

*ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н. КАРАЗІНА
КАФЕДРА ХІМІЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА*

Спецкурс
«Сучасний органічний синтез»

(Частина 2. Промислове виробництво органічних речовин і матеріалів)

Ілюстративний матеріал до теми: Барвники. Ч.1

Доцент КХімМат ХФ Шкумат А.П.

Харків - 2020

Химическая классификация красителей

- **Нитрокрасители.**
- **Нитрозокрасители.**
- **Азокрасители.**
- **Арилметановые красители.**
- **Ариламиновые красители.**
- **Сульфурсодержащие красители.**
- **Индигоидные красители.**
- **Антрахиноновые красители.**
- **Кубовые полициклические красители .**
- **Фталоцианиновые красители.**
- **Полиметиновые красители.**
- **Азометиновые красители.**

Техническая классификация НМОТМКа

1. Красители для натуральных волокон.

- **Прямые красители.**
- **Сульфурсодержащие красители.**
- **Кубовые красители.**
- **Компоненты, которые создают красители на волокне.**
- **Протравные красители для хлопка.**
- **Кислотные красители.**
- **Протравные красители для шерсти.**
- **Красители для полушерсти.**
- **Активные красители.**
- **Пигменты для печати и окрашивания.**
- **Основные красители.**

2. Красители для химических волокон.

- ✓ **Дисперсные красители.**
- ✓ **Катионные красители.**
- ✓ **Красители для окрашивания химических волокон в массе.**

3. Красители для нетекстильных отраслей промышленности.

Краски и цветовая гамма как результат их смешения

Краски:



Красный	+ Синий Желтый Коричневый Зеленый	=	Фиолетовый Оранжевый Красно-коричневый Коричневый
Синий	+ Красный Желтый Коричневый Серый	=	Фиолетовый Зеленый Темно-коричневый Темно-серый
Желтый	+ Красный Синий Коричневый Гороховый	=	Оранжевый Зеленый Желто-коричневый Гороховый
Коричневый	+ Синий Зеленый Фиолетовый Серый	=	Темно-коричневый Хаки Темно-коричневый Темно-коричневый
Зеленый	+ Красный Коричневый Фиолетовый	=	Коричневый Хаки Зелено-коричневый

Таблица смешения цветов

Жёлтый - **красный**

Фиолетовый -

Синий -

Зелёный -

Серый -

Красный - **жёлтый**

Фиолетовый -

Синий -

Зелёный -

Коричневый -

Серый -

Жёлтый - **зелёный**

Красный -

Фиолетовый -

Синий -

Коричневый -

Серый -

Жёлтый - **синий**

Красный -

Фиолетовый -

Оранжевый

Красно-фиолетовый

Фиолетовый

Коричневый

Тёмнокрасный

Оранжевый

Оливково-коричневый

Зелёный

Желтовато-зелёный

Жёлто-коричневый

Гороховый

Светло-зелёный

Коричневый

Зеленовато-коричневый

Сине-зелёный

Оливковый

Серо-зелёный

Желтовато-зелёный

Фиолетовый

Сине-фиолетовый

Зелёный - ... **синий**.

Коричневый -

Серый -

Жёлтый - **фиолетовый**

Красный - **фиолетовый**

Синий -

Зелёный -

Коричневый -

Серый -

Жёлтый - **коричневый**

Красный -

Фиолетовый -

Синий -

Зелёный -

Серый - **коричневый**

Жёлтый - **серый**

Красный -

Фиолетовый -

Синий -

Зелёный -

Коричневый

Сине-зелёный

Темнокоричневый

Серо-синий

Оливково-коричневый

Красно-фиолетовый

Сине-фиолетовый

Зеленовато-коричневый

Темнокоричневый

Серо-фиолетовый

Желто-коричневый

Красно-коричневый

Темнокоричневый

Темно-коричневый

Оливковый

Коричневый

Гороховый

Темнокрасный

Серо-фиолетовый

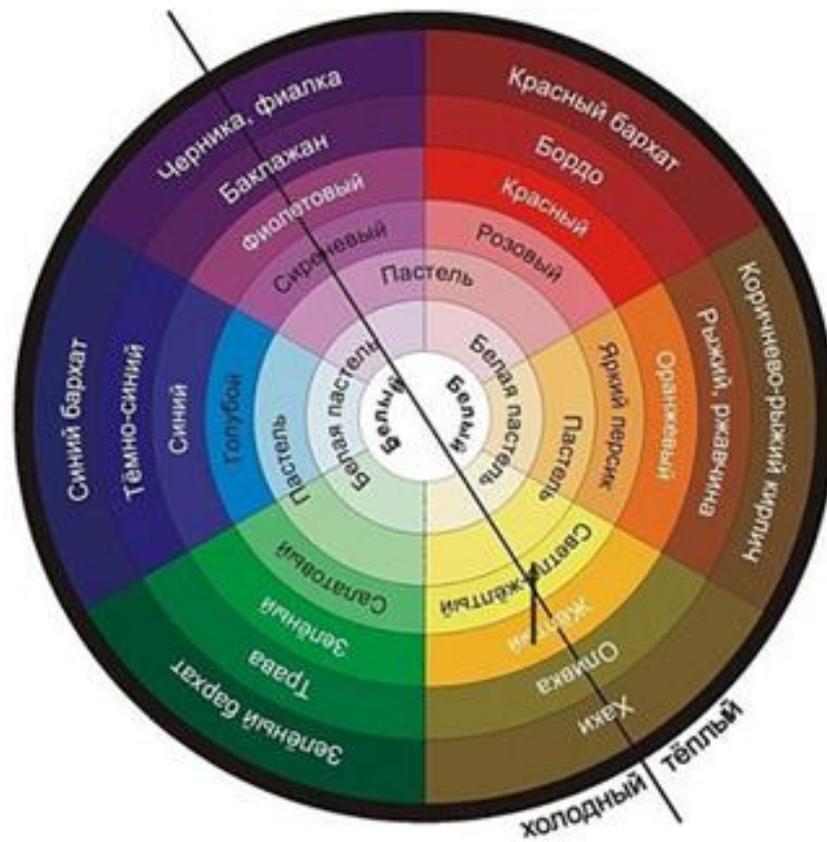
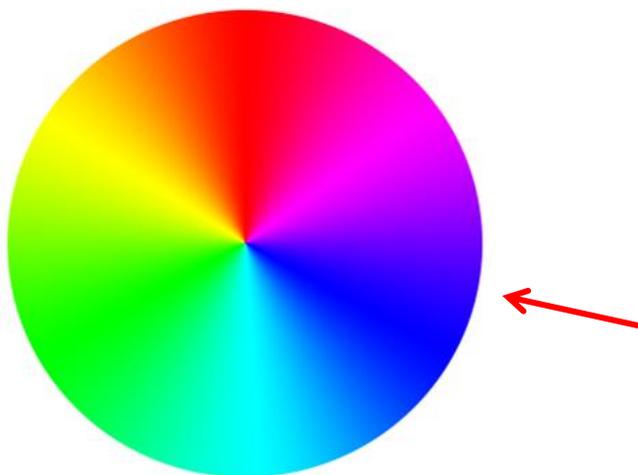
Серо-синий

Серо-зелёный

Коричневый



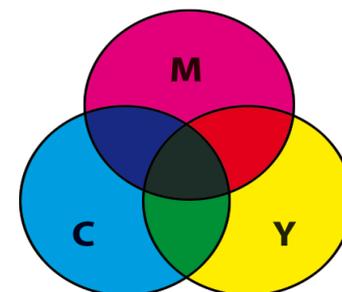
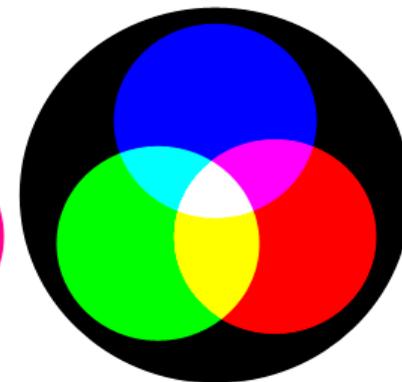
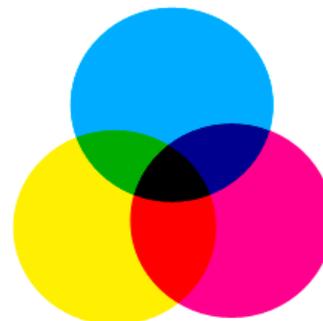
Связь основных и дополнительных цветов как результат их смешения



Адитивне змішування кольорів (ТБ та ін.)

СМУК

RGB



а) СМУК

б) RGB

в) СМУ



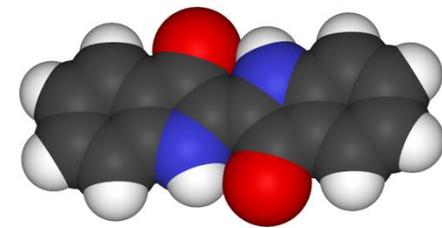
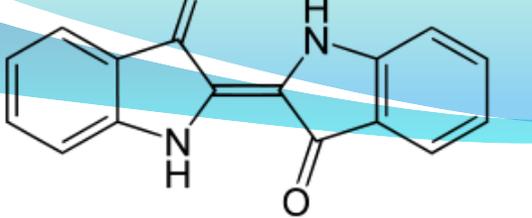
Субтрактивне змішування кольорів (основа стандартів в поліграфії)

а) Чотирьохкольорова автотипія (СМУК: Суанголубий, Magenta - пурпуровий, Yellow - жовтий, Key color - чорний) — субтрактивна схема формування кольору;

б, в) Накладення реальних типографських фарб СМУ (якщо відняти з білого три первинні кольори, RGB (б), отримуємо трійку додаткових кольорів СМУ (в)).

Индигоидные красители

Индиго (исп. *indigo*)

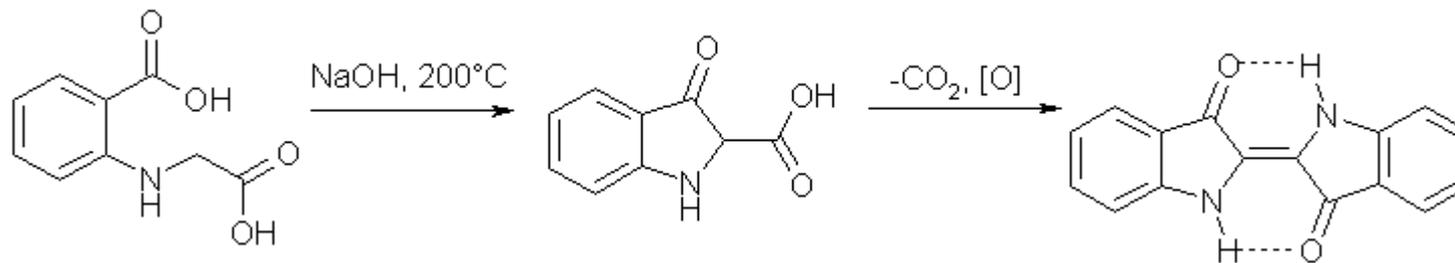


2-(1,3-дигидро-3-оксо-2Н-индол-2-илиден)-1,2-дигидро 3Н-индол-3-он, ($\delta^{2,2'}$ -бииндолин)-3,3'-дион — кристаллы фиолетового цвета, малорастворимы в большинстве органических растворителей (слабо растворим в нитробензоле, хлороформе). Используется как **кубовый краситель**. **При сульфировании получается индигокармин**, его применяют как окислительно-восстановительный индикатор, для приготовления чернил, синьки, акварельных красок.

Индиго является крупнотоннажным (потребляемым в больших количествах) продуктом, большая часть которого идёт на **окраску волокна при производстве джинсовой ткани**.

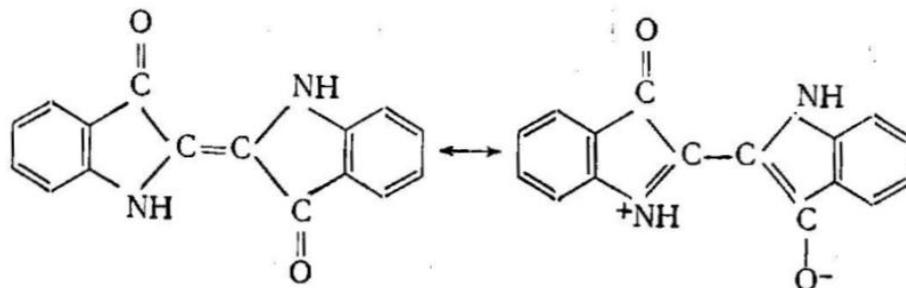
6,6'-Диброминдиго является красящим компонентом тирского пурпура

Основным промышленным методом синтеза индиго является синтез циклизацией N-фенилглицина по типу конденсации Клайзена с образованием индоксилата, который под действием кислорода воздуха окисляется до индиго:



Индигоидные красители

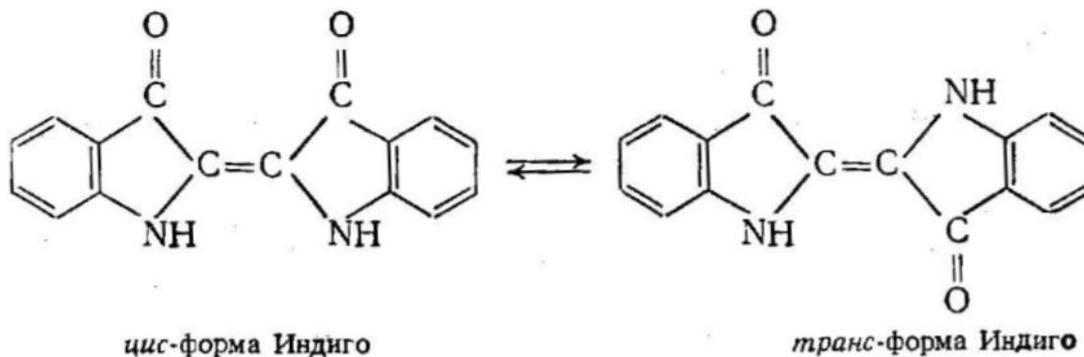
Хромофорная система Индиго:



Хромофорная система Индиго характеризуется наличием внутримолекулярной ионизованной сопряженной системы.

Синтетические индигоидные красители, как правило, содержат электронодонорные и электроноакцепторные заместители на дистальных концах молекулы.

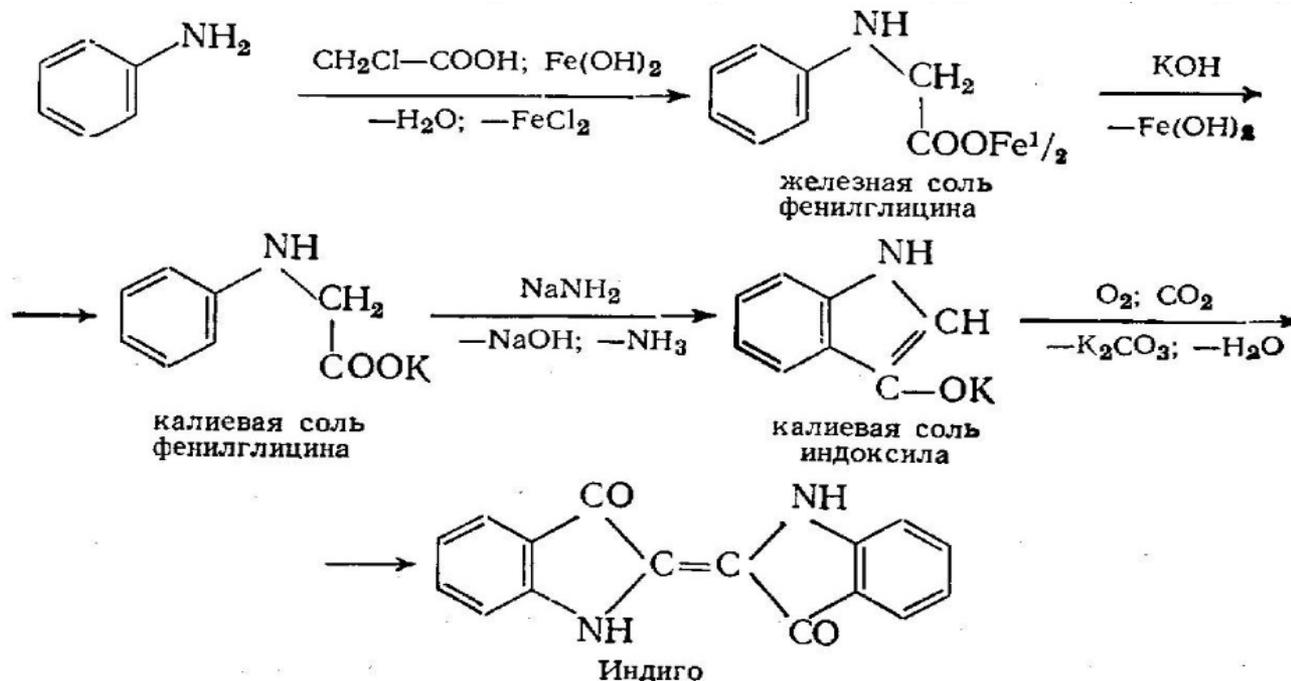
Индигоидные красители могут существовать в двух стереоизомерных формах — *цис*- и *транс*-. Более устойчивой («обычной») является *транс*-форма:



История красителя Индиго

Родоначальник этого класса красителей — Индиго — известен с древнейших времен (за 2000—4000 лет до н.э.). До конца XIX века Индиго добывали из стеблей и листьев растений рода индигофера (Indigofera), произрастающих в тропических странах (в Китае, Индии, Индонезии, на острове Ява и др.).

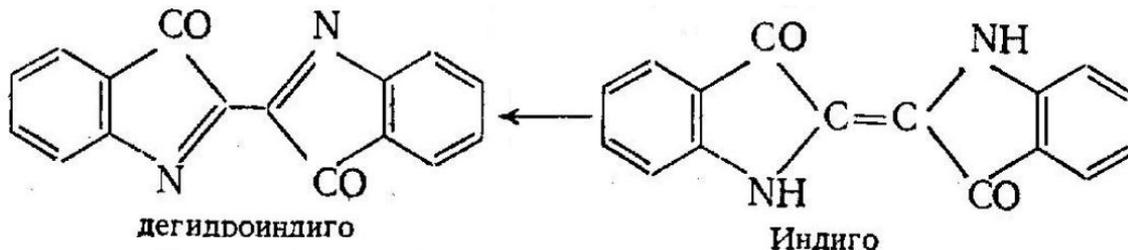
Синтетическим путем Индиго впервые был получен в 1883 г. А. Байером, установившим также строение этого красителя. Промышленное производство синтетического Индиго началось в 1897 г. **Известно свыше 30 различных промышленных способов получения Индиго.**



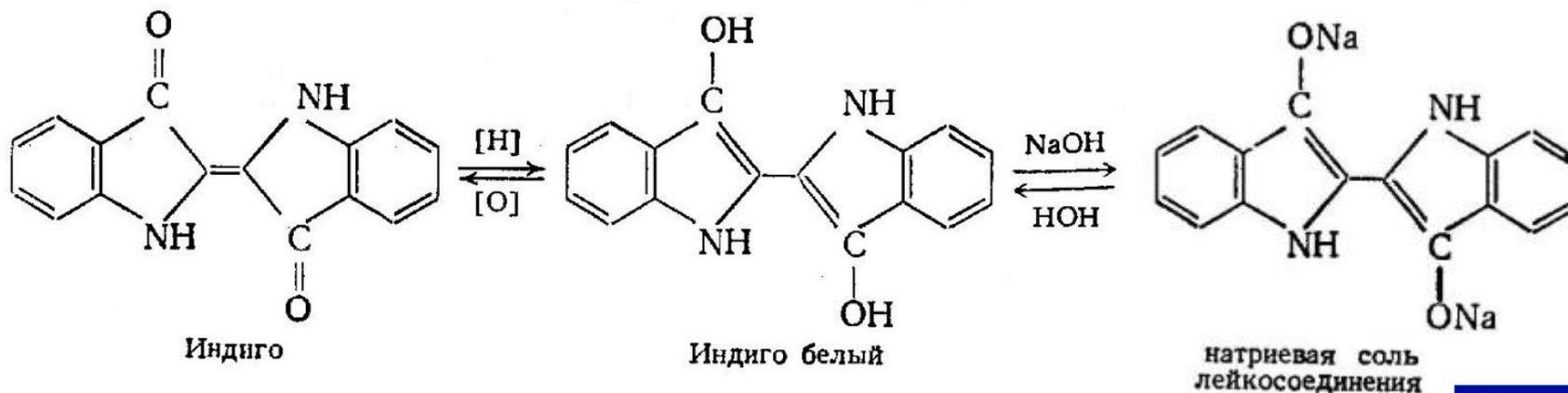


Химия Индиго

При осторожном окислении Индиго образуется соединение краснокоричневого цвета — дегидроиндиго



Прямой путь (\longrightarrow) – подготовка к окрашиванию, обратный (\longleftarrow) – закрепление и окрашивание тканей:



Индиго представляет собой **порошок темно-синего цвета**, нерастворимый в воде, спирте, в растворах щелочей и слабых кислот, в бензоле, эфире и маслах



Кубовое крашение

Восстановление чаще всего проводят гидросульфитом (дитионитом) натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в растворе едкого натра. Натриевые соли лейкосоединений индигоидных красителей хорошо растворяются в воде и обладают сродством к целлюлозным волокнистым материалам. При крашении они выбираются волокнами из ванны, а при **дальнейшем гидролизе и окислении образуют на волокне нерастворимые в воде красители**.

По технической классификации индигоидные красители относят к классу кубовых. **«Кубами» называют растворы щелочных солей лейкосоединений — отсюда и название этого класса красителей.**

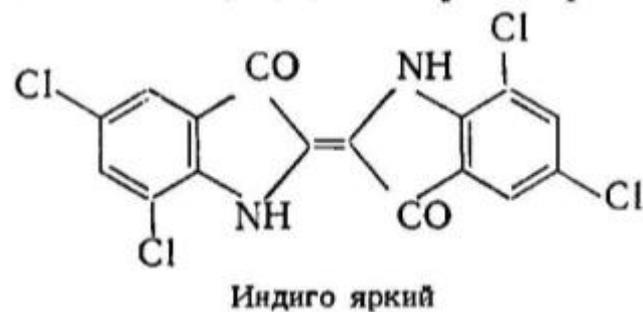
Кубовые красители находят широкое применение для крашения хлопка, хлопчатобумажных, вискозных и льняных тканей, а также тканей, состоящих из смесей хлопка, льна и вискозного волокна с полиэфирным волокном, вискозного штапельного волокна. Особенно рекомендуются кубозоли для крашения в светлые и средние тона тяжелых и плотных тканей, на которых они образуют равномерные окраски с хорошим прокрашиванием.

Кроме того, **кубозоли** применяют для крашения трикотажного полотна и пряжи из различных целлюлозных волокон, а также для крашения натурального шелка и шерсти.

Отдельные марки кубовых красителей, не требующих при растворении сильнощелочной среды, применяют для крашения шерсти, натурального шелка и для печати по тканям из этих волокон.

Большинство кубовых красителей образует яркие окраски с высокой устойчивостью к различным физико-химическим воздействиям.

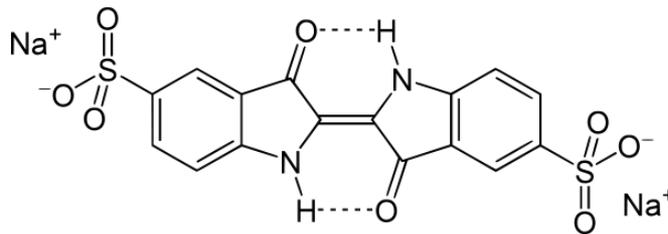
Производные Индиго



Индигокармин окрашивает шерсть в красивый синий цвет, но не применяется для этой цели, так как образует окраски с исключительно низкой светостойкостью.

Индигокармин используют для крашения образцов шерстяной ткани, из которой готовят эталон для определения устойчивости окрасок к свету, свету и погоде. Краситель, выцветающий с такой же скоростью, что и Индигокармин, получает низшую оценку устойчивости — 1 балл по восьмибалльной шкале синих эталонов.

Индигокармин



Получение

Индигокармин получают путём сульфирования индиго. Представляет собой динатриевую соль индиго-5,5'-дисульфокислоты ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$).

Свойства

Индигокармин легко растворим в воде.

В химических исследованиях как окислительно-восстановительный и кислотно-основный индикатор (интервал pH области перехода от синей формы к жёлтой — 11,6-14,0) и реагент для фотометрического определения O_2 и O_3 .

Индигокармин применяется для изготовления чернил, подкраски пищевых продуктов (**пищевая добавка-краситель E132**, известная также под названием индиготин).

Не используется для крашения тканей из-за нестойкости окраски, в отличие от индиго (роль которого в кубовом крашении также снизилось с появлением более стойких красителей).

Индигокармин

в медицине как диагностическое средство

В гистологических исследованиях:

- **Урология.** Для исследования выделительной функции почек и динамической деятельности почечных лоханок и мочеточников применяется хромоцистоскопия (индигокарминовая проба). При нормальной функции почек краска начинает выделяться из мочеточников через 2—3 мин, максимальное выведение отмечается через 6—8 мин, заканчивается через 1—1,5 ч. У больных с нарушенной функцией почек выведение менее интенсивно и более замедленно.
- **Хирургия.** Прокрашивание свищевых ходов в хирургии, эпителиальных копчиковых ходов в проктологии, нефростом и т. д.
- **Гинекология.** Диагностика мочеточниково-влагалищных свищей.
- **Гастроэнтерология.** Хромоскопия. Расширения возможностей выявления мелких поражений слизистой оболочки ЖКТ, их границ и структурных особенностей.
- **Онкология.** Хромоскопия. Применение прижизненных методов окраски слизистой оболочки. Часть эндоскопического исследования. Существенно расширяет возможности в диагностике функциональных и морфологических изменений органов пищеварительного тракта.
- **Сосудистая хирургия.** Лимфостаз. Методика лимфографии

пурпур

(от лат. *purpura* — пурпур, греч. *πορφύρα*)

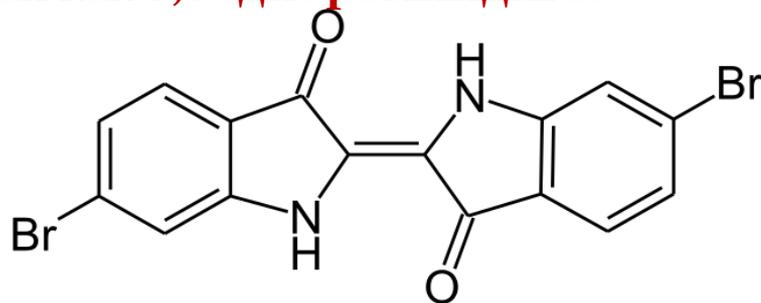


В античных источниках **турский пурпур** — краситель различных оттенков от **багряного до пурпурно-фиолетового цвета**, **извлекавшийся из морских брюхоногих моллюсков — иглянок** (*Murex brandaris* L. (*Bolinus brandaria*), *Hexaplex trunculus*, *Thais haemastoma* и, вероятно, *Hexaplex trunculus*).

Из 1 кг красителя-сырца после выпаривания оставалось всего 60 г красящего вещества. А для окраски 1 кг шерсти требовалось примерно 200 г пурпурной краски, то есть более 3 кг красителя-сырца. Чтобы получить такое количество красителя, нужно было добыть не менее **30 тысяч моллюсков**.

Пурпурная краска была самой дорогой в античности. Пурпурные ткани всегда оставались предметами роскоши. **Пурпурный шёлк** стоил ещё дороже — 150 тысяч денариев **за 1 фунт**, или, в пересчёте на современную валюту, **28 тысяч долларов**.

Идентифицирован как **6,6'-диброминдиго**.



Пурпурный

Пурпурный (magenta)

Типографский пурпурный

Пурпурный хроматического круга (смесь фиолетового и красного)



Пурпурный цвет — один из группы неспектральных цветов

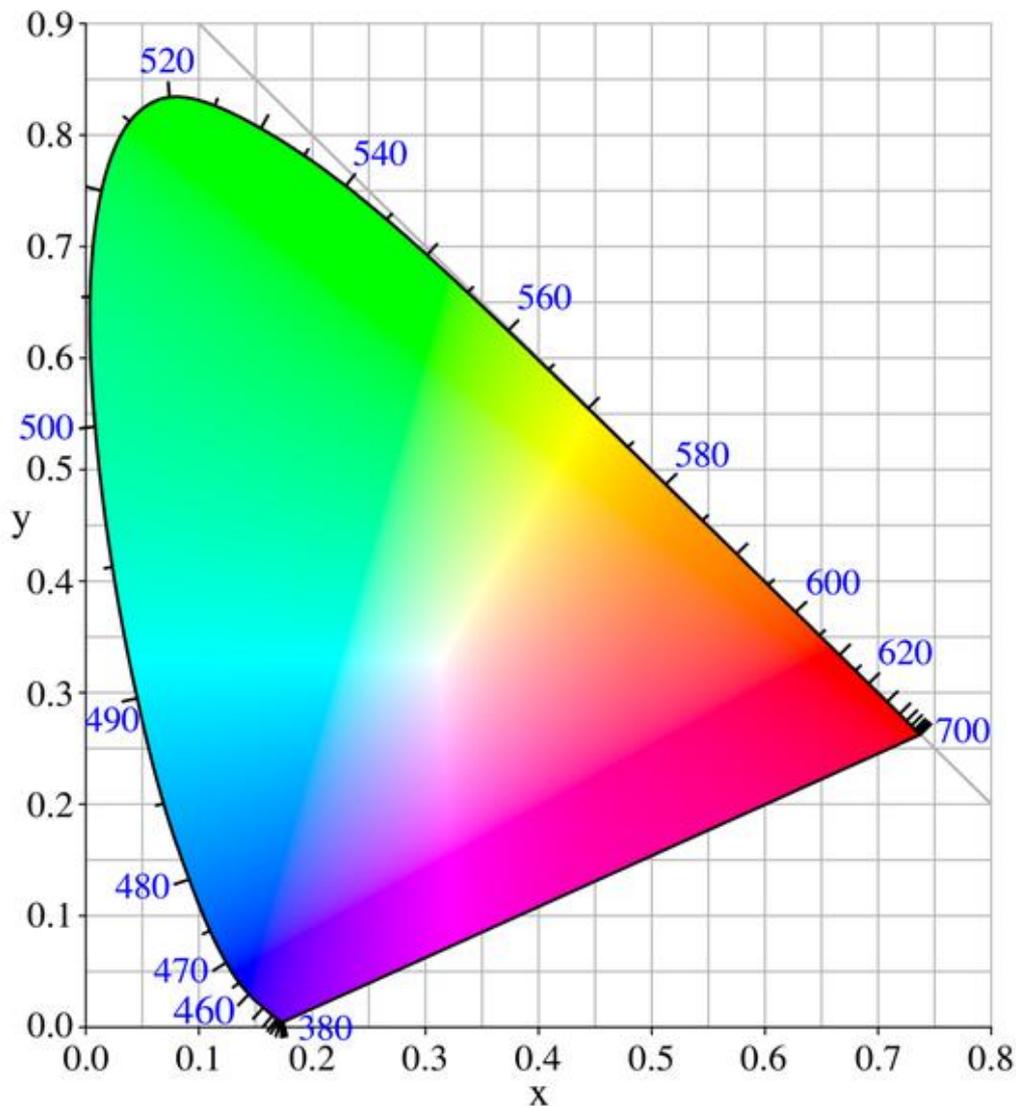
*Сосуд для крашения с суспензией экстракта из моллюска *Hexaplex trunculus**



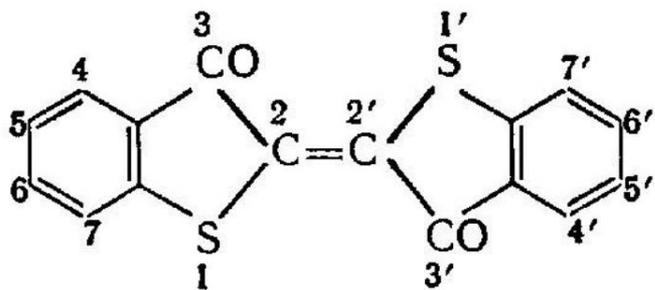
Прозрачный раствор лейкооснования после химического восстановления

Нижняя, прямолинейная граница хроматической диаграммы определяет область пурпурных цветов, более узкая группа из которых — маджента.

- В системе красный-зелёный-синий **пурпурный — цвет 2-го порядка** (между красным и синим).
- В цветовом круге красный-жёлтый-синий насыщенный пурпурный вообще отсутствует, так как это неспектральный цвет, хотя могут быть его ненасыщенные оттенки, получаемые смешением красного, синего и фиолетового.
- **На цветовом треугольнике** или цветовом круге пурпурные оттенки занимают место между красным и фиолетовым .
- Иногда пурпурный определяют как цвет дополнительный к зеленому и рассматривают как красный (тёмно-красный или ярко-красный) цвет с фиолетовым оттенком .

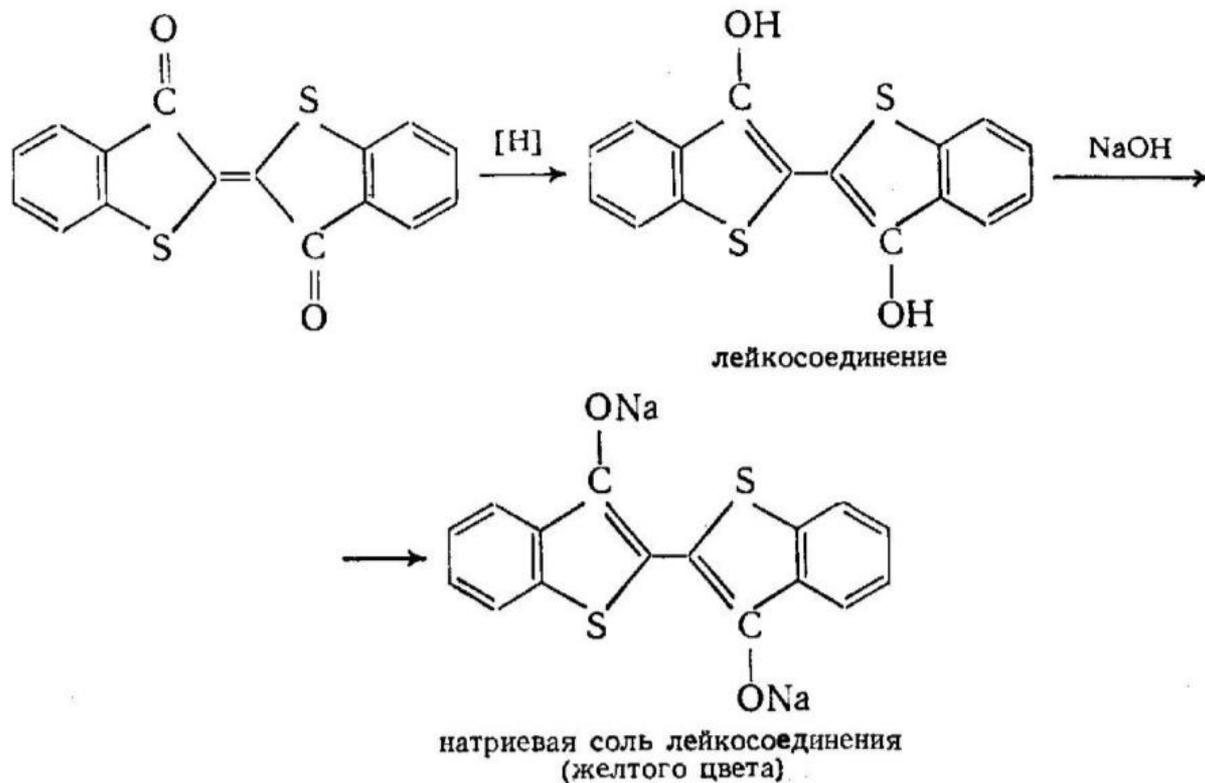


Тиоиндиго и его производные



Тхиоиндиго красный С

Тхиоиндиго красный С представляет собой порошок темно-красного цвета, нерастворимый в воде. Он легко восстанавливается гидросульфитом (дитионитом) натрия в щелочной среде, образуя **куб золотисто-желтого цвета**:

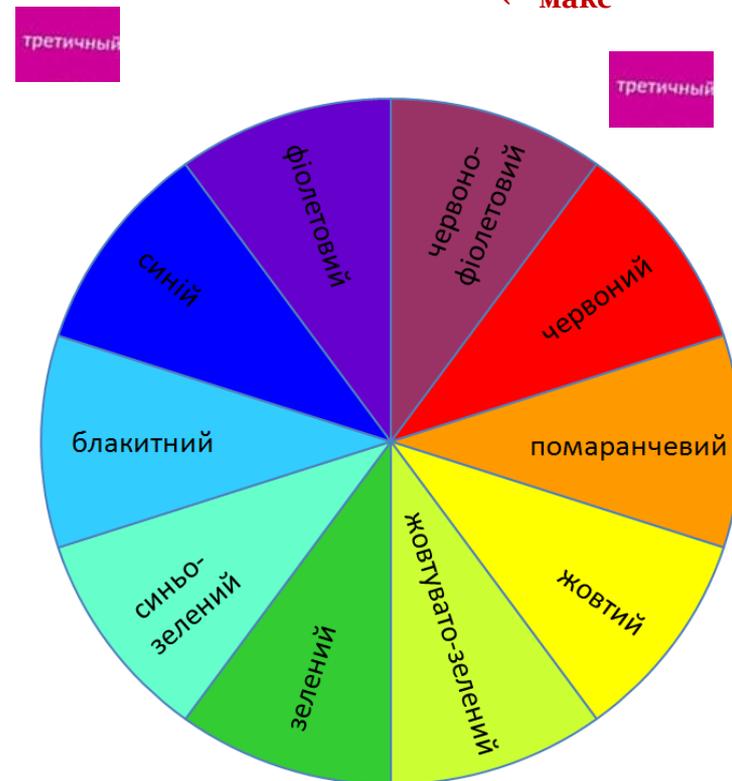
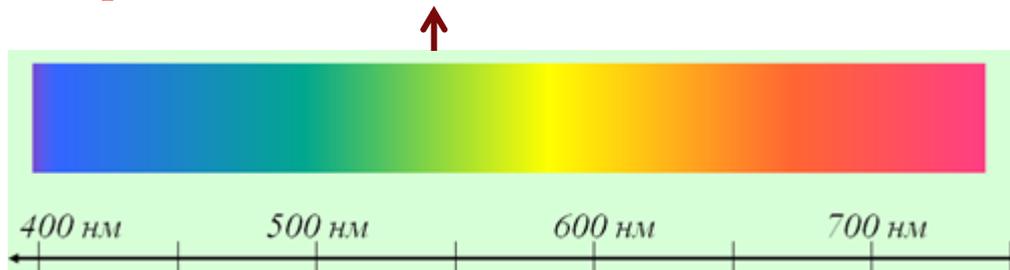


Теоиндиго красный С

В отличие от Индиго Теоиндиго красный С образует «куб» и в растворе сернистого натрия. Гидролиз и окисление натриевой соли лейкоиндиго на волокне с образованием исходного красителя происходит легко, при промывке холодной водой или при окислении кислородом воздуха. Теоиндиго красный С превосходит Индиго по устойчивости к действию света, хлора, к трению.

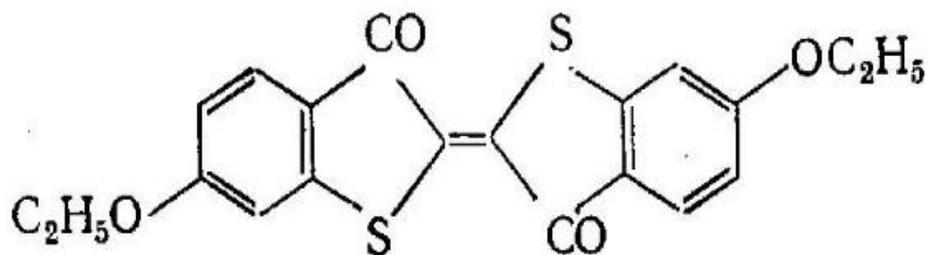
Замена атомов азота в Индиго атомами серы сопровождается повышением цвета от **синего** ($\lambda_{\text{макс}} = 591 \text{ нм}$) до **красного с синеватым оттенком** ($\lambda_{\text{макс}} = 546 \text{ нм}$).

Теоиндиго красный С является родоначальником целого ряда теоиндигоидных красителей оранжевого, розового, фиолетового и коричневого цветов.

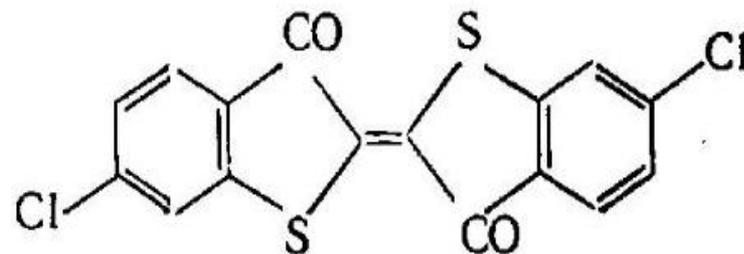


Представители тиоиндигоидных красителей

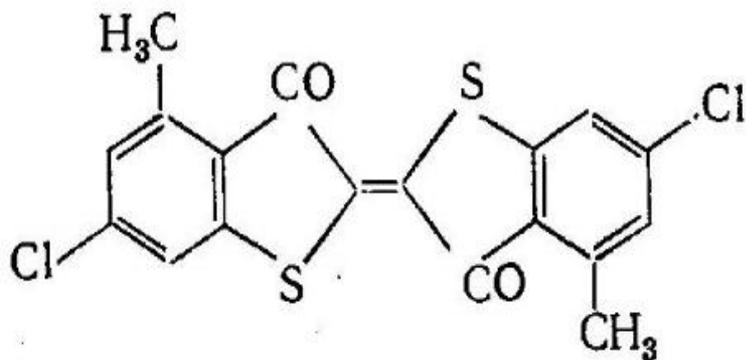
Тиоиндиго красный С является родоначальником целого ряда тио-индигоидных красителей оранжевого, розового, фиолетового и коричневого цветов



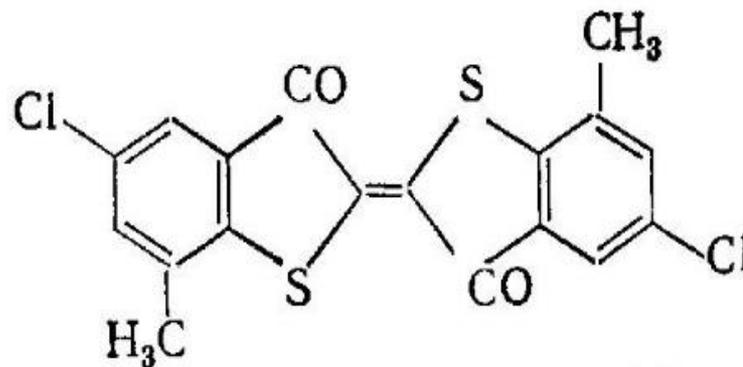
Тиоиндиго оранжевый КХ
(6,6'-диэтокситиоиндиго)



Тиоиндиго розовый 2С
(6,6'-дихлортиоиндиго)

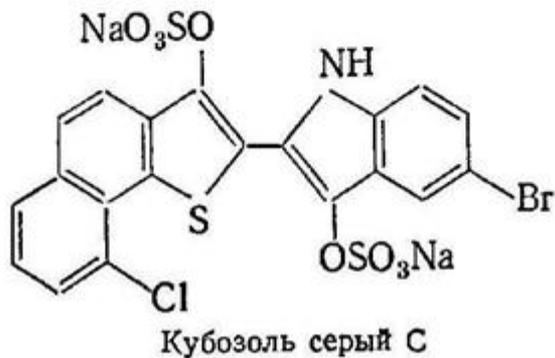
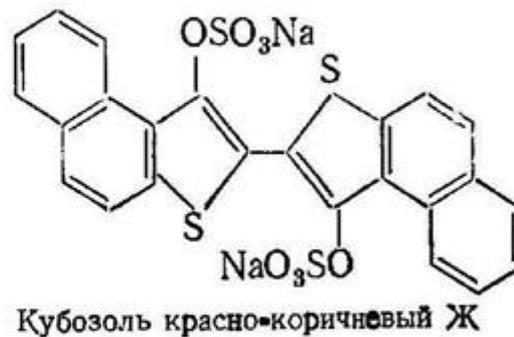
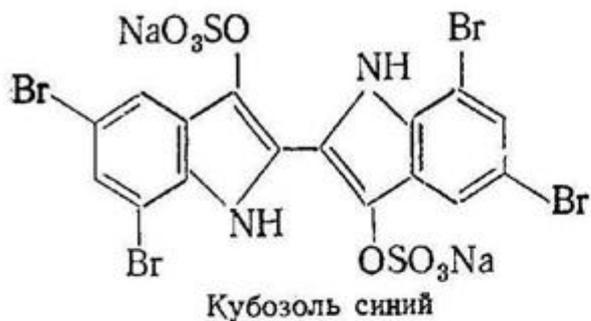


Тиоиндиго ярко-розовый Ж
(6,6'-дихлор-4,4'-диметилтиоиндиго)



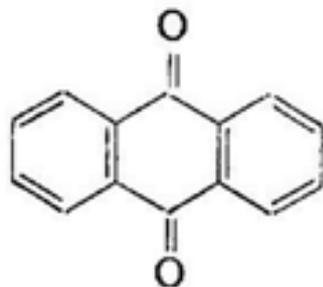
Тиоиндиго красно-фиолетовый К
(5,5'-дихлор-7,7'-диметилтиоиндиго)

Представители индигоидных и тиоиндигоидных красителей

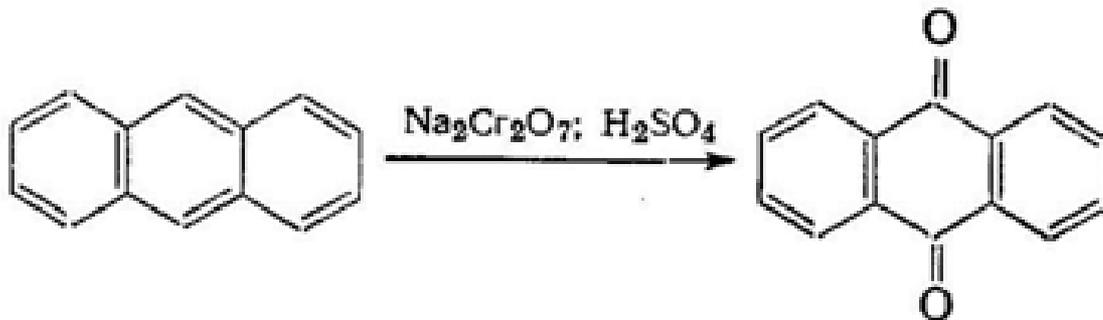


Антрахиноновые красители

Антрахиноновые красители являются производными антрахинона:

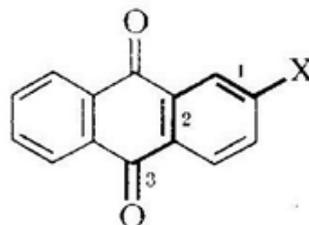
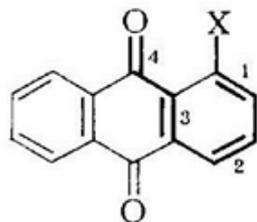


- В промышленности **антрахинон получают окислением антрацена** или **конденсацией фталевого ангидрида с бензолом**. Окисление антрацена производят кислородом воздуха в присутствии ванадиевых катализаторов или бихроматом натрия в среде серной кислоты:

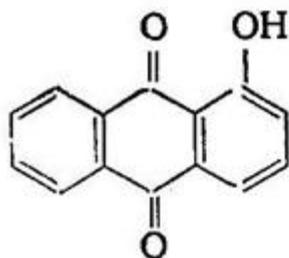


Влияние строения антрахиноновых красителей на их окраску

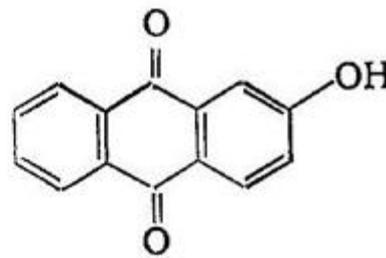
α - и β -замещенные антрахиноны:



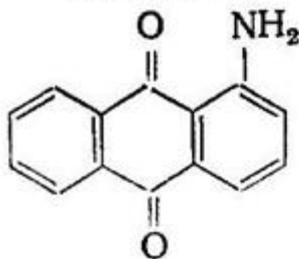
α -замещенные антрахиноны имеют более глубокую окраску чем β -замещенные антрахиноны



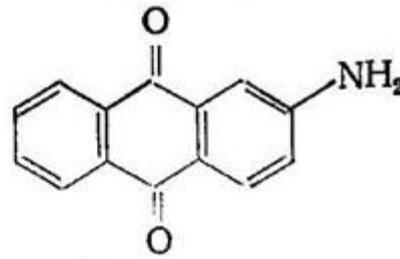
α -оксиантрахинон
(оранжевый)



β -оксиантрахинон
(желтый)



α -аминоантрахинон
(красный)



β -аминоантрахинон
(оранжевый)

Технология антрахиноновых красителей

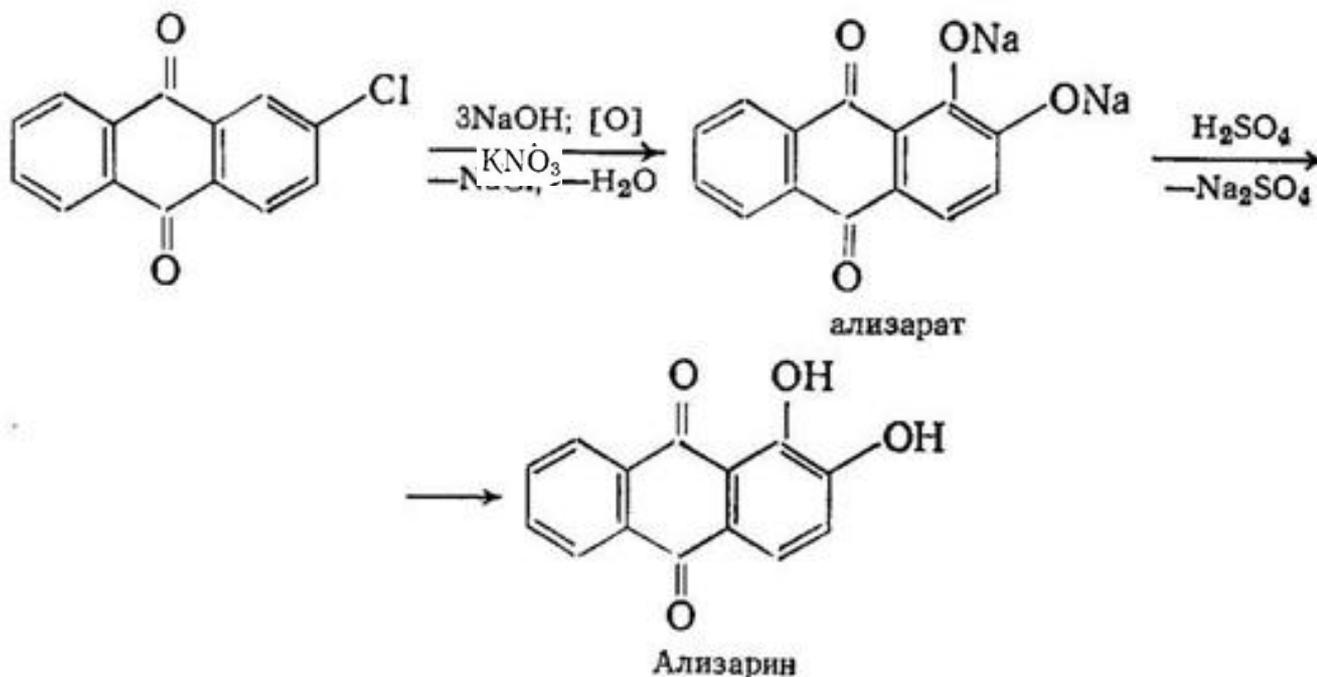
По технической классификации антрахиноновые красители делятся на следующие классы:

- протравные красители для хлопка,
- кислотные красители,
- протравные красители для шерсти (хромовые),
- дисперсные активные,
- кубовые полициклические красители, кубозоли.
- Среди антрахиноновых красителей есть небольшое число прямых, катионных красителей и пигментов.
- Антрахиноновые красители совмещают яркость окрасок с высокой устойчивостью (особенно к свету), которая превосходит, за немногим исключением, устойчивость красителей других классов.
- Первый представитель этого класса - Ализарин известен с древних времен. Его добывали **из корней растения марены** (лат. *Rubia tinctorum*) и применяли для крашения волокнистых материалов **по металлическим протравам**.
- Синтетическим путем Ализарин впервые получен в 1869 г. В России производство Ализарина было налажено М. А. Ильинским еще в 80-х годах XIX в. По методу М. А. Ильинского Ализарин получали непосредственным нагреванием антрахинона в автоклаве под давлением с едким натром в присутствии сульфита натрия, окислителей и солей кальция.



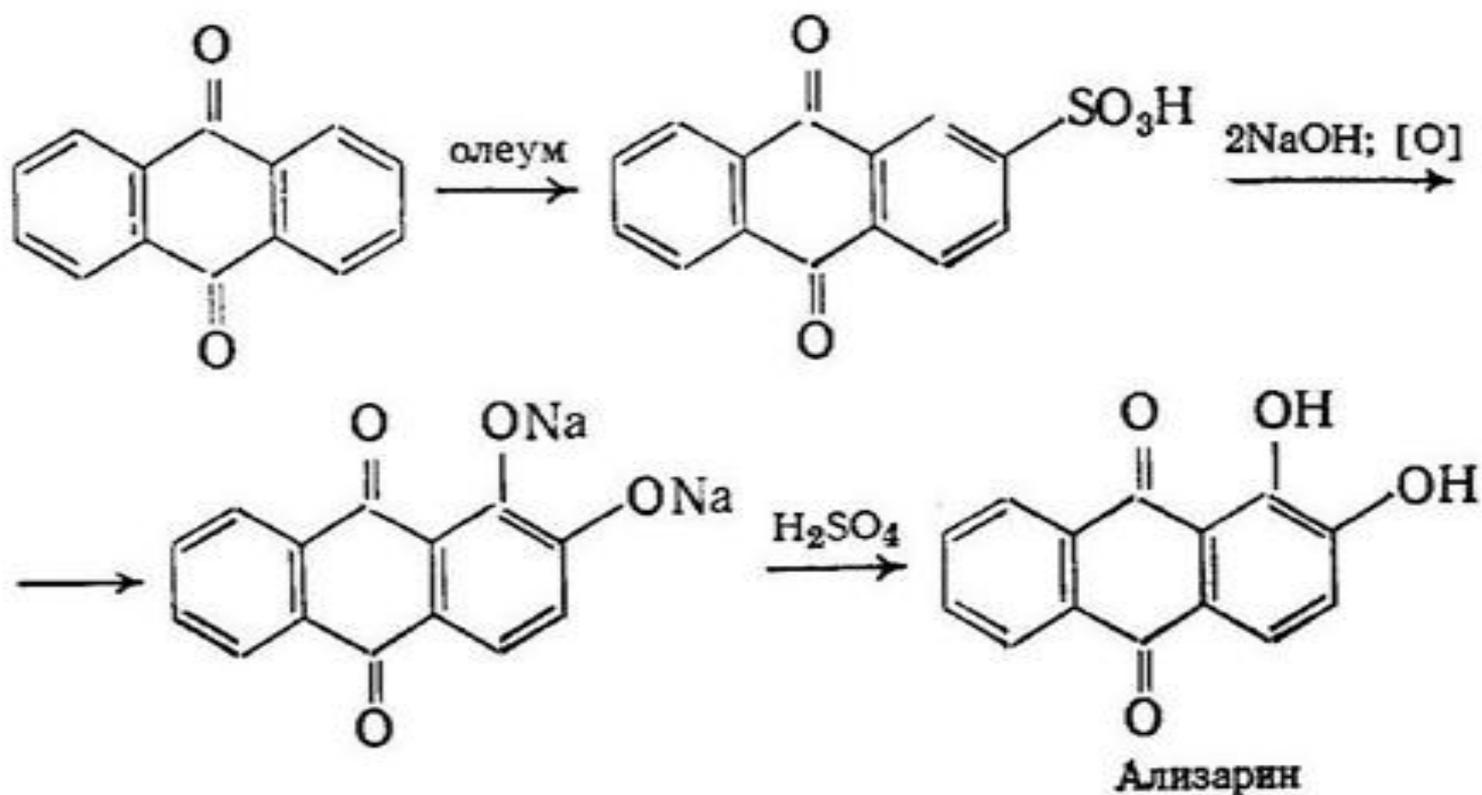
Синтез Ализарина (красного № 0)

Ализарин получают в основном щелочным плавлением (5-хлорантрахинона с едким натром в присутствии окислителя (нитрат калия KNO_3) при 235°C и давлении $22,6 \cdot 10^5$ Па в течение 3 ч. При плавлении образуется ализарат натрия. Ализарин выделяют подкислением раствора ализарата серной кислотой:



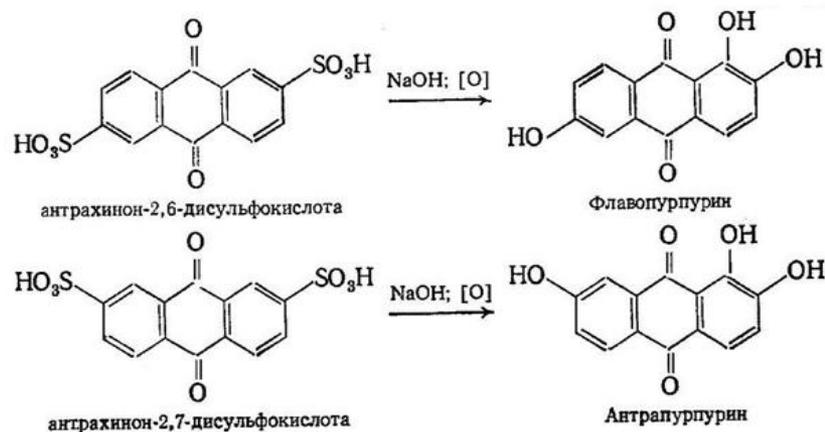
Альтернативный способ получения Ализарина

Второй способ получения Ализарина

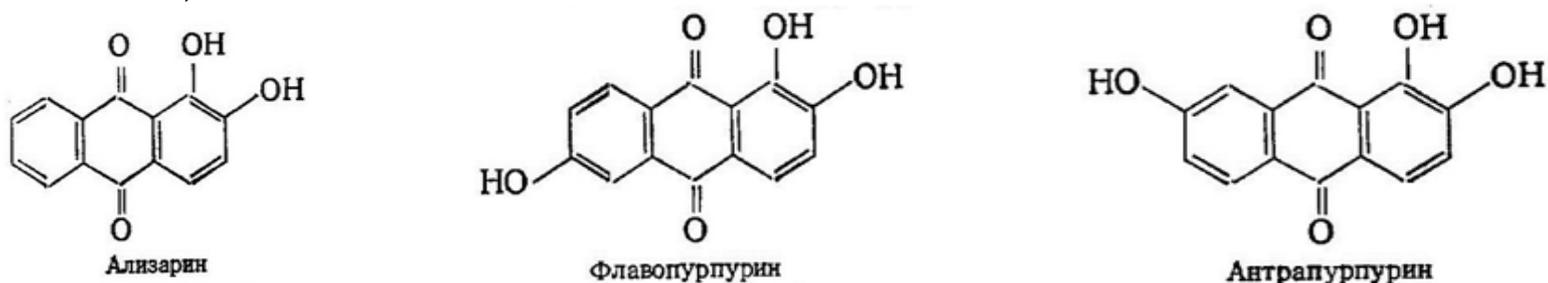


Ализарин красный № 1

При сульфировании антрахинона олеумом помимо 5-сульфо кислоты в небольших количествах образуются 2,6- и 2,7-дисульфокислоты антрахинона. При щелочном плавлении смеси образуются 1,2,6-триоксиантрахинон (Флавопурпурин) и 1,2,7-триоксиантрахинон (Антрапурпурин).

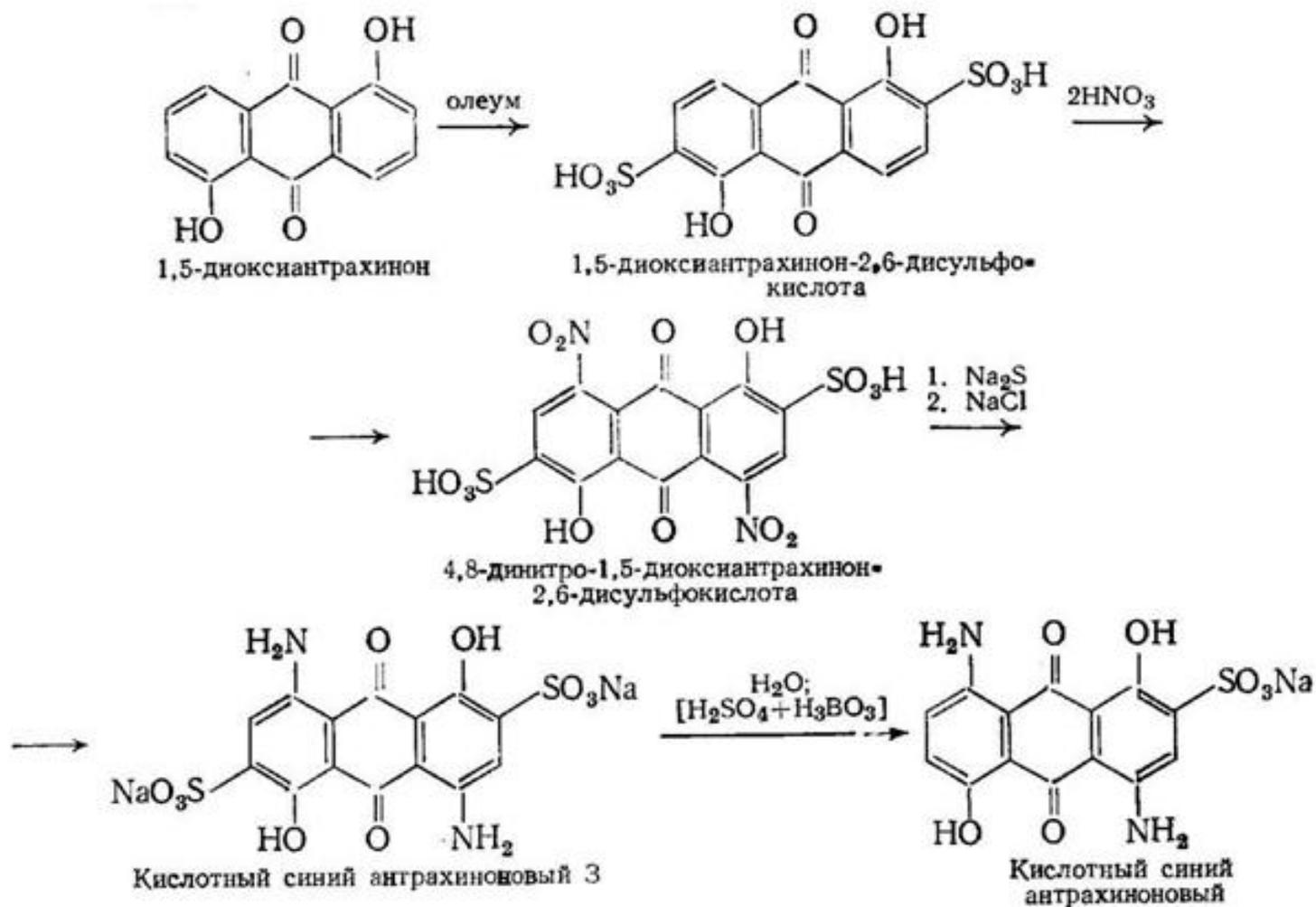


Краситель, получаемый по этому способу, содержит до 10% Флавопурпурина и Антрапурпурина, которые придают ему желтоватый оттенок (Ализарин красный № 1):

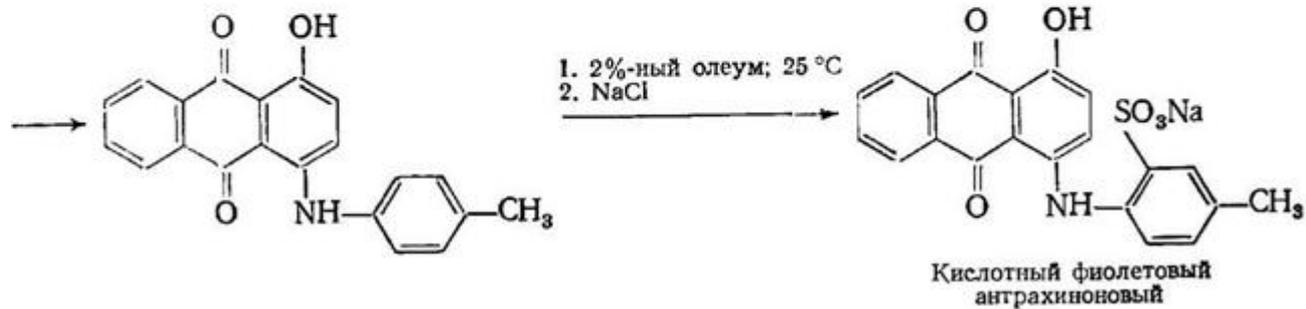


Примеры синтеза антрахиноновых красителей.

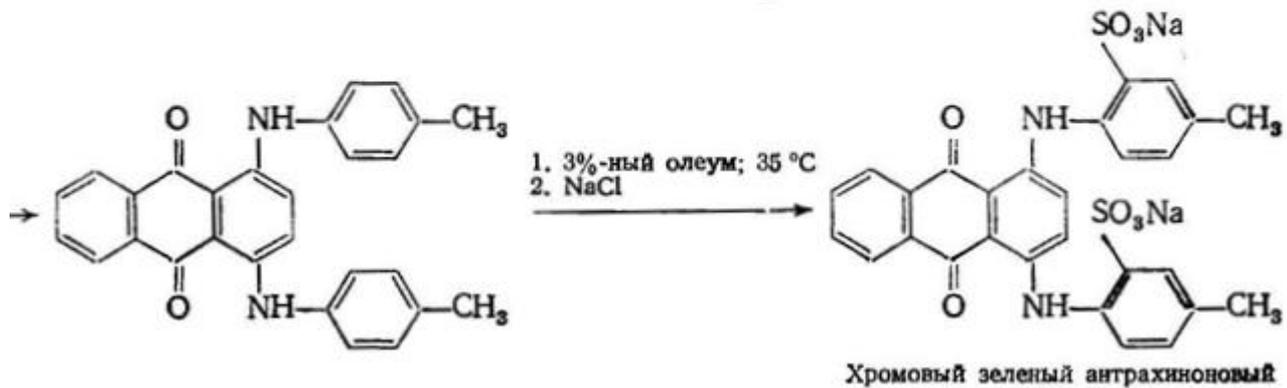
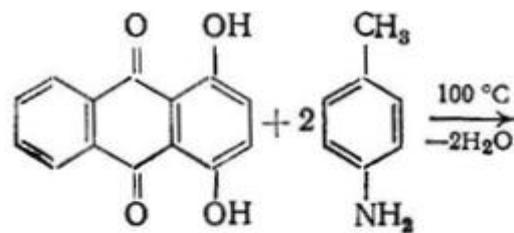
1.



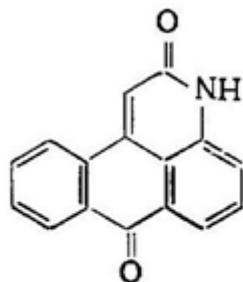
2.



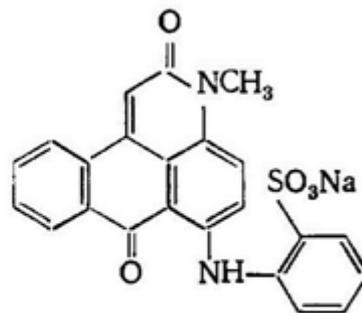
3.



4. Антрахиноновые красители красного и рубинового цветов содержат в молекулах гетероциклические группировки. Кислотный рубиновый антрахиноновый является производным антрапиридона.



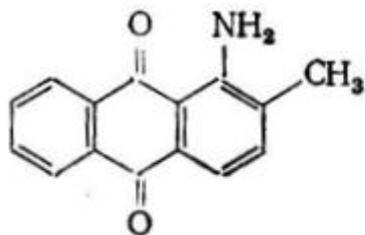
антрапиридон



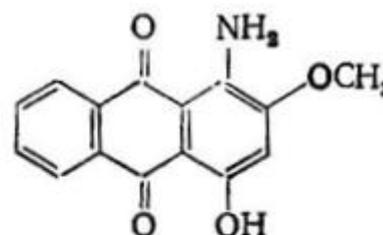
Кислотный рубиновый антрахиноновый

Кислотный рубиновый антрахиноновый окрашивает шерсть и шелк в красивый красный цвет с синеватым оттенком. Окраски имеют высокую устойчивость к свету и умеренную — к валке.

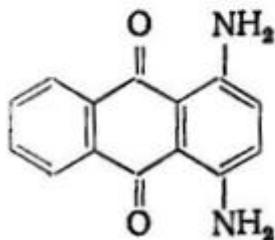
5.



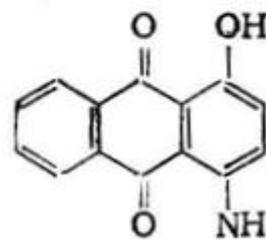
Дисперсный оранжевый



Дисперсный розовый Ж

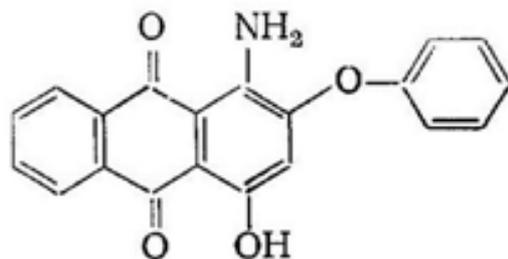


Дисперсный фиолетовый К

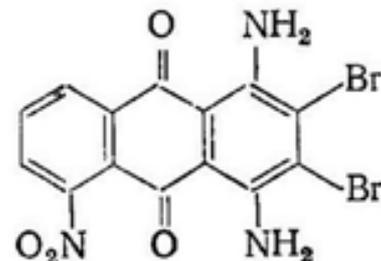


Дисперсный красный 2С

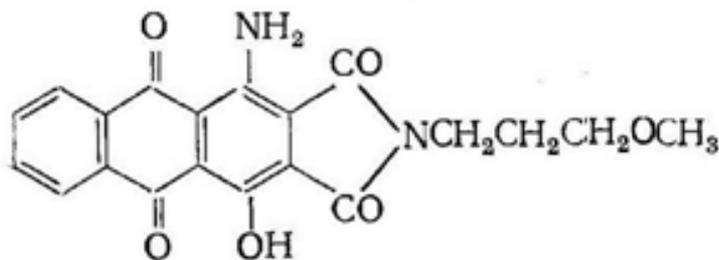
Для крашения полиэфирных волокон выпускают также следующие дисперсные антрахиноновые красители:



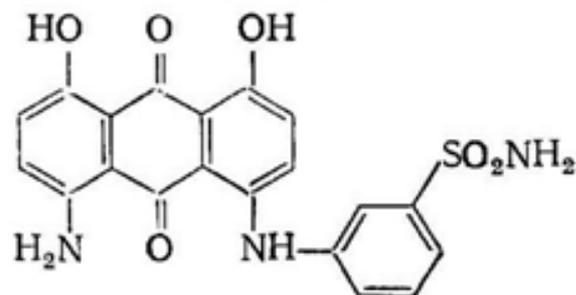
Дисперсный розовый 2С
полиэфирный



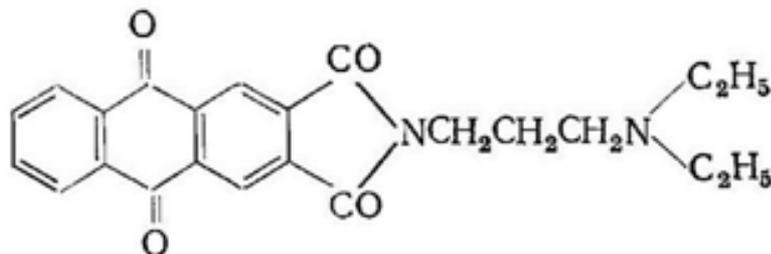
Дисперсный синий 4К
полиэфирный



Дисперсный синий 2К полиэфирный



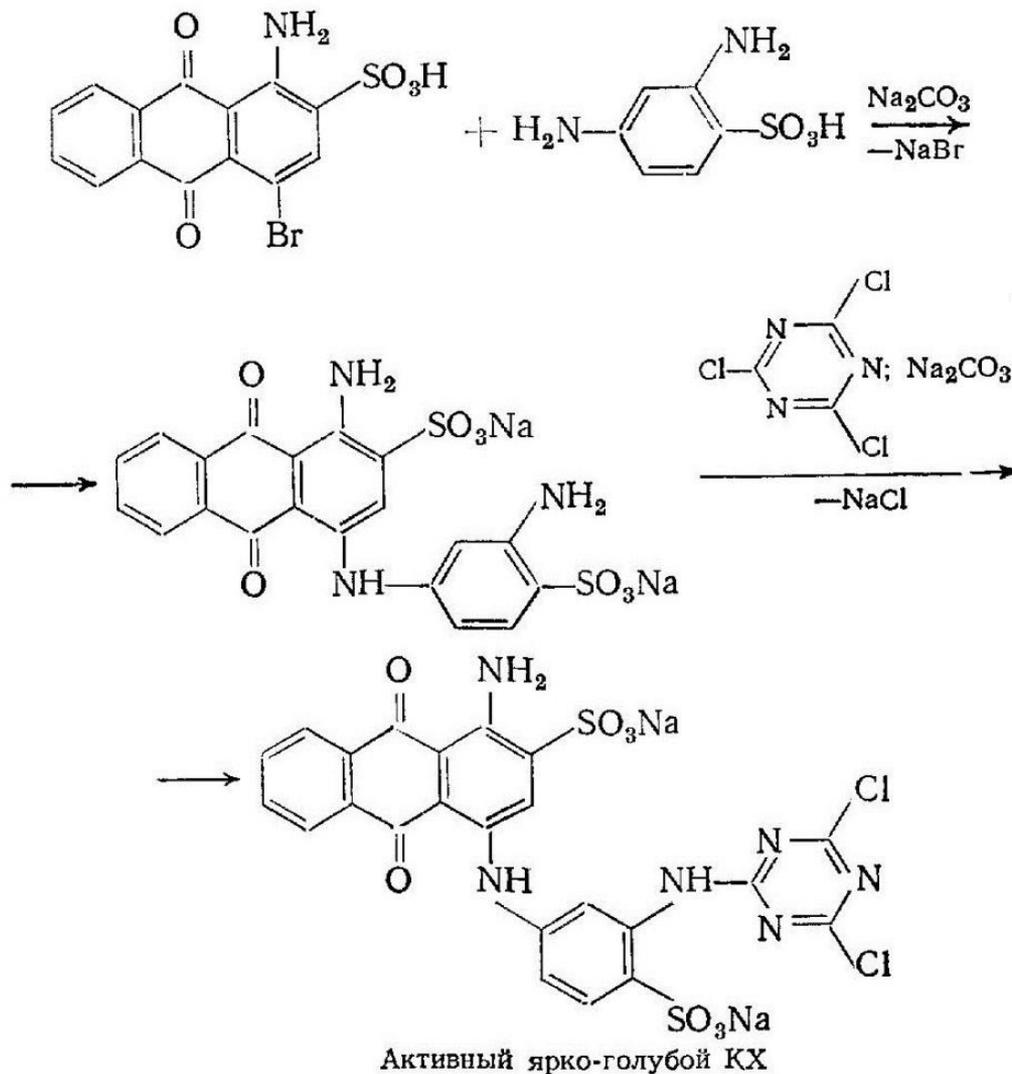
Дисперсный синий светопрочный
полиэфирный



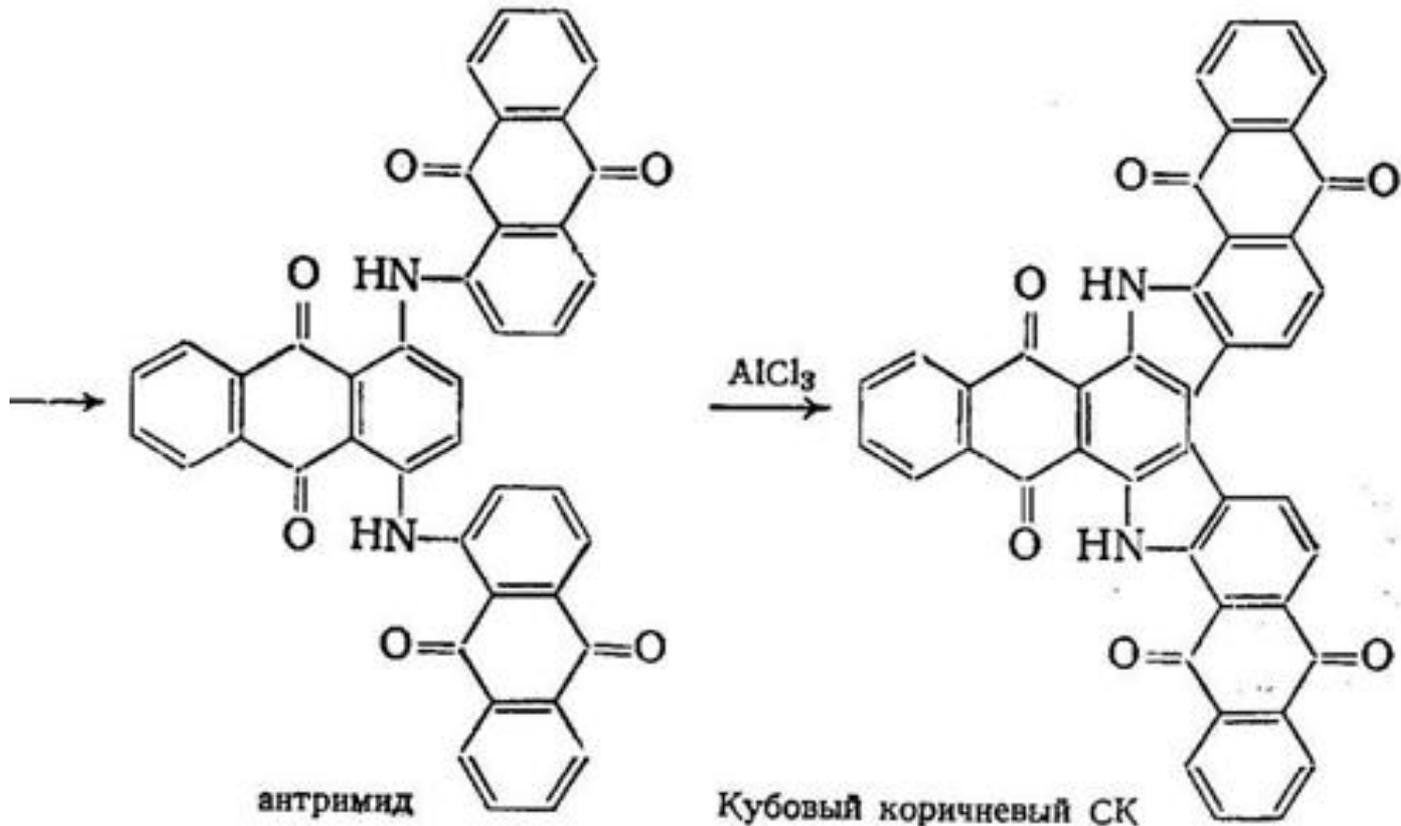
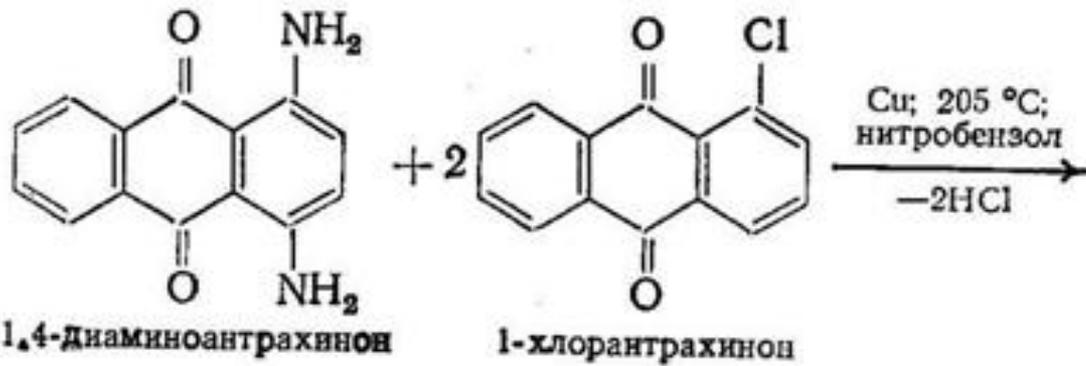
Дисперсный голубой 3 полиэфирный

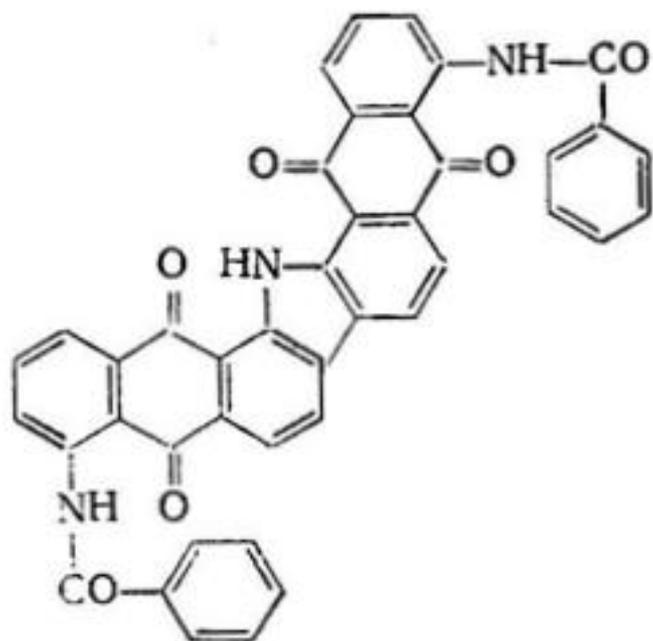
12.

Дихлортриазиновый краситель Активный ярко-голубой КХ получают взаимодействием броминовой кислоты с 1,3-фенилендиамин-4-сульфо кислотой с последующим ацилированием цианурхлоридом:

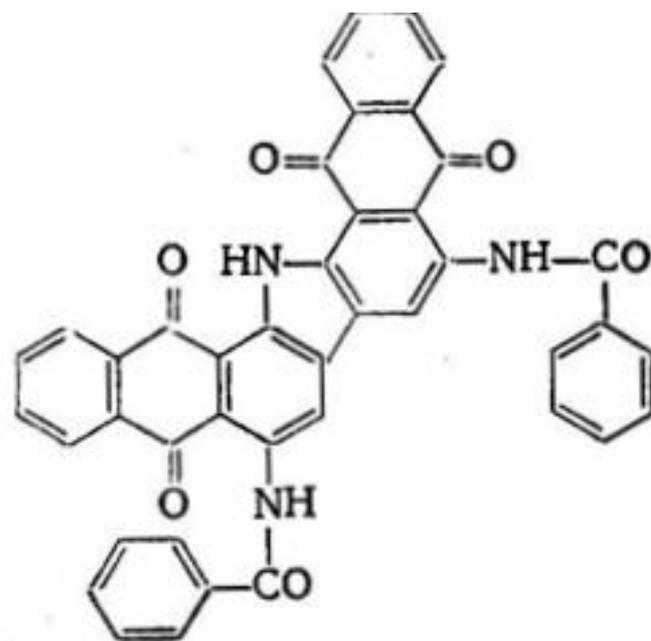


13.





Кубовый золотисто-оранжевый 2Ж



Кубовый оливковый К

Цвет Кубового коричневого К с бензоиламиногруппами в положениях 4,5' является промежуточным между цветами изомерных ему красителей.

Кубовые карбазолированные красители очень устойчивы к свету, мокрым обработкам, поту и хлору. По способу крашения они относятся ко II группе, окрашивают целлюлозу из куба в присутствии электролита при 45—50 °С, образуют ровные окраски.

Окончание ч. 1