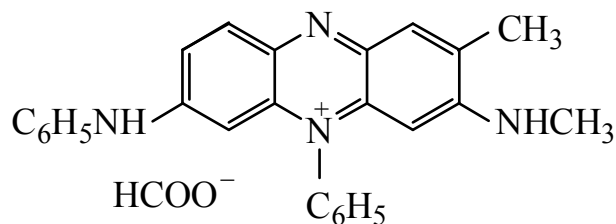
Під час окиснення суміші *n*-амінодиметиланіліну і аніліну утворюється Метиленові фіолетові барвники ( $R=H$  або  $CH_3$ ;  $R'=CH_3$  або  $C_2H_5$ ):



Мовеїн Перкіна, який використовувався для отримання фіолетових відбитків у процесі друкування, але не викликає промислового інтересу зараз, в основному є фенільованим толусафраніном.



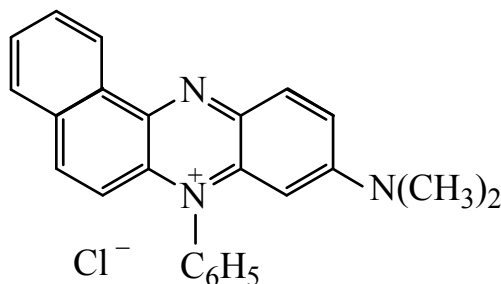
Мовеїн



Родулін геліотроповий 3В

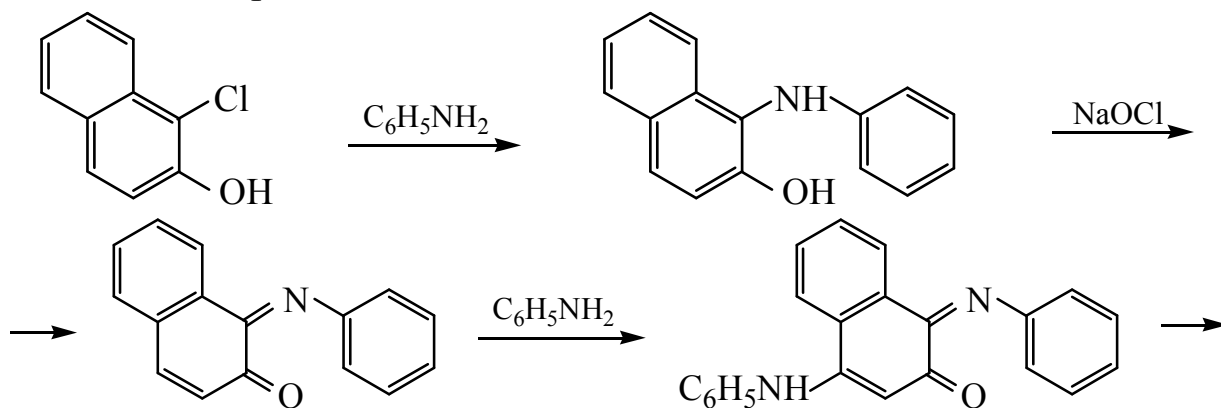
Родулін геліотроповий, отримують окиснення суміші *p*-амінодифеніламіну і монометил-*o*-толуїдину до індаміну, конденсацією з аніліном і виділенням барвника у вигляді солей мурашиної кислоти.

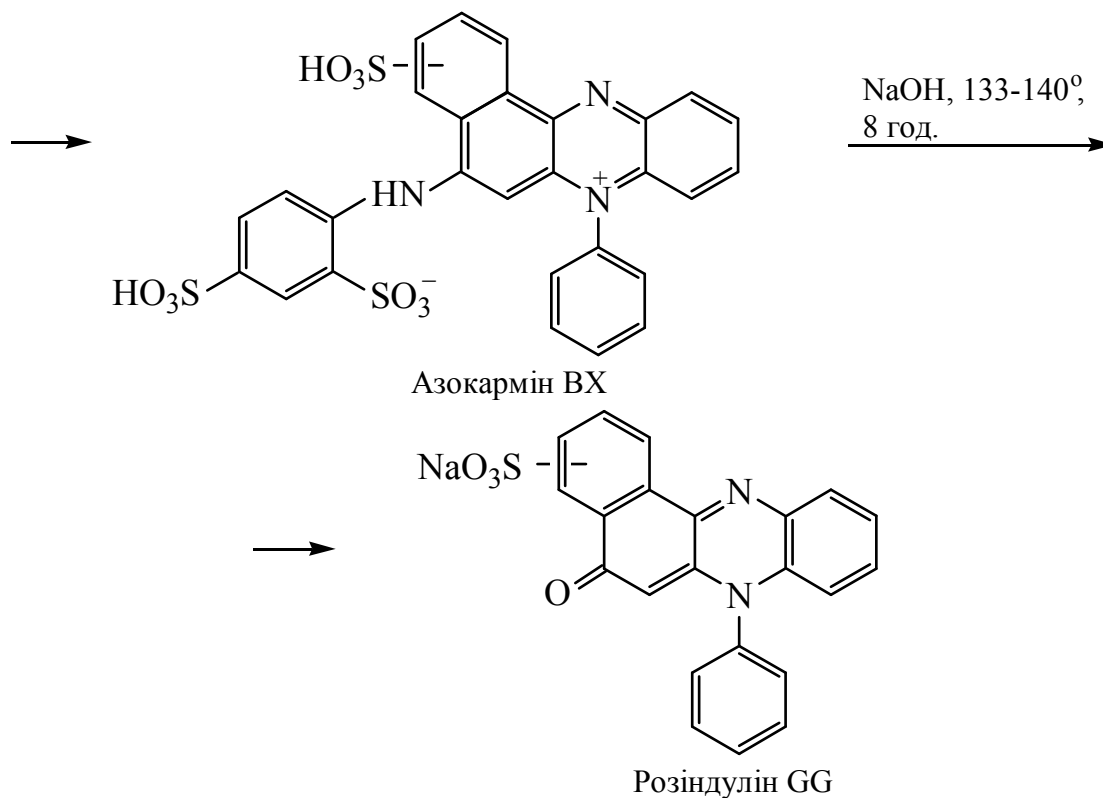
Азинові барвники є окисно-відновними індикаторами. Наприклад, Нейтральний синій:



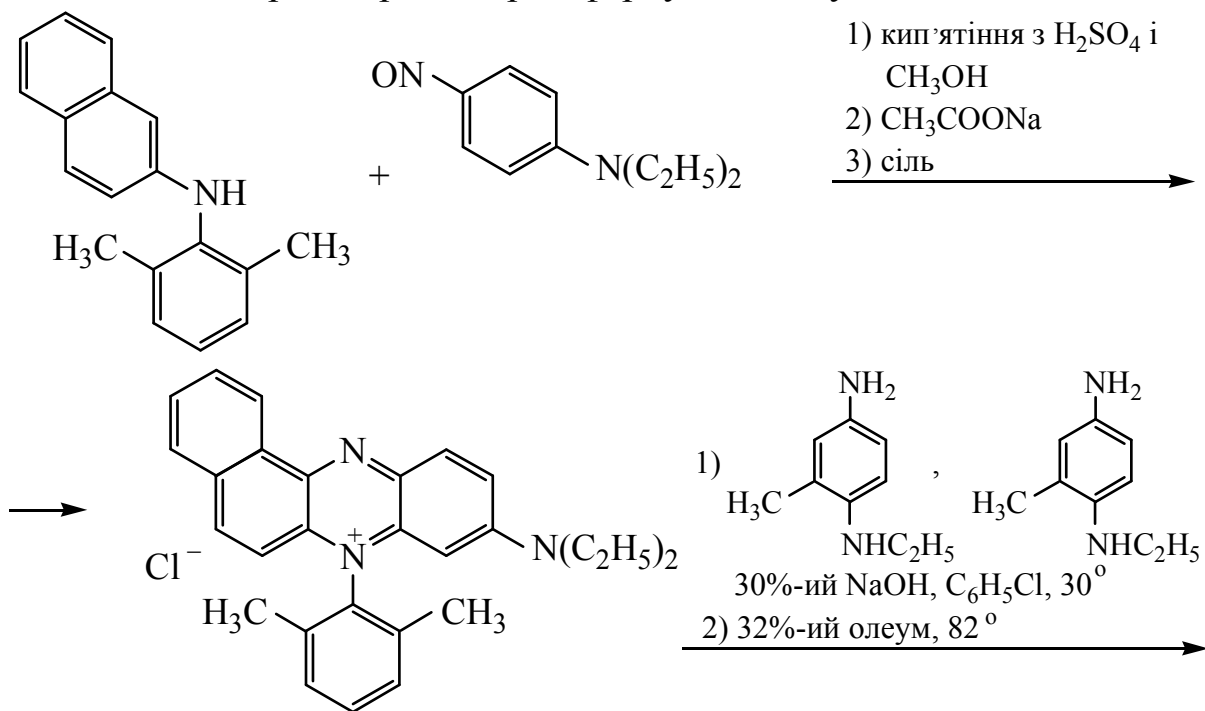
### Кислотні барвники

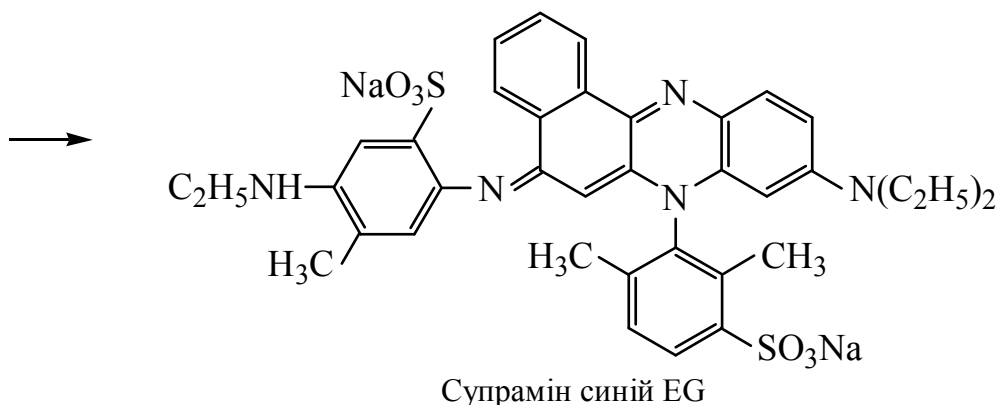
1-Хлор-2-нафтол використовують як вихідний продукт для отримання похідного фенілнафтофеназину, який синтезується з майже теоретичним виходом у достатньо чистому вигляді для безпосереднього подальшого сульонування. Сульонування дає дисульфо кислоту і трисульфо кислоту. Розіндулін GG отримують стопленням Азокарміну ВХ з їдким натрієм під тиском.





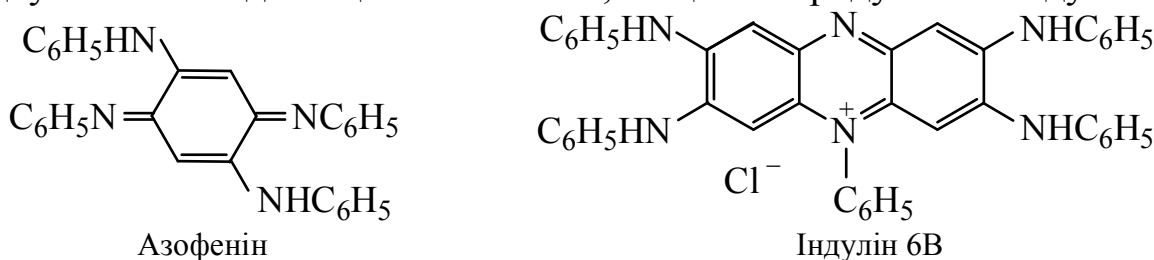
Синтез кислотних барвників азинового ряду сульфонуванням на кінцевій стадії інколи затруднене. Сульфонування проходить легше, якщо в барвнику містяться алкільні групи. Це підтверджується отриманням за приведеною схемою Супраміну синього EG; цей світлостійкий барвник рівномірно фарбує тканину.





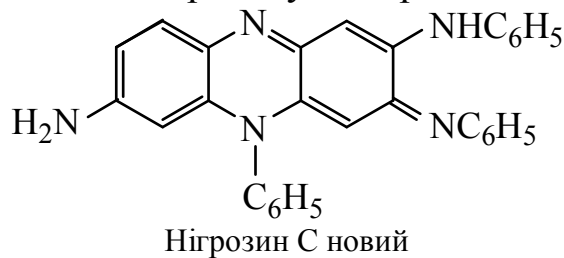
### Індуліни і нігрозини

Індуліни – сині барвники, які отримують під час нагрівання азосполук, зокрема аміноазобензену, з аніліном і гідрохлоридом аніліну за 180°. Утворена при цьому складна суміш нерозчинна у воді, але розчинна в спирті. Спочатку утворюється Азофенін (діаніл діанілінхінону), темно-червоні кристали з температурою топлення 240°. У процесі подальшого нагрівання з другою порцією аніліну відбувається конденсація і окиснення; кінцевим продуктом є Індулін 6В.



Нігрозини – чорні барвники, які отримують нагріванням нітрозосполук, наприклад, нітробензенів та нітрофенолів, з аніліном і гідрохлоридом аніліну в присутності заліза чи хлориду феруму. У разі зміни співвідношення реагентів і часу нагрівання отримуємо сині або зелені відтінки, які відповідають ступеню фенілування.

Нігрозини, подібно Індулінам, є сумішами азинів, але зазвичай більш складнішого складу. Вони нерозчинні у воді, розчиняються в спирті і переходять під час сульфонування у розчинні у воді Нігрозини. Прикладом найпростішого Нігрозину є Нігрозин С новий:

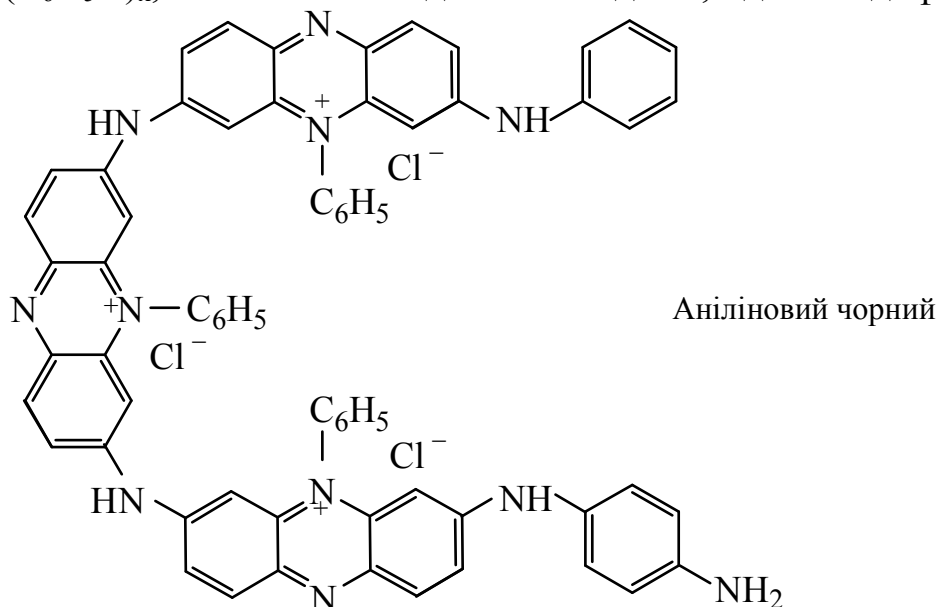


### Аніліновий чорний

Процес отримання Анілінового чорного шляхом окиснення аніліну на волокні дотепер є дуже цінним методом отримання глибоких і стійких чорних кольорів на бавовні, особливо у ситцедрукуванні.

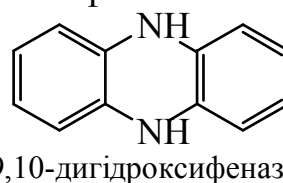
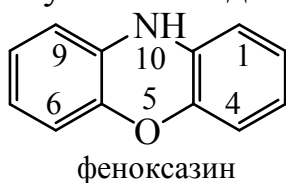
Аніліновий чорний отримують також у кристалічному стані і використовують як пігмент. За стійкостями до світла і хлору аніліновий чорний витримує порівняння з більшістю інших дорогих кубових барвників.

Елементарний склад Анілінового чорного відповідає емпіричній формулі  $(C_6H_5N)_x$ , а інтенсивне відновлення дає 4,4-діамінодифеніламін.



### 5.5.3. Оксазини

Феноксазин – безбарвна тверда речовина з  $t_{\text{топл.}} 156^\circ\text{C}$ . Гетероциклічний атом оксигену вносить обмеження на ароматичність феноксазину і він швидше нагадує 9,10-дигідроксифеназин.



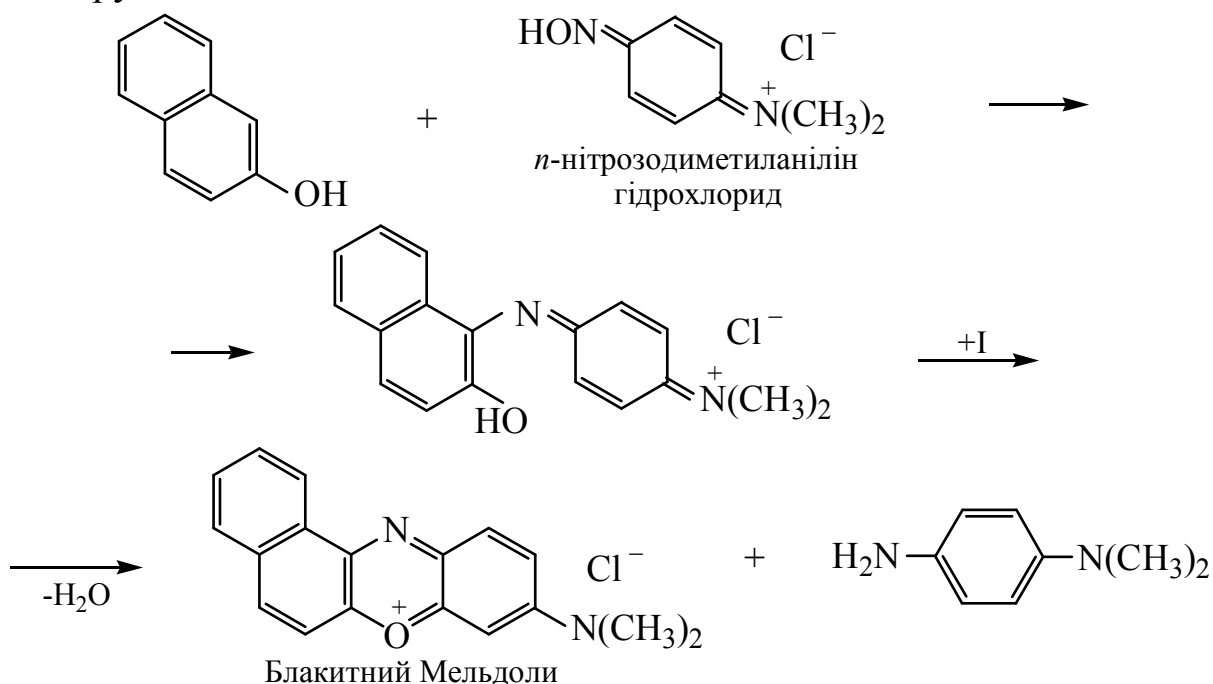
Окиснена форма незаміщеного феноксазину нестабільна. Введення аміно- або гідроксигруп суттєво стабілізує систему і вона існує в будь-якій ступені окиснення, найчастіше всього у вигляді фенаксозонієвих солей, які і використовують як барвники.

Основа феноксазину має ту ж ступінь окиснення, що і дигідрофеназин, тому вона легко реагує з електрофільними реагентами.

Більшість цих барвників синього кольору. Основні барвники цього класу використовуються в ситцедрукуванні для отримання забарвлених витравок по ґрунту із азобарвників, оскільки оксазини відновлюються лужним гідросульфідом до лейкосполуки, із яких барвники регенеруються під час окиснення. Оксазинові барвники руйнуються окисниками, наприклад, хлоратами, і тому можуть використовуватися для отримання білих витравок. Світлостійкі прямі барвники для бавовни

(деякі марки Сиріус супра-синього і фіолетового) мають набагато більше значення, ніж основні оксазини.

Мельдола описав перший оксазиновий барвник, Блакитний Мельдола, який отримують у процесі нагрівання двох молей  $\beta$ -нафтолу з надлишком (трьома молями) гідрохлориду *n*-нітрозодиметиланіліну (I). Третій моль діє як окисник, який переводить проміжний індофенол в оксазин. *n*-Амінодиметиланілін, який є побічним продуктом, регенерується.



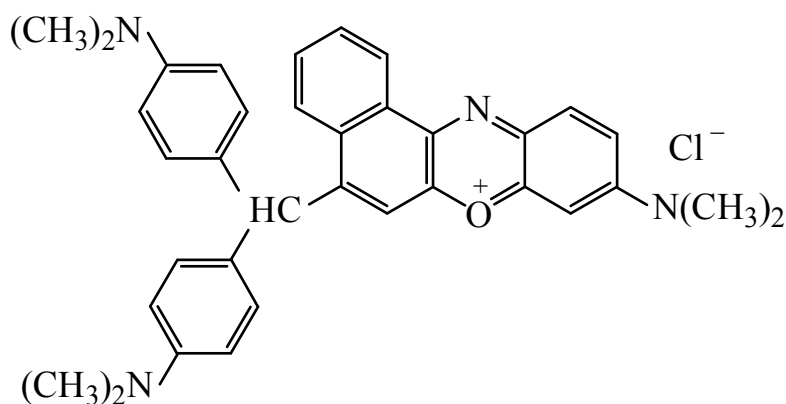
Подвійну сіль з хлористим цинком отримують додаванням суміші гідрохлориду нітрозодиметиланіліну, хлористого цинку та спирту до спиртового розчину  $\beta$ -нафтолу у ретельно контрольованих умовах, за кип'ятіння впродовж декількох хвилин.

Блакитний Мельдоли один час цінувався як заміник індиго у фарбуванні та ситцедрукуванні, а також як дешевий яскравий основний барвник для підфарбовування кубових синіх. Але тепер його мало використовують у таких цілях через малу стійкість до світла і до лугів.

Блакитний Мельдоли легко конденсується з основами, наприклад з *n*-амінодиметиланіліном, який вступає в 4-положення нафталенового залишку. Так, якщо взяти надлишок гідрохлориду *n*-нітрозодиметиланіліну і збільшити час обробки, то отримаємо Новий синій В, який фарбує в більш інтенсивний синій колір, ніж Блакитний Мельдоли.



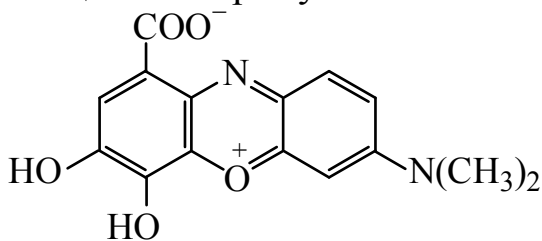
Блакитний Мальдоли може конденсуватися також з вторинними спиртами. Так, конденсуючись з гідролом Міхлера, він дає Новий стійкий синій F.



Новий стійкий синій F

Однак, ці цікаві реакції не дають барвників, які мають практичне значення.

Найбільш важливими барвниками оксазинового класу є Галлоціаніни. Галлоціаніни отримують з 95%-им виходом під час кип'ятіння метанольного розчину галлової кислоти і надлишку гідрохлориду *n*-нітрозодиметиланіліну. Барвники цього типу мають цінність для ситцедрукування і значною мірою використовуються в поєднанні з таніном та ацетатом хрому.



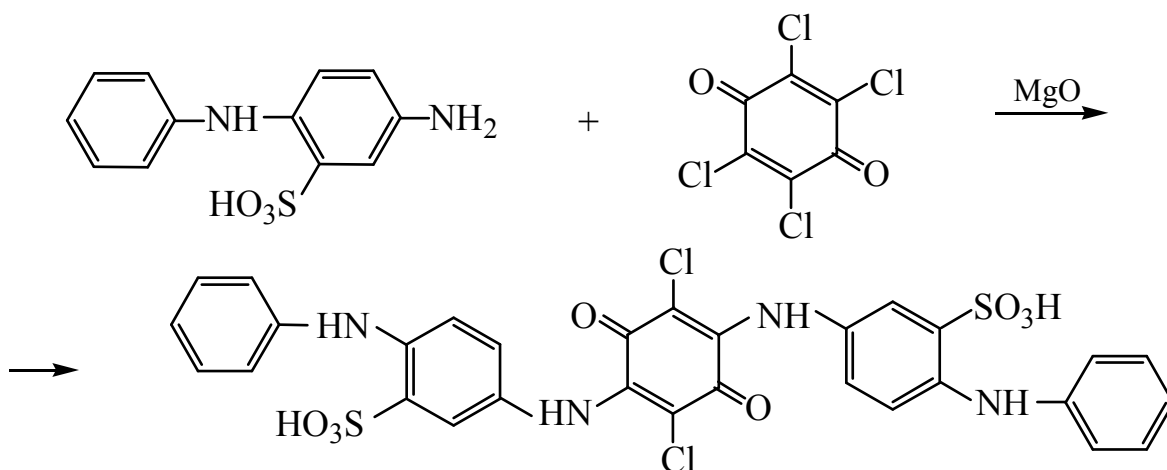
Галлоціанін

#### *Прямі барвники діоксазинового ряду*

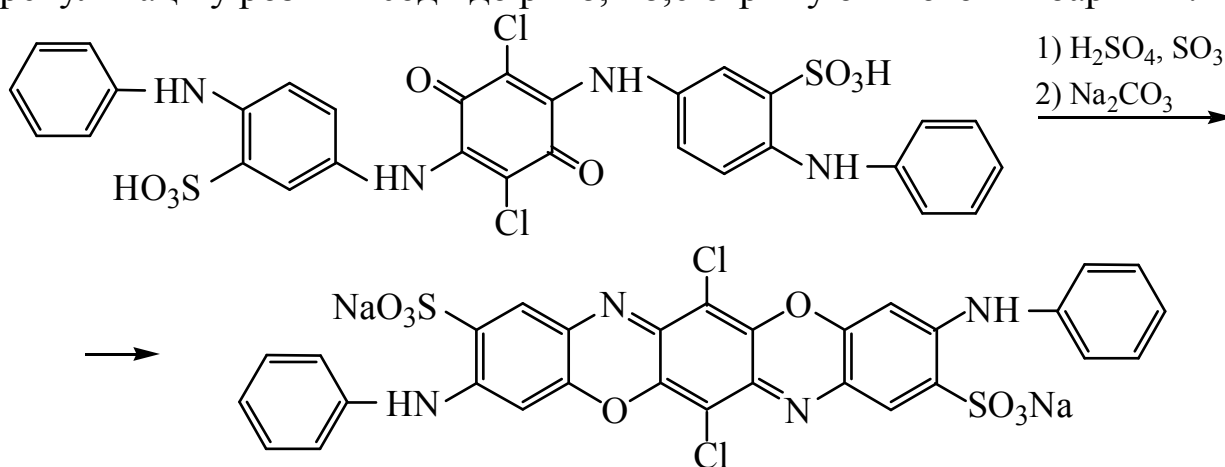
Новим і дуже важливим відкриттям в області оксазинових барвників було отримання прямих барвників для бавовни, які володіють винятковою стійкістю до світла. Яскраві сині барвники, які є діоксазинами, отримують конденсацією відповідних поліциклічних амінів з хлоранілом. Сульфогрупа може входити до складу аміну або сульфування є заключною стадією синтезу.

Так Прямий яскраво-блакитний світлостійкий отримують конденсацією хлоранілу з 4-амінодифеніламін-2-сульфо кислотою (неродовою кислотою) у присутності оксиду магнію за температури 60-61°C.



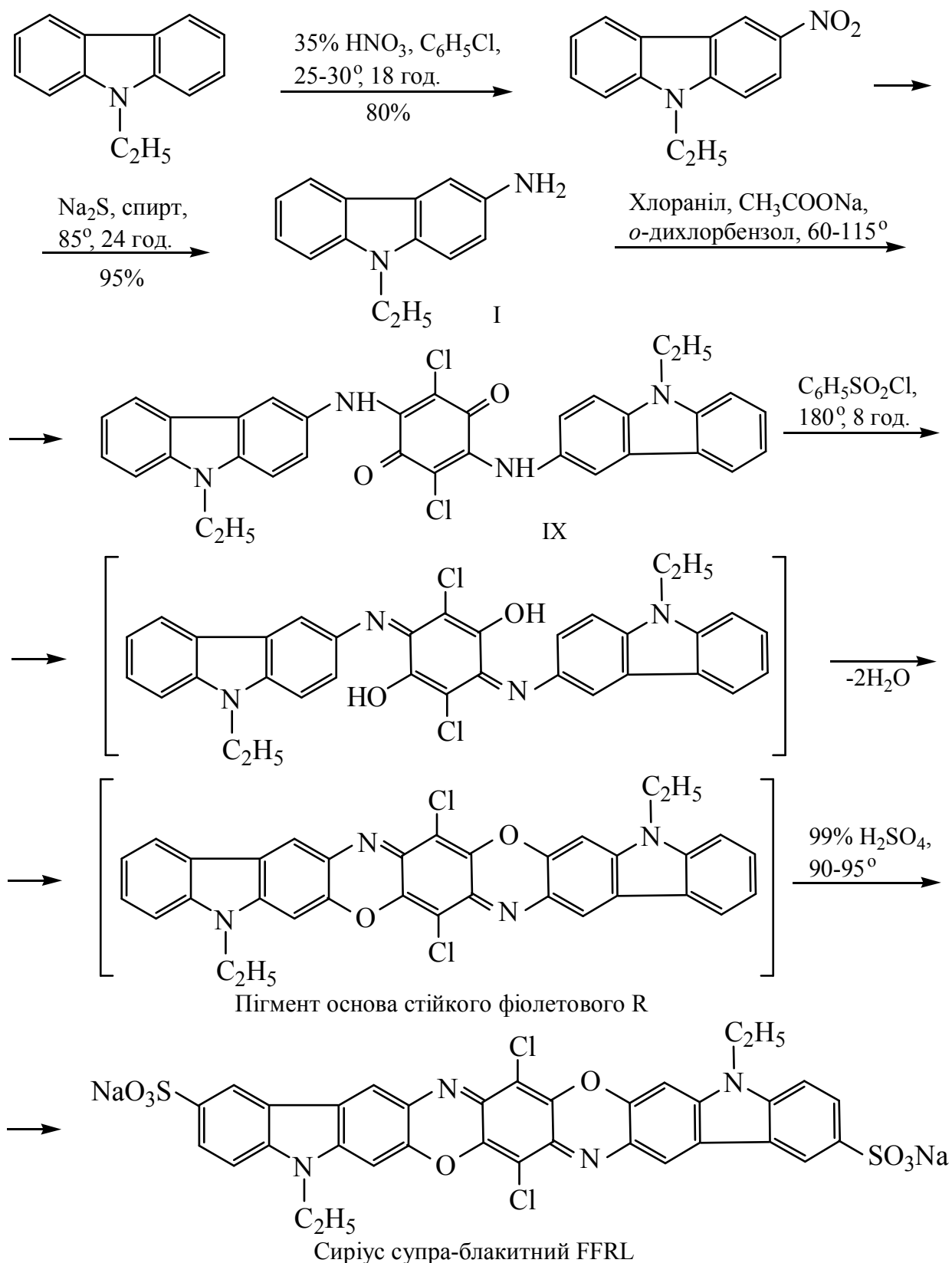


Окисну циклізацію проводять в олеумі за температури 35°C, а після репульпації у розчині соди до рН 8,4-8,6 отримують готовий барвник:



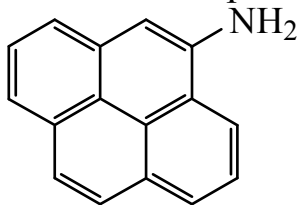
Прямий яскраво-блакитний світлостійкий

Сириус світло-блакитний FFGL також отримують конденсацією сполуки I з хлоранілом, але у піридиновому розчині. Амін, хлораніл ) та піридин перемішують по одній годині за температури 0°, потім за 15° і на кінець за 80°. Повільно охолоджують до 20°, продукт фільтрують, промивають і висушують за 40-45°. Цю температуру не бажано перевищувати, так як у продукті конденсації міститься кристалізований піридин (19-20%), який необхідний для наступної стадії реакції. Замикання циклу та сульфонування відбувається одночасно під час нагрівання продукту з 99,8% сульфатною кислотою, яку взято в 20-кратному розмірі за масою, за 95-100° впродовж 6-7 годин. Після додавання подрібненого льоду сульфо кислоту відфільтровують, промивають насиченим розчином кухонної солі, розчиняють у розчині карбонату натрію і висолюють. Товарний барвник містить 41,5% чистого барвника, підсвіченого Сириусом супра-зеленим ВВ, і доведений кухонною сіллю, ацетатом натрію та лугом Т до концентрації типу.



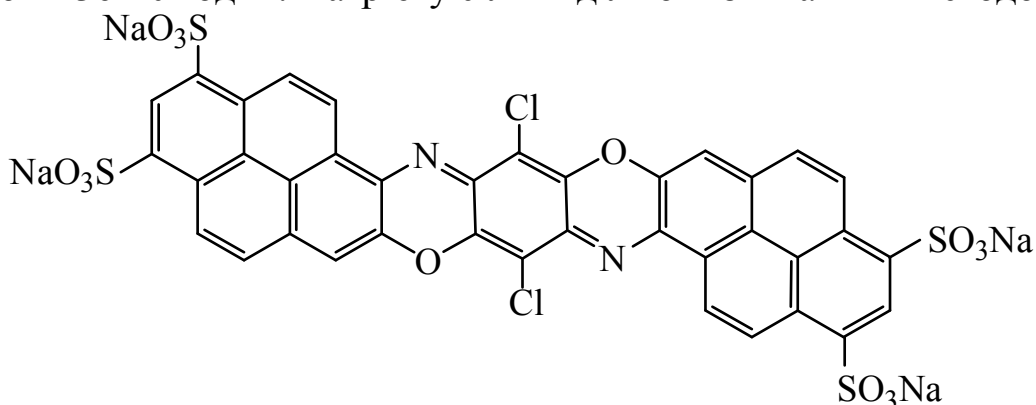
Сиріус світло-блакитний F3GL отримують із 1-амінопірену і хлоранілу. Пірен у вигляді 40%-ої водної пасти нітрується 22%-ою нітратною кислотою за 40-45°C впродовж 8 годин. Визначальне значення має концентрація нітратної кислоти, яка не повинна містити домішки заліза. Жовто-коричневий 1-нітропірен ( $t_{\text{гопл.}}$  148-150°) відновлюється в амін гідросульфідом натрію у кип'ячому водному

етанолі впродовж 7 годин. Після розбавлення і охолодження реакційної маси викристалізовується 1-амінопірен ( $t_{\text{топл.}}$  116-117°).



1-амінопірен

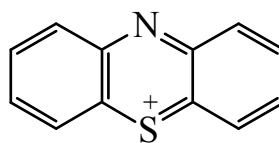
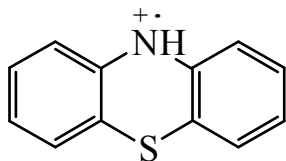
Конденсація 1-амінопірену з хлоранілом проводиться в середовищі *o*-хлорфенолу та етанолу в присутності ацетату натрію за 0-25°C впродовж 20 годин, циклізують дією *n*-толуенсульфохлориду і сульфують дією 15-кратної за масою кількості моногідрату за 20° впродовж 36-40 годин. Натрієву сіль виділяють звичайним методом.



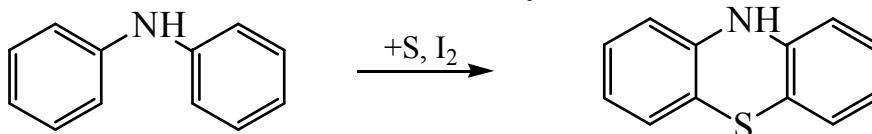
Сириус світло-блакитний F3GL

#### 5.5.4. Тіазини

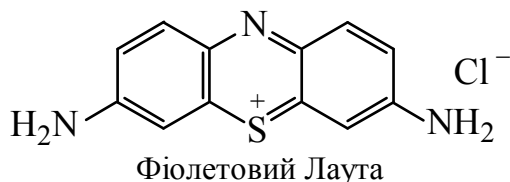
Фенотіазин – жовта кристалічна речовина з  $t_{\text{топл.}}$  184-185°C. Легко окиснюється, одноелектронне окиснення дає катіон-радикал, який втрачає протон або окиснюється до катіону:



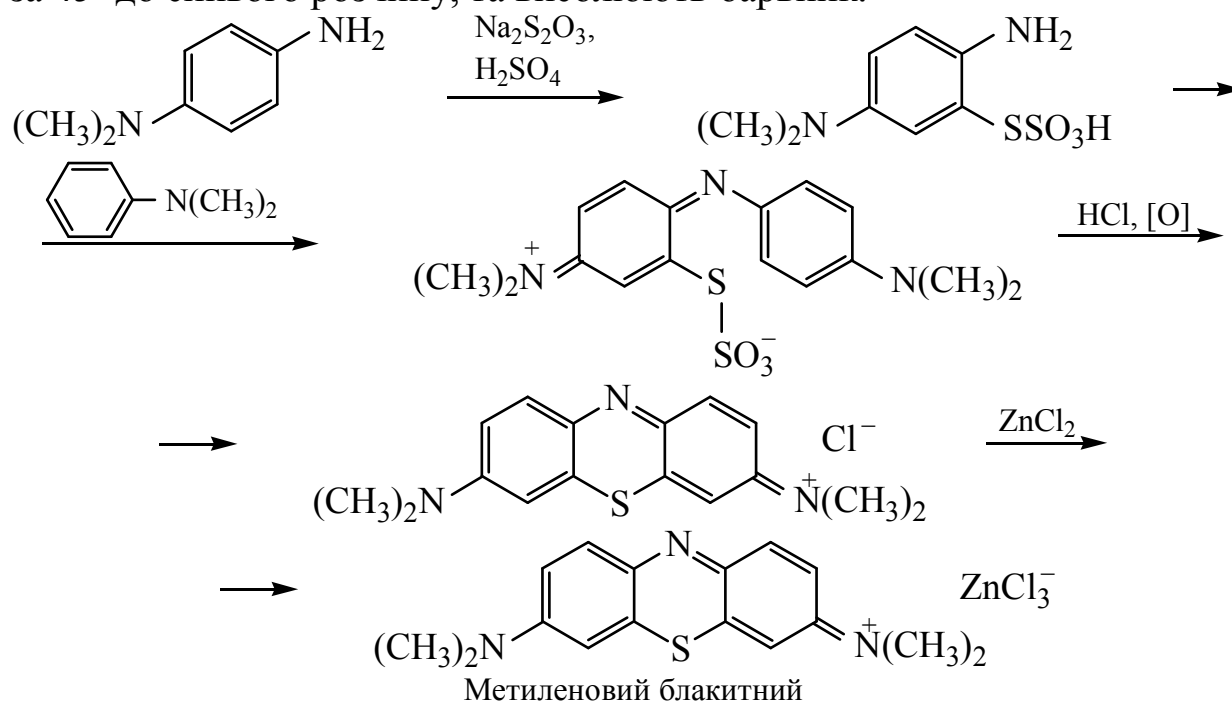
Фенотіазин отримують нагріванням дифеніламіну з сіркою у присутності каталітичних кількостей йоду:



Фіолетовий Лаута перший барвник тіазинового ряду, отриманий в 1876 році окисненням *n*-фенілендіаміну і гідрогенсульфіду хлоридом феруму в кислому розчині. Це загальна реакція, яка може бути використана для якісного визначення *n*-діамінів, а також гідрогенсульфіду, але непридатна для отримання тіазинів.



Метиленовий блакитний отримують обробляючи розчин *n*-амінодиметиланіліну дихроматом, дитіонітом натрію і сульфатною кислотою за температури від  $-1$  до  $-3^\circ$ , переводячи його в тіокислоту. Потім додають диметиланілін, сульфатну кислоту, дихромат і сульфат купруму та за нагрівання до  $90^\circ$  отримують індамін, який перетворюють в Метиленовий блакитний, додаючи хлоридну кислоту і хлорид цинку за  $45^\circ$  до синього розчину, та висолують барвник.



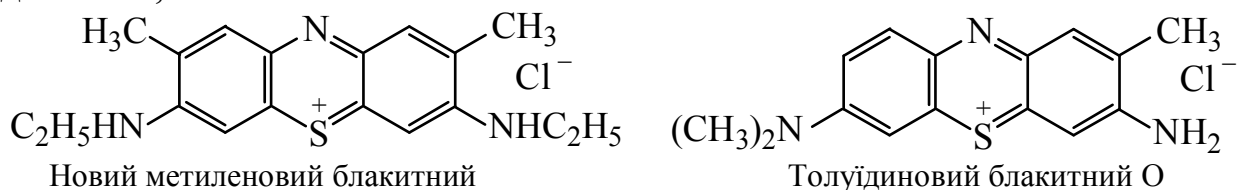
Сульфонування осаду, який отримують у синтезі Метиленового блакитного, дає цінний кислотний барвник.

Метиленовий блакитний продається у вигляді подвійної солі з хлористим цинком, використовується для фарбування, а у вигляді гідрохлориду, який не містить цинку – для ситцедрукування. Завдяки яскравості та чистоті відтінків Метиленовий блакитний широко використовується для фарбування та друкування бавовни по таніну та в менше для фарбування шовку, не дивлячись на малу стійкість до світла, характерною для класу основних барвників. Лаки із Метиленового блакитного цінуються не тільки в текстильній, але і в інших галузях промисловості. Метиленовий блакитний є окисно-відновним індикатором і може бути використаний, наприклад, при титруванні хлористим титаном і в йодометрії замість крохмалю.

Метиленовий блакитний придатний для фарбування біологічних препаратів, так як інтенсивно забарвлює тільки вибрані тканини, наприклад тканини периферійної нервової системи, не забарвлює інші

тканини. Метиленовий блакитний є одним із найпоширеніших барвників в бактеріологічній техніці для вивчення патогенних мікроорганізмів, наприклад туберкульозних бацил і бацил холери. Метиленовий блакитний використовується як реактив під час аналізу молока на туберкульоз. Випробовуване молоко не повинно знебарвлювати стандартний водний розчин барвника впродовж певного часу. Метиленовий блакитний використовується також в якості слабого і повільно діючого зовнішнього антисептика у випадку шкіряних захворювань.

Аналогом Метиленового блакитного, який отримують із *N*-моноетил-*o*-толуїдину та його *n*-амінопохідного, є Новий метиленовий блакитний, який дає червоніші відтінки, але володіє більшою стійкістю до світла, ніж Метиленовий блакитний.



Якщо *n*-амінодиметиланілінтіосульфокислоту конденсувати з *o*-толуїдином, то отримаємо Толуїдиновий блакитний О

Якщо Метиленовий блакитний обробити нітритною і нітратною кислотами, то утвориться Метиленовий зелений, напевно, найбільш стійкий зелений основний барвник (світлостійкість на акрилонітрилі 7-8).



### 5.6. Пігменти на основі арилкарбонієвих барвників

Більшість арилметанових барвників є катіонними барвниками, у яких як протиіон використовують хлорид- або сульфат-іони. Заміна цих іонів на іони фосфорновольфрамової, фосфорномолібденової, а краще на іони фосфорномолібденово-вольфрамової кислоти, призводить до утворення нерозчинних сполук. Колір та його інтенсивність при цьому майже не змінюється, а світлостійкість суттєво зростає. Отримані сполуки нетоксичні, що дозволяє використовувати їх для приготування типографських фарб, акварелей, кольорових олівців тощо.

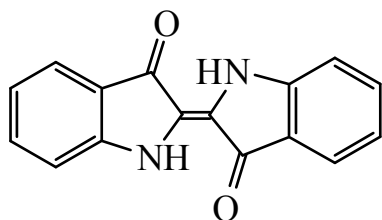
Для отримання таких пігментів основні барвники розчиняють за нагрівання у воді і осаджують їх дією водорозчинних солей відповідної кислоти. Пігменти цього ряду відрізняються високою яскравістю, інтенсивністю, стійкістю до світла та нагрівання.

## Розділ 6

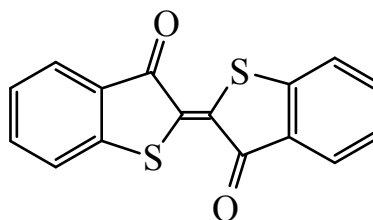
## ІНШІ БАРВНИКИ

## 6.1. Індигоїдні та тіоіндигоїдні барвники

Родоначальниками цього класу барвників є Індиго і Тіоіндиго червоний С

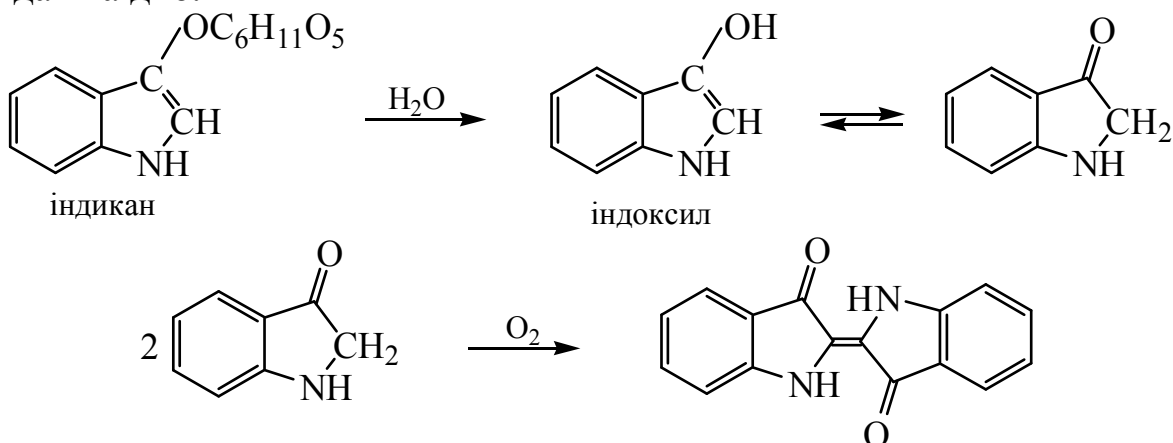


Індиго

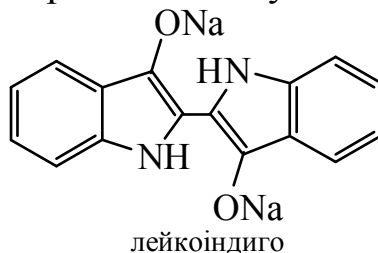


Тіоіндиго червоний С

Індиго із стародавніх часів добувався з листя тропічних рослин з роду *Indigofera* або з красильної вайди (*Isatis tinctoria*), що містять безбарвний глюкозид - індікан. Для цього листя замочували у воді. Екстракт, що містив індоксил, піддавали зброджуванню за інтенсивного перемішування для ефективного окиснення індоксилу до Індиго, який осідав на дно.



Індиго – нерозчинний у воді, спирті, бензолі, ефірі і оливах, кристалізується з нітробензолу, аніліну і інших висококиплячих органічних розчинників у вигляді блискучих темно-синіх ромбічних призм ( $t_{\text{топл.}}$  390-392° з розкладом). Під час відновлення в лужному середовищі дитіонатом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  або ронгалітом  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  утворює лейкоіндиго (від грецького «лаукос» – безбарвний).

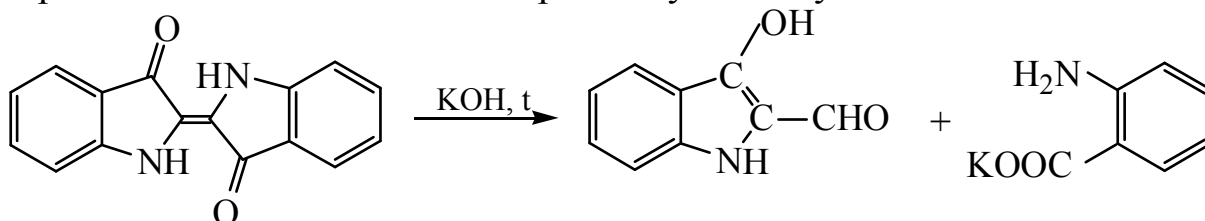


лейкоіндиго

Лейкоіндиго майже безбарвний і нерозчинний у воді, але його динатрієва сіль добре розчиняється. У процесі фарбування лейкоіндиго

адсорбується целюлозними і білковими волокнами, а після окиснення на волокні киснем повітря знов перетворюється в Індиго – нерозчинний у воді темно-синій барвник.

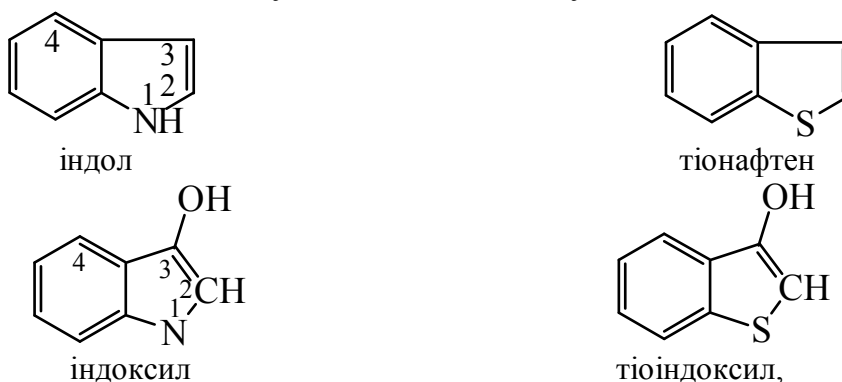
Під час нагрівання з лугом багато індигоїдних барвників гідролітично розщеплюються на дві сполуки; ідентифікацією цих сполук встановлюють будову барвника. Так, Індиго розкладається на 3-гідроксиіндол-2-альдегід і антранілову кислоту:



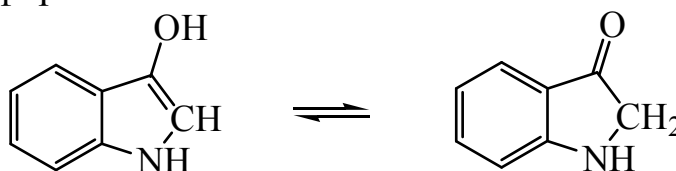
Під час перегонки продуктів взаємодії Індиго з гідроксидом калію утворюється анілін.

Тіоіндиго, що відрізняється більшою стабільністю до всіх реагентів, ніж індиго, стійкіший і до лужного розщеплення. Спиртовий розчин їдкою калі розщеплює тіоіндиго на тіоіндоксил, тіонафтенхінон і тіоіндогенід 3-гідрокситіонафтен-2-альдегіду, але багато похідних тіоіндиго не розщеплюються лугом. Окиснення тіоіндиго димлячою нітратною кислотою дає *o*-сульфобензойну кислоту.

Барвники цих класів мають хромофорну систему  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  і вони є похідними індоксилу або тіоіндоксилу:

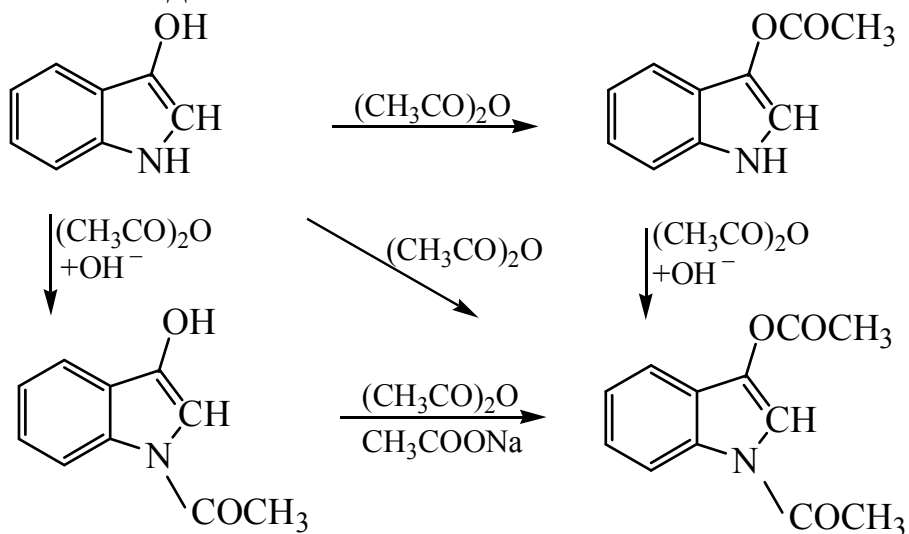


які існують у двох таутомерних формах, а рівновага зміщена в сторону утворення кето-форми:

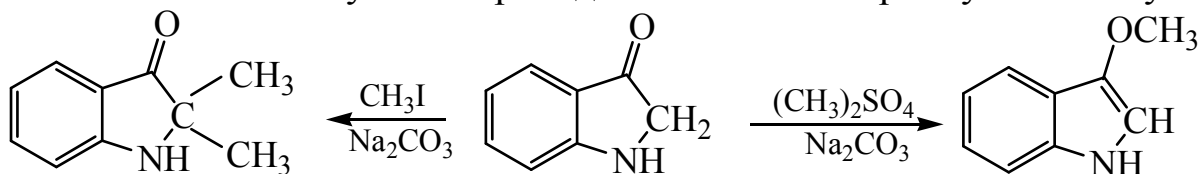


Завдяки кето-енольній таутомерії індоксил і тіоіндоксил здатні реагувати як феноли (наприклад, вступати в реакцію азосполучення в 2-положення), як карбонільні сполуки (наприклад з фенілгіdraзином дають фенілгідразони), за метиленовою групою вступають в реакції альдольної або складноєфірної конденсації. Вони легко окиснюються відповідно до Індиго і Тіоіндиго. Реакція окиснення проходить вже на

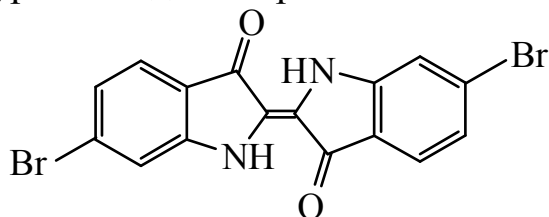
повітрі, але краще в лужному розчині у присутності солей феруму. Індоксил здатний ацилюватися як за атомами кисню і нітрогену, так і в два положення одночасно.



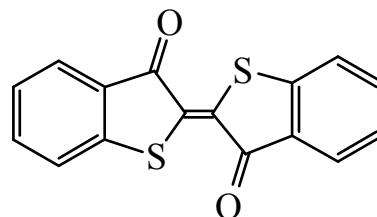
Натомість алкілювання проходить по атомах карбону і кисню:



Для утворення барвника два складники необхідно з'єднати. Такі сполуки можуть бути симетричними і несиметричними. До симетричних належать барвники утворені з однакових складників, що з'єднані через однакові положення. Наприклад, Індиго, Тирійський пурпур і Тіоіндиго червоний С:

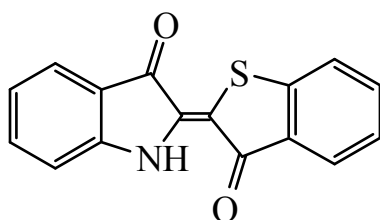


Тирійський пурпур  
(2,2'-*bis*-(6-індол)індиго)

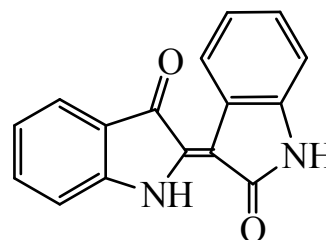


Тіоіндиго червоний С  
(2,2'-*bis*-тіонафтеніндиго)

До несиметричних належать барвники, що утворені з різних складників або з'єднані через різні положення. Наприклад, Циба фіолетовий А, Індирубін, Тіоіндиго яскраво-червоне R, Тіоіндиго яскраво-червоне:

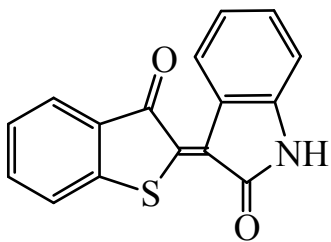


Циба фіолетовий А

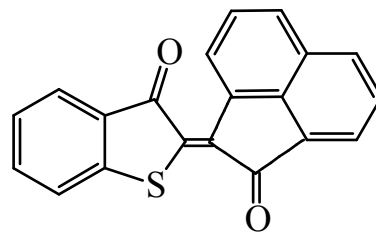


Індирубін,





Тіоіндиго яскраво-червоне R

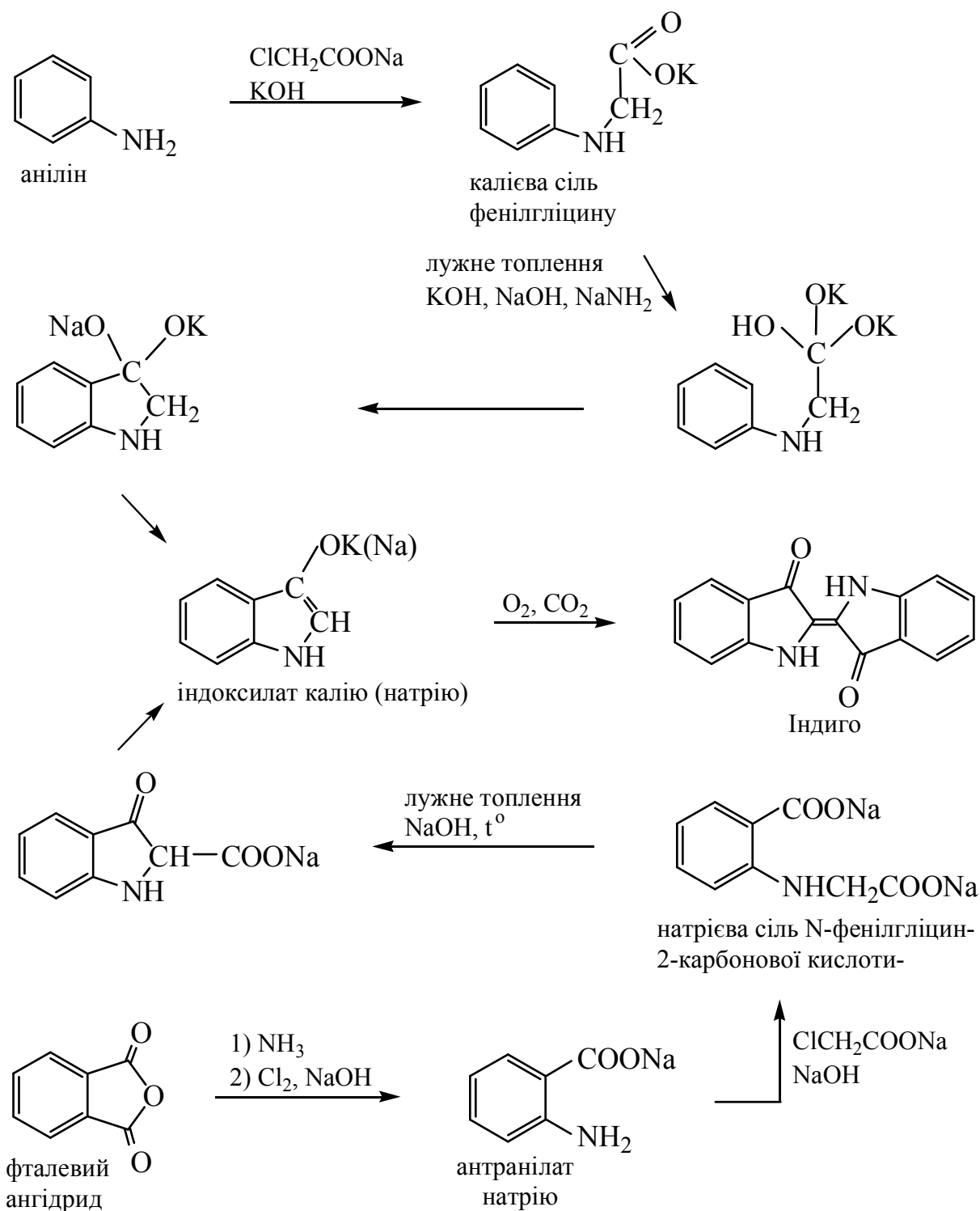


Тіоіндиго яскраво-червоне:

Зрозуміло, що несиметричних барвників набагато більше.

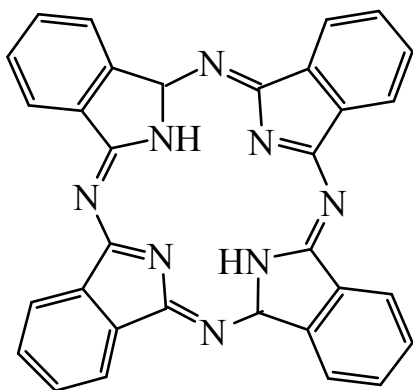
Галогеновмісні похідні Індиго є цінними барвниками, оскільки вони володіють більшою стійкістю, ніж Індиго, зокрема до хлору, і мають більшу спорідненість до волокна. Бромовання індиго проводять у висококиплячих розчинниках, зокрема в нітробензольному розчині або в концентрованому розчині сульфатної кислоти. Таким методом можна отримувати Тирійський (Античний) пурпур – легендарний барвник імператорів Риму, який зараз не викликає інтересу через тьмянний відтінок.

Розробка методів синтезу Індиго завжди цікавила хіміків. Ще Наполеон звернувся до вчених з проханням розробити промисловий метод синтезу. Але тільки в кінці XIX століття Байєром було розроблено і впроваджено методи синтезу Індиго з *o*-нітробензальдегіду та *o*-нітрокоричної кислоти. Сучасні методи за вихідну сировину використовують анілін або антранілову кислоту. У першому випадку синтез включає проміжне утворення калієвої солі фенілгліцину, її лужного топлення з сумішшю гідроксидів калію і натрію та амідом натрію до індоксилату натрію. За другим методом з антранілової кислоти отримують N-фенілгліцин-2-карбонову кислоту, яка у процесі лужного топлення дає індоксилат калію. Отримані індоксилати окиснюють киснем повітря до Індиго, осад відфільтровують, сушать і встановлюють на тип. З урахуванням всіх регенованих продуктів вихід складає понад 90%.

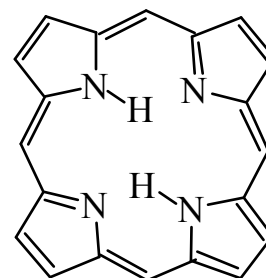


## 6.2. Фталоціанінові барвники

Фталоціанінові барвники (фталоціаніни) були відкриті пізніше барвників інших класів, у 1927-1928 рр. Їх будову було встановлено тільки в 1933 р., а промислове виробництво почалося з 1935 р. „Безметалевий” фталоціанін має таку будову:



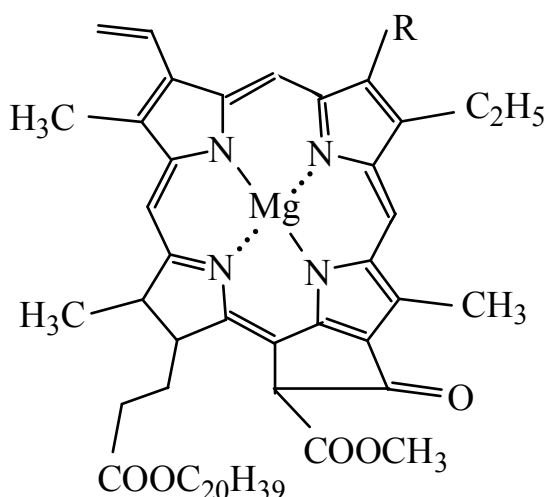
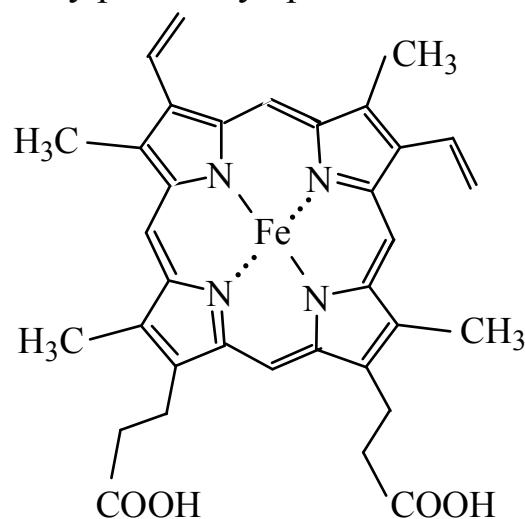
фталоціанін



порфірин

Тобто молекула складається з чотирьох ізоіндольних фрагментів, а фталоціанін є аналогом природних порфіринів.

За своєю будовою фталоціаніни дуже близькі до хлорофілу – зеленого пігменту листя, і гему крові – пігменту, який в поєднанні з протеїном утворює гемоглобін – забарвлену речовину крові ссавців.

хлорофіл ( $R=CH_3$  – хлорофіл *a*,  $R=CHO$  – хлорофіл *b*)

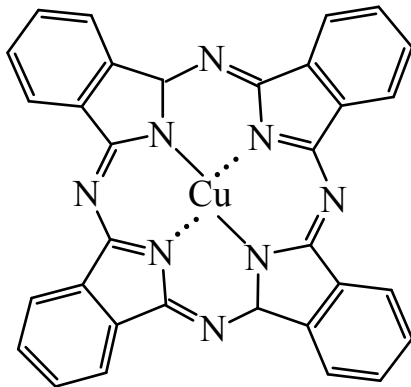
гем

Порфіринова система є плоскою ароматичною 16-центровою системою, що містить  $18\pi$ -електронів. У цьому випадку  $n = 4$  у правилі Хюккеля ( $4n + 2$ ). Ароматичність зумовлює її високу інертність, а відновлення однієї, двох, трьох або навіть усіх чотирьох зовнішніх подвійних зв'язків мало впливає на спектр, незважаючи на значне зменшення спряження.

Для порфірину характерні три максимуми поглинання: дуже інтенсивний у короткохвильовій ділянці спектру  $\lambda_{\text{макс}}$  398 нм і  $\epsilon_{\text{макс}}$  112200; два малоінтенсивних у видимій ділянці спектру. Колір порфіринів, у яких короткохвильовий максимум знаходиться в УФ-частині спектру (тобто  $\lambda_{\text{макс}} < 400$  нм), зумовлений довгохвильовим максимумом (за  $\sim 550$  нм), тому вони червоні. Типовим прикладом служить гем. Якщо ж короткохвильовий максимум знаходиться у видимій частині спектру ( $> 400$  нм), то додається жовта складова кольору. Цим пояснюється

зелений колір хлорофілу. Поєднання жовтого і синього кольорів дає зелений колір хлорофілу.

Фталоціаніни утворюють солі з Na, K, Ca, Ba, Cd і комплексні сполуки з Cu, Ni, Co, Fe, Cr і іншими металами. Найбільш важливим є фталоціанін купруму:



фталоціанін купруму

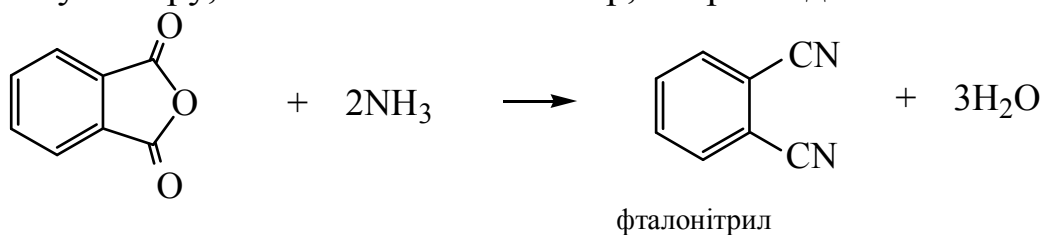
У фталоціаніну купруму два максимуми поглинання: інтенсивний у короткохвильовій ділянці спектру  $\lambda_{\text{макс.}} 325 \text{ нм}$  і  $\epsilon_{\text{макс.}} 57540$ ; дуже інтенсивний у видимій ділянці спектру  $\lambda_{\text{макс.}} 678 \text{ нм}$  і  $\epsilon_{\text{макс.}} 218800$ . Тому фталоціаніни володіють високою фарбуючою здатністю і чистим відтінком, так як поглинання в короткохвильовій ділянці спектру мала впливає на прекрасний бірюзовий колір фталоціанінів.

Для фталоціанінів як пігментів характерні яскраві кольори (сині та зелені), висока фарбуюча здатність і достатня стійкість до нагрівання, дії світла, кислот і лугів. Наприклад, фталоціанін купруму сублімується без розкладу за  $550\text{--}580^\circ\text{C}$ , його розчиняють і виділяють без розкладу з концентрованої сульфатної кислоти. Важливою особливістю фталоціанінів є відносна легкість, з якою вони вступають в реакції електрофільного ароматичного заміщення. Реакція сульонування проходить доволі легко, але нітратна кислота руйнує фталоціанінове кільце.

Фталоціанін купруму і його похідні, володіють поліморфізмом, тобто вони можуть існувати більш ніж в одній кристалічній модифікації. У випадку фталоціаніну купруму існують дві поліморфні модифікації – метастабільна тонко кристалічна з червоним відтінком  $\alpha$ -форма і стабільніша  $\beta$ -форма, що має менш цікавий зеленіший відтінок і нижчу інтенсивність поглинання.

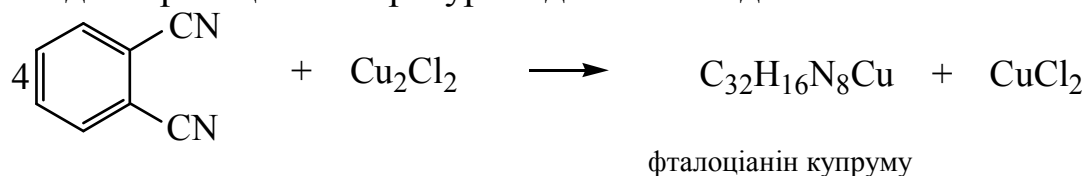
Безпосередньо чисті кристалічні фталоціаніни, які отримують під час синтезу, є  $\beta$ -формою і не мають цінності як пігменти. Для забезпечення високої дисперсності їх розчиняють у концентрованій сульфатній кислоті і виливають на воду з диспергатором або розмелюють з кухонною сіллю, що дозволяє отримати тонкокристалічну  $\alpha$ -форму, саме яку і використовують як пігмент. Випуск  $\alpha$ -форму слід стабілізувати, оскільки виявляє нестабільність у композиціях і поступово перетворюється у грубокристалічну непігментну  $\beta$ -форму.

Найкращі результати отримання фталоціаніну купруму дає метод синтезу із фталонітрилу. Останній синтезують безперервним пропускання за 400-430°C парів фталевого ангідриду і амоніаку через контактну камеру, яка містить каталізатор, наприклад боксит:

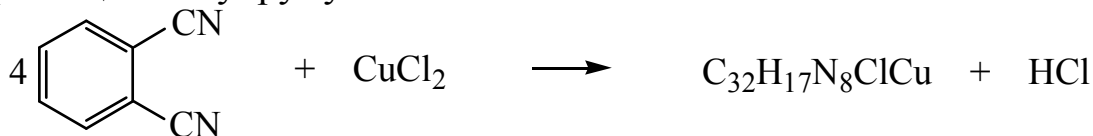


Замість фталевого ангідриду можна брати *o*-ксилен; підбір каталізатора дозволяє окиснити *o*-ксилен у фталевий ангідрид і перетворити останній у фталонітрил.

Для отримання фталоціаніну купруму суміш фталонітрилу з хлоридом купруму(I) нагрівають до 140°C. У результаті виділення тепла під час реакції температура піднімається до 260-300°C:



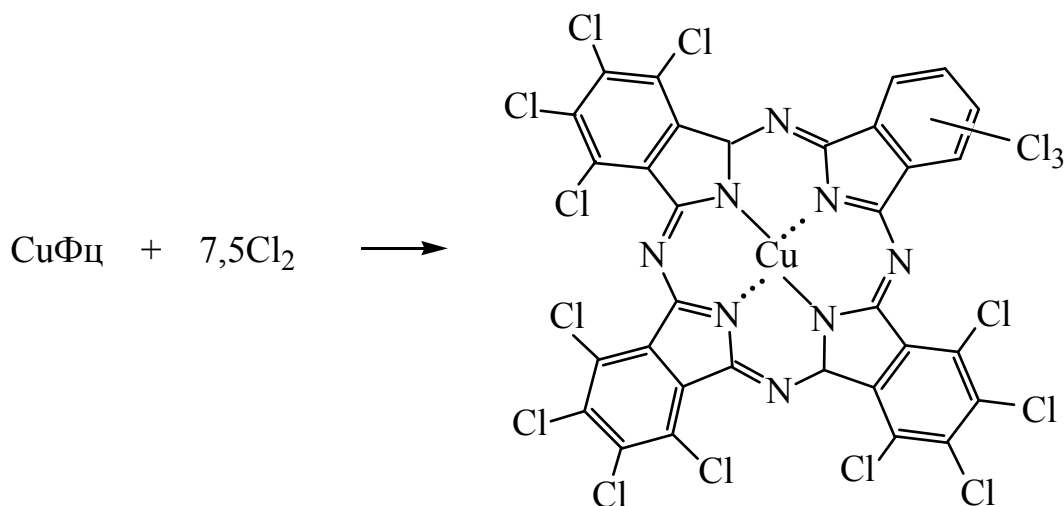
Утворений  $\text{CuCl}_2$  перетворює частину фталоціаніну в 4-хлорфталоціанін купруму:



Домішка хлорфталоціаніну купруму дозволяє отримувати пігмент у вигляді стійкої  $\alpha$ -форми і надає зеленуватий відтінок отриманому пігменту.

Диспергуванням фталоціаніну купруму отримують Пігмент блакитний фталоціаніновий

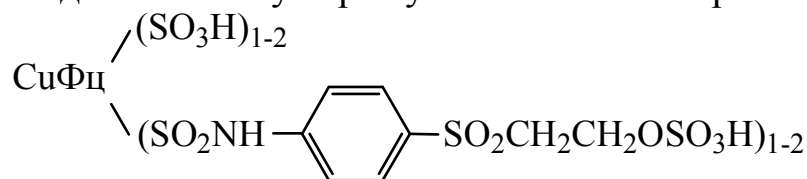
Безпосереднім хлоруванням у розплаві хлоридів алюмінію і натрію за температури 190-200°C вдається ввести в молекулу фталоціаніну 15 атомів хлору:



Таким чином отримують напівпродукт для Пігменту зеленого фталоціанінового.

Натрієві солі сульфованих похідних фталоціаніну добре розчиняються у воді, мають спорідненість до целюлозних волокон і використовуються як прямі барвники. Так, Прямий бірюзовий світлостійкий отримують дисульфонуванням фталоціаніну купруму 25%-ним олеумом за нагрівання до 60°C.

Галоген-, сульфо- і особливо хлорсульфонові похідні можуть бути заміщені на інші функціональні групи, що дозволяє суттєво розширити асортимент фталоціанінових барвників. Для введення залишку хлорсульфонової кислоти Пігмент блакитний фталоціаніновий обробляють хлорсульфоновою кислотою за 135-138°C і хлористим тіонілом за 90-92°C. Амідуванням сульфохлориду сульфокислоти фталоціаніну купруму ароматичними амінами з активною вінілсульфоновою групою отримують активні барвники. Так, у разі використання похідного аніліну отримують Активний бірюзовий 5Т:

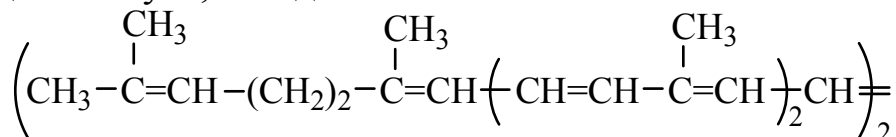


Амідуванням сульфохлориду фталоціаніну купруму N,N-диметилпропандіаміном у водно-лужному середовищі отримують Спирторозчинний блакитний фталоціаніновий:



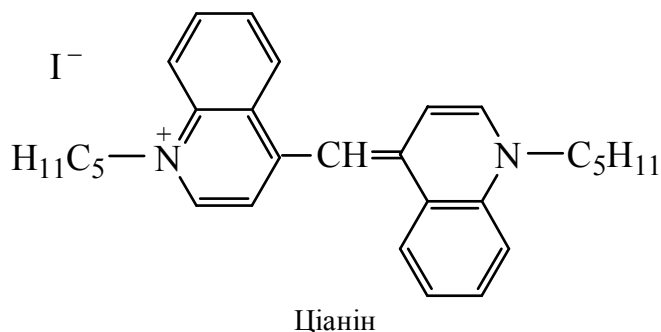
### 6.3. Поліметинові барвники

Сполука, яка надає помідору жовто-червоне забарвлення – лікопін, каротиноїдна сполука, склад якої можна вважати точно встановленим:



лікопін

Молекула барвника складається із 40 атомів карбону і 56 атомів гідрогену, отже є ненасиченим гідрокарбоном із подвійними зв'язками, які відділені один від одного простими зв'язками. За структурою молекули лікопін можна віднести до поліметинових барвників, так як його колір визначається наявністю спряженої системи зв'язків, що складаються з метинових груп. Першим представником цього класу барвників був Ціанін,



тому барвники цієї групи виділяють як ціанінові. До поліметинових барвників відносять і структури, що містять азаметинові групи.

Введення на кінці молекули електронодонорного і електроноакцепторного замісників дозволяють отримати глибоке забарвлення навіть у разі короткого ланцюга спряжених зв'язків. Такими замісниками відповідно найчастіше є ароматичні та гетероароматичні сполуки, що містять нейтральний атом нітрогену, та гетероароматичні, що містять кватернізований атом нітрогену. Системи, що містять атоми оксигену та сульфуру використовують зрідка.

За структурою місткової системи розрізняють:

- карбоціаніни  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ , у разі збільшення числа етенових груп –  $-\text{CH}=\text{CH}-$  відповідно ди-, три- і т.д. карбоніаніни;
- геміціаніни  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ;
- азакарбоціаніни  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR}-$ ;
- діазакарбоціаніни  $-\text{CH}=\text{N}-\text{NR}-$ ;
- триазакарбоціаніни  $-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-$ ;
- діазагеміціаніни  $-\text{N}=\text{N}-$  (розглядалися у розділі азобарвників).

За природою замісників розрізняють симетричні і несиметричні поліметинові барвники.

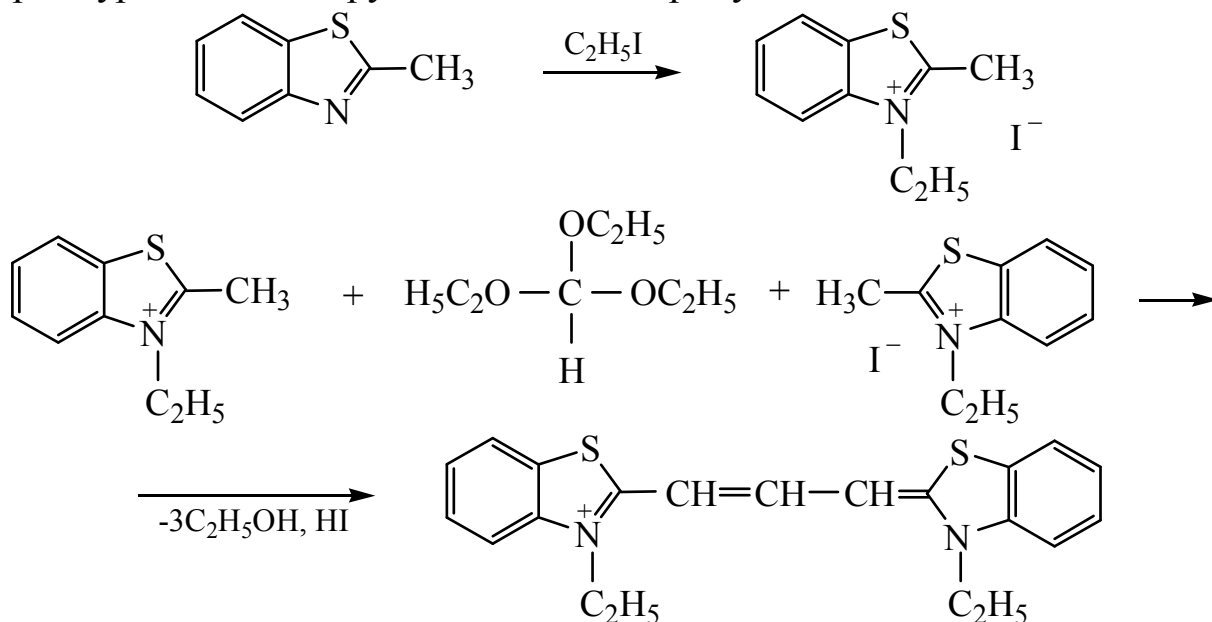
Для поліметинових барвників, як правило, характерна вузька смуга поглинання і дуже яскраві та чисті кольори. Азаполіметинові барвники мають колір від жовтого до синього, діазагеміціаніни від червоного до синього, геміціаніни в основному червоні, азакарбоціаніни – зеленувато-жовті, триазакарбоціаніни – жовті.

У разі фарбування білкових матеріалів поліметинними барвниками отримують забарвлення з низькою світлостійкістю. Світлостійкість зростає у разі використання діаза- і триазакарбоціанінів.

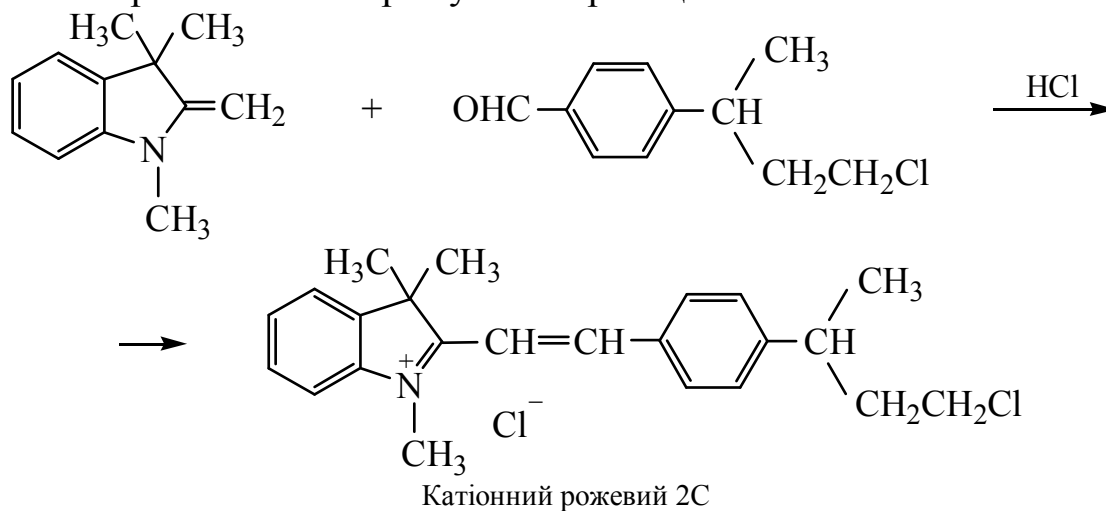
Але на синтетичних волокнах – ацетаті целюлози і особливо акрилонітрилі забарвлення має високу світлостійкість (6-7 за восьмибальною шкалою). Тому поліметинові барвники використовують як катіонні майже виключно для фарбування акрилонітрильних волокон. Для цих цілей використовують дізакарбоціанінові, геміціанінові і особливо дізагеміціанінові барвники.

Методи синтезу поліметинових барвників залежать від структури місткової системи і природи замісників.

Симетричні моноціаніни отримують конденсацією гетероциклу, що містить активовану метиленову групу, з гетероциклом, що містить рухливий замісник. Так Ціаніновий барвник отримують N-алкілуванням 2-метилбензотіазолу етильйодидом та конденсацією дією ортомурашиного етеру і оцтового ангідриду:

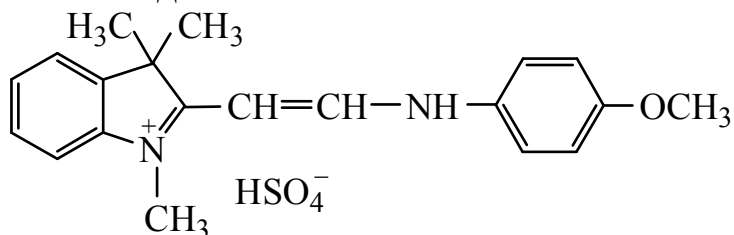


Несиметричні геміціаніни отримують конденсацією двох нітрогеновмісних сполук, з яких одна є альдегідом. Наприклад, Катіонний рожевий 2С отримують за реакцією:



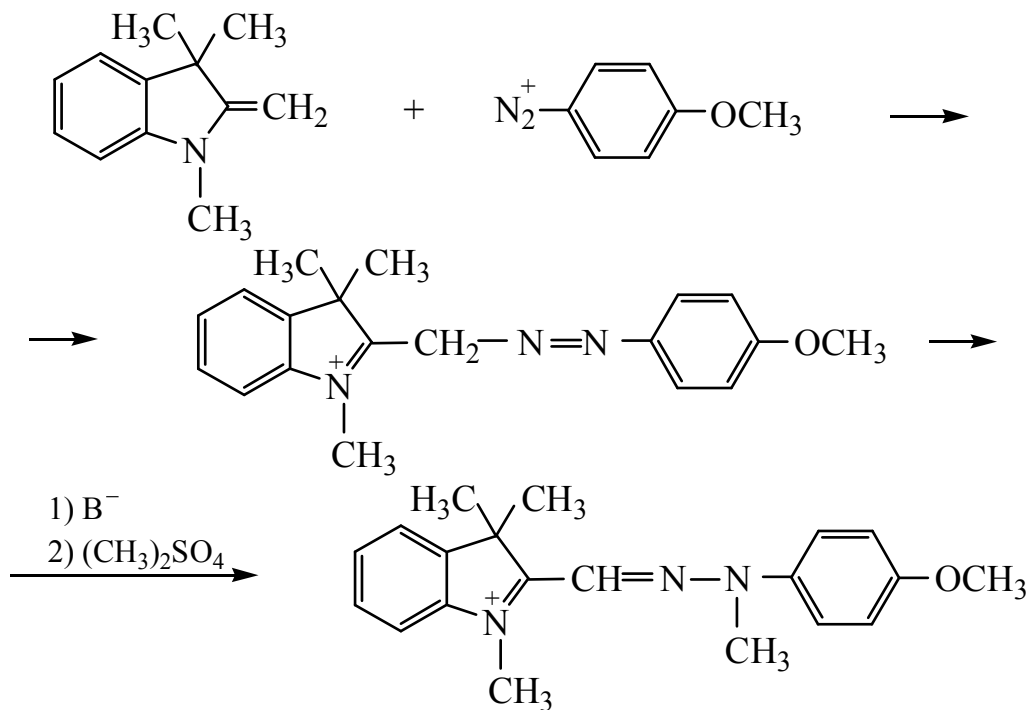


У разі використання похідних аніліну конденсацією з альдегідами отримують азакарбоціаніни. Так, для отримання Катіонного жовтого 43 використовують 4-анідин:



Заміна одного атома карбону в містку на атом нітрогену зменшує інтенсивність спряження, тому барвники цього ряду, як правило, жовті.

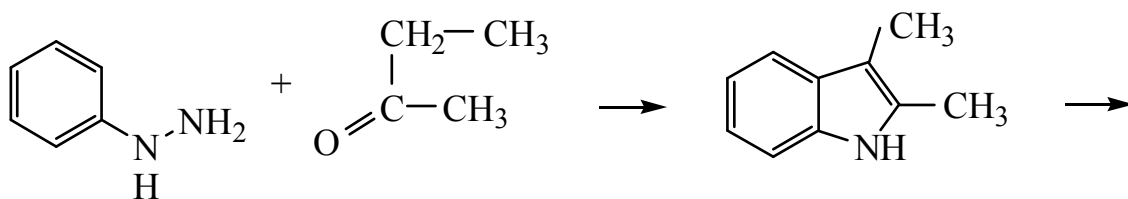
Оснóвний жовтий – діазокарбоціаніновий барвник – отримують азосполученням з 2-метилєн-1,3,3-триметиліндолом з діазотованим 4-анізидином і наступною кватернізацією атома нітрогену місткової системи:

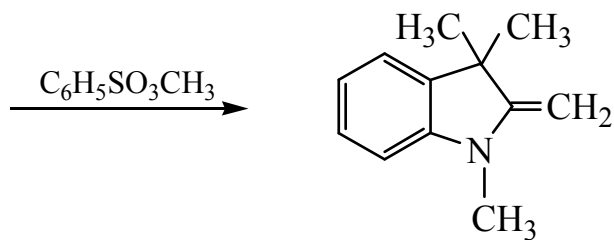


Оснóвний жовтий

Оснóвний жовтий зафарбовує поліакрилонітрил в яскравий золотисто-жовтий колір, а забарвлення має високу світлостійкість.

2-Метилєн-1,3,3-триметиліндол можна отримати конденсацією фєнілгїдразину з єтилметилкетоном, гєтероциклїзацією отриманого гїдразона за Фїшером за 95-98°C у присутності кислот Льюїса та діалкілуванням метиловим естером бензенсульфонової кислоти за 170°C.





#### 6.4. Нітро- і нітрозобарвники

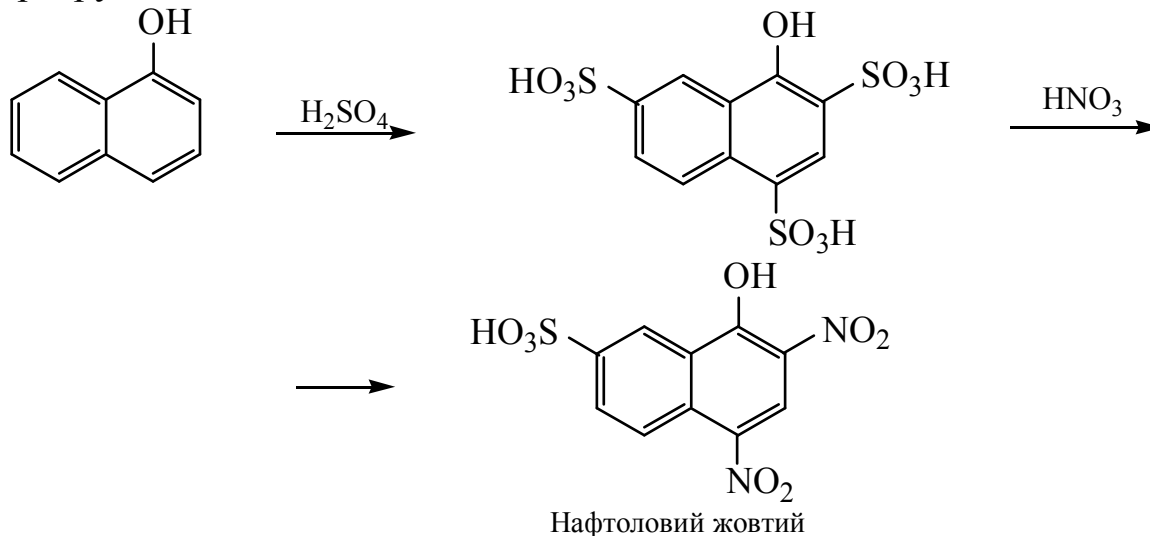
До невеликої за кількістю представників групи нітро- і нітрозобарвників відносять ароматичні сполуки, забарвлення яких пов'язане, в основному, з наявністю в ланцюзі спряження сильних електронаакцепторних нітро- і нітрозогруп та сильних електродонорних гідрокси- і аміногруп. Молекула таких сполук, як правило, невелика, і відповідно вони мають неглибокі кольори.

Нітробарвники мають забарвлення від жовтого до оранжевого, а у випадку неяскравих барвників – коричневого. Обмежене використання нітробарвників зумовлене їх низькою світлостійкістю. Представник цього класу барвників – пікринову кислоту (тринітрофенол) використовували ще у XVIII сторіччі для фарбування шовку у зеленувато-жовтий колір і саме її можна вважати першою синтетичною сполукою, яку використовували як барвник.

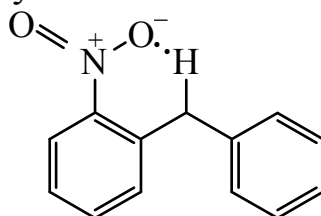
Нітрозобарвники випускаються у формі металокомплексів і можуть мати більш глибокі кольори.

Нітробарвники можуть містити атоми Cl, групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  і деякі інші замісники.

Із нітробарвників, які містять тільки гідроксигрупи, деяке значення має тільки Нафтоловий жовтий, який відноситься до кислотних барвників. Для його отримання  $\alpha$ -нафтол сульфують до 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоти, потім нітрують, при цьому сульфогрупи в *o*- і *n*-положеннях до гідроксигрупи заміщаються нітрогрупами:

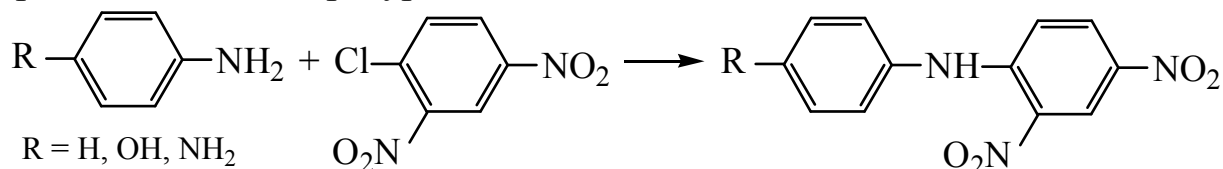


Нітрофеніламіни теж мають неглибоке забарвлення і мають менш чистий жовтий колір. Введення нітрогрупи в *орто*-положення викликає більш глибоке батохромне зміщення. Так, для аніліну  $\lambda_{\text{макс.}}$  282 нм, 2-нітроаніліну  $\lambda_{\text{макс.}}$  403 нм, 4-нітроаніліну  $\lambda_{\text{макс.}}$  375 нм. Крім того *орто*-заміщені похідні володіють дещо вищою світлостійкістю за рахунок утворення водневого зв'язку.

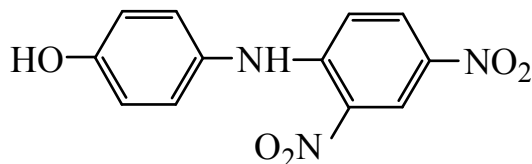


Алкилування та арилювання аміногрупи поглиблює забарвлення і, що більш важливе, значно збільшує світлостійкість. Тому більш практичне значення мають саме похідні *о*-нітродифеніламіну.

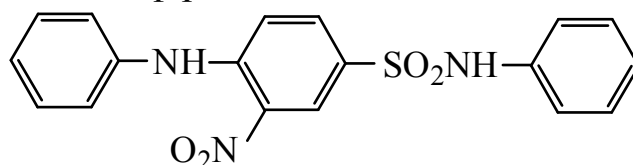
Введення одної або краще кількох електроноакцепторних груп в ароматичне ядро збільшує активність таких субстратів в реакціях нуклеофільного заміщення. Тому основним методом синтезу нітробарвників є взаємодія ароматичних амінів з хлорбенzenами, що містять в *орто*- і *пара*-положеннях щонайменше одну нітрогрупу. Кращі результати отримують за наявності двох нітрогруп або нітрогрупи і іншого акцептора (атома хлору, сульфамідної групи тощо). У випадку кислотних барвників другою групою є сульфогрупа. Реакція проходить за температури 100-150°C.



Невеликі розміри молекули таких барвників дозволяють використовувати їх як дисперсні барвники, особливо для щільного поліефірного волокна. Наприклад, Дисперсний жовтий стійкий 2Ч:

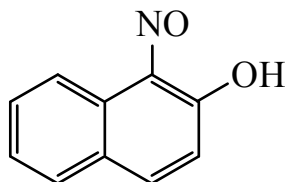


Дисперсний жовтий поліефірний:



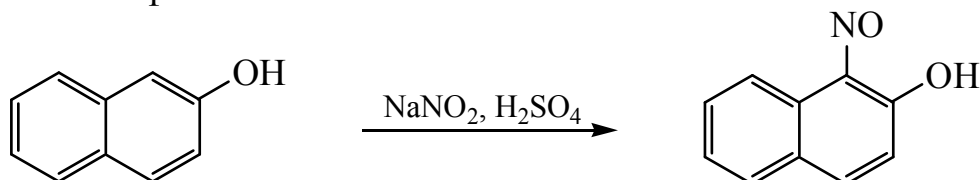
Нітрозобарвники містять нітрозогрупи і в *орто*-положенні до неї гідроксильну групу. Таким чином, за будовою вони близькі до нітробарвників, які містять гідроксигрупи.

Найбільше значення мають барвники похідні 1-нітрозо-2-нафтолу:

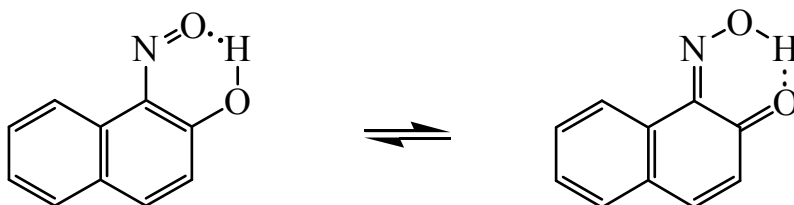


Отримують нітробарвники дією нітритної кислоти на відповідні феноли або нафтоли, причому проходить реакція нітрузування.

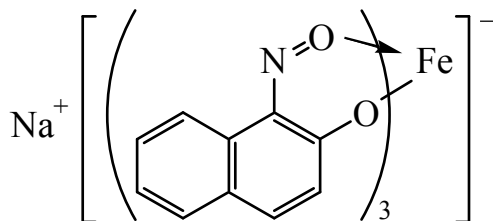
Наприклад, 1-нітросо-2-фенол утворюється дією нітритної кислоти на 2-нафтол:



Нітробарвники існують і реагують в двох таутомерних формах – нітросооксисполук і хінооксимів, причому, остання переважаюча. Обидві форми присутні в розчині 1-нітросо-2-фенолу і знаходяться в рівновазі:

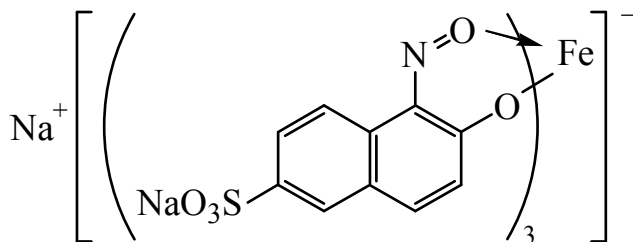


*o*-Нітросогідроксипохідні утворюють комплекси з багатьма металами (з солями феруму – зелені, хрому – коричневі, цинку – жовті), але значення мають тільки комплекси феруму(II). Наприклад, Пігмент зелений є комплексом аніонного типу:



Металізація проходить вже за кімнатної температури в лужно-содовому розчині. Легкість утворення забарвлених комплексів використовується в аналітичних цілях для виявлення катіонів кобальту і феруму.

У разі введення в 6-положення сульфо- або сульфамідної групи отримують кислотні барвники. Наприклад, Кислотний зелений 4Ж:



### 6.5. Оптичні відбілювачі

Під час розгляду теорії утворення кольору вказувалася можливість того, що частина поглинутої молекулою енергії може втрачатися у вигляді тепла. Тоді збуджена фотоном молекула буде випромінювати світло з меншою енергією. Таке явище називається флуоресценцією. Це явище знайшло цікаве застосування для надання поживкловому матеріалу білизни. Доповнюючим кольором для жовтого є синій. Відповідно, якщо на поживклий матеріал нанести невелику кількість синього барвника, який доповнює спектр відбитого проміння до білого, матеріал здаватиметься нам чисто-білим. Такий же результат дає нанесення речовини, що поглинає світло у вузькій ділянці ближнього ультрафіолетового світла на 340-400 нм і має здатність до синьої флуоресценції в інтервалі 415-460 нм. У такому разі речовина буде компенсувати поглинути частину світла, а матеріал буде здаватися білішим, ніж він дійсно є. Речовини, що володіють такою властивістю, називають оптичними відбілювачами. Оптичні відбілювачі можна розглядати як безбарвні флуоресцентні барвники.

Оптичні відбілювачі використовуються як звичайні барвники і мають мати ті ж властивості, що і барвники для певного виду матеріалу. Надання матеріалу білизни є доповнюючою процедурою під час прання білизни і тому оптичні відбілювачі для тканин вносять безпосередньо до миючих засобів. У такому разі їм висувають додаткові вимоги, що забезпечують їх функціональне використання під час прання: сумісність з миючими засобами і стійкість за даних умов. Для бавовни і синтетичних целюлозних волокон оптичні відбілювачі повинні мати субстантивність, для вовни властивості кислотних барвників і т.д.

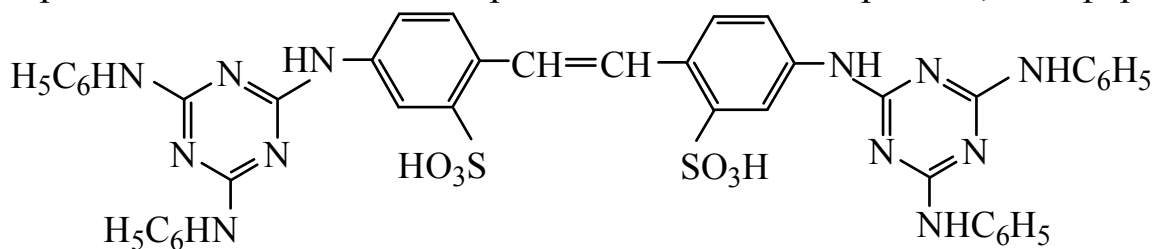
Для отримання чисто-білого синтетичного матеріалу, якщо його формування проходить у розтопленому вигляді, оптичний відбілювач може вноситися в гарячу масу, і відповідно, повинен бути термічно стійким і мати здатність до рівномірного розподілу по об'єму матеріалу під час виробництва і зберігання.

Як оптичні відбілювачі використовують похідні стильбену, піразоліну, кумарину, нафтиліміду, бензоксазолу та інші.

Найбільш широке застосування як оптичні відбілювачі для целюлозних матеріалів і поліамідів знаходять продукти бісацилювання діаміностильбендисульфокислоти похідними ціанурхлориду. Вони володіють помірними колористичними стійкісними властивостями, вельми стійкі до дії перборатних і персульфатних хімічних відбілювачів. Вони мають полосу поглинання за 350+3 нм і максимум флуоресценції в інтервалі 432-442 нм, тобто у синій ділянці спектру. Введення амінних та спиртових замісників у молекулу хлористого ціануру не змінює максимуму поглинання, але сприяє наданню

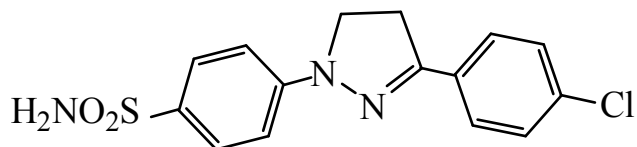
відбілювачу необхідних властивостей. Наявність алкіламіногруп сприяє відбілюванню паперу, бавовни. Ариламиногрупи збільшують спорідненість до целюлозних волокон. Збільшення числа сульфогруп сприятливе для відбілювання поліамідних волокон. Метоксигрупи збільшують відбілюючий ефект і стійкість до дії кислот..

Оптичні відбілювачі випускаються під назвою білофорів (бланкофорів). До назви додають букви, що характеризують відтінок та матеріал для якого відбілювач рекомендований. Наприклад, Білофор ЦП

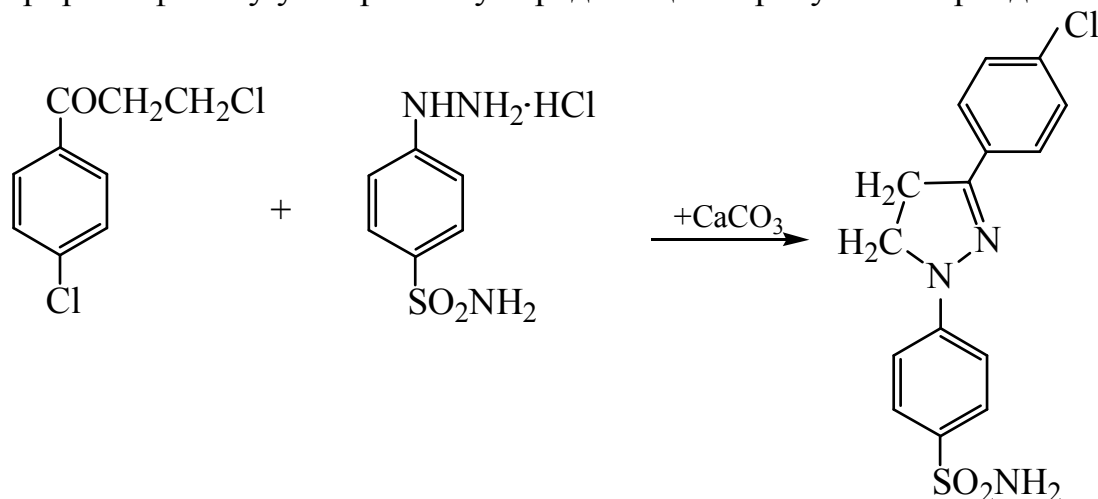


додається до миючих засобів для целюлозних і поліамідних волокон.

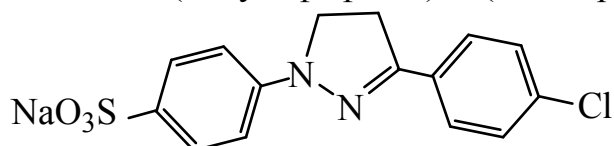
Властивості оптичних відбілювачів виявляють похідні 1,3- і 1,3,5-піразоліну. Так, Оптичний відбілювач 1-(4'-сульфамойл)-3-(4''-хлорфеніл)-піразолін



використовується у високодисперсній формі з диспергатором НФ для оптичного відбілювання шовку, капрону і нітрону. Його отримують конденсацією на кипу хлоргідрату фенілгідазин-4-сульфаміду і 3',4-дихлорпропіофенону у спиртовому середовищі за присутності крейди.

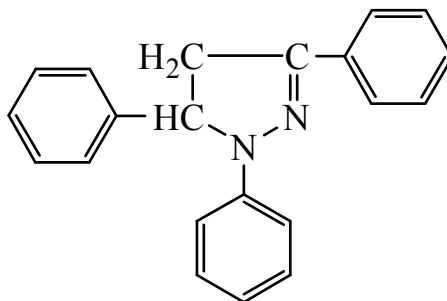


Оптичний відбілювач 1-(4'-сульфофеніл)-3-(4''-хлорфеніл)-піразолін

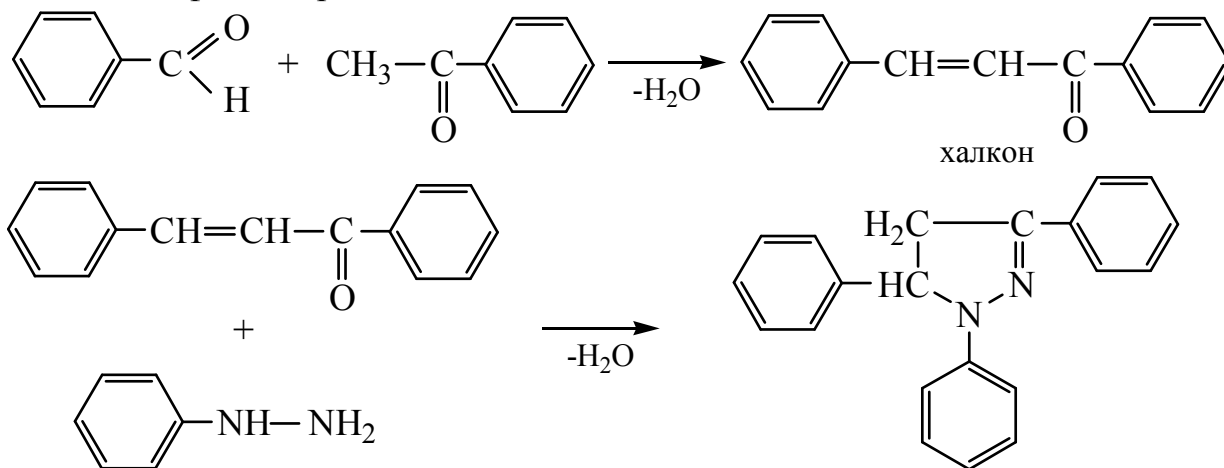


використовується у високодисперсній формі з диспергатором НФ для оптичного відбілювання шерсті, хутра, шовку і капрону шляхом поверхневого відбілювання.

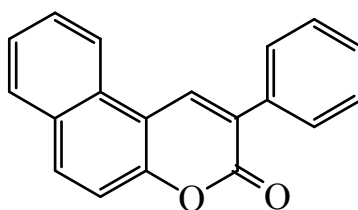
Люмінор 440 РТ використовується як оптичний відбілювач для полістиролу:



Хімізм процесу включає стадії отримання халкону, який надалі взаємодіє з фенілгідразином:



Похідні кумарину теж можуть бути використані як оптичні відбілювачі. Так, 3-феніл-5,5-бензокумарин використовують для оптичного відбілювання ацетатного шовку, лавсану і інших синтетичних волокон:



Похідні кумарину застосовують зазвичай для відбілювання шерсті та поліаміду.

## Розділ 7

**ВИКОРИСТАННЯ БАРВНИКІВ**

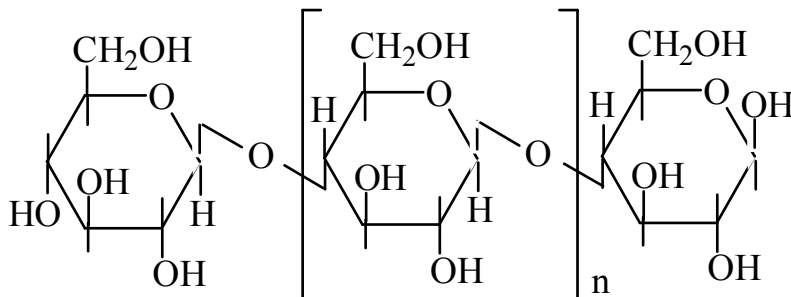
Барвники знаходять застосування для надання певного забарвлення великій групі товарів. У першу чергу їх використовують для фарбування текстильних волокон. Але значна частина барвників застосовується у легкій промисловості для фарбування шкіри та хутра, у хімічній промисловості для надання певного кольору пластичним масам і гумі, у целюлознопаперовій, лакофарбовій і поліграфічній промисловості.

**7.1. Використання барвників у текстильній промисловості****7.1.1. Типи текстильних волокон**

У текстильній промисловості використовуються різні волокнисті матеріали:

- природні:
  - рослинні целюлозні волокна – бавовна і льон;
  - тваринні білкові волокна – вовна і натуральний шовк;
- штучні, які виготовляються модифікацією целюлози:
  - віскозне волокно;
  - мідноаміачне волокно;
  - ацетатне волокно;
- синтетичні:
  - поліамідні волокна;
  - поліефірні волокна;
  - акрилонітрильні волокна.

Рослинні волокна утворені целюлозою. Макромолекула целюлози є лінійним полімером, який побудований із залишків  $\beta$ -глюкози за рахунок  $\beta$ -1,4'-глюкозидного зв'язку:

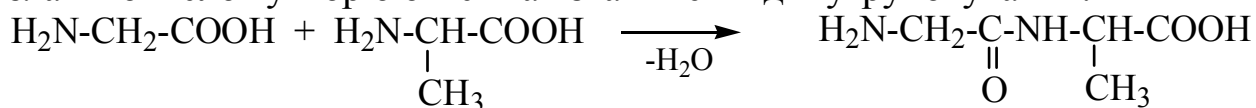


Особливості будови макромолекул целюлози полягають у тому, що всі ОН-групи розташовані тільки із зовнішнього боку ланцюга. Завдяки цьому між макромолекулами целюлози виникають водневі зв'язки, що надає речовині жорсткості, робить її нерозчинною у воді. Целюлозні матеріали чутливі до дії кислот, але луги не викликають її деструкції.



Бавовна – найважливіше рослинне волокно – складається з майже чистої целюлози (до 95%) і містить ~1200-3000 глюкозних фрагментів. Льон містить 82-83% целюлози.

Волокна тваринного походження побудовані з білка. Білкову природу мають вовна, шовк і хутро. Основу вовни складає кератин, який містить 18 різних амінокислот. За міжмолекулярної взаємодії двох  $\alpha$ -амінокислот утворюються так звані пептидні угруповування:



Середня молекулярна маса кератину ~60 000, але може сягати 1 000 000. До складу одної з амінокислот – цистину – входить тіогрупа, яка забезпечує зв'язування лінійних ланцюгів поліпептидну поперечними зв'язками.

Шовкове волокно складається з двох ниток, які утворені білком фіброїном, що з'єднані іншим білком – серицином. Молекулярна маса фіброїну до 100 000. Щодо дії хімічних реагентів вовна і шовк подібні, але шовк не виявляє специфічних реакцій, які визначаються присутністю тіогрупи. Вовна і шовк чутливі до дії лугу, розбавлені кислоти на них не впливають.

Основною сировиною для отримання штучних волокон є високоякісна деревна целюлоза, яку модифікують хімічною обробкою (віскозне і мідноаміачне волокно) або введенням хімічної груп (нітропохідні целюлози, ацетат целюлози). Під час виготовлення віскозного і мідноаміачного волокна з природної целюлози отримують водорозчинні похідні.

Для отримання віскози целюлозу розчиняють у лузі з додаванням карбондисульфід, утворені ксантогенати добре розчинні у воді. Розчин пропускають через тонкі отвори в розчин сульфатної кислоти, при цьому ксантогенати гідролізують регенеруючи целюлозну нитку з кількістю глюкозних фрагментів до 600.

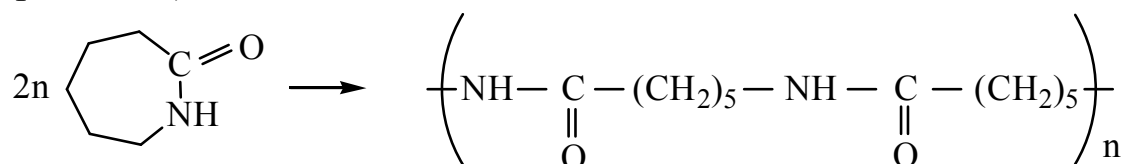
Для отримання мідноаміачного волокна для розчинення використовують мідноаміачний розчин ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ ). Після регенерування целюлози утворюється тонша нитка порівняно з віскозним методом.

Ацетатні волокна побудовані з естерів целюлози. Целюлозу обробляють оцтовим ангідридом з утворенням триацетату целюлози, який надалі частково гідролізують, залишаючи в середньому 2,3 ацетильних групи на один фрагмент глюкози. Формування нитки відбувається пропусканням розчинів ацетату целюлози в легколетких розчинниках через тонкі отвори. Фактично отримане волокно є синтетичним і містить складноефірні групи. Фарбування такого волокна

відрізняється від фарбування інших целюлозних волокон. Ацетатне волокно термопластичне, за температур 230-290°C воно розтоплюється з розкладом.

Загальний метод отримання синтетичних волокон полягає в тому, що розплави або розчини полімерних матеріалів пропускають крізь тонкі отвори. Для отримання текстильних полокон використовують поліаміди, поліефіри та поліакрилонітрили.

Поліамідні волокна містять амідну групу  $-\text{NHCO}-$ , яка утворюється у разі міжмолекулярної взаємодії дикарбонової кислоти і діаміну або  $\omega$ -амінокарбонової кислоти. У першому випадку найчастіше використовують адипінову кислоту  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  і гексаметилендіамін, у другому  $\omega$ -амінокапронову кислоту (капролактам).



Молекула поліамідного волокна простіша порівняно з вовною. Таке волокно є менш м'яким, не здатне адсорбувати вологу, але більш міцне.

Якщо амін замінити на спирт після поліконденсації утворюється поліестер. Найпоширенішим є волокно утворення з етиленгліколю і терефталевої кислоти – поліетилентерефталат. Таке волокно щільніше і його важко зафарбовувати.

Поліакрилонітрил утворюється під час полімеризації акрилонітрилу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ . Введення в реакцію невеликих кількостей інших мономерів порушує регулярність полімерного ланцюга і покращує властивості волокна. Введення залишку метакрилату підвищує еластичність і стійкість до стирання, вінілацетат та ітаконова кислота підвищують спорідненість до катіонних барвників.

### 7.1.2. Вимоги до барвників для текстильних матеріалів

До барвників, що застосовуються у текстильній промисловості, висуваються наступні основні вимоги.

Барвники повинні бути стійкими до різних впливів в умовах застосування забарвлених ними виробів. Відтінок і інтенсивність забарвлення повинні незначно змінюватися при тривалій дії світла та атмосферного повітря (стійкість до «світла і погоди»), води, в умовах прання, при сухому і мокрому терті та при прасуванні гарячою праскою. При пранні і терті барвник не повинен бруднити інші тканини.

Барвники повинні бути стійкі також до обробок, що застосовуються у текстильній промисловості при виготовленні та обробці тканин.

Стійкість барвників до різних впливів вимірюється за п'ятибальною шкалою (світла за восьмибальною шкалою), причому 1 – найнижчий бал, а 5 – найвищий. Для визначення стійкості барвника забарвлену ним тканину піддають дії відповідних умов. Зміни забарвлень, що відбулися при цьому порівнюють із змінами забарвлень барвників, які прийняті за еталони і мають стійкість, відповідну певним балам.

Наприклад, якщо випробовуваний барвник під дією світла змінився відповідно до еталону, що має світлостійкість 3, цей барвник також має світлостійкість рівну 3.

Багато барвників, що особливо застосовуються для фарбування шовку, повинні володіти яскравими відтінками.

Барвники повинні мати стандартні концентрації і відтінки, такі ж, як і затверджені еталони.

У стандартах і технічних умовах на барвники вказуються основні вимоги до них: стійкість в балах, концентрація, ступінь розмолу, допустима кількість домішок та ін.

Забарвленню піддають текстильні матеріали на різних стадіях їх виробництва; у розплаві синтетичної маси, у вигляді волокна (бавовна, шерсть), у вигляді пряжі, у вигляді тканини і в вигляді готових виробів. Це залежить від природи матеріалу і від вимог, що висуваються до зовнішнього вигляду і міцності забарвлення виробів.

У рецептурі фарбування кількість барвника і інших речовин зазвичай вимірюється у відсотках щодо ваги матеріалу, що забарвлюється. Наприклад, при двохвідсотковому фарбуванні беруть 2% барвника від ваги матеріалу, що забарвлюється. Відношення ваги матеріалу до об'єму розчину називають модулем ванни. Наприклад, модуль ванни 1:30 означає, що на 1 частину матеріалу, що забарвлюється, беруть 30 частин розчину.

#### 7.1.3. Фарбування кислотними барвниками

Кислотні барвники застосовуються головним чином для фарбування вовни, менше для фарбування натурального шовку і поліамідного волокна. Будучи натрієвими солями сульфокислот, барвники добре розчиняються у воді, дисоціюючи на іони.

Кислотні барвники, маючи спорідненість до вказаних волокон, сорбуються на поверхні волокна, дифундують через субмікроскопічні пори вглиб волокна і закріплюються на активних центрах його внутрішньої поверхні силами міжмолекулярних зв'язків, головним чином іонних, що утворюються між іонізованими аміногрупами волокноутворюючого полімеру і негативно зарядженим аніоном барвника. За наявності в молекулах кислотних барвників гідрокси- чи

аміногруп, а також великих алкільних залишків барвники можуть фіксуватися на волокні і шляхом утворення водневих зв'язків, а також силами Ван-дер-Ваальса.

Оскільки при взаємодії кислотних барвників з волокном найбільше значення мають іонні зв'язки, інтенсивність вибирання барвника волокном, у даному випадку, залежить від числа і доступності аміногруп в макромолекулі полімеру, а також від позитивного заряду волокна, який у свою чергу визначається кислотністю фарбувальної ванни.

У процесі фарбування кислотними барвниками вовну занурюють в розчин барвника, нагрівають до кипіння і кип'ятять впродовж однієї години. Барвника беруть від 0,25% (для світлих тонів) до 5-6% (для темних тонів) залежно від ваги матеріалу, що забарвлюється.

Процес фарбування білкових волокон кислотними барвниками можна регулювати наступним чином: а) встановленням оптимального значення рН фарбувальної ванни (найчастіше кислоти беруть вдвічі більше ніж барвника); б) введенням в неї нейтральних електролітів (додають близько 10% кухонної солі або натрій сульфату, які уповільнюють процес фарбування); в) дотриманням певного температурного режиму фарбування; г) додаванням у фарбувальну ванну вирівнювачів, що особливо важливо при використанні барвників, що погано вирівнюються.

Фарбування шовку проводять, як правило, у присутності 30%-ної оцтової кислоти (2% від маси матеріалу) за температури близько 95°C. Шовк при кип'ятінні в кислому середовищі стає менш міцним.

Після фарбування і промивання шовку проводять оживлення, тобто обробляють його розбавленим розчином оцтової кислоти, завдяки цьому шовк стає більш м'яким і блискучим.

Умови фарбування капрону кислотними барвниками близькі до умов фарбування шовку. Для фарбування капрону придатні не всі, а тільки деякі кислотні барвники. Капрон не можливо пофарбувати сумішами кислотних барвників, що часто буває необхідно для отримання різноманітних відтінків.

#### 7.1.4. Фарбування протравними барвниками

Протравні (хромові) барвники застосовуються переважно для фарбування вовни. Значно рідше їх використовують для фарбування натурального шовку. Отримувані забарвлення достатньо стійкі до усіх видів фізико-хімічних дій; палітра цих барвників досить широка, хоча і не відрізняється яскравістю відтінків.

Хромові барвники розчинні у воді і забарвлюють білкові волокна з кислих ванн подібно до звичайних кислотних барвників.

Проте на відміну від останніх вони здатні завдяки присутності в їх молекулах гідроксильних, карбоксильних і аміногруп утворювати комплексні сполуки з іонами металів і тим самим міцно закріплюватися на волокні.

Комплексоутворюючим металом зазвичай служить хром, який наноситься на волокно у складі хромової протрави. Атом хрому(III), що бере участь в реакції комплексоутворення, взаємодіє як з барвником, так і з білковою речовиною вовни. Комплексоутворення супроводжується, як правило, поглибленням первинного кольору барвника. При фарбуванні вовни в якості протрави використовують дихромати калію або, рідше, натрію, які беруть 30-50% від ваги барвника.

Найбільш широке поширення отримав спосіб фарбування з подальшим хромуванням. Він простіший і менш тривалий порівняно з фарбуванням з попереднім хромуванням. Рідше обробляють матеріал сіллю хрому одночасно з фарбуванням, по однохромовому методу.

Хромування ведуть при кип'ятінні. Наприклад, для фарбування методом подальшого хромування вовну спочатку фарбують барвником так, як це описано вище для кислотних барвників, потім ванну охолоджують до 70°C, доливають розчин натрій дихромату, нагрівають до кипіння і кип'ятять впродовж 30 хвилин.

Шовк зафарбовують барвниками, що хромуються найчастіше по «однохромовому» способу; при цьому найкраще застосовувати для хромування молочнокислий хром  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CHONCOO})_3$ .

Недоліками фарбування хромовими барвниками є необхідність використовувати та утилізувати сполуки хрому у споживачів та труднощі в отриманні необхідного відтінку, так як кінцеве забарвлення проявляється тільки після хромування. Цих недоліків позбавлені металокомплексні барвники.

#### 7.1.5. Фарбування металокомплексними барвниками

Металокомплексні барвники є готовими внутрішньо-комплексними сполуками моноазобарвників з металами – хромом або кобальтом.

Кислотні металовмісні барвники, що є комплексами складу 1:1, дозволяють отримувати забарвлення з більш високою світлостійкістю і стійкістю до мокрих обробок, ніж звичайні кислотні барвники. Їх застосовують для фарбування вовни, поліамідного волокна і їх сумішей в середні та світлі тони. Вони можуть взаємодіяти з поліамідними і білковими волокнами шляхом утворення як іонних зв'язків між сульфогрупами барвника та іонізованими аміногрупами, а також амідними групами волокна (як при фарбуванні звичайними кислотними

барвниками), так і координаційних зв'язків між атомом хрому і неіонізованими аміно- і гідроксигрупами.

Фарбування проводять у сильноокислому середовищі за рН 1,9-2,2. Але фарбування в сильноокислих розчинах при підвищених температурах впродовж тривалого часу призводить до часткового руйнування волокна.

Фарбування металокомплексними барвниками складу 1:2 проводять в нейтральному або слабоокислому середовищі, що сприяє збереженню механічної міцності волокна. Оскільки атом металу в комплексі складу 1:2 координаційно насичений, при фарбуванні не відбувається комплексоутворення з волокном. Незважаючи на це барвники комплексу 1:2 мають високу спорідненість до вовняного волокна і утримуються волокном силами Ван-дер-Ваальса і водневими зв'язками. Забарвлення такими барвниками є високостійке до світла навіть у світлих тонах. До недоліків цих барвників слід віднести невисоку яскравість отримуваних забарвлень.

#### 7.1.6. Фарбування основними барвниками

Основні барвники мають спорідненість до волокон амфотерного і кислотного характеру (білкових, поліамідних, поліакрилонітрильних) і забарвлюють їх безпосередньо з водного розчину. До целюлозних волокон спорідненості не мають, але можуть забарвлювати їх після обробки волокна таніновою протравою, що надає волокну слабоокислий характер.

У водних розчинах катіонні барвники диссоціюють з утворенням забарвленого катіона і безбарвного аніона. Взаємодія катіонних барвників з поліакрилонітрильними волокнами, що містять кислотні групи, ґрунтується на утворенні іонних зв'язків між функціональними групами волокна і забарвленим катіоном. Фіксація барвника волокном здійснюється як шляхом утворення іонних зв'язків, так і за рахунок дії сил Ван-дер-Ваальса або диполь-дипольної взаємодії.

Висока світлостійкість забарвлень катіонними барвниками значною мірою обумовлена гідрофобним характером поліакрилонітрильного волокна, що обмежує участь у фотодеструкції барвника молекул води, необхідної для ефективного протікання цього процесу.

Для фарбування поліакрилонітрильного волокна катіонний барвник замішують в пасту з 30%-ною оцтовою кислотою і розбавляють гарячою водою (90°C). Для розчину барвника у ванні, у якій проводилася попередня обробка волокна водною оцтовою кислотою, встановлюють потрібне значення рН (для барвників, що вибираються повільно, за рН 4,5-5; для барвників, що вибираються

швидко, за рН 3-4) і потім повільно нагрівають фарбувальну ванну до температури кипіння і фарбують волокно при цій температурі впродовж 45-60 хв.

Оснóвні барвники фарбують тваринні волокна без протрав, а рослинні (бавовну) і віскозу – тільки з протравами. Ці барвники дають дуже яскраві, але недостатньо стійкі забарвлення. Тому оснóвні барвники в даний час застосовуються в невеликих кількостях, зазвичай тільки для фарбування натурального шовку та віскози.

#### 7.1.7. Фарбування прямими барвниками

Прямі барвники використовують для фарбування бавовни, віскозного і натурального шовку, напіввовни і поліамідного волокна (наприклад, капрону). Прямі барвники забарвлюють целюлозні волокна безпосередньо з нейтральних або слаболужних ванн у присутності електролітів (хлориду або сульфату натрію). Такий спосіб фарбування називають прямим, звідси і назва самих барвників. Забарвлення прямими азобарвниками легко витравлюється (під дією відновника барвник відновлюється до безбарвних продуктів), що дозволяє використати їх для створення фонів на тканинах при витравному друці.

Здатність прямих барвників самочинно переходити з водного розчину на целюлозне волокно, утворюючи забарвлення різної стійкості до фізико-хімічних дій, обумовлена специфікою їх хімічної будови. Прояві субстантивності сприяють: збільшення молекулярної маси барвника, лінійність і планарність його молекули, наявність довгого ланцюжка спряжених подвійних зв'язків, а також присутність в молекулі угруповань, здатних утворювати водневі зв'язки з гідроксильними групами целюлози.

Взаємодія прямих барвників з целюлозним волокном здійснюється за рахунок водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваальса. В утворенні водневих зв'язків можуть брати участь усі три гідроксильні групи кожної елементарної ланки целюлози і гідрокси-, аміно-, ациламіно- і азогрупи барвників, а також гетероатоми в циклічних сполуках.

Фарбування целюлозних волокнистих матеріалів прямими барвниками зазвичай проводять в слаболужному середовищі при рН 8-10, іноді в нейтральному середовищі при рН 6-8. Для створення слаболужного середовища зазвичай використовують карбонат натрію.

На відміну від кислотних, оснóвних і барвників, що хромуються, які при фарбуванні повністю вибираються з розчину волокном, прямі барвники повністю з фарбувальної ванни не вибираються. Тому для більш повного вибирання прямих барвників з ванни додають електроліти – кухонну сіль або натрій сульфат.

При фарбуванні бавовни беруть 0,5-1% барвника (світлі відтінки) або 4-5% барвника (темні відтінки), 1-3% соди і від 10 до 25% кухонної солі. Фарбування починають при 30-40°C, далі фарбувальний розчин нагрівають до оптимальної для цього барвника температури (70-90°C) і фарбують при цій температурі 45-60 хв. Модуль ванни залежить від типу вибраного устаткування і складає 10-50.

Для забезпечення високих показників стійкості забарвлення до мокрих обробок і дії світла зазвичай проводять спеціальну обробку текстильного матеріалу органічними закріплювачами та солями металів (купруму, хрому, алюмінію, ніколу). Найбільший інтерес представляє перший спосіб, оскільки він нескладний і достатньо універсальний.

Для органічних закріплювачів (похідних оцтової кислоти) ґрунтується в утворенні на забарвлених виробах сполук з барвниками, що погано розчинні у воді. При цьому аніон барвника займає у відповідному препараті місце аніона оцтової кислоти. Крім того, закріплювач утворює на поверхні забарвленого волокна плівку високомолекулярної сполуки, яка виконує функцію захисного екрану.

Підвищення стійкості забарвлень обробкою солями двох- і трьохвалентних металів можливо у тому випадку, коли в молекулі барвника є гідрокси- і карбоксигрупи, розташовані в *орто*-положенні одна до одної або до азогрупи. Такі барвники можуть утворювати з металами на волокні комплексні сполуки, стійкі до дії світла (стійкість забарвлень до світла зростає на 1-2 бали). Крім того, при обробці барвників, що містять сульфогрупи, солями купруму або нікелю можливе утворення важкорозчинних сульфонатів цих металів, що сприяє підвищенню стійкості забарвлень до мокрих обробок.

При фарбуванні віскозного шовку вибирають барвники, що зафарбовують найбільш рівномірно. Для отримання рівних забарвлень процес фарбування уповільнюють збільшуючи час процесу до 2 годин, а температуру підвищують до 90-95°C.

Прямі барвники широко застосовуються для фарбування натурального шовку, оскільки дозволяють отримувати на цьому волокні досить стійкі забарвлення, але які здатні витравлятися. При фарбуванні натурального шовку барвник закріплюється на волокні не лише за допомогою сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків, але і іонними зв'язками.

Натуральний шовк зазвичай фарбують прямими барвниками в нейтральному середовищі в присутності електролітів (5-10% кухонної солі або 10-20% натрій сульфату). Після фарбування матеріал обробляють слабкою оцтовою кислотою («оживлення»).



### 7.1.8. Фарбування активними барвниками

Активні барвники на відміну від барвників усіх інших класів взаємодіють з волокнистими матеріалами, що містять такі групи, як -ОН, -NH<sub>2</sub>, -SH, =NH, з утворенням ковалентного хімічного зв'язку, що забезпечує високу стійкість забарвлень, особливо до мокрих обробок. Активні барвники широко застосовують у фарбуванні і друкуванні виробів з целюлозних, білкових і поліамідних волокон, а також з суміші цих волокон з іншими хімічними волокнами. За палітрою вони перевершують прямі і кубові барвники, за яскравістю близькі до кислотних і основних. Ці властивості активних барвників разом з простотою застосування дозволяють рахувати їх одним з найбільш перспективних класів барвників.

Активними барвниками можуть бути моноазо- і дисазобарвники та їх комплекси з металами, антрахінонові, фталоціанові та кубові барвники. Швидкість реакції взаємодії активних барвників з волокном залежить від реакційної здатності самих барвників, їх дифузійних і сорбційних властивостей, а також від фізичної структури волокнистого матеріалу, нуклеофільності його функціональних груп, рН середовища, температури.

При виборі оптимального режиму взаємодії активного барвника з волокном необхідно враховувати, що підвищення температури і лужності ванни прискорює небажану реакцію барвника з водою. Гідроліз барвника можливий як на стадії дифузії барвника до поверхні волокна, так і під час дифузії його у волокні. Присутність на волокні гідролізованої форми барвника, що утримується лише за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків, знижує стійкість забарвлення до мокрих обробок і тертя. Тому гідролізований барвник необхідно видалити з волокна в процесі промивання.

Для фарбування за періодичним способом придатні активні барвники усіх груп. Хоча температура і лужність фарбувальної ванни вибираються залежно від властивостей барвника, загальна схема технологічного процесу однакова для усіх барвників: 1 стадія – фарбування в нейтральному середовищі у присутності електроліту; 2 стадія – фіксація барвника волокном у лужному середовищі.

Безперервні способи фарбування тканин з целюлозних волокон активними барвниками поділяються на одно- і двохванні. При однованному способі тканину просочують лужним розчином барвника, висушують і піддають тепловій обробці, в процесі якої відбувається ковалентна фіксація барвника волокном. При двохванному способі тканину просочують нейтральним розчином барвника, висушують, просочують розчином лужного реагенту і нейтрального електроліту, а потім піддають тепловій обробці.

Активні барвники широко застосовують для отримання на целюлозному і віскозному волокні певних візерунків. Вони можуть бути використані як в прямому друці, так і в резервному.

#### 7.1.9. Фарбування кубовими барвниками і кубозолями

Кубові барвники застосовуються для фарбування бавовни, льону, віскозного і натурального шовку. Для фарбування білкових волокон кубові барвники застосовуються обмежено. Кубові барвники дають забарвлення виключно стійкі до дії світла і в умовах прання. Перед фарбуванням кубові барвники піддають відновленню. Натрієві солі лейкосполук кубових барвників мають явно виражену спорідненість до целюлозних волокон і добре вибираються ними з ванни. Потім лейкосполуки окислюють на волокні, причому знову утворюються вихідні барвники, нерозчинні у воді, що утримуються на волокні силами Ван-дер-Ваальса і водневими зв'язками. Таким чином, процес фарбування кубовими барвниками поділяється на три стадії:

- 1) відновлення барвника до лейкосполуки;
- 2) адсорбція натрієвої солі лейкосполуки поверхнею волокна і дифузія її в товщу волокнистого матеріалу;
- 3) окиснення лейкосполуки на волокні, що знову приводить до утворення барвника.

Для відновлення кубових барвників до лейкосполук (одержання куба, або кубування) зазвичай застосовують натрій гідросульфід  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в присутності їдкого натру. Барвника беруть від 0,1 до 1% для світлих відтінків і до 4% для темних відтінків.

Умови фарбування кубовими барвниками різні. Лейкосполуки деяких кубових барвників (поліциклічних) дуже швидко адсорбуються волокном і забарвлення виходять нерівними. Такими барвниками фарбують при низькій температурі (20-25°C) в присутності невеликих кількостей дитіоніту і їдкого натру, а при фарбуванні додають натрій сульфат. При зниженій температурі і в присутності натрій сульфату сповільнюється процес фарбування і виходить рівне забарвлення. Для барвників, що фарбують більш повільно і рівно, температуру підвищують до 55-60°C, натрій сульфат не застосовують, а кількість гідросульфиту і їдкого натру збільшують.

Лейкосполуку на волокні повертають у початковий кубовий барвник обробкою тканини розчином окисника, наприклад гідрогенпероксида. Лейкосполуки багатьох кубових барвників досить легко окиснюються киснем повітря, а також киснем, що міститься в холодній проточній воді.

Особливу групу складають водорозчинні похідні кубових барвників – так звані кубозолі, що є натрієвими солями кислих сірчаноокислих естерів лейкосполук кубових барвників.

Кубозолі застосовуються для фарбування целюлозних волокон, а також вовни та шовку, тоді як більша частина кубових барвників непридатна для фарбування вовни, так як для переведення їх у лейкосполуку необхідний великий надлишок лугу, який руйнує вовну.

Забарвлення, що отримуються за допомогою кубозолей, відрізняються яскравістю і високою стійкістю до різних видів дій. Спорідненість кубозолей до волокнистих матеріалів нижча, ніж у лейкосполук відповідних кубових барвників. Це сприяє їх рівномірному розподілу в текстильному матеріалі і утворенню однорідного забарвлення.

При фарбуванні кубозолями забарвлюваний матеріал просочують водним розчином лейкоестеру, потім проявляють забарвлення перетворенням кубозоля на волокні в нерозчинну форму кубового барвника. Перетворення кубозоля на кубовий пігмент здійснюється дією окисників в кислому середовищі. Цей процес протікає в дві стадії: 1) гідроліз лейкоестеру в кислому середовищі до лейкосполуки і 2) окиснення отриманої лейкосполуки до вихідного кубового барвника.

Вовну і натуральний шовк забарвлюють кубозолями і індигозолями в кислому середовищі.

Кубозолі застосовуються для фарбування шовку в світлі тони. При фарбуванні шовку в ванну, крім барвника, додають оцтову і мурашину кислоти та ронгаліт (відновлену сполуку натрій гідрогенсульфіту з формальдегідом), який є відновником і оберігає барвник від передчасного окиснення. Під час фарбування піднімають температуру до 90°C, і витримують при цій температурі близько 30 хвилин. Потім тканину промивають водою і окиснюють барвник на волокні розчином, що містить натрій біхромат (0,1%) і сульфатну кислоту (0,2%). Окиснення ведуть поступово нагріваючи розчин до 85°C, після чого витримують тканину в розчині при цій температурі близько 30 хвилин.

#### 7.1.10. Фарбування штучного і синтетичного волокна

Для фарбування і друкування гідрофобних штучних та синтетичних волокон (ацетатних, триацетатних, поліамідних, поліефірних, поліакрилонітрильних) використовують дисперсні барвники. Під час синтезу цих барвників враховують особливості будови і властивостей цих волокнистих матеріалів, що відрізняють їх від природних і гідратцелюлозних волокон: висока міра кристалічності і компактність структури, гідрофобність, знижена хімічна активність.

За хімічною будовою дисперсні барвники відносяться до барвників різних класів. Значну частину їх складають азобарвники та похідні антрахінону. Азобарвники забезпечують гаму відтінків від жовтого до червоного, фіолетового, темно-синього і коричневого кольорів. Дорожчі барвники антрахінону застосовують для отримання яскравих і світлостійких рожевих, блакитних, синіх і фіолетових забарвлень.

Загальними для усіх дисперсних барвників є: відсутність в їх структурі сульфо-, карбокси- і інших іоногенних груп, що надають барвникам здатність розчинятися у воді; невелика молекулярна маса і відносна простота будови молекул; в процесі фарбування барвники не зазнають ніяких хімічних змін.

Надзвичайно мала розчинність дисперсних барвників у воді обумовлює необхідність застосування їх в процесах фарбування лише у вигляді водних суспензій, зазвичай з розміром часток від 0,2 до 2 мкм.

Фарбування ацетатних і синтетичних волокон дисперсними барвниками здійснюють з високодисперсних водних суспензій, що містять поверхнево-активні речовини і диспергатори. При цьому лише дуже невелика частина барвника утворює істинний розчин. У міру переходу молекул барвника у волокно розчинена фракція поповнюється за рахунок частини диспергованого барвника. Таким чином, процес фарбування здійснюється завжди з розчину барвника, якби насиченого за цієї температури. Від розчинності барвника у воді значною мірою залежить швидкість фарбування. Міру дисперсності і розчинності барвників можна збільшити шляхом підвищення температури розчину, введення у фарбувальну ванну текстильних допоміжних речовин, деяких органічних розчинників і т.д.

Дисперсні барвники у процесі фарбування розчиняються у волокні як в твердому розчиннику і закріплюються в гідрофобному волокні за допомогою сил Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольного взаємодії і шляхом утворення водневих зв'язків.

Фарбування поліамідних і ацетатних волокон за періодичним способом зазвичай здійснюють без інтенсифікаторів, при температурі нижче 100°C. Барвник диспергують в теплій воді і вводять у фарбувальну ванну, що містить неіоногенний диспергатор (1-2 г/л). Фарбування починають при 30-40°C, поступово ванну нагрівають до 80-95°C, фарбують при цій температурі не менше 1-1,5 годин.

Найбільші труднощі проявляються під час фарбування поліефірного волокна, що характеризується великою впорядкованістю і щільністю упаковки макромолекул та виключно високою гідрофобністю. Швидкість дифузії дисперсних барвників в поліефірні волокна приблизно в 10-50 разів нижче, ніж в поліамідні і ацетатні. Для

фарбування поліефірних волокон найчастіше використовують високотемпературний процес (120-130°C), який реалізують в апаратах автоклавного типу, що працюють за підвищеного тиску. Прискорення фарбування, зниження температури і підвищення забарвлення волокон досягають введенням у фарбувальну ванну інтенсифікаторів, які прискорюють проникнення барвника всередину волокна.

Поліамідні волокна (капрон і найлон) добре забарвлюються дисперсними барвниками, а також прямими, кислотними та барвниками, що хромуються.

#### 7.1.11. Фарбування змішаних волокон

Значну кількість текстильних і трикотажних виробів випускають з суміші синтетичних і натуральних або штучних волокон. Велике поширення отримали, зокрема, тканини з суміші целюлозних (бавовна, льон, віскозне волокно) і поліефірних або поліамідних волокон, з суміші вовни з поліефірним, поліакрилонітрильним або поліамідним волокном.

Природні волокна надають змішаним волокнам високі санітарно-гігієнічні і сорбційні властивості. Синтетичні волокна завдяки високій міцності, еластичності, стійкості до дії хімічних реагентів і мікроорганізмів дозволяють підвищити якість, надійність, довговічність текстильних виробів. Таким чином, текстильні вироби з суміші природних і синтетичних волокон поєднують в собі цінні властивості цих волокон, відрізняються високими експлуатаційними властивостями.

Для фарбування таких тканин підбирають барвники та способи фарбування так, щоб забезпечити зафарбовування всіх видів волокон, з яких зроблена тканина. З технологічної точки зору процес фарбування здійснити легше, якщо для фарбування обох компонентів суміші використовуються барвники одного класу. Барвниками, що мають спорідненість як до гідрофільного, так і до гідрофобного волокна, є кубозолі та кубові барвники. Для фарбування тканин з суміші волокон застосовують також пігменти.

#### 7.1.12. Друкування (візерунчасте забарвлення тканин)

Під процесом друкування, як фарбування, розуміють локальне забарвлення певних ділянок тканини відповідно до заданого малюнку. Для цього розчин барвника певної консистенції наносять на гравюру друкарського валу і продавлюють через сітчатий шаблон на тканину. Для того, щоб розчин барвника не розпливався за межі контуру малюнка, до нього додають загущувач і допоміжні речовини.

У той час як звичайним фарбуванням отримують однотонне забарвлення тканин, за допомогою друкування отримують на тканині різні малюнки. Крім того під час друку стадія дифузії барвника на

поверхню тканини відсутня. Надалі барвник може проникати вглиб тканини і там фіксуватися запарюванням, а може і залишатися на поверхні у шарі загущувача, який щільно закріплюється на поверхні.

Розрізняють:

- прямий (накладний) друк – нанесення барвників друкарськими шаблонами у певній послідовності на білу тканину або на попередньо пофарбовану тканину;
- резервний друк – захист певних ділянок волокна, які у процесі фарбування залишаються не зафарбованими;
- витравний друк – руйнування попередньо забарвлених ділянок волокна, звичайно відновниками.

Прикладом резервного друку є виготовлення батіку, коли на тканину наносили шар воску, промальовували паличкою контури малюнку і занурювали в розчин для фарбування. При цьому зафарбовувалися тільки ділянки тканини, з яких був видалений шар воску.

Друкують бавовняні, шовкові і віскозні тканини, рідше – вовняні і лляні. Шовкові тканини друкують найчастіше не на друкарських машинах, а за допомогою сітчастих шаблонів. На шаблон натягують дрібну сітку, яку покривають шаром лаку, найчастіше перхлорвінілового. Зверху на лак наносять шар світлочутливої емульсії, до складу якої входять желатин і амоній біхромат. На шаблон накладають кальку з малюнком і піддають його дії світла. При цьому амоній біхромат відновлюється до хром оксиду, який окиснює і охолоджує желатин, роблячи його нерозчинним у воді. У місцях, захищених від дії світла малюнком, желатин зберігає свої властивості і легко змивається теплою водою. Після її видалення з місць, незахищених охолодженим желатином, плівку лаку змивають розчинником. Після цього шаблон має незахищену лаком сітку тільки в місцях, які копіюють малюнок, а в інших (білих) частинах малюнка шаблон покритий непроникною для фарби плівкою лаку. Через такий сітчастий шаблон фарбу наносять на тканину. Малюнки, отримані за допомогою сітчастих шаблонів, відрізняються різноманітністю відтінків, соковитістю і рельєфністю.

Для друку целюлозних волокон використовують кубові, активні та оксидаційні (як Аніліновий чорний) барвники, нерозчинні азобарвники, що утворюються безпосередньо на волокні. Для друкування вовняних і шовкових матеріалів використовують ті ж барвники, що і для однотонного фарбування, але для підкислення краще використовувати органічні кислоти. Для друку поліамідного волокна використовують кислотні, прямі, металокомплексні складу 2:1 і 1:1 та дисперсні

барвники. Для друку поліакрилонітрильного волокна перевагу мають катіонні барвники, а для поліефірних – дисперсні барвники.

Друк пігментами різної природи дозволяє зафарбовувати всі типи волокон та їх суміші з мінімальними затратами. Незалежно від природи волокна вдається отримати яскраве забарвлення з високими стійкостями, яке не вимагає наступної обробки матеріалу. Недоліком пігментного друку є невисока стійкість до тертя.

До складу друкарської фарби входять, крім барвників, також загущувачі, які роблять друковану фарбу клейкою і пластичною, завдяки чому вона не розпливається на тканині і добре зберігає обриси малюнка. В якості загущувачів застосовують головним чином крохмаль, декстрин, камедь (сік акацій, які ростуть в південних країнах), трагант (сік чагарника, що росте у Вірменії, Ірані та інших країнах). Загущувачі перед вживанням розварюють з водою, яку додають до необхідної консистенції, і отримують загустку. Іноді при цьому додають різні допоміжні речовини; наприклад, в крохмальну загустку додають невелику кількість хлоридної кислоти.

Крім барвників і загущувачів, до складу друкарських фарб входять в залежності від властивостей застосовуваних барвників різні допоміжні речовини, а для протравних барвників також протрави, необхідні для закріплення барвника на волокні. Друкарські фарби отримують шляхом змішування всіх цих речовин, іноді таку суміш розварюють. Наприклад, до складу друкарської фарби для кубових поліциклічних барвників входить 4% барвника, 35% крохмальної загустки, 25% ронгаліту, 10% поташу, 12% гліцерину, 9% води і 5% декстрину.

## **7.2. Фарбування нетекстильних матеріалів**

У процесі виготовлення забарвленої шкіри фарбування є дуже важливою стадією, що значною мірою впливає на якість готового напівфабрикату. Основний шар шкіри – дерма, яка складається з білку – колагену. Відповідно для фарбування шкіри можуть бути використані барвники, що придатні для фарбування вовни: прямі, кислотні, основні, металовмісні, кубові та активні барвники. Найбільш придатні азобарвники для фарбування шкіри виділені в групу аніонних барвників.

Фарбування шкіри здійснюють розчинами барвників (для отримання профарбованої по товщині шкіри) або покривними фарбами (для утворення кольорової плівки тільки на лицьовій стороні шкіри).

Фарбування розчинами барвників проводять в обертових барабанах. Фарбують за температури 50-60°C в нейтральному, слабнокислому або слаболужному середовищі. Залежно від тривалості процесу, природи барвника та використання допоміжних речовин вдається досягнути різного зафарбовування шкіри по товщині.

Покривне фарбування шкіри полягає в утворенні на лицьовій

поверхні шкіри забарвленої плівки за допомогою плівкотвірної речовини, змішаної з пігментом. Основні переваги покривного фарбування в порівнянні з фарбуванням розчинами барвників полягає в наступному: забезпечується більш рівномірне забарвлення шкіри; усуваються лицьові дефекти шкіри, що не завжди вдається при фарбуванні в розчині; плівка, що утворюється на поверхні, оберігає шкіру від зовнішніх атмосферних дій.

Покриття на шкірі повинні задовольняти цілому комплексу вимог. Вони повинні мати високу адгезійну здатність, водо-, світло-, тепло- і морозостійкість, стійкість до дії розчинників, тертя, ударів, вигину, що багаторазово повторюється, розтягування і стискування. Гігієнічні властивості шкіри в результаті покривного фарбування найчастіше погіршуються.

Покривне фарбування може бути як самостійним процесом так і кінцевим після процесу фарбування розчинами барвників.

Під час фарбуванні хутра значно покращується їх зовнішній вигляд, підвищується товарна вартість. Шляхом фарбування досягається імітація цінніших видів хутра, виправлення і поліпшення природного забарвлення цінного хутра, усунення недоліків природного забарвлення волосяного покриву. Унаслідок недостатньої стійкості хутра, його фарбують у м'яких умовах: за температури не вище 30-35°C у нейтральному, слабнокислому або слаболужному середовищі.

Для фарбування цінних видів хутра найширше застосовують окиснювальні барвники, які дозволяють провести процес за низьких температур. Для окиснювального фарбування застосовують сполуки, що відносяться за хімічною будовою до ароматичних амінів, фенолів або амінофенолів, головним чином похідних бензену, рідше нафталену.

Для фарбування хутра використовують також кислотні, металовмісні, активні вінілсульфонові, кубові і прямі барвники.

Велика різноманітність полімерних матеріалів, що випускаються нині, обумовлює необхідність застосування різних способів фарбування і різноманітних барвників.

Пігменти і барвники, використовувані для фарбування пластмас, повинні бути фізіологічно інертні, рівномірно розподілятися і не мігрувати в полімері, мати високу фарбувальну здатність, давати чисті і яскраві забарвлення, стійкі до світла і атмосферних дій.

Для кожного виду пластичних мас існує специфічний асортимент барвників і пігментів, який зумовлений особливостями цього полімеру, умовами його переробки і експлуатації готових виробів. Найбільш важливою групою фарбувальних речовин для полімерних матеріалів є азо-, поліциклічні і фталоціанінові пігменти та лаки.



Часто з барвниками змішують ті вихідні речовини, з яких шляхом подальших процесів полімеризації або конденсації отримують пластичні маси. У цих випадках відразу виходять забарвлені продукти. Іноді барвники вводять в готові пластичні маси перед їх пресуванням або литтям. Деякі пластичні маси, наприклад поліметилметакрилат, фарбують по поверхні розчинами барвників.

Для фарбування гумових виробів застосовують покривне фарбування, яке найчастіше поєднують з лакуванням цих виробів. Лаки для гумового взуття повинні міцно закріплюватися на поверхні виробів, давати еластичну плівку з хорошим блиском і високою стійкістю до зношення. Фарбування з одночасним лакуванням передбачає використання жир- та ацетонорозчинних барвників та пігментів. Для фарбування гуми в процесі її виготовлення застосовують органічні та неорганічні пігменти та лаки.

У лакофарбовій промисловості пігменти застосовуються для виготовлення фарб – емалевих, масляних, казеїнових, силікатних і клейових. Ці фарби застосовуються для покриття поверхні різних виробів і споруд як з метою надання їм необхідного зовнішнього вигляду, так й для підвищення міцності, наприклад для захисту металів від корозії, для надання виробам водонепроникних або електроізоляційних властивостей і т. д. Фарбами забарвлюють металеві вироби і конструкції, будівельні споруди (зсередини і зовні), дерево, шкіру, папір, картон та ін. Фарби після висихання утворюють на виробі міцну плівку.

Важливо, щоб пігменти, що застосовуються у лакофарбовій промисловості, були світлостійкими і нерозчинними або мало розчинними в оліві, спирті та інших розчинниках і не змінювали відтінок при дії лугів.

В поліграфічній промисловості пігменти застосовуються для виготовлення поліграфічних фарб, які отримують змішуванням пігментів з оліфою або лаками і з наповнювачами – гідратом алюміній оксиду і барій сульфату. Пігменти, що застосовуються в поліграфії, повинні мати яскраві і чисті відтінки, не повинні розчинятися у воді.

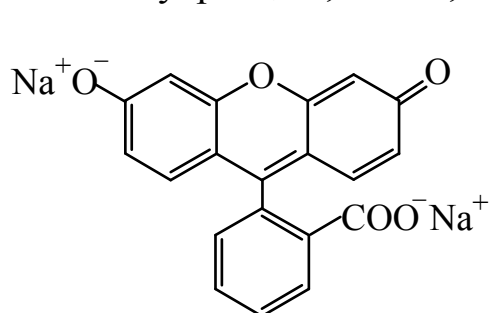
### **7.3. Фарбування біологічних матеріалів**

Більшість біологічних об'єктів безбарвні. Але для гістологічних і цитологічних досліджень часто виникає необхідність отримати забарвлені об'єкти, які можна досліджувати під мікроскопом. Для кожного біологічного об'єкта, залежно від мети дослідження, вибирають певні барвники і методи фарбування ними. Основна вимога до таких барвників – висока інтенсивність забарвлення, краще якщо воно підсилене інтенсивною флуоресценцією.

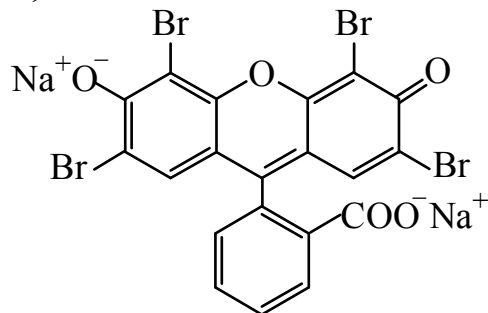
Для забарвлення біологічних об'єктів найбільш придатними виявилися кислотні та основні барвники. Кислотні барвники

зафарбовують білкові матеріали, переважно цитоплазму і стінки кліток. Відповідно вони отримали назву цитоплазматичних барвників.

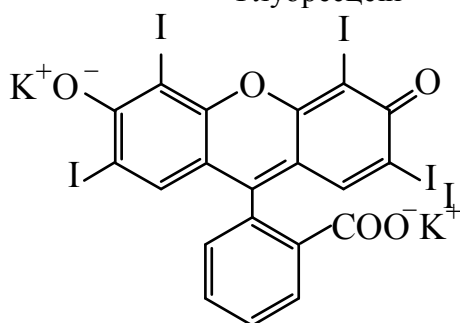
Серед цитоплазматичних барвників переважно використовують похідні арилметанових барвників. У першу чергу це ксантенові барвники Флуоресцеїн, Еозин, Еритрозин, Родамін С і 6Ж:



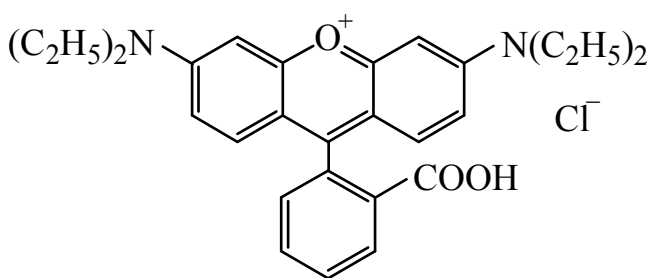
Флуоресцеїн



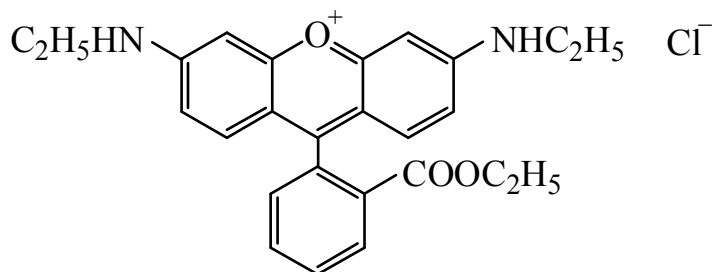
Еозин



Еритрозин

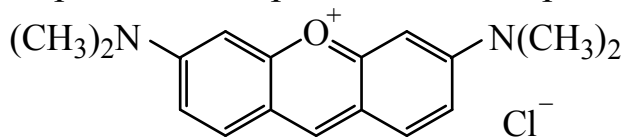


Родамін С

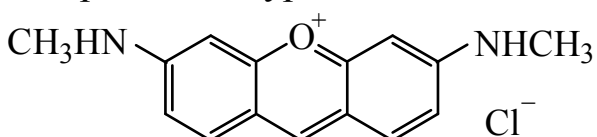


Родамін 6Ж

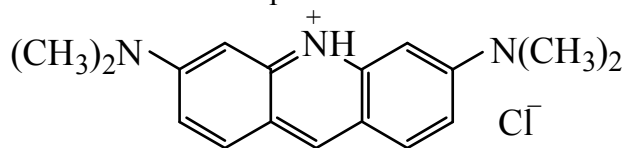
Знаходять застосування також Піронін G, Акридиновий червоний, Акридиновий оранжевий, Нейтральний червоний і Аурамін O



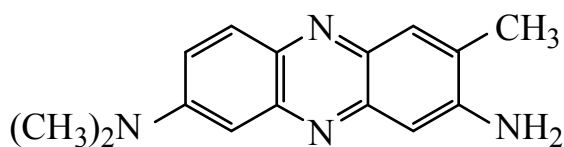
Піронін G



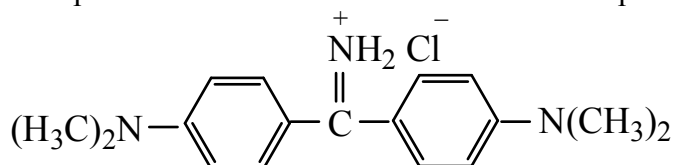
Акридиновий червоний



Акридиновий оранжевий



Нейтральний червоний



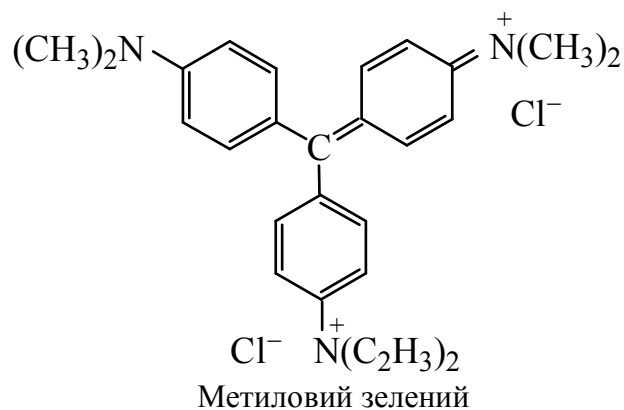
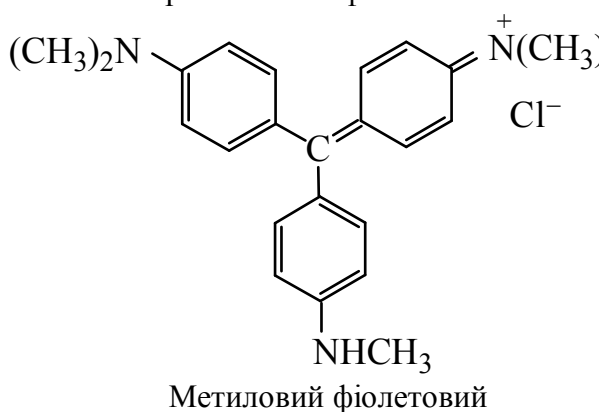
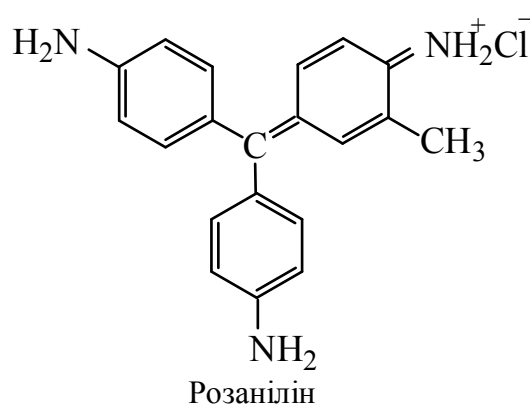
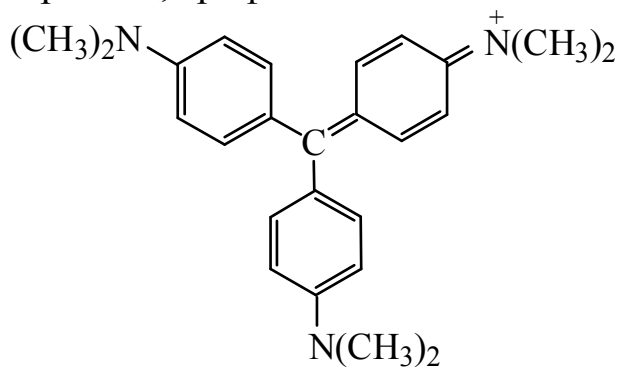
## Аурамін О

Як цитоплазматичний барвник посеред азобарвників знаходить застосування Конго червоний:

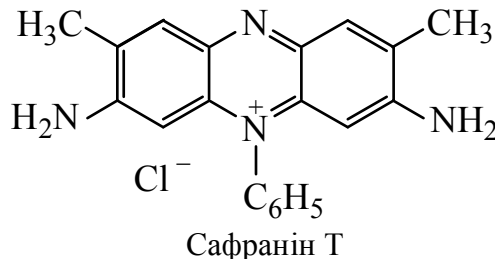


Оснóвні та протравні барвники здатні зафарбовувати ядра клітин і базофільні структури (структури кислого та амфотерного характеру), тому їх ще називають ядерними барвниками. Основне завдання таких барвників є виявлення матеріалу близького до ДНК і РНК.

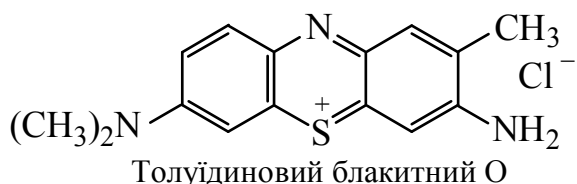
Найчастіше як ядерні барвники теж використовують яскраві, але мало стабільні арилметанові барвники та їх похідні. Це в першу чергу трифенілметанові барвники, сафраніни і тіазини, зрідка азобарвники. Наприклад, трифенілметанові:



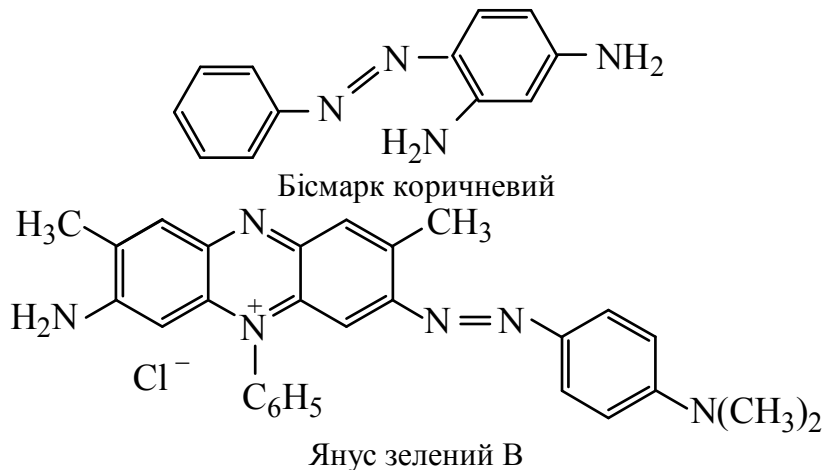
сафраніни:



тіазини:



азобарвники:



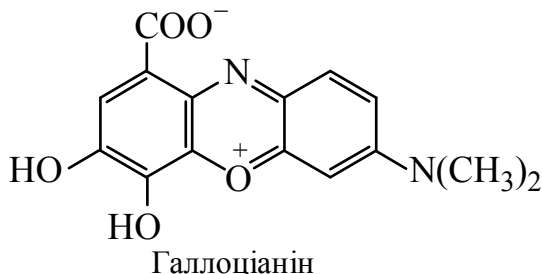
Янус зелений В

Барвник Янус зелений В є цікавим барвником, що поєднує властивості азинів і азобарвників. Його отримують діазотуванням Сафраніну Т і наступним азосполученням з N,N-диметиланіліном.

Як протравні барвники використовують похідні природних гідроксикарбонових кислот. Наприклад, кармінову кислоту отримують з комах (*Coccus cacti*),



з кори червоного дерева – бразилін, з деревини кампешового дерева – гематоксилін. Галлоціанін отримують взаємодією нітрозодиметиланіліну гідрохлориду з галловою кислотою:



Такі протравні барвники утворюють яскраві лаки з солями алюмінію, феруму та хрому.

#### 7.4. Харчові барвники

Зовнішній вигляд харчових продуктів значною мірою визначає їх споживацьку цінність. Не дивно, що завжди харчовим продуктам

намагалися надати особливої зовнішньої привабливості. Віддавна для фарбування харчових продуктів використовували натуральні барвники, які отримували з їстівної сировини. До складу натуральних харчових барвників входять також інші корисні компоненти: мікроелементи, вітаміни, органічні кислоти, глікозиди, тощо.

Допоки барвники отримували з природних продуктів і вони мали високу ціну, питання щодо використання барвників для харчових продуктів не мало особливого інтересу. Отримання широкої гами дешевих синтетичних барвників викликало можливість їх використання особливо для продуктів з невисокою ціною. Одночасно з'явилася гостра проблема, які синтетичні барвники можна використовувати як харчові, а які ні. Виробники синтетичних матеріалів запевняють, що використання саме їх барвників, абсолютно нешкідливе. Натомість з іншого боку лунають переконливі голоси про абсолютну шкідливість синтетичних барвників і закликають використовувати тільки природні продукти. Як у кожній суперечці істина знаходиться десь посередені.

Розглянемо натуральні барвники. У попередньому підрозділі згадувалася кармінова кислота. Але за хімічною будовою вона нагадує протравні антрахінонові барвники. Одже справа не в структурі барвника.

З іншого боку натуральні барвники повинні витримувати термічну обробку, якої зазнають харчові продукти. Забарвлення харчових продуктівне повинно збінюватися впродовж гарантійного терміну зберігання, а одже і стійкість барвників повинна бути достатньо високою. Ми раніше відмічали саме як недолік природних барвників їх невисоку стійкість. А розклад барвників під час зберігання під дією зовнішніх чинників може призвести до утворення токсичних речовин.

Крім того значна кількість людей мають алергічну схильність до продуктів з певним забарвленням. Часто доводиться чути, що для певної людини яблука, наприклад, червоного кольору небажані для вживання, натомість іншого – ні. А в загальному, завжди можна знайти людину, яка має алергічні реакції на будь-які, навіть найбільш вживані харчові продукти.

Відповідно, критичні висловлювання щодо синтетичних барвників не завжди коректні. Але це зовсім не означає, що усі синтетичні барвники за впливом на людину, близькі до природних сполук.

У збірці Color Index приведено значний перелік барвників, у назві яких вказано, що це харчові барвники. Але для практичного використання з них допущено тільки незначний перелік. Для того щоб потрапити до списку барвників, допущених для використання як харчові, вони проходять тривалі випробування. Але навіть після

багаторічного використання багато з них були виключені зі списку допущених, так як з'являлися дані про їх можливу токсичність.

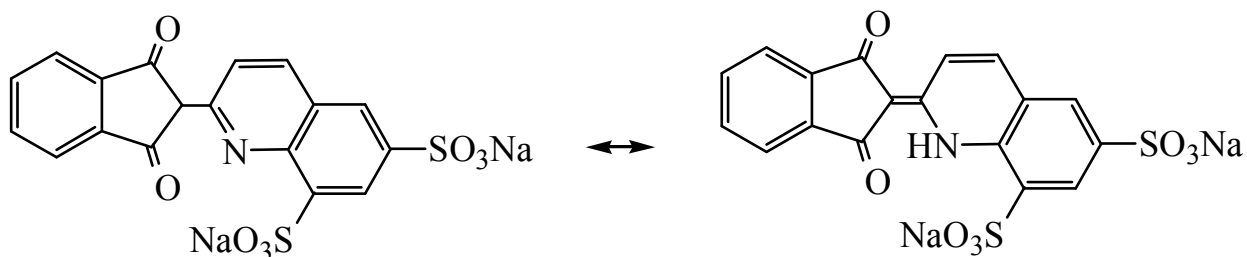
Барвники, які можуть використовуватися як харчові, повинні бути стійкими до хімічних чинників людського організму, не засвоюватися або легко виводитися з організму, як у вихідному вигляді, так і у вигляді продуктів метаболізму. Це означає, щоб барвники використовувалися як харчові для водних розчинів, вони повинні містити щонайменше дві, а краще для сполук зі значною молярною масою, більше двох кислотних груп  $\text{SO}_3\text{H}$  або  $\text{COOH}$ . Введення галогенів,  $\text{NO}_2$  і  $\text{CH}_3$ -груп збільшує розчинність в органічних розчинниках. Солі лужноземельних металів та лаки кислотних барвників нерозчинні у воді і органічних розчинниках.

Висока розчинність барвника у воді забезпечує його швидке виведення з організму людини. Натомість малорозчинні у воді продукти добре розчинні в органічних розчинниках, зокрема в жирових тканинах, а їх повільний розклад і систематичне вживання може призвести до накопичення у організмі. Ароматичні сильфонові кислоти доволі сильні, нають сильно кислу реакцію, тому їх обов'язково випускають у формі солей, що мають рН близьке до нейтрального.

Окрім структури самого барвника надзвичайно важливим фактором є його чистота. Так, азобарвники отримують з використанням достатньо токсичних ароматичних амінів, що мають обмежений термін зберігання, тобто під дією зовнішніх чинників вони можуть зазнавати перетворень з утворенням ще більш шкідливих продуктів. Натомість уже готові барвники мають тривалий час зберігання і не змінюють своїх властивостей впродовж багатьох років. Відповідно харчові барвники повинні перевірятися на вміст не стільки основного продукту, скільки на вміст органічних домішок та важких металів.

Харчові добавки, які використовують в Європейському Союзі та в Україні, мають відповідне маркування. Усім їм присвоєно певний Е-номер. Барвники у цьому списку отримали номери від E100 до E199. Діапазон барвників поділений на піддіапазони відповідно до поглиблення кольору: 100-109 – жовті барвники; 110-119 – помаранчеві; 120-129 – червоні; 130-139 – блакитні і фіолетові; 140-149 – зелені; 150-159 – коричневі та чорні; 160-199 – золоті та інші.

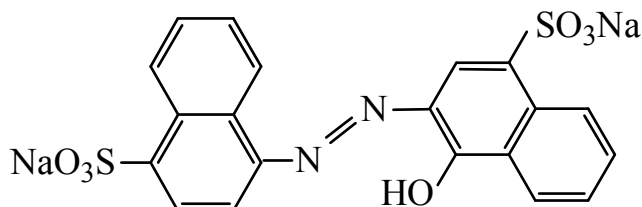
Класифікація харчових барвників за Е-кодами не враховує їх хімічну будову, тому цей перелік містить сполуки різного походження. Так, барвник Хіноліновий жовтий (E104) використовують для безалкогольних напоїв, кондитерських виробів і морозива.



Хіноліновий жовтий

Барвник надає жовто-цетринове забарвлення водному розчину. Розчинність у воді 150 г/л, не розчиняється в рослинних оліях, стійкий до світла та температури до 150°C, рН 1%-вого водного розчину 6,0-8,8. Вміст основної речовини не менше 70%, органічних домішок – не більше 0,5%. У разі попадання в організм барвник всмоктується слабо і виводиться переважно із жовчю, незначна частина – із сечею.

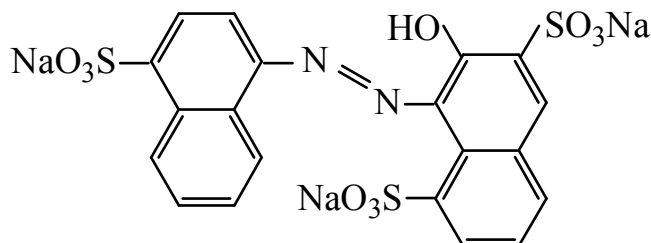
Кислотний червоний 2С (синонім Азорубін) (Е122) отримують азосполученням діазотованої нафтіонової кислоти з кислотою Невіля-Вінтера.



Кислотний червоний 2С

Барвник використовують для безалкогольних напоїв, кондитерських виробів, фруктових вин і морозива. Розчинність у воді 120 г/л, обмежено розчинний у спиртах, не розчиняється в дихлорметані, стійкий до світла та температури до 150°C. Вміст основної речовини не менше 85%, органічних домішок – не більше 0,5%.

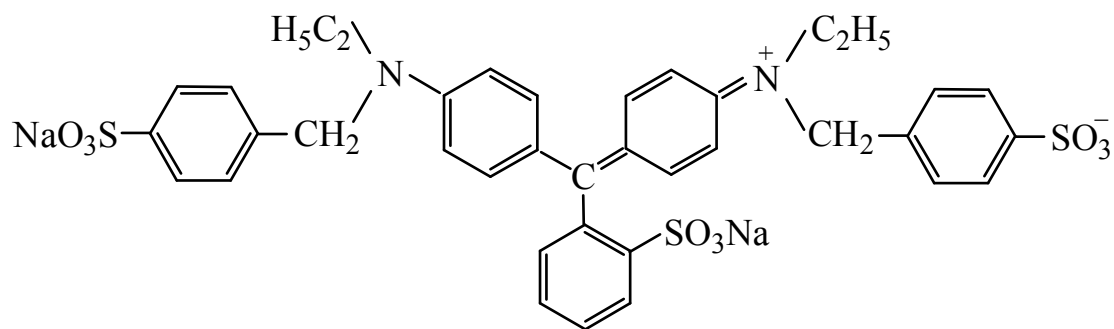
Пунцовий 4R (синонім Понсо 4R) (Е124) використовують для їстівних оболонок сирів і фруктових вин. Отримують азосполученням діазотованої нафтіонової кислоти з Г-сіллю.



Пунцовий 4R

Розчинність у воді 140 г/л, не розчиняється в рослинних оліях, стійкий до світла та температури до 150°C. Вміст основної речовини не менше 85%, органічних домішок – не більше 0,5%.

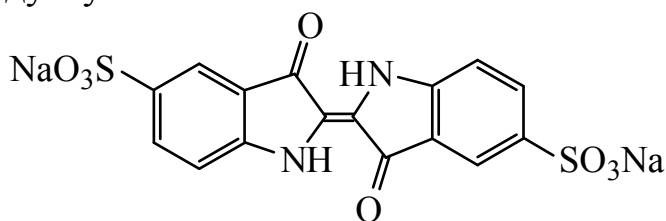
Діамантовий синій (Е133) використовують для безалкогольних напоїв і фруктових вин є сульфованим похідним діамінотриарил-метанового барвника Кислотного зеленого.



Діамантовий синій

Барвник дає водні розчини блакитного кольору, у кислому середовищі – зеленого кольору. Розчинність у воді 200 г/л, обмежено розчинний у спиртах, не розчиняється в рослинних оліях, малостійкий до світла, стійкий за температури до 150°C. Вміст основної речовини не менше 85%, органічних домішок – не більше 1,5%. Барвник у кишечнику всмоктується незначно і практично весь виводиться з організму у незмінному стані разом із калом.

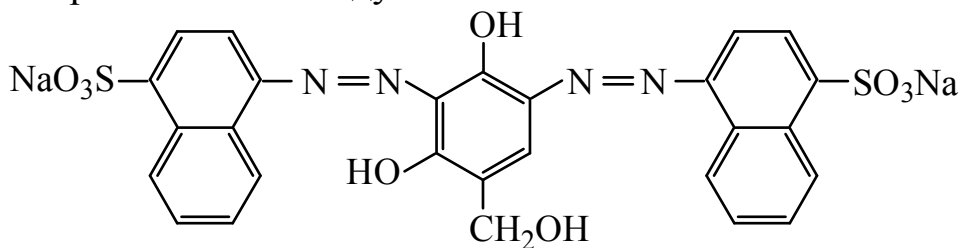
Індигокармін (E132) є синтетичним аналогом природного індигоїдного продукту.



Індигокармін

Використовується для безалкогольних напоїв, пресервів з фруктів і кондитерських виробів. Розчинність у воді 12 г/л, гліцерилі 5г/л, обмежено розчинний у спиртах, не розчиняється в рослинних оліях, малостійкий до світла, кислот і лугів, стійкий за температури до 150°C.

Коричневий НТ (E155) використовують для кондитерських виробів – переважно шоколаду.



Коричневий НТ

Ще одне застосування харчових барвників це приготування ліків і косметики. І якщо в харчових продуктах і ліках вміст барвників незначний, у косметичних засобах він може бути достатньо великим. Так, губна помада може містити до 6% фарбуючих додатків, які включають кілька різних барвників різної природи. Дещо менший вміст барвників у тонуючих кремах, ще менший у звичайних кремах, лосьйонах і шампунях.



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер. с англ./Под ред. Б.А.Порай-Кошица. Т.1. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 803 с.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер. с англ./Под ред. Н.С.Вульфсона. Т.2. – Л.: Госхимиздат, 1957. – 860 с.
3. Химия синтетических красителей /Под ред. К.Венкатарамана. Пер. з англ./Под ред. Л.С.Эфроса. – Л.: Химия. – Т. 3, 1974. – 464 с.; Т. 4, – 1975. – 487 с.; Т. 5, 1977. – 432 с.; Т. 6, 1977. – 464 с.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей.– М.: Мир, 1987. – 456 с.
5. Степанов Б.И., Введение в химию и технологию органических красителей: – М.: Химия, 1984. – 592 с.
6. Порай-Кошиц Б.А., Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.
7. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук. – Івано-Франківськ: ПНУ, 2013. – 387 с.
8. Лучкевич Е.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензол-диазониев в водной среде// Ж. общ. химии. –1986 г. -Т. 56, №7. -С. 1574-1592.
9. Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В. Механизм азосочетания. V. Кинетика азосочетания с гидроксисульфonato-нафталинами// Журнал общей химии.- 1991.-Т.61, Вып.7.-С. 1689-1697.
10. Немцова М.П., Лефедова О.В., Гостикин В.П., Лучкевич Е.Р. Каталитическая гидрогенизация замещенного нитроазобензола в бинарном растворителе 2-пропанол-вода// Известия вузов. Химия и химическая технология.-1992.-Т.35, Вып. 11-12.-С.35-40.
11. Багал И.Л. Лучкевич Е.Р., Ельцов А.В. Превращения солей нафталиндиазония. III. Превращения, кислотно-основные свойства и

реакционная способность солей нитронафталиндиазония// Журнал общей химии.- 1996.-Т.66, Вып.1.-С. 122-136.

12. Коган И.М., Химия красителей. – М.: ГНТИ, 1956. – 697 с.

13. Введение в фотохимию органических соединений /Под ред. Г.О.Беккера. Пер. с нем. /Под ред. А.В.Ельцова. – Л.: Химия, 1976. – 379 с.

14. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии технологии ароматических соединений. – М.: Химия, 1992. – 640 с.

15. Ворожцов Н.Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М-Л.: ГНТИ, 1955. – 840 с.

16. Венгржановський В.А., Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів. (Хімія барвників). – Хмельницький: ХНУ, 2004. – 199 с.

17. Бесков В.С., Общая химическая технология. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 452 с.

18. Зыков Д.Д. и др. Общая химическая технология органических веществ. – М.: Химия, 1966. – 608 с.

19. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. – 608 с.

20. Лисицын В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987. 368 с.

21. Фирц-Давид Г.Э., Основные процессы синтеза красителей. М.: Изд-во иностр. литературы, 1957. – 383 с.

22. Эфрос Л.С., Горелик М.В., Химия и технология апромежуточных продуктов. – Л.: Химия, 1980. – 544 с.

23. Орехов В.С. и др. Технология органических полупродуктов. – Тамбов: изд. ТГТУ, 2007. – 138 с.

24. Мищенко Г.Л., Вацура К.В., Синтетические методы органической химии. – М.:Химия.1992. – 238 с.

25. Гуревич Д.А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. – М., Химия, 1980. – 158 с.

- 
26. Ельцов А.В. и др.. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей. – Л.: Химия, 1985. – 352 с.
  27. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам красителям. – М.: ВШ, 1961. – 434 с.
  28. Губен-Вейль. Методы органической химии. – М.: Химия, 1976. – 893 с.
  29. Матківський М.П. Органобентонітові пігментні концентрати для фарбування шкіри / Вісник держ. ун-ту «Львівська політехніка». – Львів:, Львівська політехніка, - 1993. - № 270.- С.32-34.
  30. Лучкевич Є.Р. Чинники впливу на колористичну оцінку барвника Аніонного темно-коричневого 2Ч / Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський, І.В. Кравець, В.М. Луцишин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Випуск 18. – 2014.- С.24-31.

Навчальне видання

**ЛУЧКЕВИЧ Євген Романович**  
**МАТКІВСЬКИЙ Микола Петрович**

**ХІМІЯ ПРОМІЖНИХ ПРОДУКТІВ**  
**І ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ**

Навчальний посібник

*Літературний редактор – Микола Матківський*  
*Комп'ютерна верстка – Євген Лучкевич, Марія Мокляк*  
*Дизайн обкладинки – Іван Кравець*

Підписано до друку 25. 02. 2016. Формат 60х84/16  
Папір офсетний. Друк цифровий.  
Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. 20,69.  
Наклад 100. Зам. № 58 від 25. 02. 2016.

Видавець: Супрун В.П.  
м. Івано-Франківськ, вул. Володимира Великого 12а/Х  
т./ф.: (0342) 71-04-40, e-mail: printsv@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготовників  
і розповсюджувачів видавничої продукції  
Серії ІФ № 25 від 17.10.2005 р.

Друк: підприємець Голіней О. М.  
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128  
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64